RAPPORT DE STAGE DE LICENCE

Effectué
au Laboratoire de Physique des Solides de Jussieu
et
au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique d'Orsay

SUJET: Etude de l'interface Si-InSe

Pierre CHARY

Juin-Juillet 1996

Table des matières

0.1 Propriétés cristallographiques et électroniques

0.1.1 L'état cristallin du silicium

La formation d'une interface ne peut se faire sans la création préalable d'une surface et le passage par cette étape intermédiaire conditionne la qualité de la future interface. L'étude d'une interface impose donc une connaissance suffisante de la surface initiale tant du point de vue des propriétés cristallines que des structures électroniques.

Le silicium est un composé de la colonne IV qui cristallise selon la structure du diamant (figure 1). Ce réseau est formé de deux sous réseaux du type cubique faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale du cube. La longueur de la liaison Si-Si est de 2,35Å et le paramètre cristallin a vaut 5,43Å. Le silicium est un semiconducteur et sa structure électronique met en jeu quatre liaisons de type sp^3 par atome avec deux électrons par liaison à caractère covalent.

0.1.2 La face (111) du silicium

L'intérêt de la face (111) (cf figure 1) vient du fait qu'elle est considérée comme référence pour les études fondamentales des surfaces de silicium. Le silicium est le matériau le plus largement utilisé dans la technologie actuelle et le plus étudié sur le plan fondamental.

Les reconstructions du Si(111)

La façon la plus simple de rendre compte de l'apparition d'une surface dans un monocristal est de supprimer toutes les interactions entre atomes situés de part et d'autre d'un plan fictif. On obtient alors deux surfaces idéales au voisinage desquelles les positions des atomes et les potentiels interatomiques restent les mêmes qu'en volume.

L'effet fondamental de la création de ces surfaces idéales est de rompre la périodicité du réseau cristallin dans la direction perpendiculaire au plan de la surface.

Une telle interruption du réseau crée une instabilité en surface du fait du changement d'environnement des atomes superficiels. Cette instabilité doit être compensée par une modification des densités de charge électronique à la surface. Ceci s'accompagne généralement d'une distorsion statique du réseau due à des déplacements finis des atomes des premiers et troisièmes plans atomiques par rapport à leur position initiale. On dit qu'il y a relaxation et la surface ainsi formée est considérée comme parfaite quand elle ne comporte ni défauts, ni impuretés.

Dans le cas de semiconducteurs covalents comme le silicium, cette relaxation conduit à de véritables reconstructions. Ceci peut se traduire par des changements de symétrie du réseau de surface qui peuvent être mis en évidence par Diffraction d'Electrons Lents (DEL ou LEED en anglais cf plus loin).

Si la cellule élémentaire de surface est n fois plus grande dans une direction cristallographique et m fois plus grande dans une autre direction par rapport à la position idéale on dit que la surface est reconstruite dans une surstructure n*m.

La face (111) du Silicium présente trois principaux types de reconstructions (2*1,7*7,1*1) selon le traitement qu'on lui a fait subir. Nous nous interesserons plus particulièrement à la 1*1 dans notre étude.

La reconstruction 1*1

Après recuit de la surface clivée à T$\geq$900 $^\circ$C, une structure 1*1 thermodynamiquement instable apparait. Cette structure peut être stabilisée à température ambiante par trempe rapide ou absorption d'atomes étrangers à basse température. Par exemple à l'aide d'hydrogène.

Théoriquement cette structure Si(111)-H correspond à une surface parfaitement ordonnée, exempte de défauts et formée de monohydrures de silicium d'une manière homogène éliminant ainsi toute liaison pendante (i.e.)(cf figure 2).

0.1.3 Le séléniure d'indium

C'est un semiconducteur lamellaire qui fait partie de la famille des chalcogénures métalliques qui se caractérisent par une forte anisotropie. En effet l'élément de base consiste en un feuillet composé de deux plans d'atome d'indium intercalés entre deux plans d'atome de sélénium de la forme Se-In-In-Se (figure 3). Ces feuillets peuvent être considérés comme des molecules infinies bidimensionnelles sans liaisons pendantes vers l'extérieur. Cela interdit à la liaison interfeuillet d'être forte ce qui a souvent fait écrire que cette liaison était due à une interaction Van Der Waals. A l'intérieur de chaque plans les atomes sont arrangés hexagonalement.

0.2 Techniques d'analyse

L'interface entre deux solides ou entre un solide et le vide (surface) est une zone de matière caractérisée par une composition, des liaisons chimiques et une structure électronique qui lui sont spécifiques et qui ne correspondent pas forcément aux propriétés du volume.

Dans l'interet d'étudier les surfaces et les interfaces des hétérostructures lamellaire-substrat nous avons eu recours à des techniques de diffraction et de spectroscopie.

Ces techniques utilisent l'émission d'électrons dans un solide provoquée par un faisceau incident soit électronique soit lumineux. Les électrons collectés ont une énergie comprise entre quelques eV et quelques dizaine d'eV. Cette gamme d'énergie corrrespond à la région minimale du libre parcours moyen (≈ 10 Å) des électrons, donc à la région de sensibilité maximale de la surface. Ces techniques sont donc bien adaptées à l'étude de surface.

Plusieurs procédés d'investigation ont été employés aussi bien au L.U.R.E. qu'au L.P.S., parmi ceux-ci deux seront exposés brièvement (DEL et la spectroscopie Auger), la photoémission quant à elle sera plus approfondie.

0.2.1 Technique de diffration d'électrons lents

L'objectif de ces techniques est de controler la planéité, la cristallinité et la structure de la surface ainsi que son mode de croissance. Ces informations sont obtenues à partir de la distribution spatiale du rayonnement réflechi par le solide, auquel sont associés des interférences constructives suivant des directions privilégiées sans changement de fréquence (processus élastique).

On irradie le cristal par une onde de longueur d'onde λ dans une direction θ donnée et on recueille les rayonnements en phase diffractés par tous les plans réticulaires du cristal vérifiant la loi de Bragg:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

La DEL nous renseigne sur la symétrie et la dimension de la maille du réseau en surface en envoyant sur l'échantillon des électrons monocinétiques de faible énergie (de 30 à 200 eV) et en étudiant la dispersion spatiale des électrons rétrodiffractés élastiquement.

0.2.2 Spectroscopie des électrons Auger

Cet appareil fournit pour les atomes présentant plus de trois couches atomiques un spectre caractéristique de l'atome étudié et par la même nous donne la composition chimique de la surface et donc nous permet de vérifier sa propreté.

0.2.3 La photoémission

Le principe

L'effet photoélectrique a son origine en 1887 grâce a Hertz qui l'a découvert, en 1905 Einstein l'expliqua. C'est une méthode d'investigation des propriétés des matériaux qui représente aujourd'hui une des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation de la structure électronique, de l'environnement chimique et géométrique des atomes, des molécules et de la matière condensée.

Le processus de base de la photoémission est schématisé sur la figure NUMERO. On envoie un faisceau de photons d'énergie hν donnée sur un échantillon. Une partie de ce faisceau est réfléchie, l'autre pénètre dans l'échantillon et y excite les électrons se trouvant à différents niveaux initiaux (avec une énergie de liaison E_l). Ceux qui reçoivent assez d'énergie pour vaincre la barrière de potentiel du solide ϕ parviennent à s'échapper et arrivent avec une énergie cinétique E_c à l'analyseur. Ils contribuent ainsi à l'intensité du photocourant, mesuré par l'analyseur en fonction de E_c. On voit que l'énergie cinétique se calcule à partir de la formule:

$$E_c = h\nu - E_l - \phi$$

avec le travail de sortie ϕ (figure 4). Les électrons les moins fortement liés sont ceux qui sont proches du niveau de Fermi, ils sont donc détectés avec l'énergie cinétique maximale. La formule décrit le cas où les électrons n'ont pas perdu d'énergie par des interactions dans le solide. Ces électrons primaires constituent la partie la plus intéressante du spectre, car ils donnent à l'expérimentateur les informations sur la structure électronique de l'échantillon.

Le libre parcours moyen élastique des électrons étant très limité cet effet superpose au spectre idéalisé de la figure 5 un fond continu d'électrons qui ont subit des collisions inélastiques. Ce fond augmente très fortement dans un spectre expérimental vers les faibles E_c. Les électrons des niveaux de coeur se distinguent donc par des pics sur un fond continu.

Maintenant que l'on connait les grandes lignes du mécanisme de photoémission, je vais brièvement décrire l'approche théorique de la photoémission dans les solides proposée à l'origine par Spicer. Ce modéle constituera l'essentiel de notre description. Le modèle à trois étapes est capable d'expliquer des résultats expérimentaux, malgré certaines déficiences conceptuelles.

Le modèle à trois étapes

Les trois étapes du modèle sont les suivantes:

1. La première étape consiste en l'absorption d'un photon d'une énergie d'incidence hν par un électron dans son état initial. Cette excitation est décrite par l'hamiltonien d'interaction d'un champ électromagnétique avec l'électron du solide. Les transitions les plus probables sont décrites par les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques. Les conséquences de cette étape sont les suivantes:

   - On observe une dépendance angulaire de l'émission de la surface selon l'incidence des photons à cause de l'interaction entre le potentiel vecteur du champ électromagnétique $\vec{A}$ et l'impulsion généralisé de l'électron en présence de ce champ. En effet sous incidence rasante des photons la contribution de la surface est maximale et sous incidence normale celle ci est minimale, donc la contribution du volume prédomine.
   - l'intensité d'un pic venant d'un certain niveau montre une dépendance avec l'énergie des photons à cause de la variation de la section efficace pour l'absorption d'un photon.

2. La seconde étape est la propagation des électrons jusqu'à la surface. Comme nous l'avons déjà abordé, l'interaction du photoélectron avec le solide diminue le nombre d'électrons qui gardent leur énergie initiale. En même temps, on observe l'apparition d'un fond continu.

   L'importance de cette étape est sans doute qu'elle fait de la photoémission une méthode sensible à la surface: pour que les électrons ne perdent pas d'énergie, il est nécessaire qu'ils soient excités près de la surface. La sensibilité à la surface peut être modifiée avec un changement de l'énergie d'excitation hν. En effet l'énergie du photon est liée à la profondeur d'échappement des électrons par une courbe universelle qui passe par un minimum. Ce minimum se situe à 50eV, ce qui veut dire que si l'on veut une courbe de photoémission où la surface domine on se placera à des énergies cinétiques de photons de l'ordre de 50eV. Si par contre on veut que la contribution du volume prédomine on prendra des énergies cinétiques ou plus élevées ou plus faibles pour sonder des états électroniques plus profonds.

   Comme on le verra par la suite, grâce au rayonnement synchrotron il est possible d'augmenter la sensibilité de la surface tel que plus de 50% du signal vienne du plan de surface.

3. Enfin la traversée de la surface qui s'accompagne d'une perte d'énergie causée par des interactions électrons-électrons conduisant à des transitions intra ou inter bande ou par des interactions électrons-phonons participant aux élargissements de spectre. Généralement pour les solides les électrons venant du niveau de fermi sont considérés comme ceux ayant une énergie de liaison de 0 eV. L'énergie de liaison d'un pic donné est donc la différence entre sa valeur en énergie cinétique dans le spectre expérimental et celle du niveau de Fermi.

Les différentes photoémissions

Plusieurs conditions de mesures peuvent être utilisées. Le plus souvent on procède à l'analyse énergétique, à une énergie de photons donnée, en collectant tous les électrons photoémis, ou photoélectrons, d'une certaine énergie dans le demi espace où ils sont émis. Dans ce cas, il s'agit d'une expérience de photoémission intégrée ou globale.

Dans un second cas,on collecte dans une direction d'emission déterminée (figure 6). On a affaire à une expérience de photoémission avec analyse angulaire qui va permettre de remonter à l'énergie de liaison des électrons en fonction de leur moment. C'est ce que nous avons réalisé au L.U.R.E.

Enfin dans un autre cas on envoie sur l'échantillon un rayonnement électromagnétique variable et on mesure le courant total d'électrons dans le demi espace où ils sont émis quelquesoit leur énergie, en fonction de l'énergie des photons. Cette expérience, à hν variable, ne comporte donc ni une analyse énergétique, ni angulaire, il s'agit d'une spectrométrie de rendement de photoémission. Ce rendement Y(hν) étant défini comme le rapport du nombre d'électrons photoémis au nombre de photons incidents d'énergie hν (cf figure 7). Elle a été developpée au L.P.S. par Claude Sebenne et al en 1977. Elle a pour objectif de déterminer expérimentalement les faibles densités d'états de surface occupés au voisinage du sommet de la bande de valence et du gap.

Le double caractère intégré (angulaire et énergétique) où tous les électrons dont l'E_c est comprise entre l'énergie de seuil ϕ et l'énergie des photons sont pris en compte donne une grande sensibilité au voisinage du seuil. De plus, cela permet de mesurer des rendements aussi faibles que 10^{-9} et une bonne résolution en énergie ($\leq$ 25 meV).

Le niveau de Fermi

Le niveau de Fermi représente pour un atome seul le dernier état occupé totalement (et ceci rigoureusement si l'on se place à 0K). Pour un atome participant à un état condensé, il n'y a plus de niveaux discrets mais un continuum, des bandes d'énergie. Par opposition à un métal, pour un semiconducteur le niveau de Fermi n'est pas dans la bande permise aux électrons. On introduit alors l'énergie d'ionisation E_i qui représente le sommet de la bande de valence ie la limite des derniers niveaux occupés. Ces énergies E_f ou E_i servent de référence pour définir les autres paramètres qui servent à décrire un semiconducteur, c'est pourquoi nous cherchons à les déterminer avec les techniques d'analyse utilisées.

Un des intérêt du rendement de photoémission réside dans le fait qu'il nous donne facilement accès à E_i. A la différence de la photoémission angulaire pour laquelle les spectres obtenus sont donnés avec une référence en énergie qui est le niveau de Fermi du collecteur. Il est alors nécessaire de situer cette référence par rapport à notre semiconducteur pour situer nos spectres en fonction de son propre niveau de Fermi, ce qui n'est pas instantané.

Le rendement de photoémission

Dans cette technique se superposent les contributions des possibles états de surface, des impuretés et de la bande de valence. La théorie nous fournit des lois de variation dite loi puissance tenant compte de la variation de la densité d'états en fonction de l'énergie pour différents types de transitions. Notre travail consiste à essayer de faire coincider au mieux les courbes théoriques aux courbes expérimentales afin de déterminer le travail de sortie, l'énergie d'ionisation et les états occupés :

Le travail de sortie est la différence énergétique entre le niveau du vide (énergie d'un électron, dans la bande de conduction, qui peut quitter le solide sans énergie cinétique) et le niveau de Fermi E_f. Il est déterminé en ajustant, dans la région du seuil, une fonction de Fermi Dirac a la courbe de densité effective d'état $N^*(E)$ en représentation semilogarithmique. L'ajustement résulte de la translation d'une courbe par rapport à l'autre où f(E) prend la forme d'une droite de pente k_BT en dessous de E_f . La densité effective d'état s'écrit:

$$N^*(E) = N(E)f(E)$$

Le travail de sortie peut être déterminé avec un minimum d'incertitude,dans le cas où N(E) est constante ou lentement variable par rapport à k_BT, donc la fonction de Fermi impose le seuil. Il est alors possible de déterminer E_f en ajustant les deux courbes de Fermi et de rendement.

Si N(E) varie fortement au voisinage de E_F,c'est elle qui impose la fixation du seuil de photoémission et la valeur du travail de sortie devient incertaine.Si N(E) est trop faible, l'ajustement devient difficile voir impossible.

L'énergie d'ionisation déjà définie plus haut est déterminée après un ajustement à haute énergie de photons, d'une loi puissance avec les courbes expérimentales de rendement de photoémission Y(E). Cette loi puissance représente la contribution des états de valence. En l'absence de courbure de bande, la contribution de cette bande est de la forme

$$\beta(h\nu - E_i)^\alpha$$

oú α est un exposant entier ou demi entier et β est un paramètre d'affinité. Cette loi puissance est également valable pour les échantillons peu dopés (notre cas) où la courbure de bande ne se fait pas ressentir sur la région d'où sont extraits les photoélectrons.

0.2.4 préparation des échantillons

La préparation de la surface d'un semi conducteur est la première étape nécessaire dans la technologie des composants. Cette étape est importante car on peut envisager que les performances de certains composants soient reliées aux processus de préparation de la surface. Les échantillons Si(111) que nous avons utilisés se présentent sous la forme de plaquettes ayant quelques millimètres carrés de surface. Elles sont découpées mécaniquement et orientées précisement par rayons X.Elles sont ensuite polies avec de la pâte à diamant.Le silicium est de type n faiblement dopé.

Avant leur introduction dans l'enceinte les échantillons ont subit un traitement chimique particulier, pour cela deux méthodes furent utilisées:

- Une attaque chimique ayant pour but d'abord de dégraisser la surface, ensuite de la décaper et enfin de former une faible couche protectrice et uniforme d'oxyde à la surface qui sera enlevée dans l'enceinte lors d'un chauffage ultérieur.
- une hydrogénation par voie chimique.En effet les surfaces de Si(111) hydrogénées par voie chimique stabilisent la reconstruction 1*1 et sont inactives chimiquement. La technique mise au point par Chabal et al semble être la seule méthode qui permette d'obtenir une surface de silicium dont toutes les liaisons pendantes sont saturées par l'hydrogène en ne formant que des monohydrures.

Par la suite à l'aide de l'Epitaxie par Jet Moléculaire (E.J.M ou M.B.E en anglais) on dépose couche par couche le lamellaire InSe sur cette surface de silicium parfaitement ordonnée.

0.3 Dispositifs expérimentaux

0.3.1 Au L.P.S

On place la plaquette dans l'enceinte ultra-vide, le pompage turbomoléculaire est alors démarré.Après une heure une pression de 10^{-7} Torr (1 Torr=

1,33 mbar) est atteinte. L'ensemble du système comprenant l'enceinte et le groupe de pompage est alors étuvé pendant au moins 12 heures. L'étape suivante est le dégazage de tout les filaments à des courants supérieurs aux courants d'utilisation. Quant à l'échantillon, il est dégazé à une température de 500 ° C en le chauffant directement par effet joule grâce au porte échantillon. L'enceinte ultravide est alors connectée à une petite chambre d'introduction qui permet l'ouverture fréquente pour de nouveaux échantillons sans remise à l'air. Ensuite un refroidissement par azote liquide des pièges avec sublimation de titane permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-10} Torr. Cet ultravide est nécessaire pour l'étude de nos échantillons parce qu'il faut que la pression soit suffisament faible pour qu'il n'y ait pas de contamination de la surface par dépôt d'atomes étrangers lors de l'étude.

Les dispositifs d'étude sont l'Auger, la DEL et le rendement de photoémission (PYS). Nous allons décrire plus précisément ce dernier.

Le dispositif de PYS

La source de lumière est une lampe au Xenon de 1kW qui émet continûment dans l'ultraviolet entre 4 et 6,7eV. Un double monochromateur à réseaux holographiques effectue la sélection en longueur d'onde et donc en énergie. Un moteur pas à pas opère des sauts en énergie de 25meV. Une lame semi reflechissante envoie une partie du faisceau vers un photomultiplicateur, la plus grosse sur l'échantillon. La résolution du spectre de photoémission est celle du monochromateur soit 25meV.

Les électrons photoémis sont alors collectés par un channeltron ie un multiplicateur tubulaire d'électrons.

Le troisième élement constituant le système d'acquisition des données comporte un compteur qui permet de receuillir le signal relatif aux électrons et celui relatif aux photons. Le tout est relié à un ordinateur qui calcule et trace le rendement Y(h ν) après avoir effectué diverses corrections.

0.3.2 Au L.U.R.E.

Les expériences furent réalisées sur la ligne SA73 de Super A.C.O. (Anneau Collisionneur d'Orsay).L'ultravide y est obtenu par les mêmes méthodes qu'au LPS.Les trois principaux dispositifs d'étude sont: l'Auger,la DEL et la photoémission angulaire. Seul le dernier dispositif sera d'écrit.

Le dispositif de photoémission angulaire

La source de lumière utilisée au LURE est un rayonnement synchrotron. Celui ci est émis par des électrons ou des positrons (cela augmente la durée de vie du rayonnement c'est ce que l'on utilise à Orsay) accélérés à des vitesses relativistes dans les parties courbes d'un anneau de collision, dans notre cas celui d'Orsay (ACO et Super ACO). Il convient de mentionner parmi ses propriétés essentielles celles qui présentent un avantage pour les études de surface réalisées:

- Le spectre de rayonnement est continu depuis l'infrarouge jusqu'aux rayons X durs. Il s'étend de 1 eV à 3 10^3 eV. La sélection en longueur d'onde s'effectue grâce à un monochromateur ie un réseau qui disperse la lumière en reflexion. En entrée et en sortie de celui ci sont placées deux fentes réglables qui permettent, en faisant tourner le réseau, de sélectionner la longueur d'onde ie l'énergie de photons desirée.

- La source lumineuse est quasi ponctuelle ceci permet une meilleure focalisation de la tache de lumière dont le diamètre est inférieur à un millimètre sur l'échantillon. Une plus petite surface est ainsi perturbée par l'étude.

- La lumière est polarisée linéairement dans le plan de l'orbite.

En photoémission angulaire, avec cette énergie continuement variable, il est alors possible de tracer les structures de bandes et de distinguer les états de surface des états de volume. En outre, en faisant varier la longueur d'onde des photons incidents, le rayonnement synchrotron permet de faire varier le libre parcours moyen des électrons. L'ultravide est maintenu dans l'anneau afin de permettre une bonne durée de vie du faisceau. Le rayonnement synchrotron est distribué vers les postes d'expériences par des lignes de lumière, également sous ultravide. L'ultravide étant partout présent, cela permet de travailler sans fenêtres ce qui évite les pertes d'énergie. Pour éviter une remontée de pression brutale vers l'anneau des vannes à fermeture ultra rapide sont prévues.

L'analyse énergétique des électrons se fait avec un analyseur sphérique constitué de deux demi sphères concentriques entre lesquelles un faisceau d'électrons est dévié par un champ électrique.Les trajectoires sont à la fois incurvées et dispersées en énergie.Les électrons sont canalisés à la sortie de l'analyseur par une électrode focalisatrice avant d'être collectés puis amplifiés par un channeltron.

0.4 Résultats expérimentaux et interprétation

Nous allons présenter divers éléments issus de l'étude des spectres de photoémission obtenus. Il faut cependant garder en mémoire qu'à ce travail s'ajoutent l'étude des clichés de DEL et des tracés de spectroscopie Auger que nous avons choisi de ne pas traiter ici aussi faute de place. C'est seulement au vu de toutes ces données, en les combinant, que l'on peut infirmer ou confirmer une hypothèse apparaissant lors de l'étude des résultats d'une de ces techniques.

0.4.1 Le rendement de photoémission

La courbe structurée numéro 8 réalisée sur un échantillon de Si(111)1*1-H montre l'existence de deux contributions. Une à haute énergie associée à la bande de valence du silicium et l'autre beaucoup plus faible (rendement de 10^{-9} comparé aux 10^{-5} de la bande de valence) associée aux états de surface dans la bande interdite. Ce petit nombre d'états dans la bande interdite est dû au fait que le silicium utilisé est faiblement dopé, que la surface est passivée ie sans liaisons pendantes et sans défauts.

Un ajustement du seuil de Y(hν) avec l'intégrale de la fonction de Fermi (figure 9) donne un travail de sortie $\phi = 4.71$ eV tandis qu'un ajustement de la contribution des états de valence de Si-H avec une loi puissance (figure 10) de la forme

$$\beta(h\nu - E_i)^\alpha$$

où $\alpha = 1.5$ aboutit à une énergie d'ionisation E_i=5.17 eV. Le niveau de Fermi est donc placé à 0.46 eV au dessus du sommet de la bande de valence. Ceci serait bien entendu à confirmer avec la détermination du niveau de Fermi de ce système par l'étude de sa bande de valence en photoémission angulaire.

0.4.2 La photoémission angulaire

Les niveaux de coeur

Nous avons choisi l'étude des spectres de niveaux de coeur plutôt que ceux de la bande de valence car ils sont plus facile à expliquer avec les connaissances de licence. Les niveaux de coeur sont les premiers niveaux atomiques accessibles qui ne participent pas à la bande de valence. Par exemple pour notre échantillon ce seront les niveaux 2p de Si,4d de In ou 3d de Se.

L'étude de ces spectres nous renseigne sur l'environnement chimique de l'atome considéré, ie le potentiel vu par cet atome. Par exemple si l'atome est ionisé ou en liaison avec des atomes différents d'une structure donnée alors les pics seront décalés ("shiftés") ou élargis par de nouvelles contributions par rapport au spectre du même atome dans le cristal parfait.

- Le dédoublement du pic de photoémission:

Le pic de photoémission de ces niveaux de coeur présente deux contributions intrinsèques à l' atome considéré dûes au dédoublement spin orbite ie au terme W=A$\vec{L}.\vec{S}$ du hamiltonien de cet atome. L'écart énergétique entre les deux pics est théoriquement de 0.6 eV pour Si, 0.9 eV pour Se et 1.3 eV pour In. Or compte tenu de la résolution globale (analyseur+monochromateur) qui est d'environ 500meV, il est difficile de voir ce dédoublement pour Si et même pour Se dans nos spectres, seul l'Indium présente deux pics distincts (cf figures 11 pour Si et 12 pour In). Si l'on mesure cet écart on trouve seulement 0.9 eV A EXPLIQUER.

Théoriquement nous pouvons aussi calculer le rapport d'intensité entre les deux pics. Pour l'Indium les deux niveaux sur les spectres sont les niveaux $4d_{3/2}$ et $4d_{5/2}$. Or la population d'un niveau ie sa dégénerescence g vaut 2J+1 donc le rapport en intensité vaut le rapport de $g_{5/2}$ sur $g_{3/2}$ soit 1.5. Le niveau 3/2 est plus profond que le 5/2 donc la moins intense des contributions (3/2) représentera le pic de gauche puisque les électrons les plus profonds ressortent avec une énergie cinétique plus faible.

Sur les spectres d'Indium le rapport se situe entre 1.22 et 1.41. Les différences observées avec la théorie viennent des effets de diffraction des photoélectrons et du fait que la théorie compte tous les électrons alors que nous ne voyons sur le spectre que les photoélectrons primaires d'où un rapport plus faible. L' effet de la diffraction est de modifier l'intensité d'un pic de photoémission. En effet les photoélectrons sont diffractés par les atomes de l'échantillon lors de la deuxième étape. Or il se trouve que le niveau 3/2 ne sera pas forcément diffracté de la même manière que le niveau 5/2 d'où la différence en intensité des pics différente de la théorie. De plus, cette diffraction explique aussi la dépendance angulaire de l'intensité du photocourant. En effet deux courbes à deux angles distincts (mais pas trop différents cf ci après) et prises l'une après l'autre (pour ne pas que la différence en intensité soit dûe à la perte de puissance du faisceau) et laissées, un même nombre de passages n'auront pas la même intensité (cf fig 12 prise à 0 ° et 13 à 28 °).

– Eléments d'analyse angulaire des pics:

En plus de la diffraction angulaire la différence entre deux pics pris à 0 et 55 ° (figures 12 et 14) peut venir du fait qu'à 0 ° on observe le volume et qu'à 55 ° on sonde plus particulièrement la surface de l'échantillon. Or l'indium de surface peut être oxydé ou présenter une répartition irrégulière à la surface à la différence du volume.

Si l'on observe ces deux même pics, on observe aussi un décalage en énergie entre les deux d'environ 0.1eV. Ceci peut être dû au fait que la composante de surface est plus importante à 55 ° . En effet l'Indium de surface ne voit pas le même environnement chimique que celui de volume. Dans le volume l'Indium est lié à un Sélénium dans le feuillet mais il existe en plus les interactions entre les indiums et les séléniums de deux feuillets distincts, ce qui n'est pas le cas en surface. Ces interactions sont de type Van Der Waals donc faibles par rapport aux liaisons covalentes, ce qui explique ce léger décalage.

– Eléments d'analyse en température:

Dans notre étude, l'interface est approchée de manière destructive: on élimine le lamellaire couche atomique par couche atomique en chauffant à des températures de plus en plus élevées jusqu'à atteindre l'interface.

L'étude des clichés de DEL en fonction de la température nous donne les diverses reconstructions de la surface lorsqu'on approche de l'interface. On peut ainsi voir comment le système passe au voisinage de l'interface de la périodicité du lamellaire à celle du silicium.

L'évolution des intensités Auger des divers éléments O,Si,Se,In nous indique quel composé est présent en surface et en quelle quantité. Ainsi l'oxygène, qui avait oxydé la surface au départ, possèdera un signal important qui diminuera rapidement, à cause de sa sublimation, avant de stagner à partir d'une certaine température laissant apparaître en surface l'indium et le sélénium sous jacents. Leur intensité Auger augmentera d'abord parallèlement à la diminution de l'oxygène puis à partir d'une certaine température diminuera parallèlement à l'augmentation du silicium: on est à l'interface.

La variation en température des spectres de photoémission nous montre l'apparition progressive du silicium lorsque l'on approche de l'interface. Par exemple les courbes 11,15 et 16 nous le montrent bien puisque l'intensité de son pic a considérablement augmenté entre 200 °C où on avait du mal à le distinguer des électrons secondaires et 460 °C où il se démarque bien.

On en déduit aussi l'évolution des environnements chimiques des composés. En effet, à 0° les divers spectres 12,17,18 et 19 nous indiquent un décalage de plus en plus important vers les hautes énergies cinétiques du pic d'indium sans élargissement jusqu'à 424 °C, le dédoublement étant visible puis à 465 °C s'ajoute à un nouveau décalage un élargissement du pic ainsi qu'une perte de son dédoublement laissant penser à l'apparition d'une nouvelle contribution. Ceci peut être confirmé par un logiciel. Compte tenu de certaines approximations, des calculs nous donnent la forme que devraient avoir les pics, or ces pics théoriques sont trop fins si on les compare aux pics expérimentaux. Seuls les maxima correspondent, on utilise alors des fonctions d'élargissement et on essaie de faire coincider les spectres expérimentaux et théoriques. Ce logiciel permet aussi de déterminer les différentes contributions présentes dans un spectre. On peut le constater sur la figure 20 où ce logiciel a trouvé deux composantes pour l'indium dans un système similaire possèdant un spectre analogue. On peut donc supposer avoir deux contributions ie deux liaisons de type différent. La première est la liaison In-Se, la deuxième pourrait être dûe à In-Si puisque nous sommes à l'interface..

0.5 Résumé