

LA PHOTOÉMISSION DES MÉTAUX ALCALINS PURS RÉSULTATS ET ESSAIS D'INTERPRÉTATION

J. Monin, G. Boutry

▶ To cite this version:

J. Monin, G. Boutry. LA PHOTOÉMISSION DES MÉTAUX ALCALINS PURS RÉSULTATS ET ESSAIS D'INTERPRÉTATION. Journal de Physique Colloques, 1973, 34 (C6), pp.C6-13-C6-17. 10.1051/jphyscol:1973606. jpa-00215327

HAL Id: jpa-00215327

https://hal.science/jpa-00215327

Submitted on 4 Feb 2008

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.

LA PHOTOÉMISSION DES MÉTAUX ALCALINS PURS RÉSULTATS ET ESSAIS D'INTERPRÉTATION

J. MONIN et G. A. BOUTRY

Conservatoire national des Arts et Métiers 292, rue Saint-Martin, Paris 3^e, France

Résumé. — L'étude de l'émission photoélectrique vectorielle en lumière polarisée (L et //), des quatre métaux : Cs, Rb, K et Na, dans le visible et le proche UV, nous a permis de mettre en évidence :

1) à 77 K (température de formation des couches épaisses étudiées) un phénomène de sélectivité spectrale non vectorielle ;

2) après réchauffement (à 195 K et à 293 K) un phénomène de sélectivité spectrale et vectorielle. Ces phénomènes sont d'autant plus marqués que le numéro atomique du métal étudié est plus faible. La transformation $1 \rightarrow 2$ est irréversible. S_{\parallel} présente un minimum à $\lambda = \lambda_{\rm p}$.

Abstract. — Investigations dealing with selective photoelectric emission in polarized light (L and //) for four alkali metals (Cs, Rb, K and Na) working in the visible and the near infrared have allowed to point out two phenomena:

1) at the temperature of 77 K (which is the deposition temperature of the thick film investigated) a phenomenon of spectral selectivity;

2) after re-heating (at 195 K and 293 K), a phenomenon of spectral and vectorial selectivity. These phenomena are the more visible as the atomic number of the investigated metal decreases. The transformation $1 \rightarrow 2$ is irreversible. The curve $S_{\parallel} = f(\lambda)$ shows a minimum for $\lambda = \lambda_p$,

Nous avons fait une étude expérimentale des propriétés optiques et photoélectriques des métaux alcalins (Cs, Rb, K et Na) dans le visible et le proche ultraviolet. Ces métaux ont été étudiés en couches épaisses (état massif), à diverses températures comprises entre 77 K et 300 K.

Nous ne présentons ici que les propriétés photoélectriques de ces métaux, à l'incidence 45°. Plus précisément, nous donnons les courbes :

— de l'émission spectrale $S_{\lambda}=i_{\lambda}/W_{\rm i}$, rapport du courant photoémis à l'énergie monochromatique incidente, pour une lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence (E_{\parallel}) et pour une lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence (E_{\perp}) ,

— de l'efficacité quantique « vraie »

$$Q_{\lambda} = \frac{n' \text{ électrons émis}}{n \text{ photons absorbés}} = \frac{S_{\lambda}}{1 - R} \cdot \frac{\hbar \omega}{e}$$

dans les cas : E_{\parallel} et E_{\perp} ; R étant le facteur de réflexion de la surface étudiée à l'incidence 45°.

L'objet de ce travail est d'apporter un ensemble de mesures reproductibles et caractéristiques des métaux étudiés,

— en vue de contribuer à une explication de l'effet photoélectrique vectoriel des métaux alcalins,

— pour mettre en évidence, éventuellement, une influence d'effets à N corps sur la photoémission de ces métaux [les métaux alcalins sont les seuls métaux pour lesquels les longueurs d'onde caractéristiques, de plasma de volume (λ_p) , de plasma de surface

 (λ_{sp}) , de seuil photoélectrique (λ_s) se situent dans le visible et le proche UV:

$$2~000~\textrm{\AA} < \lambda_{p} < \lambda_{sp} < \lambda_{s} < 6~000~\textrm{Å}$$
 ,

domaine spectral dans lequel les mesures en lumière polarisée peuvent être faites avec une bonne précision (quelques %)].

Préparation des couches. — La technique de préparation de ces couches a été soigneusement décrite par ailleurs [1]. Rappelons simplement que ces couches ont été :

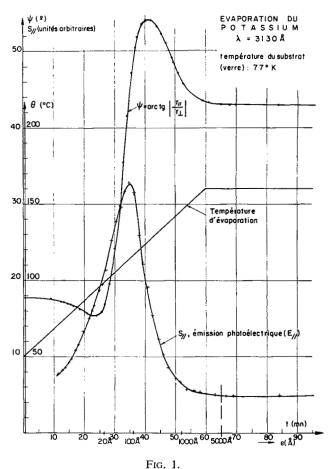
— obtenues par évaporation du métal sous ultravide ($p < 5 \times 10^{-11}$ torr),

— condensées à 77 K sur un substrat de verre (borosilicate aluminosodique) optiquement plan,

mesurées à 77 K, 195 K et 293 K.

L'évaporation était continuée jusqu'à ce que les couches soient épaisses, c'est-à-dire présentent les propriétés du métal massif, à toutes les longueurs d'onde du spectre étudié. Pour être assuré de cela, nous avons mesuré, pendant la formation des couches, le paramètre optique $\psi = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \mid r_{\parallel}/r_{\perp} \mid$ et le paramètre photoélectrique $S_{\parallel} = S_{\lambda}(E_{\parallel})$, en fonction de l'épaisseur e, à une longueur d'onde $\lambda < \lambda_p$ (région de « transparence » du métal). L'évaporation était continuée jusqu'à ce que $\psi = f(e)$ et $S_{\parallel} = g(e)$ aient atteint des branches asymptotiques horizontales. La figure l montre les courbes relevées lors de la formation de couches épaisses de potassium. On remarque

que les paramètres optique ψ et photoélectrique S_{\parallel} atteignent en même temps, et donc pour une même épaisseur, $e \simeq 5\,000\,\text{Å}$, leur valeur limite. Ce résultat (qui a également été constaté pour les autres métaux alcalins) est en contradiction avec les célèbres mesures de H. Mayer et al. [2].



Résultats obtenus sur des couches épaisses. — Nous ne présentons ici que les résultats complets obtenus pour le potassium : métal alcalin type.

Considérons la figure 2. Aussitôt après la formation des couches, à 77 K, l'émission photoélectrique présente un maximum très marqué à $\lambda=4\,300$ Å, aussi bien en polarisation parallèle (E_{\parallel}) qu'en polarisation perpendiculaire (E_{\perp}) . Le réchauffement à 195 K a pour effet de modifier radicalement les émissions S_{\parallel} et S_{\perp} : d'une part, il y a écroulement de ces sensibilités dans la région spectrale : $(\lambda_p < \lambda < \lambda_s)$, d'autre part, alors que la sélectivité spectrale subsiste pour S_{\parallel} , elle disparaît complètement pour S_{\perp} . Si l'on porte à nouveau les couches à 77 K, ou si on les réchauffe jusqu'à 293 K, nous avons constaté que les émissions photoélectriques, S_{\parallel} et S_{\perp} , sont inchangées (¹) aux erreurs de mesure près. La transformation des propriétés photoélectriques mise en évidence lors d'un

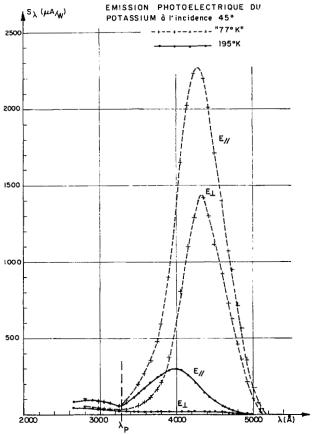


Fig. 2.

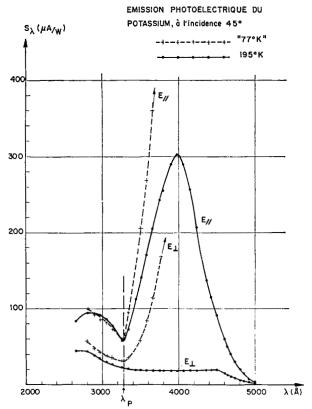


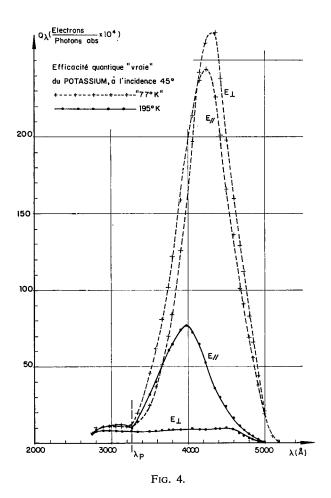
Fig. 3.

⁽¹⁾ Sauf, bien entendu, au voisinage immédiat du seuil photoélectrique.

premier réchauffement : 77 K \rightarrow 195 K, est donc irréversible ; nous reviendrons sur ce point.

La figure 3 représente, à une échelle agrandie par rapport à celle de la figure 2 (X 5), les émissions des couches réchauffées à 195 K. S_{\parallel} est maximum à $\lambda=3$ 980 Å et, à cette longueur d'onde, $S_{\parallel}\simeq 17$ S_{\perp} . On peut constater aussi que S_{\parallel} présente un minimum très accusé à la longueur d'onde $\lambda=3$ 280 Å qui n'est autre que la longueur d'onde de plasma de volume ($\lambda_{\rm p}$) du potassium ; alors que S_{\perp} décroît de façon monotone avec λ .

On peut se demander si les importantes différences constatées entre S_{\parallel} et S_{\perp} , ne proviennent pas de la différence des énergies rayonnantes qui pénètrent dans la couche, d'une part en polarisation parallèle $(1-R_{\parallel})$, d'autre part en polarisation perpendiculaire $(1-R_{\perp})$. Examinons les courbes (Fig. 4) des efficacités quantiques « vraies », Q_{\parallel} et Q_{\perp} , qui représentent, au facteur $\hbar\omega/e$ près, les courants photoémis rapportés à ces énergies. A 77 K, on constate que l'efficacité quantique vraie est, grosso-modo, indépen-



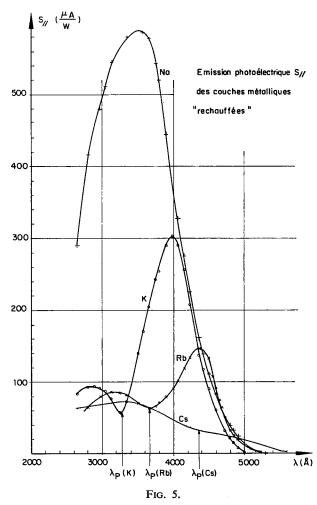
dante de l'orientation du vecteur électrique incident : il y a effet photoélectrique sélectif non vectoriel. Après réchauffement des couches, l'effet sélectif subsiste pour Q_{\parallel} seulement, et, de plus, Q_{\parallel} est très supérieur à Q_{\perp} au voisinage de $\lambda=4\,000\,$ Å (à $\lambda=3\,980^{\rm o}$ Å,

 $Q_{\parallel} \simeq 8.5~Q_{\perp}$): il y a effet photoélectrique sélectif et vectoriel.

Pour les autres métaux alcalins, nous avons observé un comportement très semblable à celui qui vient d'être décrit pour le potassium, si ce n'est que l'amplitude des phénomènes observés est d'autant plus importante que le n° atomique du métal considéré est plus faible (cf. Fig. 5, à titre d'exemple). L'efficacité quantique « vraie » Q_{\parallel} a pour valeur maximum, pour les couches réchauffées, dans le spectre étudié :

2 % pour Na (2 électrons émis pour 100 photons absorbés).

0,8 % pour K 0,16 % pour Rb 0,03 % pour Cs.



Analyse de Fowler. — Nous avons analysé nos résultats à l'aide de la théorie de Fowler. Selon cette théorie, on peut écrire :

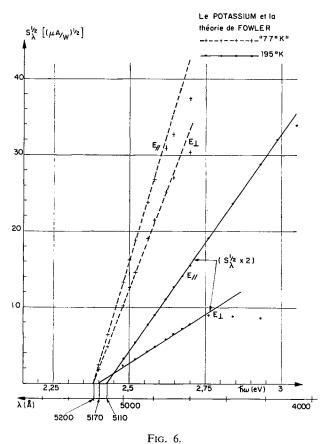
$$S_{\lambda}^{1/2} = K(\hbar\omega - W_{\omega})$$

K étant un coefficient indépendant de l'énergie photonique incidente, si l'on ne se place pas trop près du seuil ($\hbar\omega-W_{\varphi}>\mathrm{q.~q.~1/100~eV})$ et si la probabilité d'interaction électron-photon est supposée cons-

tante. Dans ces conditions, le tracé de $S_{\lambda}^{1/2} = f(\hbar\omega)^{-1}$ doit être linéaire et permet alors par extrapolation de déterminer le travail de sortie W_{ω} .

La figure 6 montre que la théorie de Fowler est, dans tous les cas, bien vérifiée dans une bande spectrale de largeur quelques centaines d'Angström. La prolongation des segments rectilignes jusqu'à l'axe des énergies nous a permis de déterminer:

- à 77 K, un travail de sortie W_{φ} bien défini (à 0,01 eV près),
- pour les couches réchauffées, deux travaux de os sortie, distincts et aussi bien définis, $W_{\varphi\parallel}$ et $W_{\varphi\perp}$, oz tels que $W_{\varphi\parallel} > W_{\varphi\perp}$.



Les mêmes constatations ont été faites sur les autres métaux alcalins. Pour les couches réchauffées, la différence des travaux de sortie reste toujours inférieure à 0,1 eV. C'est donc là un petit phénomène, mais qui ne semble pas pouvoir être attribué à des erreurs expérimentales systématiques: nous l'avons toujours retrouvé malgré la répétition des expériences et l'utilisation des divers appareils de mesure et d'étalonnage.

Essais d'interprétation. — Nous pensons que la transformation irréversible des propriétés photoélectriques (cf. Fig. 2) et optiques (cf. Fig. 7), que nous avons constatée lors d'un premier réchauffement des couches de métaux alcalins, doit être attri-

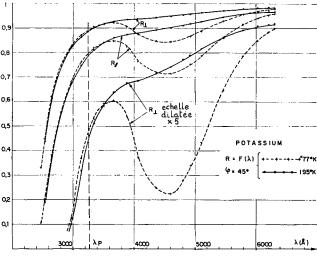


Fig. 7.

buée à un phénomène irréversible qui affecte la structure de ces couches et également la géométrie de leur surface. En effet, on peut penser, qu'aussitôt après l'évaporation, à 77 K, la surface de ces couches est granulée (rugueuse) et leur structure microcristalline. Le premier réchauffement (77 K → 195 K) a pour effet de faire disparaître, en partie ou en totalité, l'état granuleux de la surface, en même temps que le métal prend une structure macrocristalline. J. C. Richard [3] a montré, par une étude de diffraction d'électrons lents, que des couches de potassium, déposées sur un substrat de verre (borosilicate aluminosodique) à la température de 195 K, possèdent une structure macrocristalline d'orientation 110.

La rugosité des couches, à 77 K, est attestée par le fait que l'allure spectrale des courbes $S_{\lambda} = f(\lambda)$ et $R = g(\lambda)$ est identique (cf. Fig. 2 et Fig. 7) à celle obtenue par d'autres auteurs [4] pour des couches dont la surface avait été rendue rugueuse par artifice (mesure de S_{λ} et R sur des couches d'aluminium condensées sur des films de CaF2, par J. G. Endriz et W. E. Spicer). On sait que de tels défauts superficiels peuvent donner lieu à une absorption sélective de la couche. Cette absorption se traduit par une diminution de R et une augmentation de S_{λ} dans une bande spectrale correspondant à des valeurs de ε₁ négatives $(-2 < \varepsilon_1 < -\frac{1}{2})$ et est d'autant plus importante que ε_2 est plus faible dans cette bande (2) (thèse de l'interaction photon-plasmon de surface par l'intermédiaire des rugosités de surface, ou résonance de l'état de polarisation de ces défauts géométriques: thèse de Beeremann [5], Tversky [6], Hunderi et Beaglehole [7], Meesen [8]).

Le tableau suivant donne les valeurs de ε_2 pour les quatre métaux étudiés. Ces valeurs (obtenues par une méthode ellipsométrique) correspondent respective-

(2) Nous appelons: $\varepsilon_1+j\varepsilon_2$, la constante diélectrique complexe du matériau.

ment aux longueurs d'onde (λ_{sp}) pour lesquelles : $\varepsilon_1 = -1$,

Ceci est en bon accord avec le fait que l'amplitude de la transformation irréversible (décrite ci-dessus) est d'autant plus importante que le numéro atomique du métal considéré est plus faible. A cette explication, il convient d'ajouter, qu'à 77 K, la mobilité des atomes métalliques déposés par condensation sur le substrat est d'autant plus élevée, que le numéro atomique du métal est plus élevé (ordre des températures de fusion). Par conséquent, l'amplitude moyenne des rugosités se range aussi dans cet ordre.

L'hypothèse d'une disparition, totale ou partielle, de la rugosité de surface, lors du premier réchauffement que subit la couche, pourrait aussi expliquer la modification du travail de sortie de la surface (³) (modification de la barrière de potentiel). Cette hypothèse permet également de comprendre pourquoi les effets photoélectriques, en lumière polarisée \parallel et \perp , sont semblables à 77 K et très dissemblables après réchauffement : les notions de parallélisme et de perpendicularité n'ont de sens que par rapport à une surface parfaitement plane.

En ce qui concerne ces couches réchauffées, de structure définie et stable (comme nous l'avons vu ci-dessus), leurs propriétés photoélectriques ne peuvent pas être interprétées :

— ni par la seule théorie de l'effet de surface (due principalement à Makinson [10] et Mitchell [11], car, selon cette théorie, seule la composante du champ électrique perpendiculaire à la surface peut donner lieu à un effet photoélectrique; ce qui est contradictoire avec le résultat expérimental: $S_{\lambda}(E_{\perp}) \neq 0$, — ni par la seule théorie de l'effet de volume, car, selon cette théorie on devrait avoir : $O_{\lambda} = O_{\lambda}$;

selon cette théorie, on devrait avoir : $Q_{\parallel} = Q_{\perp}$; ce qui n'est pas le cas dans une certaine bande spectrale (cf. Fig. 4).

Comment expliquer la sélectivité vectorielle constatée après réchauffement des couches ?

Si l'on suppose une certaine rugosité rédiduelle à la surface de ces couches, R devrait présenter une anomalie aux longueurs d'onde voisines de $\lambda_{\rm sp}$. Nos résultats expérimentaux (cf. Fig. 7, échelle très dilatée) ne mettent pas une telle anomalie nettement en évidence.

Si l'on suppose les surfaces des couches parfaitement planes, d'après P. A. Fedders, il ne peut y avoir interaction photon-plasmon de surface que dans le cas : E_{\parallel} . Cette interaction n'affecterait R que dans le rapport $(\mathbf{k}/k_{\rm F})^2$, où \mathbf{k} est le vecteur d'onde de la lumière et $k_{\rm F}$ le rayon de la sphère de Fermi. Dans le cas qui nous intéresse ici, ce rapport est de l'ordre de 10^{-6} . C'est là une interaction qui semble trop faible pour pouvoir interpréter l'existence d'efficacités quantiques qui peuvent atteindre : 2 électrons pour 100 photons absorbés (cas du Na à $\lambda=3$ 500 Å, avec E_{\parallel}), ou même 0,8 % (cas du K à $\lambda=3$ 980 Å, avec E_{\parallel}).

Pour tenter d'interpréter la sélectivité vectorielle de l'effet photoélectrique des métaux alcalins, nous avons été amenés à imaginer l'existence d'une pellicule à la surface des couches métalliques épaisses étudiées. Cette pellicule superficielle, couche de transition, serait le siège d'une absorption optique sélective et vectorielle. Des expériences en cours nous permettront, peut-être, d'étayer cette hypothèse.

Bibliographie

- [1] Monin, J., Thèse de doctorat d'Etat, Paris, juin 1972.
- [2] THOMAS, H., Z. Physik 147 (1957) 395.
- [3] RICHARD, J. C., communication privée, LEP, Limeil Brevannes 94450 (France).
- [4] ENDRIZ, J. G. et SPICER, W. E., Phys. Rev. B 4 (1971)
- [5] BEEREMANN, D. W., Phys. Rev. B, 163 (1967) 855.
- [6] TVERSKY, V., Trans. IEEE AP-5 (1957) 81.
- (3) Ce fait a également été constaté par Van Oirschot [9].
- [7] HUNDERI, O. et BEAGLEHOLE, D., *Phys. Rev. B* **2** (1970)
- [8] MEESSEN, A., J. Physique 33 (1972) 371.
- [9] VAN OIRSCHOT, T. G. J., Thèse, Leyde, 1970.
- [10] MAKINSON, R. E. B., Proc. Roy. Soc. (London) A 162 (1937) 367; Phys. Rev. 75 (1949) 1908.
- [11] MITCHELL, K., *Proc. Roy. Soc.* (London) A **146** (1934) 442; A **153** (1935) 513.