Etats électroniques occupés et inoccupés de SiO₂ mesurés par photoémission directe et inverse et par émission d’X mous

M. Azizan, R. Baptist, A. Brenac, G. Chauvet, T.A. Nguyen Tan

► To cite this version:

M. Azizan, R. Baptist, A. Brenac, G. Chauvet, T.A. Nguyen Tan. Etats électroniques occupés et inoccupés de SiO₂ mesurés par photoémission directe et inverse et par émission d’X mous. Journal de Physique, 1987, 48 (1), pp.81-91. 10.1051/jphys:0198700480108100 . jpa-00210425

HAL Id: jpa-00210425

<https://hal.science/jpa-00210425>

Submitted on 1 Jan 1987

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
79.60

Etats électroniques occupés et inoccupés de SiO_2 mesurés par photoémission directe et inverse et par émission d'X mous

M. Azizan (*), R. Baptist (**), A. Brenac (***), G. Chauvet (***) et T. A. Nguyen Tan (*)

(*) LEPES - CNRS - 166X, 38041 Grenoble, France

(**) LETI - IRDI - Commissariat à l'Energie Atomique. LETI - CEN.G - 85X, 38041 Grenoble Cedex, France

(***) DRF/Service de Physique/PSC CEN.G — 85X, 38041 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 10 mars 1986, révisé le 10 juin, accepté le 24 septembre 1986)

Résumé. — Nous présentons nos résultats d'expériences de photoémission directe et inverse dans le domaine ultra-violet ainsi que ceux d'expériences d'émission de rayons X mous ($\text{Si L}_{2,3}$) obtenus sur des échantillons de di-oxyde de silicium sous forme amorphe (a-SiO_2) ou cristalline (quartz). Ces résultats permettent de mieux connaître la structure électronique de SiO_2 de part et d'autre du niveau de Fermi et montrent clairement, en accord avec les calculs théoriques, qu'il n'y a pas d'électrons Si 3d au sommet de la bande de valence.

Abstract. — Direct and inverse photoemission in the U.V. range and soft X-ray emission spectra ($\text{Si L}_{2,3}$) are presented for silicon di-oxides. These measurements concern amorphous (a-SiO_2) and cristalline (quartz) di-oxides. These results allow an investigation of the electronic structure of these compounds around the Fermi level. Furthermore they show clearly that no Si 3d electrons are present at the top of the valence band.

1. Introduction : rappel historique.

Durant les années 1970, une controverse opposait deux groupes de chercheurs quant à la valeur de la bande interdite dans UO_2 . Celle-ci, déduite de mesures optiques telle que la réflectivité dans le domaine UV valait environ 13-14 eV pour certains et moins de la moitié pour d'autres [1]. C'est alors qu'en utilisant les techniques conjuguées de photoémission directe (X-ray Photoelectron Spectroscopy-XPS) et inverse (Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy-BIS) dans le domaine des hautes énergies, Y. Baer et J. Schoenes [2] levèrent cette ambiguïté en mesurant la position des bandes de valence et de conduction par rapport à une même référence, le niveau de Fermi (E_F), et déterminèrent ainsi la valeur de la bande interdite de ce composé. Celle-ci en définitive vaut $5,0 \pm 0,4$ eV.

Pour SiO_2 , autre matériau à vocation technologique importante, de nombreuses expériences ont été réalisées afin de déterminer la valeur du « gap » ainsi que la forme des densités d'états occupés et inoccupés respectivement dans les bandes de valence et de conduction. Nous mentionnerons par exemple les résul-

tats de réflectivité [3] sur la silice amorphe (a-SiO_2) et le quartz, ceux de photoconductivité (a-SiO_2) [4, 5] fournissant des valeurs très différentes (respectivement 8,9 eV et 11,5 eV suivant la géométrie et la prise de contact employées), les résultats de photoémission directe dans le domaine X (XPS) ou ultra-violet (UPS) [6, 7] et enfin les expériences d'émission ou d'absorption optique. Toutes ces expériences indiquent que le gap est de l'ordre de 10 eV mais la dispersion des résultats [8] montre aussi que de telles mesures n'ont rien de trivial...

Dernièrement, des expériences de photoémission inverse dans le domaine VUV (ultra-violet sous vide) ont été entreprises [9, 10]. Nous verrons que dans le premier cas [9] il s'agissait en fait d'une expérience réalisée sur du silicium légèrement oxydé (quelques angströms de SiO_2 sur du silicium) tandis que dans le second cas [10], même si les résultats expérimentaux concordent avec certains des nôtres, le peu d'information concernant cette expérience empêche de séparer les effets dus à la fluorescence de ceux liés au phénomène de photoémission inverse proprement dit. Nos expériences permettent de cerner les problèmes relatifs à la structure électronique de SiO_2 tant en ce

qui concerne la forme et la position de la bande de conduction (c'est-à-dire la distribution en énergie de la densité des états inoccupés) que la démonstration de l'absence d'électrons Si 3d au sommet de la bande de valence.

Dans ce qui suit, nous rappellerons dans le paragraphe 2 les connaissances théoriques et expérimentales nécessaires à la compréhension de nos expériences et de nos résultats. Le détail de la procédure expérimentale est décrit dans le paragraphe 3 et les résultats exposés au paragraphe 4. Nous terminerons enfin par une interprétation de ceux-ci au paragraphe 5 et par des remarques dans la conclusion quant à l'intérêt de telles expériences.

2. Propriétés électroniques de SiO_2 .

Le SiO_2 existe sous différentes formes allotropiques qui, exceptée la stishovite, sont générées par des tétraèdres SiO_4 connectés les uns aux autres par les atomes d'oxygène. La différence entre ces diverses formes tient à la variation de l'angle Si-O-Si qui, par

exemple, vaut 180° dans la cristobalite β et seulement environ 144° dans le quartz ; cette différence dépend aussi de la longueur de la liaison Si-O. Ainsi, celle-ci varie de $1,53 \text{ \AA}$ dans la tridymite β à $1,61 \text{ \AA}$ dans le quartz. Un exemple schématique de structure est représenté sur la figure 1a.

Du point de vue de la structure électronique les premiers résultats théoriques ont été obtenus en étudiant les niveaux d'énergie d'un agrégat SiO_4^{4-} par une approche d'orbitales moléculaires [11, 20]. La figure 1b) représente le schéma des niveaux d'énergie d'un tel « cluster » à symétrie tétraédrique. Celui-ci est entouré, de part et d'autre, par les niveaux d'énergie des atomes libres de silicium et d'oxygène [12]. L'hybridation des orbitales Si 3s, 3p et 3d avec les orbitales O 2s, 0 2p conduit à l'apparition d'états liants $5a_1$, $4t_2$, $5t_2$, non liants $1e$, $1t_1$ et antiliants $6a_1^*$, $6t_2^*$, $2t_1^*$, $2e^*$ et $7t_2^*$ dont la symétrie reflète celle du groupe Td décrivant le silicium central entouré de ses quatre voisins oxygène situés au sommet du tétraèdre.

A partir de ce schéma, on remarque par ailleurs que

Fig. 1. — a) Représentation schématique de deux unités tétraédriques SiO_4 pontées par un atome d'oxygène. b) Schéma d'orbitales moléculaires occupées et inoccupées du cluster SiO_4^{4-} (groupe Td) (Réf. [11]).

[a] Schematic representation of two SiO_4 tetrahedra bridged by an O atom. b) Energy diagram of occupied and unoccupied molecular orbitals for a SiO_4^{4-} cluster (group Td) (Ref. [11]).

le niveau « profond » $0\ 2s$ est partiellement hybridé avec les états $\text{Si } 3s$ (niveaux $4a_1$, $3t_2$). En d'autres termes, les orbitales moléculaires décrivant ces niveaux situés à 25,6 eV sous le niveau de Fermi sont construites à partir d'électrons appartenant à la fois au silicium et à l'oxygène. Enfin, notons que les états $\text{Si } 3d$ lorsqu'ils sont pris en compte dans les calculs, comme c'est le cas ici, font partie de la bande de conduction et qu'ils ne se mélangent pas ou très peu aux autres orbitales de la bande de valence.

Grâce à ces calculs et aux analyses de population qui en résultent on peut donner une idée de ce que seront les structures électroniques de SiO_2 cristallin ou amorphe même si, bien entendu, la petite taille du cluster empêche de tenir compte des effets dus à la périodicité du réseau cristallin ou ceux dus aux distributions des positions des atomes dans la phase amorphe. La bande de valence de SiO_2 se compose essentiellement d'états liants $\text{Si } 3s - 0\ 2p$ et $\text{Si } 3p - 0\ 2p$ et d'états non liants $0\ 2p$. Elle est séparée par une dizaine d'électron-volts de la bande de conduction générée par les états antiliants formés à partir des orbitales $\text{Si } 3s$, $3p$, $3d$ et $0\ 2p$.

L'analyse de population montre que le transfert de charge des atomes de silicium vers ceux d'oxygène conduit à remplir presque totalement les sous-couches $0\ 2s$ et $0\ 2p$ tandis que les sous-couches $\text{Si } 3s$, $3p$ et $3d$ sont alors presque vides. De ce fait, la bande de valence (états occupés) aura une densité d'états projetée sur les atomes d'oxygène bien plus forte que celle projetée sur les atomes de silicium et inversement pour la bande de conduction.

Afin d'affiner ces résultats, les théoriciens ont eu recours aux calculs de structure de bandes pour décrire les diverses variétés cristallines (huit au total) et même dans certains cas amorphes [13] de SiO_2 . Nos résultats seront pour l'essentiel corrélés avec les calculs de densités d'états partielles ou totales exposés dans les références [14-17]. Grossièrement, on peut dire que ces densités d'états se ressemblent quels que soient les types de calculs ou la variété cristalline, excepté le cas de la stishovite où il n'existe pas de gap entre les états $0\ 2p$ liants et les états $0\ 2p$ non liants. De plus, dans le cas de la stishovite, le gap est nettement plus petit (7,5 eV) comparativement à celui calculé pour les autres variétés cristallines [15]. Pour décrire la phase amorphe diverses approches décrites dans la référence [8] ont été utilisées. Entre autres, l'amorphe a pu être considéré comme un assemblage périodique de cellules contenant un énorme agrégat désordonné d'environ 150 à 200 atomes, auquel des calculs de structure de bandes (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) peuvent être appliqués. Le gap séparant la bande de valence à caractère $0\ 2p$ de la bande de conduction à caractère $\text{Si } 3s$, $\text{Si } 3p$ est alors de l'ordre de 7 eV [14]. Les effets introduits par l'inclusion progressive du désordre à longue distance ont été pris en

compte par R. P. Gupta [17] qui montre que la réduction du gap dans a- SiO_2 par rapport à celui dans le quartz est dû à un abaissement de la bande de conduction, le sommet de la bande de valence de a- SiO_2 restant quant à lui aussi abrupt que celui du quartz. Le fait que les densités d'états soient semblables pour SiO_2 amorphe et cristallin montre que c'est l'ordre à courte distance, c'est-à-dire la conformation tétraédrique de SiO_2 qui en est responsable.

Les expériences spectroscopiques utilisées pour visualiser les états électroniques sont les suivantes. Avec la photoémission X ou UV (XPS ou UPS) on extrait des électrons du solide à l'aide d'un rayonnement X ou UV et on détermine les positions énergétiques des niveaux de cœur et la distribution en énergie de la densité des états occupés situés sous le niveau de Fermi E_F . Avec la photoémission inverse on accède à la distribution en énergie de la densité des états inoccupés situés au-dessus du niveau de Fermi (c'est-à-dire la bande de conduction) en observant la désexcitation radiative que subissent certains électrons lorsqu'ils ont pénétré dans le solide et occupent ainsi des états de la bande de conduction. Avec l'émission de rayons X mous, on observe la désexcitation radiative d'un électron occupant initialement un état de symétrie donnée (s , p , d , f ...) éventuellement de la bande de valence vers un trou créé dans un niveau de cœur plus profond. Ce trou peut avoir été créé par un rayonnement électromagnétique ou par un faisceau d'électrons suffisamment énergétiques. Enfin, en absorption, on observe la variation d'intensité d'un rayonnement X lorsque son énergie est en passe d'exciter un électron de cœur vers la bande de conduction.

L'accord entre les spectres de photoémission XPS-UPS et les densités d'états occupés calculées pour c- SiO_2 (SiO_2 cristallin) et a- SiO_2 est relativement satisfaisant [8]. Les spectres d'émission posent par contre des problèmes, en particulier le spectre $\text{Si } L_{2,3}$ [18, 19] présente trois structures dont une située à 94,5 eV qui théoriquement ne devrait pas y être. Les expérimentateurs ont attribué cette structure à une participation d'électrons $\text{Si } 3d$ qui seraient donc présents au sommet de la bande de valence et se désexciteraient de manière radiative vers le trou créé dans la sous-couche $\text{Si } 2p$. En effet, seules les transitions optiques à partir d'états de caractère s ou d sont permises à cause des règles de sélection dipolaire. Les électrons $\text{Si } 3s$, eux, sont situés au bas de la bande de valence. Cette interprétation est recusée depuis plus d'une dizaine d'années par les théoriciens qui ont montré que la contribution des électrons $\text{Si } 3d$ à la bande de valence est inférieure à 4 % [20, 21]. Dans le but d'élucider cette énigme nous avons refait l'expérience d'émission de rayons X mous en exploitant les avantages offerts par un spectromètre lumineux, qui plus est, est équipé d'une multidétection de photons VUV. De plus, nous avons renoncé à la haute résolu-

tion des spectres antérieurs, en ouvrant la fente d'entrée (0,25 mm). Dans ces conditions, il a été possible de réduire les effets destructeurs du faisceau d'électrons et de mesurer un échantillon peu perturbé en un temps raisonnable et en utilisant des courants électroniques faibles.

3. Conditions expérimentales.

Ces expériences de photoémission XPS-UPS, inverse (IPE) et d'émission d'X mous ont été réalisées dans un ESCALAB (Vacuum Generators) auquel on a connecté un spectromètre de photoémission inverse [22]. Ce spectromètre utilise comme organe dispersif un réseau torique blasi à 180 Å. La fente d'entrée est fixe : $4 \times 0,25$ mm. Le détecteur est une multidétection à localisation. La réponse de l'ensemble en fonction de la longueur d'onde est décrite dans la référence [23]. Cette réponse est nulle pour $\lambda < 90$ Å ; au-dessus de cette coupure elle croît, passe par un maximum vers $\lambda = 400$ Å puis décroît lentement jusque vers 1 000 Å. Cette réponse est radicalement différente de celle du spectromètre décrit dans la référence [24] qui a une longueur d'onde de coupure vers $\lambda = 350$ Å à cause du montage en incidence normale mais fonctionne par contre jusque vers $\lambda = 1\,300$ Å. C'est ce dernier spectromètre qui a été utilisé pour les premières mesures de photoémission inverse sur SiO_2 [9, 10] et l'on conçoit aisément que les résultats à haute énergie (Fig. 3 de la Réf. [9]) puissent prêter à contestation car ils traduisent davantage la réponse du monochromateur lui-même que la forme du spectre de fluorescence $0\,2p \rightarrow 0\,2s$. La résolution des spectres IPE augmente avec l'énergie des photons détectés. Elle vaut 0,3 eV à 20 eV, 0,6 eV à 35 eV et 1,3 eV à 65 eV.

Les spectres de photoémission inverse présentés ici ont été enregistrés dans un vide de 5×10^{-11} mbar. Le courant électronique incident non focalisé était extrait d'une cathode en BaO à chauffage indirect placée à 10 mm en face de l'échantillon, celui-ci étant porté à un potentiel positif définissant l'énergie des électrons. Le courant était de l'ordre de 300 μA dans le cas de a-SiO_2 quelle que soit la tension appliquée à l'échantillon. On a pu estimer la densité de courant utile à 20 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$. Dans le cas du quartz par contre, il ne fut pas possible de mesurer la densité des états vides car pour que les électrons incidents pénètrent dans l'échantillon (et se dés excitent par photoémission inverse), il fallait que leur énergie soit au moins supérieure à 140 eV, ce qui correspond à des longueurs d'ondes de l'ordre de $\lambda [\text{Å}] = 12\,400/140$ eV c'est-à-dire inférieures à la longueur d'onde de coupure de notre spectromètre. Les seules expériences que nous avons pu réaliser sur le quartz sont celles d'émission de rayons X mous induite par faisceau électronique pour des énergies d'électrons comprises entre 140 eV et 2 keV.

Les courants étaient alors au maximum de 50 μA .

Ces valeurs sont à comparer aux 3 keV et 10-20 mA des expériences antérieures [18, 19] qui étaient en partie nécessaires pour compenser la faible sensibilité des détecteurs de l'époque. De plus, dans ces expériences, le vide était de l'ordre de 10^{-6} mbar. Le fait que les électrons ne rentrent que pour une énergie cinétique supérieure à 140 eV a été observé en mesurant le taux de comptage du spectromètre avec le réseau calé à l'ordre zéro. Ce taux est strictement nul pour les faibles énergies et saute à une valeur non nulle pour $E_{\text{cin}} \cong 140$ eV. Nous discuterons plus loin le pourquoi de ce comportement.

Les échantillons ont été préparés de la manière suivante :

a) a-SiO_2 : nous avons oxydé thermiquement in-situ une plaquette de silicium d'orientation $\langle 111 \rangle$ qui au préalable avait été nettoyée jusqu'à obtention d'une surface propre. Nous avons contrôlé l'état de la surface par XPS-UPS et diffraction d'électrons lents (reconstruction 7×7). Les conditions d'oxydation étaient : une pression d'oxygène de 2×10^{-5} mbar et une température de ≈ 700 °C. L'évolution de l'oxydation a été suivie en enregistrant sur les spectres XPS l'augmentation de la composante Si 2p correspondant à l'oxyde. Les épaisseurs de deux échantillons (20 Å et 27 Å) ont été évaluées soit en comparant l'intensité de ce pic à celle du Si 2p du substrat soit en mesurant l'atténuation du pic Si 2p du substrat en fonction de l'oxydation [25].

b) Quartz : il s'agit d'une plaquette de quartz orientée (1010) de 200 μm d'épaisseur et de 1 cm^2 de surface. Une fois sous vide, cette plaquette a été abrasée ioniquement (argon) puis chauffée à 400 °C sous atmosphère d'oxygène (10^{-5} mbar) durant 48 h afin de diminuer le nombre de défauts (lacunes et interstitiels d'oxygène).

4. Résultats expérimentaux.

La figure 2 montre les spectres de photoélectrons de a-SiO_2 excités par les raies He I (21,2 eV) et He II (40,8 eV) accolés aux spectres correspondants de photoémission inverse excités par des électrons d'énergie 22 eV et 35 eV. Conformément aux résultats antérieurs et aux prédictions théoriques exposés dans la littérature on distingue dans la bande de valence les trois structures I, II et III décrites précédemment et représentant les états non liants à caractère $0\,2p$ (I) et les deux bandes liantes (II et III).

Sur le spectre excité sur He I on distingue en sus une légère déformation au sommet de la bande de valence. Celle-ci ne correspond pas un pic qui serait créé par les raies satellites de l'hélium (23 eV) car l'intensité est trop grande. Cette structure est en fait attribuée aux états électroniques localisés à l'interface Si- SiO_2 . Ces états causés par la présence de sous-oxydes peuvent être sondés avec cette énergie d'excitation et non pas avec He II car le libre parcours moyen électronique

Fig. 2. — Spectres de photoémission directe et inverse d'une couche mince (30 Å) de a-SiO₂ excitée par les raies He I (21,2 eV) et He II (40,8 eV) et par des électrons d'énergie 22 eV et 35 eV. Les deux marques tracées au sommet de la structure I sont discutées dans le texte.

[Direct and inverse photoemission of a 30 Å a-SiO₂ layer at low energies — He I (21.2 eV), $E_{\text{cin}} = 22$ eV — and high energies He II (40.8 eV), $E_{\text{cin}} = 35$ eV. The two marks in the peak labelled I are discussed in the text.]

dans SiO₂ à 20 eV est nettement supérieur à celui à 40 eV [26]. Leur observation est en accord avec les calculs de densité d'états de sous-oxydes prévoyant leur présence dans le gap de SiO₂ [14, 37-39] et avec les récents résultats de photoémission utilisant le rayonnement synchrotron [36]. Les spectres de photoémission inverse, quant à eux, sont peu structurés avec un large maximum situé à 9-10 eV au-dessus de E_F . L'intensité commence à croître à partir du niveau de Fermi pour le spectre à $E_{\text{cin}} = 22$ eV et à partir de $E_F + 3,2$ eV pour le spectre à $E_{\text{cin}} = 35$ eV. Nous supposons que c'est probablement pour la même raison qu'en photoémission directe (augmentation du libre parcours moyen à faible énergie) qu'on observe à nouveau des états dans le gap du spectre à 22 eV et non pas dans ceux à partir de 35 eV. On notera enfin que les rapports d'intensité relative entre les spectres UPS et IPE sont quelconques.

Sur la figure 3, nous avons représenté justement les spectres IPE mesurés pour différentes énergies d'excitation comprises entre 22 eV et 75 eV. Dans tous les cas, on y observe l'existence d'une queue de bande impor-

Fig. 3. — Evolution des courbes de photoémission inverse pour une couche de 30 Å de a-SiO₂ en fonction de l'énergie incidente.

[Evolution of the IPE spectra of a 30 Å a-SiO₂ layer as a function of the incident electron energy E_{cin} .]

tante et d'un large maximum à 9-10 eV. Ces spectres se structurent davantage lorsque l'énergie vaut $E_{\text{cin}} = 65$ eV, et on distingue alors 5 structures indicées, α , β , γ , δ , ϵ , qui se superposent au large maximum à 9-10 eV. Pour des énergies plus grandes, la résolution qui suit la loi ΔE (eV) = $\Delta \lambda$ (Å) $\times 12\,400/\lambda$ (Å)² devient insuffisante pour séparer ces structures. Si l'énergie des électrons dépasse l'énergie du seuil 0 2s (énergie de liaison $E(0\,2s) = 25,6$ eV par rapport au niveau de Fermi), des trous peuvent être créés dans cette sous-couche ; on peut alors observer de la fluorescence due à la recombinaison d'un trou avec un électron de la bande de valence. Le spectre d'émission associé s'étend théoriquement de 20,2 eV à 9,2 eV ce qui correspond aux différences d'énergies extrêmes entre sommet ou bas de la bande de valence et le niveau 0 2s (supposé très fin alors que sa largeur est de l'ordre de 2 à 3 eV). Ce spectre se superpose au fond continu du spectre de photoémission inverse. Cependant, il ne se translate pas avec l'énergie des électrons incidents puisqu'il fait intervenir une différence de niveaux. Ce spectre de fluorescence n'apparaît sur aucune des courbes représentées sur la figure 3 mais il est détaillé sur la figure 6.

La figure 4 montre les spectres d'émission X mous Si L_{2,3} obtenus pour a-SiO₂, le quartz, Si (111) ainsi

que la courbe expérimentale enregistrée par G. Wiech [19] sur du quartz. Nos courbes présentent les caractéristiques suivantes :

— les spectres d'oxyde montrent un pic intense (A) à 89 eV ainsi qu'un épaulement (B) à 94,6 eV. Une petite structure (C) est observée à 76,5 eV.

— Le spectre du silicium présente un pic A' à 89 eV. Par contre, aucune autre structure (C) n'est observée dans la partie basse énergie. On note par ailleurs que le fond est nettement diminué comparativement au cas de l'oxyde.

— Le spectre de G. Wiech présente deux maxima d'intensité comparable (A) à 89 eV et (B*) à 94,6 eV ainsi qu'une structure d'intensité moindre à 76,5 eV. Sur cette même figure, nous avons représenté la densité d'états partielle de caractère s projetée sur les atomes de silicium et tirée de la figure 4 de la référence [17]. Cette courbe a été tracée en alignant le sommet de la bande de valence aux courbes expérimentales. La structure (C) est décalée d'environ 2 eV. Ce décalage est explicable comme celui de 5 eV (dans l'autre sens) trouvé dans la référence [16] par le fait que ce niveau est à la fois « profond » et dans la bande de valence et

que le choix arbitraire de certains paramètres (par exemple les pseudo-potentiels) empêche une description globalement fidèle de l'ensemble de la bande de valence et des états 0 2s.

La figure 5 représente la variation des spectres de fluorescence du quartz pour des énergies d'excitation comprises entre 300 eV et 2 keV. On constate que le pic B* devient presque aussi important que le pic A pour une énergie de 2 keV ; le pic C augmente progressivement. Si l'on revient à une énergie plus basse, B* rediminue. Toutefois, le point d'impact du faisceau électronique change avec l'énergie des électrons et la zone analysée n'est pas exactement la même pour toute la série de mesures sur le quartz (cette propriété se déduit de l'observation de la déformation que subit l'image de la fente d'entrée du spectromètre qui n'est alors pas éclairée de façon uniforme).

5. Discussion.

Bien que notre étude ait porté essentiellement sur la détermination de la bande de conduction par IPE, nous commencerons par éclaircir les problèmes liés aux spectres d'émission 0 2s et Si L_{2,3} reflétant le caractère orbital local 0 2p et Si 3s des bandes de valence.

La figure 5 représente la densité d'états locale et partielle pour l'atome d'oxygène tirée de la

Fig. 4. — Spectres d'émission Si L_{2,3} du quartz, de a-SiO₂ et du silicium comparés : 1) au spectre d'émission Si L_{2,3} mesuré par G. Wiech [Réf. 19], 2) à la densité d'états partielle de caractère s projetée sur les atomes de silicium (Réf. [17]).

[X-ray emission Si L_{2,3} spectra for quartz, a-SiO₂ and Si compared to the Si L_{2,3} curve obtained by G. Wiech [19] on quartz and to the partial s-density of states at the Si sites [17].]

Fig. 5. — Evolution en fonction de l'énergie des électrons incidents des courbes d'émission X mous Si L_{2,3} du quartz.

[Evolution of the X-ray emission Si L_{2,3} spectrum for quartz as a function of the incident electron energy.]

référence [17]. Celle-ci est comparée au spectre de fluorescence $0\ 2s$ de $\alpha\text{-SiO}_2$ qui a été aligné en se basant sur la position du maximum d'intensité de la bande de valence.

L'interprétation est alors la suivante : le spectre de fluorescence $0\ 2s$ fournit la contribution p à la densité des états localisés sur les sites d'oxygène et ceci en raison des règles de sélection dipolaire. Les deux structures que l'on observe à 17,7 eV et 18,7 eV sont attribuées aux états non liants évoqués par T. H. Distefano et D. E. Eastman [7] et correspondent aux orbitales non liantes de caractère p qui sont soit perpendiculaires, soit parallèles au plan défini par les trois atomes Si, O et Si de la figure 1 qui dans le cas de l'amorphe ne sont pas alignés. On retrouve d'ailleurs le même espacement $\Delta E = 1\text{ eV}$ entre les deux épaulements observables sur la structure I de la figure 2.

Le spectre $\text{Si } L_{2,3}$ reflète la contribution des électrons $\text{Si } 3s$ à la bande de valence (pics A et B) ainsi que leur participation à la liaison avec les électrons $0\ 2s$ (pic C). La largeur de cette bande est de l'ordre de 22-24 eV. La hauteur du pic B situé dans la région des états non liants est nettement inférieure à celle de A. Ce résultat en accord avec la théorie évite d'avoir à prendre en compte la présence éventuelle d'électrons $\text{Si } 3d$ et évite de supposer en outre que la section efficace d'émission

gouvernée par un élément de matrice du type $\langle \text{Si } 2p | r | \text{Si } 3d \rangle$ serait nettement plus forte que celle décrivant les transitions à partir d'états $\text{Si } 3s$. On note enfin que l'écart théorique entre le pic C et les états $\text{Si } 3s$ situés au bas de la bande de valence varie fortement d'un auteur à l'autre : 13,5 eV [16] et environ 8 eV chez R. J. Gupta [17].

Dans le cas du quartz, le fait qu'il y ait apparition d'un pic supplémentaire B^* se superposant à B lorsque l'énergie des électrons augmente peut être interprété comme une conséquence de la réduction de la silice sous bombardement électronique. Cet effet a été très étudié par spectroscopie Auger Si LVV [34, 28, 29] et a fait appel à la notion « d'explosion coulombienne » mettant en jeu des niveaux profonds tels que $0\ 1s$ ou le niveau $\text{Si } 2p$. Cette explosion coulombienne participe au phénomène de désorption des ions 0^+ et 0^{++} créés par impact électronique ce qui induit la création de défauts (centres E') et la présence de niveaux supplémentaires dans le bas du gap. Une désexcitation à partir de ce niveau pourrait conduire à l'apparition du pic B^* . Toutefois, si l'on examine en détail les bilans d'énergie, il semble que l'écart énergétique entre A et B^* soit légèrement trop faible (5 eV observés au lieu de 7 à 8 eV prévus). Une deuxième hypothèse que l'on peut avancer serait la suivante : que ce soit dans le silicium cristallin (liaison tétraédrique) sp^3 ou dans le SiO_2 les transitions optiques vers le niveau $\text{Si } 2p$ ont approximativement la même énergie ; ce qui signifie que si l'énergie de liaison du niveau $\text{Si } 2p$ a augmenté en passant du silicium à l'oxyde, la bande de valence s'est aussi décalée de la même quantité. Si l'on prend par contre un atome de silicium « tout seul » ou avec des liaisons non satisfaites, sa configuration atomique est $3s^2 3p^2$ et les énergies de liaison des niveaux $\text{Si } 2p$ et $\text{Si } 3s$ valent respectivement 108,2 eV et 13,6 eV [30] ce qui conduirait donc à une différence d'énergies de 94,6 eV emportée par le photon. Une hypothèse serait donc que sous l'effet de l'impact électronique, des atomes de silicium de configuration proche de $3s^2 3p^2$ seraient (sous forme de défauts) présents et l'on observerait alors leur désexcitation. Cette hypothèse s'appuierait en outre sur une autre observation ; sur les spectres d'émission $\text{Si } L_{2,3}$ de différentes phases d'orthosilicates [11] le pic A se décale suivant le composé tandis que B^* reste immuable. De même dans la stishovite dont la symétrie n'est plus tétraédrique mais octaédrique le pic B^* reste à la même place [31]. Il est concevable que la position du pic A dépende de la structure électronique et donc qu'elle soit variable suivant les composés. De même la dégradation de la surface sous impact électronique devrait conduire à des déplacements variables du pic B^* si celui-ci avait une origine autre que « atomique ». D'autre part, il faut noter que l'augmentation de B^* en fonction de l'énergie des électrons incidents n'est pas liée à une augmentation éventuelle de la section efficace $\langle \text{Si } 2p | r | \text{Si } 3d \rangle$

ENERGIE REFERENCEE AU BORD DE LA BANDE DE VALENCE

ENERGIE DES PHOTONS

Fig. 6. — Comparaison du spectre de fluorescence $0\ 2s$ excité par des électrons de 65 eV à la densité d'états partielle de caractère p projetée sur les atomes d'oxygène (Réf. [17]).

[$0\ 2s$ fluorescence spectrum excited by 65 eV electrons compared to the partial p density of states projected onto the 0 sites [17].]

puisque l'énergie de cette transition reste fixe dans ce processus de désexcitation. De plus, comme la section efficace d'ionisation varie en fonction de l'énergie cinétique des électrons incidents, les intensités des pics A et B* devraient alors être affectés de la même manière s'il s'agissait de structures toutes deux représentatives de SiO_2 . Enfin, il semble que B* augmente brusquement pour E_{cin} 2 keV ce qui pourrait laisser supposer que le niveau Si 1s (énergie de liaison 1 844 eV) puisse jouer un rôle. Des études seront d'ailleurs entreprises prochainement en utilisant des énergies proches du seuil Si 1s afin de comparer et éventuellement corrélérer nos observations avec celles faites en utilisant la technique de photoémission au seuil Si 1s qui met en évidence une transition résonnante entre le niveau de cœur et un niveau excitonique situé dans le gap [35].

De toutes ces observations concernant la pénétration d'électrons dans le quartz quand leur énergie dépasse un seuil d'environ 100 eV et de la dégradation du quartz sous bombardement électronique il ressort que l'étude du rayonnement émis par le quartz soumis à un bombardement électronique pourrait éclairer d'un jour nouveau nos connaissances sur la charge des isolants [32]. Il faut noter enfin que cette méthode est très sensible (fort taux de comptage).

Lorsque l'énergie du faisceau augmente, les structures A et B pour la couche mince amorphe ne sont pas modifiées. Le seul effet notable est une diminution du fond continu ainsi qu'une réduction d'intensité de la structure C. A l'aide de la hauteur relative des pics A et C en supposant que l'on connaisse l'épaisseur de la couche de SiO_2 en surface du silicium (par une mesure d'XPS, nous l'évaluons à 27 Å), il est possible de connaître la variation du libre parcours moyen électronique λ_{el} en fonction de l'énergie des électrons. Nous supposons pour cela que les signaux s'atténuent de manière exponentielle en fonction de la profondeur à laquelle ils sont créés et que l'épaisseur d'oxyde SiO_x à l'interface Si- SiO_2 est nulle. On peut obtenir par cette méthode la valeur du libre parcours moyen des électrons pour des énergies cinétiques continues légèrement supérieures au seuil Si 2p et jusqu'à plusieurs keV. Nos valeurs approximatives sont les suivantes :

$$\lambda_{\text{el}} (140 \text{ eV}) = 6 \text{ Å}, \quad \lambda_{\text{el}} (240 \text{ eV}) = 15 \text{ Å},$$

$$\lambda_{\text{el}} (1\,000 \text{ eV}) = 26 \text{ Å}.$$

En conclusion de ce paragraphe, nous affirmons que les spectres d'émission $\text{Si L}_{2,3}$ mesurés jusqu'alors reflètent la structure électronique d'un échantillon ayant subi des dégâts d'irradiation électronique importants et non pas d'une surface vierge. Notre expérience prouve par ailleurs que si la surface n'est pas trop perturbée (faible dose et faible énergie du faisceau) la structure électronique mesurée correspond à ce que les théoriciens attendent et qu'il n'y a pas d'électrons Si 3d au sommet de la bande de valence.

La figure 7 représente le spectre de photoémission inverse (65 eV), une densité d'états vides calculée pour a- SiO_2 avec ses projections sur les sites O et Si [17] ainsi que les spectres d'absorption 0 K, Si K et Si $\text{L}_{2,3}$ extraits de la littérature [11]. Ces derniers sont respectivement représentatifs des états inoccupés 0 2p, Si 3p, Si 3s et Si 3d par suite des règles de sélection dipolaire régissant l'absorption. Toutefois, si on voulait retrouver la forme de la densité d'états vides totale du SiO_2 , il faudrait pondérer les différents spectres d'absorption par leur probabilité de transition respective avant de les sommer et même tenir compte de paramètres expérimentaux difficiles à cerner tels que la transmission absolue des monochromateurs et détecteurs et la résolution de chacun d'eux.

La coïncidence des structures α , β , γ , δ , et ϵ dans le spectre IPE à 65 eV avec les maxima A-B, C, D, E et F permet d'assigner un caractère Si(3s) à α , Si(3p + 3d) à β et Si(3d) à γ et δ et ceci en parfait accord avec les calculs par la méthode $X\alpha$ — self-consistente de

Fig. 7. — Comparaison du spectre de photoémission inverse de a- SiO_2 (65 eV) aux spectres d'absorption 0 K, Si K et Si $\text{L}_{2,3}$ [11] ainsi qu'à la densité d'états de la bande de conduction (Réf. [17]). L'encart représente les diverses densités d'états partielles projetées sur les états 0 2p, Si 3s et Si 3p [17].

[IPE spectrum (65 eV) of a- SiO_2 thin layer compared with the 0 K, Si K and Si $\text{L}_{2,3}$ [11] absorption spectra and with the conduction band calculated by R. P. Gupta [17]. The inset shows the calculated projected partial densities of states 0 2p, Si 3s and Si 3p in the conduction band.]

J. A. Tossel [20]. Le bas de la bande de conduction calculée pour le quartz conserve d'ailleurs un caractère d'électrons presque libres ce qui accrédite l'attribution du caractère Si 3s à la structure α [16]. On trouve les mêmes conclusions chez R. P. Gupta [17]. A basse énergie, les spectres IPE (Fig. 2) ne présentent aucune structure si ce n'est le large maximum vers 9-10 eV au-dessus de E_F . Une comparaison avec le spectre 0 K suggère d'interpréter cette « bosse » comme la densité des états vide 0 2p. Bien sûr, cette densité d'états vide 0 2p est faible vis-à-vis des états du type Si 3s et 3p puisque le transfert de charge de Si vers O remplit la couche 0 2p (le calcul donne 7,5 électrons sur O et environ 0,9 sur Si [15]). Toutefois, la section efficace σ (0 2p) est nettement supérieure à σ Si (3s, 3p) (un rapport 20 d'après la Réf. [30] pour des atomes isolés) et ce rapport augmente lorsque $h\nu$ diminue. La variation du rapport $\sigma(\text{Si})/\sigma(\text{O})$ suggère donc que l'on observe à basse énergie des états électroniques de caractère orbital 0 2p auxquels se superposent les structures à caractère Si 3s, 3p et 3d pour $E_{\text{cin}} \approx 65$ eV. Nous terminerons ce paragraphe par une brève discussion des résultats antérieurs de photoémission inverse. Comme il est dit plus haut, la figure 3 de la référence [9] ne représente pas les spectres de photoémission inverse de SiO₂ si ce n'est peut-être celui enregistré à $E_{\text{cin}} = 31,2$ eV où le libre parcours moyen dans la silice est de l'ordre de 5 Å. Même dans ce cas, la bande inoccupée démarre au niveau de Fermi ce que nous n'observons pas. Quant au spectre conjugué UPS-IPE de la figure 6, référence [10], l'accord avec nos résultats est parfait en ce qui concerne la forme et la position des bandes de valence et de conduction mise à part la présence du pic à +13 eV attribué par ces auteurs à de la luminescence Si 3s, 3p ; le manque d'informations sur les conditions expérimentales ne permet pas de conclure sur ce dernier point.

6. Conclusion.

En s'appuyant sur les techniques conjointes de photoémission directe et inverse ainsi que sur l'émission de rayons X mous, nous avons pu corréliser les spectres représentatifs des états occupés et vides des bandes de valence et de conduction aux densités d'états calculés de part et d'autre du niveau de Fermi. Contrairement aux spectres publiés depuis vingt ans en émission de rayons X mous, les nôtres montrent clairement que les électrons Si 3d ne sont pas présents au sommet de la bande de valence. En conséquence l'hypothèse formulée en 1977 par J. Chelikowsky et M. Schlüter d'une réduction (ou transformation) de la silice sous impact électronique est certainement la bonne et elle indique donc la voie à suivre pour avancer dans ce problème. Les progrès technologiques (multidétection de photons) permettent d'effectuer dorénavant des mesures de manière rapide ; il serait souhaitable d'équiper un spectromètre à incidence rasante avec une telle détec-

tion et de tenter (en fermant davantage la fente d'entrée) d'obtenir des spectres à haute résolution c'est-à-dire inférieure à 0,5 eV. Cette approche permettrait en outre d'étudier les mécanismes de dégradation

Fig. 8. — Comparaison des densités d'états occupés et inoccupés calculés par W. Y. Ching [14] pour SiO_x avec nos résultats de photoémission directe et inverse. La partie gauche correspond à la figure 6 de la référence [14] et montre la variation des densités d'états totale et projetée sur Si (partie hachurée) de SiO_x pour plusieurs valeurs de x . La partie droite montre : a) le spectre UPS (He II) — IPE (35 eV) de a-SiO₂, b) le spectre UPS (He I) — IPE (22 eV) de a-SiO₂, avec apparition d'états dans le gap à cause de l'interface SiO_x, c) le spectre UPS-IPE de a-Si (Ref. [22]).

[Comparison of densities of states (Ref. [14]) for SiO_x with experimental UPS-IPE spectra. The left hand side (Fig. 6, Ref. [14]) shows the densities of states of SiO_x for different values of x . The shaded area corresponds to the local density of states of Si atoms. The right hand side shows : a) the UPS (He II) — IPE (35 eV) spectra of an a-SiO₂ thin layer, b) the UPS (He I) — IPE (22 eV) spectra of an a-SiO₂ thin layer, these spectra show states induced in the gap by the underlying SiO_x compound, c) the UPS-IPE spectra of a-Si (Ref. [22]).]

de la silice en s'affranchissant de spectromètres d'électrons tels que ceux utilisés en spectroscopie Auger ce qui éliminerait déjà les déformations des spectres dues à l'effet de charge. Cette remarque concerne d'ailleurs tout autant des échantillons tels que Al_2O_3 ou MgO qui ont des comportements proches de ceux du quartz.

A partir de notre étude il est difficile de localiser précisément le sommet de la bande de valence et surtout le bas de la bande de conduction et donc de connaître la valeur exacte de la bande interdite comme dans UO_2 ; il n'en ressort pas moins que la forme générale de la bande de conduction a été déterminée, et qu'une valeur approximative du gap $E_g = 8,6 \text{ eV}$, $(5,4 + 3,2) \text{ eV}$ à $\pm 0,3 \text{ eV}$ près peut-être déterminée.

Une comparaison SiO_2 -Si tant expérimentale que théorique est reproduite sur la figure 8 qui reprend les figures 6 des références [22] et [14] ainsi que les résultats présentés ici et montre bien, de manière pédagogique, la différence entre un isolant et un semiconducteur. Il tombe sous le sens qu'à partir de ces résultats sur Si et SiO_2 une étude devrait être engagée au moyen de la photoémission inverse sur les premiers stades d'oxydation du silicium. En particulier, grâce à l'emploi d'énergies cinétiques variables pour les électrons on pourrait étudier l'apparition d'états dans le gap lorsque la composition s'écarte de celle du dioxyde et comparer ainsi les résultats de photoémission inverse à ceux obtenus récemment soit en utilisant le rayonnement

synchrotron soit de manière théorique [36-38]. Sur cette même figure nous avons porté à titre indicatif notre spectre UPS-IPE face à la courbe théorique de $\text{SiO}_{1,5}$ afin de souligner l'apparition des états dans le gap. En toute rigueur une telle comparaison n'est pas valable puisque le spectre expérimental représente l'interface et non pas le composé bien défini $\text{SiO}_{1,5}$. On remarque en outre que la largeur du gap expérimental ne coïncide pas avec la courbe théorique. Les calculs [39] sont en bien meilleur accord avec nos résultats car ils reproduisent un gap dont la valeur correspond à celui observé.

Un autre sujet d'étude pourrait être de sonder l'interface Si- SiO_2 au moyen de l'émission $\text{SiL}_{2,3}$ en jouant sur la variation du libre parcours moyen électronique en fonction de l'énergie. Une telle sonde pourrait jouer un rôle dans l'étude des défauts et états d'interfaces observables dans les dispositifs M.O.S. (Metal Oxyde Semiconducteur) ou même dans la cinétique d'oxydation du silicium.

Enfin, sur un plan pratique, ces travaux devraient permettre de mieux appréhender les processus de perte d'énergie pour des électrons rapides (de la bande de conduction) circulant dans des dispositifs à haut champ électrique (émission sous vide à partir de structure métal-isolant-métal) [33] grâce à une meilleure connaissance de la distribution des états électroniques de part et d'autre du niveau de Fermi.

Bibliographie

- [1] *Plutonium 1975 and other Actinides*, H. BLANK and R. LINDNER, eds. (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Oxford) 1976, p. 377.
- [2] BAER, Y. and SCHOENES, J., *Solid State Commun.* **33** (1980) 885.
- [3] KLEIN, G. and CHUN, H. U., *Phys. Status Solidi (b)* **49** (1972) 167.
- [4] DISTEFANO, T. H. and EASTMAN, D. E., *Solid State Commun.* **9** (1971) 2259.
- [5] EVRARD, R. and TRUKHIN, A. N., *Phys. Rev.* **B 25** (1982) 4102.
- [6] DISTEFANO, T. H. and EASTMAN, D. E., *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1560.
- [7] FISCHER, B., POLLACK, R., DISTEFANO, T. H., GROBMAN, W., *Phys. Rev.* **B 15** (1977) 3193.
- [8] HOLLINGER, G., thèse Doctorat d'état es-sciences (1979), Université Claude Bernard, Lyon I.
- [9] HIMPEL, F. J. and STRAUB, D., *J. Luminescence* **31** and **32** (1984) 320.
- [10] HIMPEL, F. J. and STRAUB, D., *Surf. Sci.* **168** (1986) 765.
- [11] IGUCHI, Y., *Science of light* **26** (1977) 161.
- [12] Les énergies de liaison des niveaux de cœur dans SiO_2 référencées au niveau de Fermi sont respectivement : $0 \text{ 1s} = 533 \text{ eV}$, $\text{Si } 2s = 154,6 \text{ eV}$, $\text{Si } 2p = 103,5 \text{ eV}$ et $0 \text{ 2s} = 25,6 \text{ eV}$. Leur estimation est à $\pm 0,2 \text{ eV}$ près.
- [13] CHING, W. Y., *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 607.
- [14] CHING, W. Y., *Phys. Rev.* **B 26** (1982) 6610.
CHING, W. Y., *Phys. Rev.* **B 26** (1982) 6622.
CHING, W. Y., *Phys. Rev.* **B 26** (1982) 6633.
- [15] LI, Y. P. and CHING, W. Y., *Phys. Rev.* **B 31** (1985) 2172.
- [16] CHELIKOWSKY, J. R. and SCHLUTER, M., *Phys. Rev.* **B 15** (1977) 4020.
- [17] GUPTA, R. P., *Phys. Rev.* **B 32** (1985) 8278.
- [18] ERSHOV, O. A., GOGANOV, D. A. and LUKIRSKII, A. P., *Sov. Phys. Sol. State* **7** (1966) 1903.
- [19] WIECH, G., *Z. Physik* **207** (1967) 428.
- [20] TOSSEL, J. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **97** (1975) 4840.
- [21] GILBERT, T. L., STEVENS, W. J., SCHRENK, H., YOSHIMINE, M. and BAGUS, P. S., *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 5977.
- [22] BAPTIST, R., CHAUVET, G. and NGUYEN TAN, T. A., à paraître dans *Scanning Electron Microsc.* 1986.
- [23] BAPTIST, R., BONNET, J. J., CHAUVET, G., DESCLAUX, J. P., DOUSSON, S. and HITZ, D., *J. Phys.* **B 17** (1984), L417.
- [24] FAUSTER, Th., HIMPEL, F. J., DONELON, J. J. and MARX, A., *Rev. Sci. Instrum.* **54** (1983) 68.

- [25] Les épaisseurs sont évaluées au moyen des formules standard d'atténuation exponentielle du signal en fonction de l'épaisseur. Pour le substrat enterré sous l'oxyde on écrira par exemple $I(\text{Si } 2p) = I_0(\text{Si } 2p) (1 - e^{-z/\lambda})$ où λ est la valeur du libre parcours moyen des électrons dans SiO₂; (1 384 eV) 27 Å [Réf. 8]. On peut aussi comparer les intensités de l'oxyde et du substrat ; dans ce cas $z = \log [2.2 \times I(\text{oxyde})/I(\text{Si}) + 1]$.
- [26] *Electron Spectroscopy for surface Analysis*, H. Ibach, ed. (Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, New-York) 1977, p. 5.
- [27] JOHNSON, P. D. and DAVENPORT, J. W., *Phys. Rev.* **B 31** (1985) 7521.
- [28] JULIET, P., thèse docteur ingénieur (1984) (Institut National Polytechnique de Grenoble).
- [29] JULIET, P. and BLANCHARD, B., à paraître dans *Surface and Interface Analysis*.
- [30] YEH, J. J. and LINDAU, I., *Atomic data Nuclear Data Tables* **32** (1985) 1.
- [31] WIECH, G., KURMAEV, E. Z., *J. Phys.* **C 18** (1985) 4393.
- [32] VIGOUROUX, J. P., DURAUD, J. P., LEMOEL, A., LE GRESSUS, C. and GRISCOM, D. L., *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 5139.
- [33] FISCHETTI, M. V., DI MARIA, D. J., BRORSON, S. D., THEIS, T. N. and KIRTLEY, J. R., *Phys. Rev.* **B 31** (1985) 8124.
- [34] CARRIERE, B. and LANG, B., *Surf. Sci.* **64** (1977) 209.
- [35] HECHT, M. H., GRUNTHANER, F. J., PIANETTA, P., CHO, H. Y., SHEK, M. L. and MAHOWALD, P., Proceedings of the EXAFS conference, Stanford 1984 (Springer Verlag) p. 67.
- [36] HOLLINGER, G., MORAR, J. F., HIMPEL, F. J., HUGHES, G. and JORDAN, J. L., *Surf. Sci.* **168** (1986) 609 et références citées.
- [37] LAUGHLIN, B., JOANNOPOULOS, J. D. and CHADI, D. J., *Phys. Rev.* **B 21** (1980) 5733.
- [38] MARTINEZ, E. and YNDURAIN, F., *Phys. Rev.* **B 25** (1982) 6511.
- [39] MARTINEZ, E. and YNDURAIN, F., *Phys. Rev.* **B 24** (1981) 5718.
-