

N° d'enregistrement  
au C.N.R.S.  
A. O. 12 579

CH

# THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

PAR

**Maria Teresa COSTA LIMA**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

—\*—

SUJET DE LA THÈSE :

**Structure de bandes du Si et de quelques oxydes  
par spectroscopie X. Mise en évidence d'effets  
secondaires.**

—•—

SOUTENUE LE JUIN 1976 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Melle Y. CAUCHOIS

PRESIDENT

M. J.G. FERREIRA  
M. M. HULIN  
M<sup>me</sup> C. BONNELLE  
M. P. LONGE  
M<sup>me</sup> C. SENEMAUD

} EXAMINATEURS

ST4/4040

# THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

PAR

**Maria Teresa COSTA LIMA**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

—\*—

ST4/4040.

SUJET DE LA THÈSE :

**Structure de bandes du Si et de quelques oxydes  
par spectroscopie X. Mise en évidence d'effets  
secondaires.**

—•—

SOUTENUE LE JUIN 1976 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Melle Y. CAUCHOIS

PRESIDENT

M. J.G. FERREIRA  
M. M. HULIN  
M<sup>me</sup> C. BONNELLE  
M. P. LONGE  
M<sup>me</sup> C. SENEMAUD

} EXAMINATEURS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Paris VI, que dirige Mademoiselle Y. CAUCHOIS, Professeur. Elle m'a toujours témoigné une grande bienveillance. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

Madame C. BONNELLE, Professeur à l'Université de Paris VI, m'a accueillie dans son équipe et a dirigé ce travail ; elle l'a suivi avec intérêt et m'a fait bénéficier de ses précieux conseils au cours de la rédaction de ce texte. Je tiens à lui adresser mes sincères remerciements.

Monsieur J.G. FERREIRA, Professeur à la Faculté des Sciences de Lisbonne, m'a initié à la recherche et a été l'instigateur de mon stage à Paris. Je tiens à lui exprimer ainsi qu'à Madame L. FERREIRA, Professeur toute ma reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur H. HULIN, Professeur à l'Université de Paris VI qui a accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur P. LONGE, Maître de Recherche au F.N.R.S. (Belgique), qui s'est intéressé à ce travail et a bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

Madame C. SENEMAUD, Chargée de Recherche au C.N.R.S. a suivi de très près ces recherches ; sa compétence et sa gentillesse m'ont été précieuses. Je l'en remercie bien vivement.

J'adresse aussi mes remerciements à tous mes collègues et amis de notre groupe de recherche, en particulier Monsieur C. HAGUE, pour son aide amicale au cours de ce travail et Monsieur J. THIRION dont j'ai souvent mis à contribution la compétence technique.

Enfin, je remercie, Mademoiselle J. BOULET,  
Madame D. HUISSIER, Messieurs P. AVILA et M. ALOUAT qui  
ont permis la réalisation matérielle de ce texte.

Je ne saurais oublier que c'est grâce à l'appui  
matériel de l'Instituto de Alta Cultura (Lisbonne) que j'ai  
pu effectuer ces recherches.

## TABLE DES MATIERES

### INTRODUCTION

Pages I

### CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES	1
I - <u>MONTAGES SPECTROGRAPHIQUES</u>	1
A - Le tube à rayons X	2
1 - Excitation directe.	3
2 - Fluorescence.	3
B - Cristaux.	4
C - Détecteurs	7
1 - Détection photographique.	7
2 - Détection électronique.	8
II - <u>LES ECHANTILLONS</u>	9
A - Epaisseurs utiles.	9
B - Mode de préparation.	10
1 - Eléments purs.	10
2 - Oxydes.	12
III - <u>ANALYSE DES DONNEES</u>	14
A - Courbes d'intensité X.	14
1 - Compteur proportionnel.	14
2 - Film photographique.	14
B - Mesures	16

## IV - ELARGISSEMENTS INSTRUMENTAUX

18

## CHAPITRE II

SPECTRE K DU SILICIUM DANS Si, SiO et SiO <sub>2</sub>	23
I - <u>EMISSIONS ATOMIQUES.</u>	23
A - Doublet K $\alpha$ <sub>1,2</sub>	23
B - Emissions satellites de grande énergie.	28
II - <u>BANDE D'EMISSION K<math>\beta</math> ET SPECTRE D'ABSORPTION K DU SILICIUM.</u>	32
A - Résultats.	32
1 - Bande d'émission.	32
2 - Spectre d'absorption.	35
B - Discussion.	39
1 - Mesure de la bande interdite.	41
2 - Bande de valence.	43
3 - Bande de conductibilité.	47
III - <u>BANDE D'EMISSION K<math>\beta</math> ET SPECTRE D'ABSORPTION K DES OXYDES SiO<sub>2</sub> ET SiO.</u>	49
A - Résultats.	49
1 - Bandes d'émission.	49
2 - Spectres d'absorption.	51
B - Discussion	54
1 - Comparaison des spectres du silicium dans Si, SiO et SiO <sub>2</sub> .	54
a) Spectroscopie de photoélectrons.	54
b) Ajustement des spectres.	56
2 - Distribution des états de valence et de conductibilité.	57
a) SiO <sub>2</sub>	57
- Etats de valence.	57
- Etats de conductibilité.	64

b) SiO	66
- Etats de valence.	66
- Etats de conductibilité.	67

### CHAPITRE III

INFLUENCE DE L'ORDRE A GRANDE DISTANCE SUR LES SPECTRES X.	69
---	----

I - <u>SPECTRES DU SILICIUM AMORPHE ET CRIS- TALLISE.</u>	70
---	----

A - Résultats expérimentaux.	70
------------------------------	----

1 - Spectre K	70
---------------	----

2 - Comparaison avec le spectre L.	70
------------------------------------	----

3 - Comparaison avec les spectres de photoélectrons.	74
---	----

B - Discussion.	74
-----------------	----

1 - Courbes de densité d'états.	77
---------------------------------	----

2 - Bande interdite.	82
----------------------	----

II - <u>SPECTRES D'ISOLANTS AMORPHES ET CRISTAL- LISES.</u>	85
---	----

A - Alumine.	85
--------------	----

1 - Résultats expérimentaux.	85
------------------------------	----

- Emission	
------------	--

- Absorption.	87
---------------	----

2 - Discussion	89
----------------	----

B - Silice.	95
-------------	----

1 - Résultats expérimentaux.	95
------------------------------	----

2 - Discussion.	97
-----------------	----

### CHAPITRE IV

INFLUENCE DES EFFETS A N CORPS SUR LES SPECTRES X	101
--	-----

I - <u>BANDES D'EMISSION ET D'ABSORPTION X DES METAUX.</u>	102
II - <u>BANDES D'EMISSION ET ABSORPTIONS DES SEMI-CONDUCTEURS ET DES ISOLANTS.</u>	107
III - <u>EMISSIONS SATELLITES.</u>	113
Résultats expérimentaux.	116
CONCLUSION.	123



## INTRODUCTION

L'analyse de la structure de bandes des semi-conducteurs purs ou dopés a largement contribué, au cours de ces vingt dernières années, au développement de l'électronique et ces matériaux ont été utilisés dans de nombreux domaines. Actuellement, il se manifeste à nouveau beaucoup d'intérêt pour les semi-conducteurs, tout particulièrement pour le silicium, à cause des possibilités d'application qu'ils offrent pour l'utilisation de l'énergie solaire. Des cellules solaires au silicium sont déjà utilisées couramment et un grand développement est à attendre dans ce domaine.

Quant aux oxydes de silicium, leur utilisation comme diélectrique dans les structures métal-isolant-métal s'est aussi avérée intéressante en microélectronique, par suite d'effets de résistance différentielle négative et d'effets de mémoire. A. CACHARD et al. (1971) ont montré que ces propriétés dépendaient fortement de la composition de l'oxyde. Ces auteurs ont mis au point une méthode de préparation de couches minces amorphes du monoxyde de silicium stoechiométrique et ils ont étudié les propriétés électriques de ce composé pour lequel il s'avérait nécessaire de préciser la structure de bandes.

Or, si le silicium cristallisé et le quartz ont déjà fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales, les données physiques sur le monoxyde sont rares. L'existence de SiO en couche mince a même été controversée. Ainsi des études de diffraction (G.W. BRADY, 1959 ; S.C.H. LIN et M. JOSHI-1969) et de spectroscopie X (E.W. WHITE et R. ROY, 1964 ; W.L. BAUN et J.C. SOLOMON, 1971) ont laissé supposer que SiO n'est qu'un mélange de silicium et de quartz. Par contre, s'appuyant sur les propriétés optiques, H.R. PHILIPP (1971) a écarté la possibilité que SiO soit un mélange et il a proposé un modèle pour l'arrangement

des atomes dans cet oxyde. Plus récemment, l'existence de SiO a été confirmée par des contrôles de microanalyse nucléaire et de spectroscopie infrarouge (A. CACHARD et al. 1971) et par diffraction X (I.A. YASAITIS et R. KAPLOW, 1972).

Il était donc naturel que notre équipe entreprenne l'analyse des spectres X du silicium pur sous ses deux phases, cristallisée et amorphe et comparativement du silicium présent dans SiO et SiO<sub>2</sub>. Une étude approfondie des éléments voisins, Mg et Al, avait déjà été faite dans notre équipe, pour le métal et les oxydes stables à l'état cristallisé et, à cette occasion, différents effets secondaires susceptibles d'intervenir sur les spectres d'émission et d'absorption X avaient été discutés.

Une première étape de notre travail consistait à analyser, aussi précisément que possible, les spectres d'émission et d'absorption X du silicium cristallisé, comparativement aux calculs de densité d'états existants. Ceci avait pour but de vérifier les possibilités et la précision que la spectroscopie X offre pour la détermination des densités de valence et de conductibilité de cet élément. Les différents paramètres intervenant sur les spectres X ont donc été recherchés, en particulier l'importance des effets dus à la lacune en couche profonde. Pour déduire des courbes d'émission et d'absorption X des informations sur les distributions électroniques externes, on se place généralement dans l'approximation à un électron. En toute rigueur, les processus d'émission et d'absorption X doivent être traités dans la théorie à N corps. Des calculs théoriques pour le sodium métallique ont montré que des perturbations pouvaient apparaître dans certaines régions du spectre. Il est évidemment nécessaire de connaître l'importance de ces effets lors de l'interprétation des courbes d'émission et d'absorption X.

De plus, des phénomènes d'oscillation collective peuvent se produire par suite de l'interaction avec le trou profond. Ils donnent lieu à une émission secondaire accompagnant la bande principale du côté des petites énergies, à une distance égale à l'énergie de plasmon. L'étude de ce processus a donné lieu à de nombreux travaux théoriques ; en particulier le calcul

de la variation d'intensité de ce satellite avec le numéro atomique de l'élément a été abordé récemment par P. LONGE . Il était donc particulièrement intéressant de rechercher ce satellite dans les spectres étudiés et d'étendre cette analyse aux éléments voisins, Al et Mg.

L'intérêt que soulève l'étude des substances désordonnées nous a tout naturellement amenée à effectuer l'analyse des spectres du silicium amorphe. Une comparaison des résultats expérimentaux à des calculs de densité d'états peut en effet servir de test pour déterminer le modèle le mieux adapté à la description du désordre dans ce type de solide. De nombreux travaux théoriques récents ont porté sur l'étude du rôle de la périodicité sur les propriétés physiques d'un solide. La plupart concernent les semi-conducteurs amorphes covalents, particulièrement le silicium, et des calculs de densité d'états existent pour cet élément. La recherche de l'influence de l'état cristallin sur les spectres a été étendue aux isolants  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Enfin l'étude comparée des spectres d'émission et d'absorption X du silicium dans l'élément et dans ses deux oxydes  $\text{SiO}$  et  $\text{SiO}_2$ , a ensuite été abordée dans le but de confirmer l'existence du monoxyde et d'obtenir des informations sur le schéma de bandes de ce composé, pour lequel il n'existe actuellement aucun calcul de densité d'états. L'analyse des spectres d'absorption K s'est tout de suite avérée fructueuse en tant que méthode de caractérisation de  $\text{SiO}$  amorphe pour lequel les méthodes habituelles de diffraction ne sont pas directement applicables. L'analyse des spectres d'émission était plus délicate : par excitation directe du spectre, il est toujours à craindre qu'une transformation physicochimique de l'échantillon n'apparaisse sous l'impact électronique et, en particulier dans le cas d'un composé, les résultats peuvent être mis en doute. L'excitation par un faisceau X permet d'éviter cet inconvénient, mais la faible intensité du rayonnement de fluorescence rend l'expérimentation difficile. Nous avons pu cependant observer les spectres d'émission de Si,  $\text{SiO}$  et  $\text{SiO}_2$  à partir de ce mode d'excitation, grâce à un montage spé-

cialement adapté. Les échantillons d'oxyde ( $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) amorphes ont été préparés dans l'équipe de recherche du Professeur DUPUY. Nous avons préparé nous-mêmes les couches de silicium amorphes ainsi que les couches de Si et  $\text{SiO}_2$  cristallisés.

Le premier chapitre de ce mémoire porte sur les diverses techniques expérimentales utilisées pour la préparation des échantillons, l'obtention et l'utilisation des spectres X. Dans le deuxième chapitre, nous rapportons les résultats relatifs aux spectres K du silicium dans l'élément pur et les oxydes  $\text{SiO}$  et  $\text{SiO}_2$ . Pour le silicium, nous discutons les résultats pour la phase cristallisée, en liaison avec les calculs de densité d'états. Puis nous comparons les spectres du monoxyde  $\text{SiO}$  à ceux de Si et de  $\text{SiO}_2$  afin d'en tirer des informations sur la structure de bandes de ce composé.

L'analyse comparée des spectres correspondant aux phases ordonnée et désordonnée d'un même élément (Si) ou composé ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est présentée et discutée dans le troisième chapitre, parallèlement aux études théoriques disponibles dans ce domaine.

Enfin le quatrième chapitre est consacré à la discussion des effets qui peuvent apparaître dans les spectres d'émission et d'absorption X par suite de l'interaction avec la lacune profonde.

**CHAPITRE I**

## CHAPITRE I

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'analyse des spectres X a été effectuée à l'aide de spectrographes à cristal courbé, fonctionnant sous vide. Dans ce type de montages, le rayonnement X frappe la face concave d'une lame cristalline courbée cylindriquement sous un rayon  $R$  ; si la condition de Bragg est satisfaite, le rayonnement est réfléchi sélectivement par le système de plans réticulaires parallèle à la surface de la lame et focalisé sur le cylindre de rayon  $R/2$ , tangent à la lame (principe de JOHANN - 1931).

Nous avons été amenés à utiliser différents montages spectrographiques selon le type d'étude entreprise. Nous les décrirons brièvement dans la première partie de ce chapitre. Nous insisterons sur la nature et la préparation des échantillons analysés. Puis nous indiquerons nos méthodes de dépouillement ; elles diffèrent selon le type d'information recherchée (forme des émissions et largeurs, mesures de longueur d'onde, mesures d'intensité). Enfin nous discuterons les causes d'élargissements instrumentaux propres à chaque appareillage utilisé.

#### I - MONTAGES SPECTROGRAPHIQUES

L'excitation d'un spectre X est généralement produite en bombardant une cible à l'aide d'un faisceau d'électrons (excitation directe) ou d'un faisceau X (excitation secondaire). Dans le domaine spectral qui nous intéresse ( $\lambda > 6 \text{ \AA}$ ), l'excitation directe a été la plus fréquemment utilisée, par suite de la faible densité des faisceaux X émis par les tubes à rayons X

classiques, relativement à celle des faisceaux d'électrons émis par thermoémission. L'excitation de fluorescence est souhaitable lors de l'étude de substances réactives pouvant subir des modifications physico-chimiques sous l'impact électronique. Depuis une dizaine d'année ce type d'excitation a été étendu, dans notre laboratoire, à des études de spectroscopie X à haute résolution dans le domaine de 5 à 25 Å (C. SENEMAUD-1968 ; C. HAGUE - 1972).

Un spectrographe de rayon de courbure égal à 25 cm, équipé d'un tube à rayons X de forte puissance a été spécialement conçu pour ce type d'études par (C. HAGUE-1972). Nous l'avons utilisé pour l'observation des spectres par fluorescence.

Pour l'excitation directe nous avons utilisé deux spectrographes :

- le spectrographe universel réalisé par (Y. CAUCHOIS-1945) ; le rayon de courbure du cristal est égal à 250 mm (ce montage est noté (1)).
- un spectrographe de même type, mais deux fois plus dispersif (\*) (R = 500 mm) et auquel un système de détection électronique a été adapté (noté (2)).

Nous rappellerons brièvement les caractéristiques essentielles de ces trois montages, qui ont déjà été décrits en détail par ailleurs.

#### A - Le tube à rayons X

Il est toujours situé à l'intérieur de l'enceinte spectrographique. Les électrons, produits par thermoémission à partir d'un filament chauffé, sont accélérés vers une anode reliée à la masse, la cathode étant portée à un potentiel négatif.

La direction moyenne du faisceau X issu du tube est perpendiculaire à celle du faisceau d'électrons.

(\*) Ce spectrographe a été conçu et réalisé sous la direction de Mademoiselle Y. Cauchois avec la participation du service des Prototypes de Bellevue. Il a été mis au point par C. Bonnelle.

1 - Dans les montages fonctionnant par excitation directe (1) et (2), le tube à rayons X est disposé de telle sorte que le faisceau X soit analysé dans un plan horizontal (plan de focalisation).

La cathode est constituée par un filament bobiné (36 ou 24 spires) sur une longueur de 16 (ou 12) mm. Ce filament est le plus souvent en tungstène. Pour l'étude des spectres du silicium, nous avons dû utiliser des filaments en molybdène, car l'émission  $M\beta_1$  du tungstène, très proche de  $SiK\beta$ , gênait nos observations. La durée d'utilisation des filaments de molybdène est environ 100 fois plus faible que celle des filaments de tungstène.

Lors des spectres d'émission, l'anode est constituée par l'élément ou le composé à étudier. Nous reviendrons sur leur mode de préparation dans un prochain paragraphe.

Pour l'étude des spectres d'absorption, nous utilisons une anode en métal lourd (W ou Pt) qui émet un rayonnement X continu intense. Des anodes convenablement choisies sont utilisées pour obtenir des émissions de référence servant à l'étalonnage en longueur d'onde du spectre.

La fenêtre de sortie du tube est recouverte par un écran qui permet de maintenir une légère différence de pression entre le tube et l'enceinte (respectivement  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  torr et  $10^{-4}$  torr). Cet écran doit de plus arrêter la lumière émise par le filament, lors de l'utilisation de détecteurs photographiques. Il est constitué d'aluminium battu (1 à 3 couches de  $0,5\mu$ ) ou de beryllium (30 à  $50\mu$ ).

La valeur de la tension d'excitation était comprise entre 2,5 et 8 kV, celle du débit électronique entre 5 et 40 mA.

Tous les spectres de photoabsorption et certains spectres d'émission ont été faits en choisissant une valeur de la tension qui n'excitait pas le rayonnement d'ordre supérieur.

2 - Dans le montage de fluorescence, les caractéristiques du tube sont telles qu'il puisse fonctionner à 1 A sous 2 kV (C.HAGUE 1971). Pour atteindre de telles performances, deux filaments



en tungstène sont disposés de part et d'autre d'une anode en forme de pointe. Les électrons sont concentrés sur celle-ci grâce à un déflecteur porté au même potentiel que les filaments. La fenêtre de sortie du tube est recouverte d'un écran opaque à la lumière qui permet de maintenir une pression de l'ordre de  $10^{-7}$  torr dans le tube.

L'échantillon est placé le plus près possible de la fenêtre du tube à rayons X. Il est incliné de  $45^\circ$  à la fois par rapport à la direction moyenne du rayonnement primaire, qui est verticale, et à celle du rayonnement secondaire, analysé comme précédemment dans un plan horizontal. Ces conditions géométriques sont favorables à l'observation du rayonnement de fluorescence (C. SENEMAUD - 1968).

Nous avons utilisé comme rayonnement excitateur le spectre continu émis par une anode de tungstène. L'excitation par des raies caractéristiques convenablement choisies n'a pu être envisagée pour nos expériences. La réalisation de cibles pouvant supporter de hauts débits électroniques n'est en effet pas possible dans les cas considérés ici.

La tension appliquée était comprise entre 3 et 5 kV et le débit électronique entre 200 et 400 mA.

## B - Cristaux

Plusieurs paramètres entrent en jeu pour le choix d'un cristal. Le plus important est évidemment la distance réticulaire -  $d$  - du système de plans réflecteurs, puisque la loi de Bragg impose la condition  $2d > \lambda$ , et que la dispersion est d'autant plus favorable que l'angle de Bragg est grand. Il est de plus nécessaire de connaître les propriétés réfléchissantes des cristaux disponibles afin de choisir des systèmes dispersifs ayant un bon pouvoir réflecteur et ne donnant pas d'anomalie de réflexion dans le domaine spectral étudié.

Rappelons que la loi de Bragg s'écrit sous sa forme générale.

$$n \lambda = 2 d_n \sin \psi_n$$

où

$$d_n = d_\infty \left( 1 - \frac{4d_\infty^2 \delta}{n^2 \lambda^2} \right)$$

$d_n$  - distance réticulaire du système de plans réflecteurs utilisé pour une réflexion d'ordre  $n$

$d$  valeur physique vraie de la distance réticulaire

$\delta$  - décrement à l'unité de l'indice de réfraction du cristal; il peut être estimé à partir de l'expression

$$\delta \simeq z \frac{N e^2 \lambda^2}{2 \pi m c^2}$$

où  $N$  est le nombre de mailles par unité de volume,  $z$  le nombre d'électrons par maille et  $e$ ,  $c$  et  $m$  ont la signification habituelle..

La dispersion angulaire s'exprime par :

$$\frac{d\lambda}{d\varphi} = \lambda \cotg \varphi_n \quad \text{ou} \quad \frac{dE}{d\varphi} = E \cotg \varphi_n$$

Pour l'étude du spectre K de l'aluminium, nous avons utilisé le quartz taillé parallèlement aux plans  $10\bar{1}0$ . Les conditions expérimentales sont alors très favorables (tableau I). Par contre, il ne nous a pas été possible d'utiliser ce cristal pour l'analyse des spectres K du silicium, car une anomalie de réflexion apparaît au voisinage du seuil  $SiK$  (Y. CAUCHOIS et C. BONNELLE - 1956). Nous avons choisi dans ce cas des lames de gypse ( $SO_4 Ca, 2H_2 O$ ), clivées suivant le système réticulaire (020), dans le deuxième ordre de réflexion. Pour les spectres K du magnésium, c'est aussi le gypse qui a été choisi en premier ordre de réflexion. Ce cristal présente de bonnes propriétés réflectrices, mais se déhydrate rapidement sous vide, ce qui implique le remplacement fréquent des lames.

Le tableau I indique nos conditions expérimentales.

Nature de l'émission	$\lambda$ (ux)	E (ev)	Cristal	dn (ux)	$\varphi_n$	$D_{ux/min}$	$D_{ev/min}$
Mg $K\alpha_{1,2}$	9869,0	1253,47	Gypse 1er ordre	$d_1=7579,07$	40°37' 20"	3,35	$4,25 \times 10^{-1}$
$K\beta$	9539	1296,83	" "	" "	38°59' 54"	3,43	$4,66 \times 10^{-1}$
Al $K\alpha_1$	8321,37	1486,59	Quartz (10 $\bar{1}0$ )	$d_1=4244,91$	78°34' 3"	0,49	$0,87 \times 10^{-1}$
$K\beta$	7965	1553,11	" " "	" "	69°44' 54"	0,85	$1,67 \times 10^{-1}$
Si $K\alpha_1$	7110,92	1739,65	Gypse 2ème ordre	$d_2=7583,29$	69°40' 13"	0,77	$1,87 \times 10^{-1}$
$K\beta$	6754,5	1831,44	" "	" "	62°57' 45"	1,00	$2,72 \times 10^{-1}$

Tableau I

Les valeurs de longueurs d'onde sont tirées des tables de constantes de (Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI- 1947).

Nous avons utilisé les valeurs de  $d_{\infty}$  d'après (G. BROGREN -1948) pour le quartz et d'après (M.SIEGBAHN - 1931) pour le gypse.

### C- Détecteurs

Deux modes de détection ont été employés au cours de ce travail ; nous les décrirons brièvement.

1 - La détection photographique est utilisée dans le spectrographe (1) et le montage par fluorescence. Dans le premier cas, le film est mis en place à l'aide d'un châssis plan, disposé tangentiellement au cylindre de focalisation, dans le second cas un châssis courbe est placé le long de ce cylindre.

Dans un plan de section droite, la dispersion le long du cercle de focalisation est

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{\lambda}{R \operatorname{tg} \varphi_n} \quad \text{ou} \quad \frac{dE}{dx} = \frac{E}{R \operatorname{tg} \varphi_n}$$

pour une réflexion d'ordre n.

L'expression de la dispersion le long d'une tangente fait intervenir l'angle de Bragg correspondant au point de tangente  $\varphi_T$ .

Si  $\alpha = |\varphi - \varphi_T|$ , on obtient (C. BONNELLE -1964)

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{\lambda}{R \operatorname{tg} \varphi} \times \frac{\sin^2 (\varphi_T \pm \alpha)}{\sin^2 \varphi_T}$$

Le facteur correctif est supérieur à 1 pour  $\varphi < \varphi_T$ .

Nous avons utilisé les émulsions Kodak Difrax, Kodak SA<sub>3</sub> et Fuji A<sub>1</sub>. Ce dernier film étant employé pour la première fois au laboratoire, nous en avons effectué l'étalonnage pour le doublet K $\alpha$  de l'aluminium. Nous y reviendrons.

Dans le tableau II nous indiquons les valeurs des dispersions calculées pour les deux courbures, en supposant  $\alpha = 0$ .

Nature de l'émission	$\psi_n$	R = 25 cm		R = 50 cm	
		$D_{uX/mm}$	$D_{eV/mm}$	$D_{uX/mm}$	$D_{eV/mm}$
Mg $K\alpha_{1,2}$	40° 37' 20"	46,02	5,85	23,01	2,92
	$K\beta$ 38° 59' 54"	47,12	6,41	23,56	3,20
Al $K\alpha_1$	78° 34' 3"	6,73	1,20	3,37	0,60
	$K\beta$ 69° 44' 54"	11,75	2,29	5,88	1,15
Si $K\alpha_1$	69° 40' 13"	10,54	2,58	5,27	1,29
	$K\beta$ 62° 57' 45"	13,79	3,74	6,89	1,87

Tableau II

2 - Détection électronique . Le spectrographe (2) est équipé d'un compteur proportionnel à flux gazeux, mis en place derrière un système de fente réglable. Les caractéristiques de cet ensemble, ainsi que celles de la chaîne de mesures associée sont décrits par S. BODEUR (1973).

Au cours du balayage des spectres, la fente d'entrée du compteur est à chaque instant sur le cercle de focalisation. Ceci permet d'obtenir directement des enregistrements continus de l'intensité X en fonction de l'angle de Bragg. La largeur de la fente utilisée avait une valeur comprise entre 50 et 200  $\mu$ .

Rappelons que le compteur est rempli d'un mélange argon-méthane (90% - 10%), sous une pression de 200 torrs. La fenêtre est recouverte d'une couche de propylène de 1 $\mu$  d'épaisseur.

## II - LES ECHANTILLONS

### A - Epaisseurs utiles

Pour les spectres d'émission observés par excitation directe, l'échantillon étudié doit constituer la surface de l'anode du tube à rayons X. Lorsqu'il n'est pas possible de réaliser des cibles massives, nous avons effectué des dépôts sur des supports en cuivre, ou en nickel lorsque l'émission du cuivre est gênante. L'épaisseur minimale,  $e$ , de la couche déposée, pour une substance de densité  $\rho$ , dépend de l'énergie  $E_0$  des électrons excitateurs ainsi que de la géométrie du montage. On peut l'évaluer (C.BONNELLE - 1964) en utilisant pour la variation de l'épaisseur traversée par les électrons en fonction de l'énergie, la relation empirique de (J.R. YOUNG - 1956). On obtient :

$$e_0 = 420 \frac{\rho_{Al}}{\rho} (E_0^{1,3} - E_X^{1,3}) \cos \theta$$

où  $\theta$  représente l'inclinaison de la surface émissive par rapport à la direction moyenne du faisceau X analysé.

$E_X$  est l'énergie d'ionisation de la couche considérée ;  $E_0$  et  $E_X$  sont exprimés en KeV.

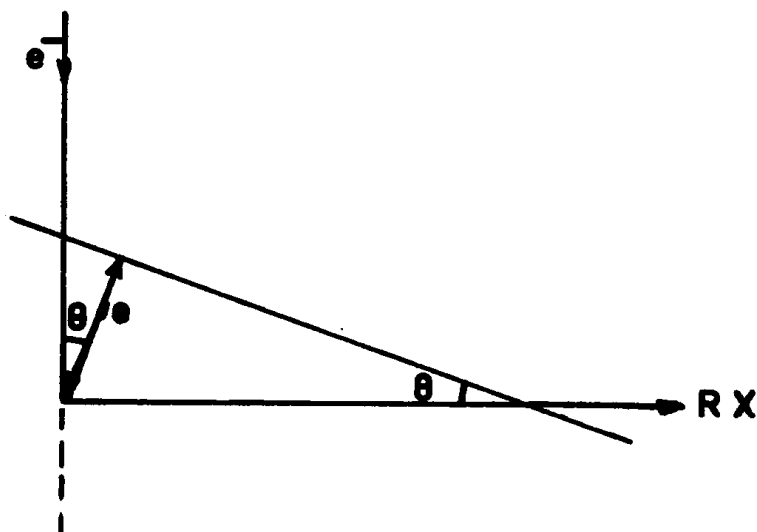


Fig. 1

Les valeurs de  $e$  pour Al, Si et leurs oxydes sont données dans le tableau III pour différentes énergies  $E_0$  et pour des inclinaisons  $\theta$  de  $10^\circ$  et  $20^\circ$ .

L'excitation par fluorescence nécessite des épaisseurs beaucoup plus grandes ; celles-ci sont limitées dans notre cas par la réabsorption du rayonnement de fluorescence dans l'échantillon. Pour un échantillon incliné de  $45^\circ$  par rapport à la direction moyenne d'observation,  $e$  atteint  $50 \mu m$

Pour l'observation des spectres d'absorption, un écran constitué de l'échantillon à étudier est placé sur le trajet du faisceau X issu du tube, entre la fenêtre de sortie de celui-ci et le cristal.

Pour estimer les épaisseurs optimales des écrans d'absorption, il faut tenir compte de la loi de réponse du film et du domaine de densité optique dans lequel elle est valable. Ceci nous a amené à utiliser des écrans d'épaisseurs égales à quelques milliers d'angströms pour les absorptions K étudiées.

Nous avons observé quelques spectres d'absorption à partir d'échantillons maintenus à basse température. Pour cela l'écran absorbant est placé dans un support en cuivre fixé à l'extrémité d'une tige plongeant dans l'azote liquide. La température de l'écran peut être maintenue à environ  $-170^\circ C$ . Elle est mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan.

## B - MODE DE PREPARATION

### 1 - Eléments purs

Des cibles massives de magnésium et d'aluminium de haute pureté (99,99%) ont été utilisées. Un polissage à l'aide de papier au carbure de silicium était effectué avant chaque spectre.

Les cibles de silicium étaient constituées soit d'une pastille de silicium cristallisé de haute pureté collée sur un support en cuivre à l'aide d'une colle conductrice, soit d'un dépôt de silicium amorphe, obtenu par évaporation thermique sur un support en cuivre ou en nickel. Une pastille préparée par compression d'une poudre de silicium cristallisé a aussi été utilisée pour quelques spectres de fluorescence.

Al ( $E_K = 1559 \text{ eV}$ )				Si ( $E_K = 1838 \text{ eV}$ )								
	Al			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Si			SiO		SiO <sub>2</sub>	
	3 kV	5 kV	7 kV	3 kV	5 kV	3 kV	5 kV	6,5 kV	3 kV	4 kV	3 kV	4 kV
$e_{10^\circ}$	989 Å	2615 Å	4454 Å	671 Å	1775 Å	945 Å	2840 Å	4427 Å	1031 Å	2043 Å	954 Å	1873 Å
$e_{20^\circ}$						902 Å	2710 Å	4224 Å	984 Å	1933 Å	911 Å	1787 Å

Tableau III



L'état de cristallisation a été contrôlé dans chaque cas par diffraction électronique ou par diffraction X. Rappelons que le silicium cristallise dans la structure cubique, type diamant ( $a_0 = 5,43 \text{ \AA}$ ).

Les écrans d'absorption étaient constitués - pour Si amorphe, d'une couche de silicium déposée par évaporation thermique sur une feuille de makrofol de  $2\mu$  d'épaisseur - pour Si cristallisé, de poudre finement broyée déposée sur un support identique.

## 2 - Oxydes

MgO Les surfaces émissives ont été préparées en déposant l'oxyde sur une anti-cathode de cuivre, soit directement à partir de poudre finement broyée (de pureté 99,99%), soit par combustion dans l'air de copeaux de magnésium ; dans les deux cas, des contrôles par diffractions électronique ou X nous ont permis de vérifier que l'oxyde utilisé est bien du MgO pur de structure cubique ( $a_0 = 4,213 \text{ \AA}$ ).

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Surfaces émissives

Pour l'oxyde cristallisé, les surfaces émissives ont été préparées en évaporant sous vide sur une anticathode de nickel, une couche d'aluminium d'épaisseur supérieure à  $1000 \text{ \AA}$ , puis en la chauffant dans l'air à  $630^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. L'emploi de support en nickel s'impose ici, par suite de réactions du cuivre avec l'aluminium lors du chauffage. Nous avons obtenu, pour tous les échantillons, la phase cubique  $\gamma$  ( $a_0 = 7,91 \text{ \AA}$ ).

Les cibles d'aluminium amorphe ont été obtenues en oxydant anodiquement des anticathodes d'aluminium, selon le procédé décrit par L. RUDSTROM(1957): la cible d'aluminium à oxyder constitue l'anode, la cathode est en plomb, le bain électrolytique est une solution à 5% d'acide oxalique. La tension appliquée entre les électrodes est de 50 V et le débit électronique ne doit pas dépasser 600 mA.

- écrans d'absorption

Ils ont été préparés à l'aide des mêmes techniques, en partant d'écrans d'aluminium sans support.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Des dépôts d'aluminium de 2500 Å d'épaisseur, obtenus par évaporation thermique sur des lamelles de verre, sont décollés de leur support par immersion dans l'eau distillée. Ces films sont ensuite chauffés dans l'air à 630°C pendant 60 heures (K. CODLING, R.P. MADDEN - 1968).

Deux couches ainsi préparées étaient superposées pour former l'écran absorbant.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphe Des films d'aluminium battu étaient oxydés par électrolyse, dans les mêmes conditions que celles indiquées plus haut. Le film d'aluminium est placé dans un support en matière plastique qui ne réagit pas au contact de l'électrolyte. L'échantillon est introduit très lentement dans l'électrolyte afin que l'écran soit oxydé uniformément.

L'état de cristallisation et d'oxydation de tous les échantillons a été contrôlé par diffraction électronique. Dans le cas de l'émission, un contrôle a de plus été effectué après l'irradiation X.

SiO-SiO<sub>2</sub> Les échantillons de SiO et SiO<sub>2</sub> amorphe ont été préparés par A. Cachard et J. Roger (\*) en évaporant de la poudre de monoxyde de silicium ou respectivement de silice, à l'aide d'un canon à électrons (J. ROGER-1974). La stœchiométrie des couches était contrôlée par analyse nucléaire (A. CACHARD - 1971).

Pour l'émission par excitation directe, les dépôts (voir tableau III) ont été effectués sur des cibles de cuivre recouvertes d'une couche de nickel ( $e > 200 \text{ \AA}$ ), afin de masquer l'émission  $L\alpha$  du cuivre. Pour l'émission de fluorescence, nous avons utilisé des échantillons plus épais ( $> 3 \mu$ ) déposés sur des supports d'aluminium.

(\*) (Service de Monsieur Dupuy - Département de Physique des Matériaux - M. Uzan, Université Claude Bernard - Lyon).

Pour les spectres d'absorption, les écrans étaient constitués de dépôts de 1800 Å d'épaisseur sur des feuilles de makrofol de  $2\mu$ , ou d'aluminium battu. Deux ou trois écrans ainsi obtenus étaient superposés pour observer les spectres.

Enfin des échantillons de  $\text{SiO}_2$  cristallisés ont été préparés à partir de quartz : poudre broyée déposée sur anticathode ou makrofol, pour l'émission directe et l'absorption, lame de quartz pour l'émission de fluorescence.

### III - ANALYSE DES DONNEES

Pour déduire des spectres X les caractéristiques des courbes d'émission et d'absorption, c'est-à-dire, leur forme, leur largeur, ... il est nécessaire de connaître la variation de l'intensité X en fonction de l'énergie des photons.

#### A - Courbes d'intensité X

1 - Lorsque le détecteur est un compteur proportionnel, la grandeur mesurée est directement proportionnelle au nombre de photons X. Il suffit de tenir compte du bruit de fond, pour déduire directement des enregistrements les courbes d'intensité X.

2 - Lors de l'utilisation de films photographiques, la grandeur mesurée est la densité optique ; elle ne peut être reliée à l'intensité X que si l'on connaît la courbe de noircissement de l'émulsion pour la longueur d'onde étudiée, c'est-à-dire, la relation qui lie la densité optique,  $d$ , à l'intensité X reçue. Plusieurs émulsions ayant été utilisées au cours de notre travail, nous allons indiquer leurs caractéristiques respectives :

- Le film Kodak Difrax a été utilisé pour nos premières expériences. Son étalonnage a été fait par C. BONNELLE (1964) qui a montré que pour des valeurs comprises entre 0,05 et 0,5 de la densité optique, celle-ci est proportionnelle à l'intensité X. De plus, le "voile" du film, c'est-à-dire, la densité

optique en l'absence totale d'exposition, est pratiquement nul ce qui donne un bon contraste, spécialement pour l'observation d'émissions de faible intensité.

La fabrication de ce film ayant été interrompue, nous avons été amenés à utiliser d'autres émulsions.

Le film Kodak SA<sub>3</sub>, dont la loi de réponse a été étudiée par S. BODEUR (1973), présente une sensibilité plus grande que le Difrax, mais un "voile" relativement important, pouvant atteindre une densité optique de 0,2, ce qui entraîne un moins bon contraste. Pour des densités comprises entre 0,15 et 1,1, la loi de réponse est de la forme

$$\log (e^d - 1) = f (\log I t)$$

Une loi plus simple peut s'appliquer entre  $d = 0,55$  et  $1,15$ . Elle est de la forme

$$d = \gamma \log I t - a$$

$\gamma$  dépend des conditions de développement ; il est voisin de 1.

Nous avons appliqué l'une ou l'autre de ces lois, suivant les cas d'expérience

Enfin le film Fuji A<sub>1</sub>, de fabrication japonaise, nous a permis d'obtenir certains spectres avec un bon contraste. Dans une échelle linéaire, la caractéristique présente une partie rectiligne entre les densités 0,05 et 0,4. Le "voile" est pratiquement nul.

Les courbes densitométriques sont tracées à l'aide d'un microdensitomètre Joyce-Loebl. Cet appareil a déjà été décrit en détail (C. HAGUE-1965); il permet d'effectuer une mesure continue de la densité optique le long du film, par comparaison avec celle d'un coin optique mobile dont le déplacement entraîne celui d'une plume. L'échelle de densité dépend du coin optique choisi (variation de densité de 0,25 à 3 pour 20 cm). Le grandissement de l'enregistrement par rapport au film peut de même prendre différentes valeurs (2, 5, 10, 20, 50 ou 100).

Si la loi de réponse du film n'est pas linéaire, il faut transformer les courbes densitométriques point par point pour obtenir les courbes d'intensité X.

Pour des mesures d'intensité relative il est de plus nécessaire de tenir compte d'un léger défaut de linéarité des coins optiques. Cette correction se fait grâce à des courbes d'étalonnage établies pour chaque coin.

## B - Mesures

La mesure de l'intensité d'une émission se fait généralement en déterminant la hauteur de la raie, c'est-à-dire la distance entre le "fond" et le maximum d'intensité. Le "fond" est obtenu par extrapolation de la courbe de part et d'autre de l'émission.

Pour une comparaison avec des résultats théoriques, il est nécessaire de déterminer le rapport d'intensité de deux raies en mesurant l'aire comprise entre la raie et le "fond" extrapolé. Nous avons appliqué cette méthode et effectué les mesure à l'aide d'un planimètre.

Pour les spectres d'émission, les mesures de largeur sont faites soit à mi-hauteur, soit à la base de l'émission ; dans ce dernier cas la largeur est mesurée en prolongeant les bords de l'émission présentant une pente régulière. Elle est appelée conventionnellement largeur "extrapolée".

Pour les spectres d'absorption, le coefficient de photoabsorption est déduit du rapport des intensités X enregistrées avec ou sans écran absorbant. Dans notre domaine d'étude on peut assimiler le coefficient linéaire de photoabsorption  $\mu$  au coefficient d'affaiblissement total  $\tau$  ;  
Alors :

$$\mu x = \log \frac{I_0}{I}$$

ou x est l'épaisseur de l'écran.

L'utilisation du film SA<sub>3</sub> dans la zone de réponse logarithmique permet d'obtenir une grandeur directement proportionnelle à  $\mu$  par différence des densités optiques  $d_0$  et d

en chaque point. Si les temps de pose ne sont pas identiques il apparait un facteur de correction ; dans ce cas :

$$\mu_x = \frac{d_0 - d}{\gamma} + \log \frac{t}{t_0}$$

Pour les mesures de longueur d'onde, il est nécessaire de tenir compte du fait que la distance entre deux raies n'est pas une fonction linéaire de la longueur d'onde. Cette distance est proportionnelle à la variation de l'angle de Bragg lorsque la détection se fait sur un film placé le long du cylindre de focalisation ou par balayage du spectre à l'aide d'un compteur proportionnel.

Dans le cas d'un film tangent au cylindre de focalisation il faut tenir compte du décalage du film par rapport au cylindre. La formule de P. HAGLUND (1941) permet dans ce cas de calculer la longueur d'onde  $\lambda_x$ , à partir de deux raies de référence de longueurs d'onde connues  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  (auxquelles correspondent les angles de Bragg  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ ). Ainsi, dans le cas de la fig. 2, l'angle de Bragg  $\varphi_x$  correspondant à  $\lambda_x$  est donné par :

$$t_g |\varphi_x - \varphi_1| = \frac{a t_g \beta}{b + (a-b) t_g \beta t_g \delta}$$

où

$$a = |\lambda_x \lambda_1|$$

$$b = \lambda_1 \lambda_2$$

$$\beta = \varphi_2 - \varphi_1 \quad \text{toujours positif}$$

$$\delta = |\varphi_1 - \varphi_c|$$

$$\gamma = |\varphi_1 - \varphi_H| = \left| \frac{\pi}{2} - \varphi_c - \delta \right|$$

$$\varphi_H = 2\varphi_c - \frac{\pi}{2}$$

La position relative des rayons réfléchis dans le cas de la figure correspond à la mesure de la longueur d'onde de Si  $K\beta$  par rapport aux raies de référence  $M\alpha_1$  et  $M\beta_1$  du tungstène.

Des formules analogues ont été établies pour les autres cas de figure (G. SENEMAUD-1967).

$$\alpha = |\varphi_x - \varphi_i|$$

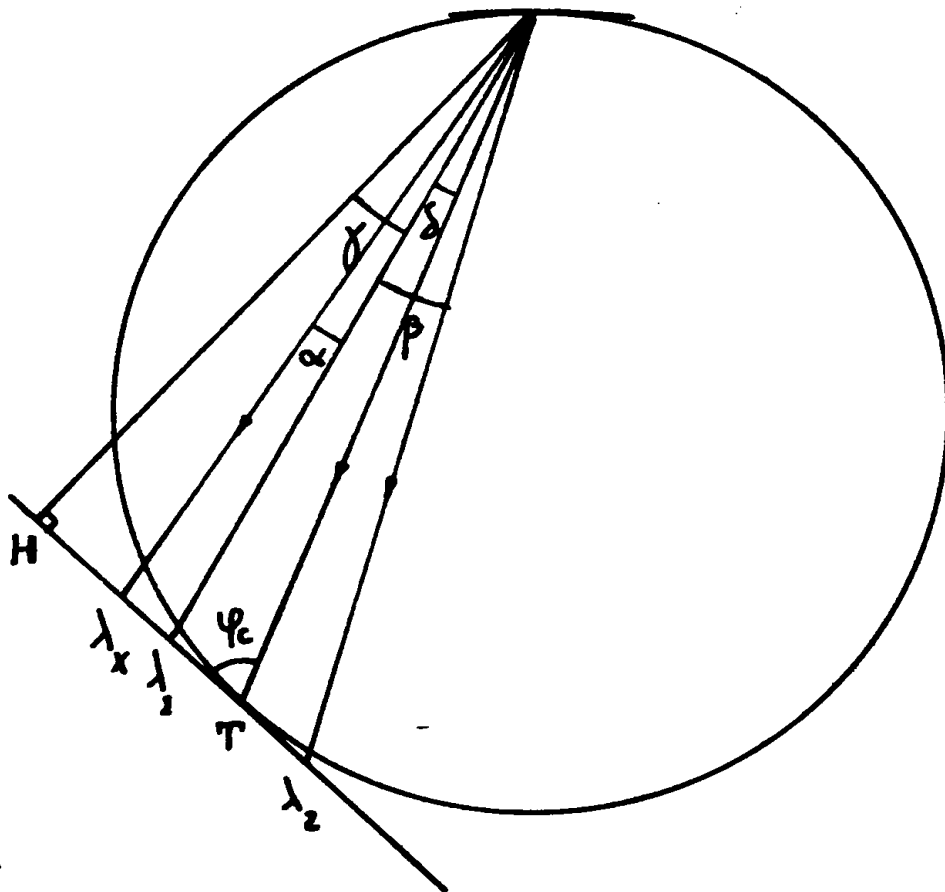


Fig. 2

#### IV - ELARGISSEMENTS INSTRUMENTAUX

Les distributions d'intensité X observées diffèrent des distributions "vraies", par suite de la contribution d'une fonction instrumentale F (E), caractéristique de l'appareillage

utilisé pour l'analyse.  $F(E)$  est la distribution qui serait observée pour une émission infiniment étroite.

La distribution d'intensité observée  $I_{\text{obs}}(E)$  est égale au produit de convolution :

$$I_{\text{obs}}(E_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_v(E) F(E_n - E) dE$$

où  $I_v(E)$  est la distribution "vraie".

Il est difficile de déterminer la fonction instrumentale avec précision, mais différentes études faites au laboratoire permettent d'évaluer sa largeur (C. BONNELLE - 1964, C. SENEMAUD - 1964, Y. CAUCHOIS, C. BONNELLE - 1975). Elles ont montré que les principales causes d'élargissement sont dues au cristal analyseur (diffraction cristalline et dimensions du cristal). Celles-ci ont été étudiées en détail par C. SENEMAUD (1964). Par contre, les effets instrumentaux résultant de la construction du spectrographe et de l'enregistrement microdensitométrique restent négligeables dans nos cas d'expérience.

Dans notre domaine spectral, l'effet global dû au cristal peut s'écrire, en première approximation, en supposant les élargissements indépendants les uns des autres :

$$\Delta L = \Delta l_1 + \Delta l_2 + \Delta l_3$$

$\Delta l_1$ , élargissement dû à la fonction de diffraction ou "diffraction pattern", est donné par :

$$\Delta l_1 = \frac{4}{3} R \Delta \varphi$$

où

$$\Delta \varphi = 4\delta \frac{F}{z} \cdot \frac{1 + |\cos 2\varphi|}{2 \sin 2\varphi}$$

$F$  est le facteur de structure du cristal pour la longueur d'onde  $\lambda$ .

$\Delta l_2$  et  $\Delta l_3$ , dus respectivement à la hauteur  $h$  du cristal et à son ouverture  $\sigma$ , s'écrivent :



$$\Delta l_2 = \frac{h_2}{8 R \sin \psi \cos \psi}$$

$$\Delta l_3 = \frac{\sigma^2}{8 R} \cotg \psi$$

Nous avons porté dans le tableau IV les valeurs de  $\Delta l_1$ ,  $\Delta l_2$  et  $\Delta l_3$ , ainsi que  $\Delta L$ , pour nos différents cas d'expérience. Pour l'aluminium et le magnésium, les valeurs sont celles déjà données par C. SENEMAUD (1968). Pour le silicium les valeurs de  $\Delta l_1$  sont déterminées à partir des valeurs de facteur de structure calculées par E. BELIN (1964).

Raie	Cristal	$\Delta l_1$ (eV)	$\Delta l_2$ (eV)	$\Delta l_3$ (eV)	$\Delta L$ (eV)
Mg $K\alpha$	Gypse 1er ordre	0,48	0,38	0,35	1,21
Mg $K\beta$	" "	0,52	0,41	0,39	1,32
Al $K\alpha$	Quartz (1010) 1er ordre	0,06	0,19	0,01	0,26
Al $K\beta$	" "	0,05	0,23	0,05	0,33
Si $K\alpha$	Gypse 2ème ordre	0,20	0,25	0,03	0,48
Si $K\beta$	" "	0,19	0,30	0,10	0,59

Tableau IV

On peut représenter approximativement la fonction instrumentale par un rectangle de largeur  $\Delta L$ .

Dans le cas d'une émission atomique de forme lorentzienne, de largeur à mi-hauteur  $\mathcal{L}_v$ , le produit

de convolution de cette courbe par un rectangle conduit à une courbe de Lorentz de largeur à mi hauteur  $L_{\text{obs}}$  donnée par

$$L_{\text{obs}} = \sqrt{L_v^2 + \Delta L^2} .$$

Si la fonction instrumentale était une fonction de Gauss, le produit de convolution de la courbe de Lorentz par cette courbe de Gauss serait une fonction de Voigt. La forme de cette fonction dépend du rapport des largeurs respectives des courbes de Lorentz et de Gauss ; elle est relativement proche d'une forme Lorentzienne lorsque ce rapport est supérieur à 2, ce qui correspond à nos cas d'expérience.

Toutefois, la courbe d'émission observée étant très proche d'une courbe de Lorentz, nous avons appliqué l'expression écrite ci-dessus pour la correction des largeurs à mi-hauteur des émissions  $K\alpha$ . Ce mode de correction a été justifié par des mesures expérimentales de largeur à mi-hauteur de l'émission  $Ag L\beta_1$  observée à partir de différents cristaux (C. SENEMAUD 1964).

Dans le cas d'une bande d'émission l'élargissement  $\Delta L$  reste très faible vis à vis des largeurs observées. Une loi de correction en carré a aussi été appliquée.

**CHAPITRE II**

## CHAPITRE II

### SPECTRE K DU SILICIUM DANS Si, SiO et SiO<sub>2</sub>

Nous présentons dans ce chapitre les résultats expérimentaux relatifs à l'étude des spectres d'émission et d'absorption K du silicium dans l'élément pur et les oxydes SiO et SiO<sub>2</sub>. Nous exposerons successivement ce qui concerne les émissions atomiques, la bande K $\beta$ , le spectre de photoabsorption K. Nous discuterons les résultats en les comparant à d'autres résultats expérimentaux (spectres d'émission et d'absorption L et résultats de spectroscopie ESCA) et à des données théoriques concernant les courbes de densité d'états.

Les spectres du silicium et de SiO<sub>2</sub> ont été observés à la fois à partir d'échantillons amorphes et cristallisés. Nous ne discuterons ici que des résultats concernant la phase cristallisée. L'analyse comparée des bandes d'émission et des absorptions correspondant aux différentes phases d'un même élément ou composé fera l'objet du prochain chapitre. Toutefois, le monoxyde SiO ne peut être préparé que sous forme amorphe et nous nous référerons à des échantillons amorphes pour la comparaison des spectres de Si, SiO et SiO<sub>2</sub>. Nous rapporterons donc ici les résultats relatifs à la position de ces différentes émissions.

#### I - EMISSIONS ATOMIQUES

##### A - Doublet K $\alpha$ <sub>1,2</sub>

Les émissions K $\alpha$ <sub>1</sub> et  $\alpha$ <sub>2</sub> correspondent respectivement aux transitions  $2p_{3/2} \rightarrow 1s$  et  $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ . Dans l'approxi-

mation à un électron, leur distribution d'intensité a une forme lorentzienne qui résulte du produit de convolution des distributions des deux niveaux atomiques en jeu, K et  $L_{III}$  ou  $L_{II}$ . Leur largeur à mi-hauteur est égale à la somme des largeurs de ces deux niveaux. Leur énergie est égale à  $E_K - E_{L_{III}}$  (ou  $E_K - E_{L_{II}}$ ).

Si l'on connaît l'énergie des émissions  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du silicium dans Si, SiO et SiO<sub>2</sub>, il est possible d'ajuster en énergie, les unes par rapport aux autres, les bandes d'émission et les absorptions K et L du silicium dans l'élément et ses oxydes. C'est en vue d'un tel ajustement que nous avons entrepris l'analyse de ces émissions.

D'après des mesures récentes effectuées par spectroscopie électronique (J. VERBIST, 1975), les niveaux  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  du silicium ne sont séparés que de 0,7 eV. Etant donné les largeurs probables des niveaux en jeu (rappelons que pour l'aluminium les largeurs respectives de 2p et 1s sont de 0,1 eV et 0,4 eV) on peut prévoir que les émissions  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  ne seront pas nettement séparées. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement : le doublet n'est qu'imparfaitement résolu sur les enregistrements densitométriques (Fig.3), bien que sur les clichés originaux la séparation des deux raies apparaisse beaucoup plus nette.

Nous présentons fig. 3 la courbe expérimentale Si  $K\alpha_{1,2}$  observée par excitation secondaire. Nous avons vérifié que la décroissance de l'intensité de part et d'autre du maximum est très proche d'une forme lorentzienne. La courbe de Voigt, correspondant à la convolution d'une fonction de Lorentz et d'une fonction de Gauss représentant l'effet instrumental, est dans notre cas d'expérience, très proche d'une courbe de Lorentz. Elle est cependant en moins bon accord avec notre courbe expérimentale qu'une forme lorentzienne. Ce résultat confirme que la fonction instrumentale ne déforme pas de manière sensible les émissions observées. Nous avons donc décomposé la courbe expérimentale en deux raies de forme lorentzienne, de même largeur, dont les intensités maximales sont dans le rapport 2 et dont les sommets sont distants de 0,7 eV.

La largeur à mi-hauteur de chacune de composantes de l'émission  $K\alpha_{1,2}$  est, dans ces conditions, égale à 0,60 eV. Compte tenu de l'élargissement instrumental de la raie observée nous estimons la largeur de chaque émission à  $0,55 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ .

Si K $\alpha$  1,2

— courbe expérimentale  
- - - courbes calculées

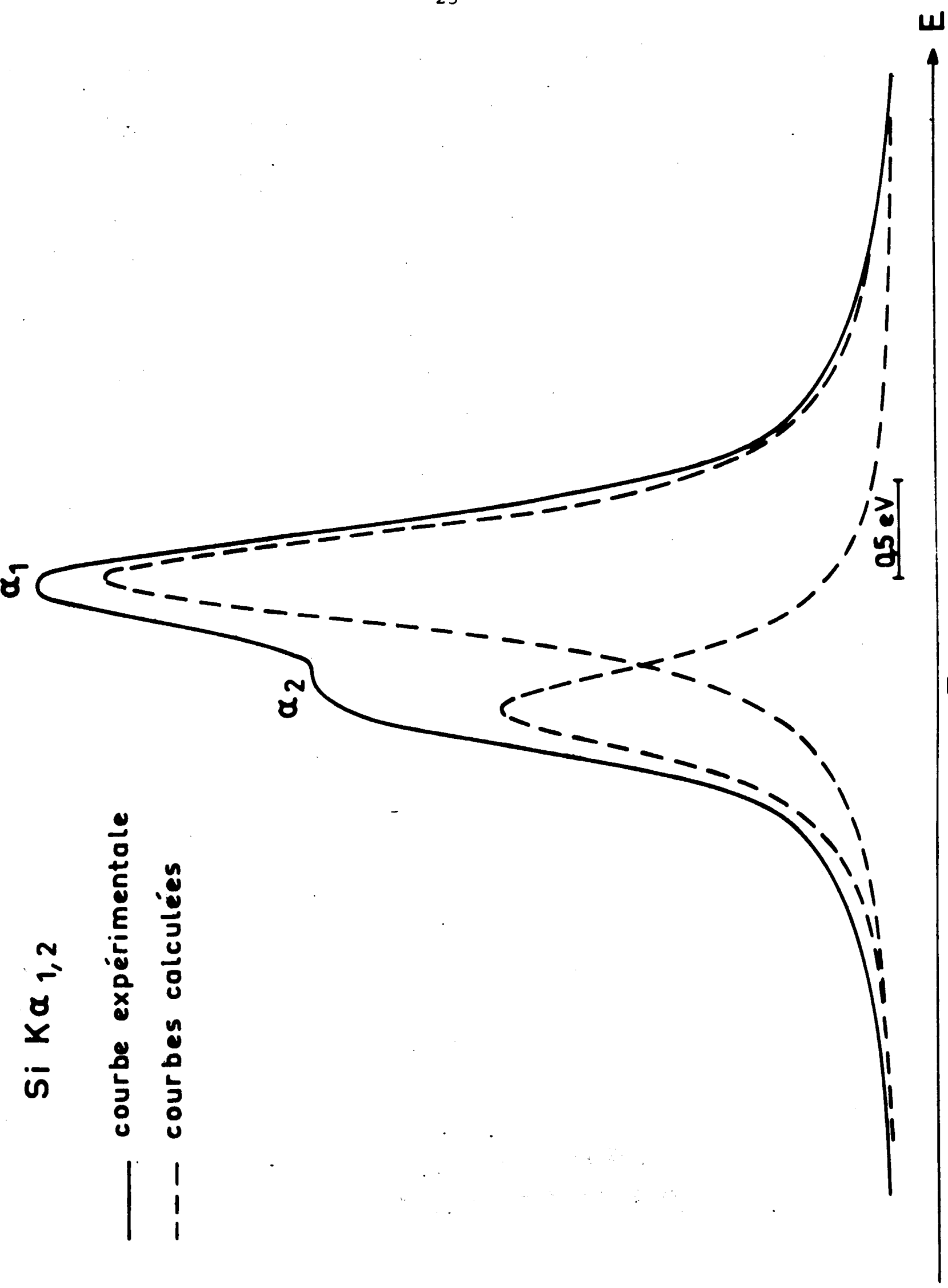


Fig.3

comprise entre 0,6 et 0,7 eV. L'écart entre les valeurs de longueur d'onde reste dans les limites des erreurs expérimentales.

Le maximum d'intensité de  $K\alpha$  se déplace vers les grandes énergies lorsque le degré d'oxydation augmente. Les distances entre les émissions  $K\alpha$  de  $SiO$  et  $SiO_2$  et celle du silicium sont portées dans le tableau VI en  $\mu X$  et en eV.

	Auteur		A. FAESSLER (1963)		V.F. DEMEKHIN et M.A. BLOKHIN (1969)
	$\Delta \lambda$	$\Delta E$	$\Delta \lambda$	$\Delta E$	$\Delta E$
$SiO$	$-1,26 \pm 0,2 \mu X$	$+0,31 \pm 0,05 eV$	-	-	-
$SiO_2$	$-2,31 \pm 0,2 \mu X$	$+0,57 \pm 0,05 eV$	$- 2,44 \mu X$	$+0,60 eV$	$+ 0,56 eV$

TABLEAU VI

Pour  $SiO_2$  la valeur du déplacement est en bon accord avec celle des autres auteurs. Pour  $SiO$ , aucune observation n'avait été faite jusqu'à présent. Comme on pouvait le prévoir le déplacement de  $SiO K\alpha$  est à peu près la moitié de celui de  $SiO_2 K\alpha$ .

Les déplacements  $\Delta E$  des raies  $K\alpha$  traduisent une variation d'énergie des niveaux K et  $L_{II}$  ou  $L_{III}$  ; par suite de la modification de l'effet d'écran due à la liaison chimique, l'énergie de ces niveaux doit augmenter dans l'oxyde. Le sens observé pour le déplacement de  $K\alpha$  ne peut s'expliquer que si la variation de l'énergie du niveau K est supérieure de quelques dixièmes de eV à celle du niveau  $L_{II}$  ou  $L_{III}$ .

Des mesures de spectroscopie électronique relatives au niveau 2p du silicium dans l'élément et les oxydes nous ont permis de déduire de  $\Delta E$  le déplacement du niveau 1s. Nous y reviendrons.

## B - Emissions satellites de grande énergie

Le premier groupe de raies satellites accompagnant le doublet  $K\alpha$  vers les grandes énergies a été étudié au laboratoire pour les éléments de numéro atomique  $Z = 11, 12$  et  $13$ , à la fois du point de vue expérimental (C. SENEMAUD - 1968) et théorique (A. SUREAU - 1970). Il était intéressant de mesurer ces raies pour le doublet  $K\alpha$  du silicium, élément de numéro atomique immédiatement supérieur. Il faut signaler que l'ensemble des raies satellites de  $K\alpha$  a été analysé expérimentalement pour les éléments du début de la troisième période (D.W. FISCHER et W.L. BAUN 1965, J. UTRIAINEN et al 1968, M.O. KRAUSE et J.G. FERREIRA 1975).

La fig. 4 montre un enregistrement densitométrique de l'émission  $K\alpha_{1,2}$  et des premiers satellites  $\alpha', \alpha_3$  et  $\alpha_4$ . Lorsqu'on veut observer ceux-ci avec une intensité suffisante, la densité optique au maximum de  $K\alpha_1$  n'est plus comprise dans le domaine où la loi de réponse du film est valable. L'échelle d'intensité n'est pas linéaire sur cette figure.

Rappelons que les émissions satellites de grandes énergies sont interprétées comme des transitions monoélectroniques dans des atomes possédant plusieurs lacunes. A deux lacunes initiales correspondent les raies  $K\alpha', \alpha_3$  et  $\alpha_4$ . Elles sont dues en fait à la superposition de plusieurs transitions qui résultent des différentes configurations possibles pour l'état initial et l'état final. En couplage LS, les transitions sont :

A	1s 2s	$1s \longrightarrow$	2s 2p	$1p$		
B	1s 2p	$1p \longrightarrow$	$2p^2$	$1s$	}	$\alpha'$
C	1s 2p	$3p \longrightarrow$	$2p^2$	$3p$		
D	1s 2s	$3s \longrightarrow$	2s 2p	$3p$	}	$\alpha_3$
E	1s 2s	$1p \longrightarrow$	$2p^2$	$1D$		

La présence des électrons de valence peut éventuellement produire une démultiplication de certaines raies. La modification de l'état physico-chimique de l'émetteur provoque des déplacements des transitions, les unes par rapport aux autres, qui peuvent expliquer des variations de l'intensité relative des satellites,



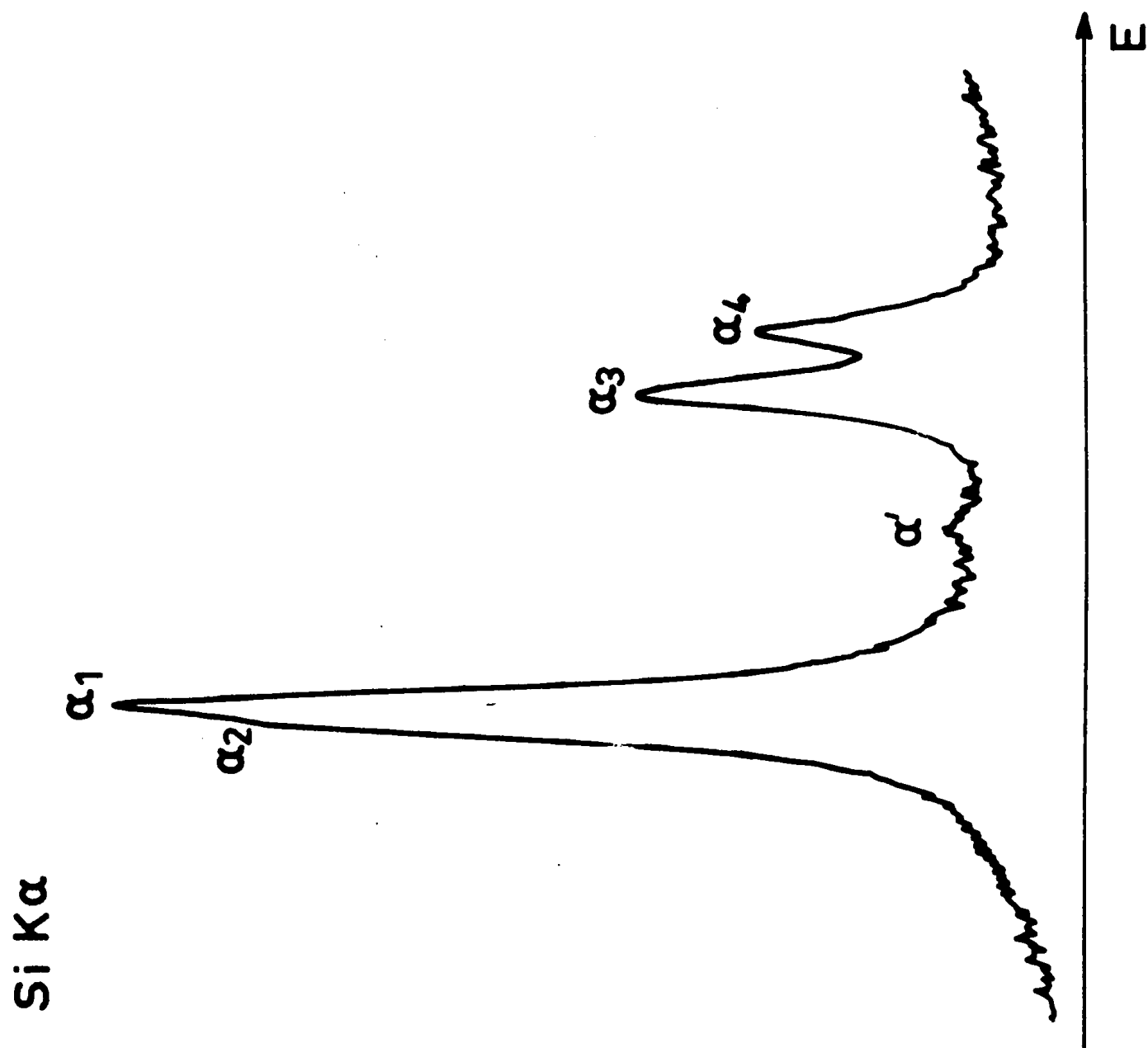
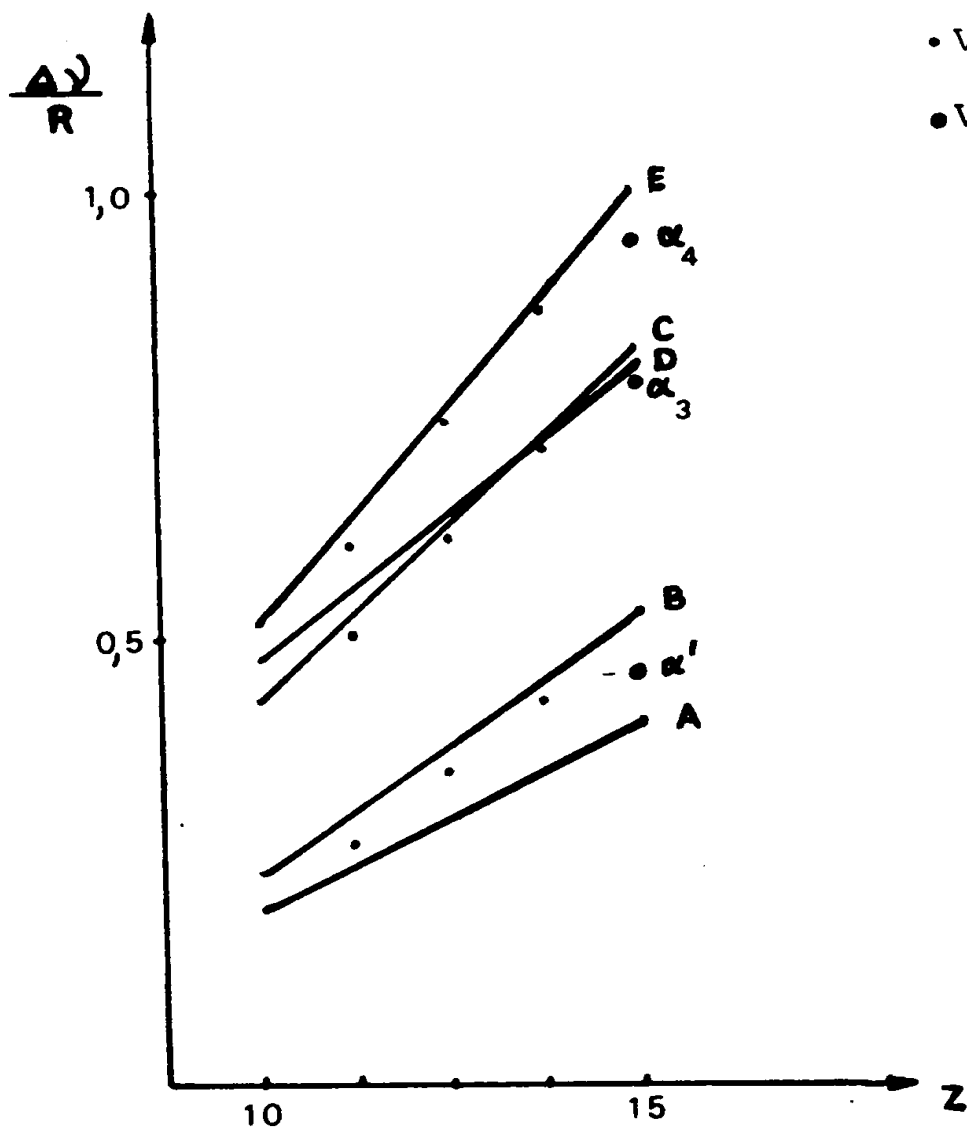


Fig.4

ainsi que des variations de leur largeur.

Par la série du sodium au silicium des calculs ont été faits par Z. KOPAK (1961), en appliquant la méthode de Layzer. Nous avons porté fig. 5 les courbes théoriques donnant la variation de la distance des satellites à la raie principale  $\frac{\Delta\lambda}{R} = f(z)$  pour les cinq transitions A, B, C, D, E, ainsi que les valeurs expérimentales (C. SENEMAUD 1968) pour le sodium, le magnésium et l'aluminium et nos mesures pour le silicium.



• Valeurs d'après C. SENEMAUD  
 • Valeurs d'après l'auteur

Fig. 5

Le satellite  $\alpha'$  semble résulter à la fois des transitions A et B ;  $\alpha_3$  serait dû à C et D et  $\alpha_4$  à E. L'écart entre les valeurs expérimentale et calculée est égal à 0,8 eV pour  $\alpha_4$  ; il dépasse largement la précision expérimentale. L'approximation utilisée pour le calcul semble mieux adaptée aux métaux tels que magnésium et aluminium qu'au silicium.

V.F. DEMEKHIN et V.P. SACHENKO (1969), en se plaçant en couplage intermédiaire obtiennent une plus grande démultiplication des niveaux et sont conduits à attribuer  $\alpha_3$  à des transitions dans des atomes ayant une lacune supplémentaire en  $L_{II}, III'$ , tandis que  $\alpha_4$  et  $\alpha'$  mettraient en jeu des lacunes initiales en  $L_I$  ou en  $L_{III}$ .

Pour les oxydes  $SiO$  et  $SiO_2$ , les distances  $\alpha_3 - \alpha_1$  et  $\alpha_4 - \alpha_1$  augmentent par suite du déplacement des différents niveaux. (Tableau VII).

	$\Delta E (\alpha_{1,2} - \alpha_3)$	$\Delta E (\alpha_{1,2} - \alpha_4)$	H.K. FLEMBERG (1935)	
			$\Delta E (\alpha_{1,2} - \alpha_3)$	$\Delta E (\alpha_{1,2} - \alpha_4)$
Si	10,6 eV	12,8 eV	10,8 eV	13,2 eV
SiO	10,9 eV	13,2 eV	---	---
SiO <sub>2</sub>	10,9 eV	13,2 eV	11,2 eV	13,6 eV

TABLEAU VII

La mesure de l'intensité relative des satellites  $\alpha'$   $\alpha_3$   $\alpha_4$  par rapport à  $\alpha_{1,2}$  permet d'estimer le rapport des probabilités d'ionisation double et simple. Ce rapport est indépendant du mode d'ionisation (C. BONNELLE et C. SENEMAUD 1969). Il ne dépend de l'énergie des particules excitatrices que si celle-ci est inférieure à une certaine énergie seuil.

La possibilité d'éjecter un deuxième électron au cours de l'ionisation primaire traduit l'importance des effets à N corps dans ce type de processus. L'éjection résulte de la variation brusque de la charge effective de l'atome provoquée lors de la formation de la lacune en couche profonde. Cet effet a été décrit dans l'approximation de la perturbation soudaine (effet shake-off). Des calculs de la probabilité relative d'ionisation double, effectués dans cette approximation, permettent de prévoir les rapports d'intensité entre satellite et raie mère.

Pour le silicium nous comparons dans le tableau VIII nos valeurs expérimentales d'intensité avec les valeurs calculées

par T. ÅBERG (1968) en tenant compte du nombre d'électrons effectivement présents dans la sous-couche 2p, lors de l'émission de la raie mère ou de la raie satellite, et de la variation de la probabilité de transition radiative en fonction de ce nombre.

	$\frac{\alpha' \alpha_3 \alpha_4}{\alpha_{1,2}}$	V.F. DEMEKHIN et V.P. SACHENKO (1969) exp.	J. UTRIAINEN et al. (1968) exp.	T. ÅBERG (1968) théorie
Si	0,094 ± 0,005	0,090	0,078	0,083
SiO	0,097	----	----	----
SiO <sub>2</sub>	0,103	0,100	0,090	----

TABLEAU VIII

Ce calcul donne une valeur assez proche, bien que légèrement inférieure à notre mesure ce qui montre que l'approximation utilisée est satisfaisante.

Pour les oxydes SiO et SiO<sub>2</sub>, le rapport d'intensité des satellites à la raie mère augmente avec le degré d'oxydation. Cette augmentation résulte principalement du renforcement de l'intensité des satellites  $\alpha_4$  et  $\alpha'$ . Ce résultat semble confirmer la représentation de V.F. DEMEKHIN et V.P. SACHENKO (1969) (voir plus haut).

## II - BANDE D'EMISSION $K\beta$ ET SPECTRE D'ABSORPTION K DU SILICIUM.

### A - Résultats

#### 1 - Bande d'émission

La bande  $K\beta$  du silicium cristallisé, analysée par excitation directe, est portée fig. 6. Cette bande est asymétrique: du côté des grandes énergies, elle présente une chute rapide d'intensité dont la largeur mesurée entre le 1/4 et les 3/4 de sa hauteur totale est de 0,8 eV. Le maximum d'intensité (A) est situé à -1,6 eV du point d'inflexion de cette chute. Du côté des

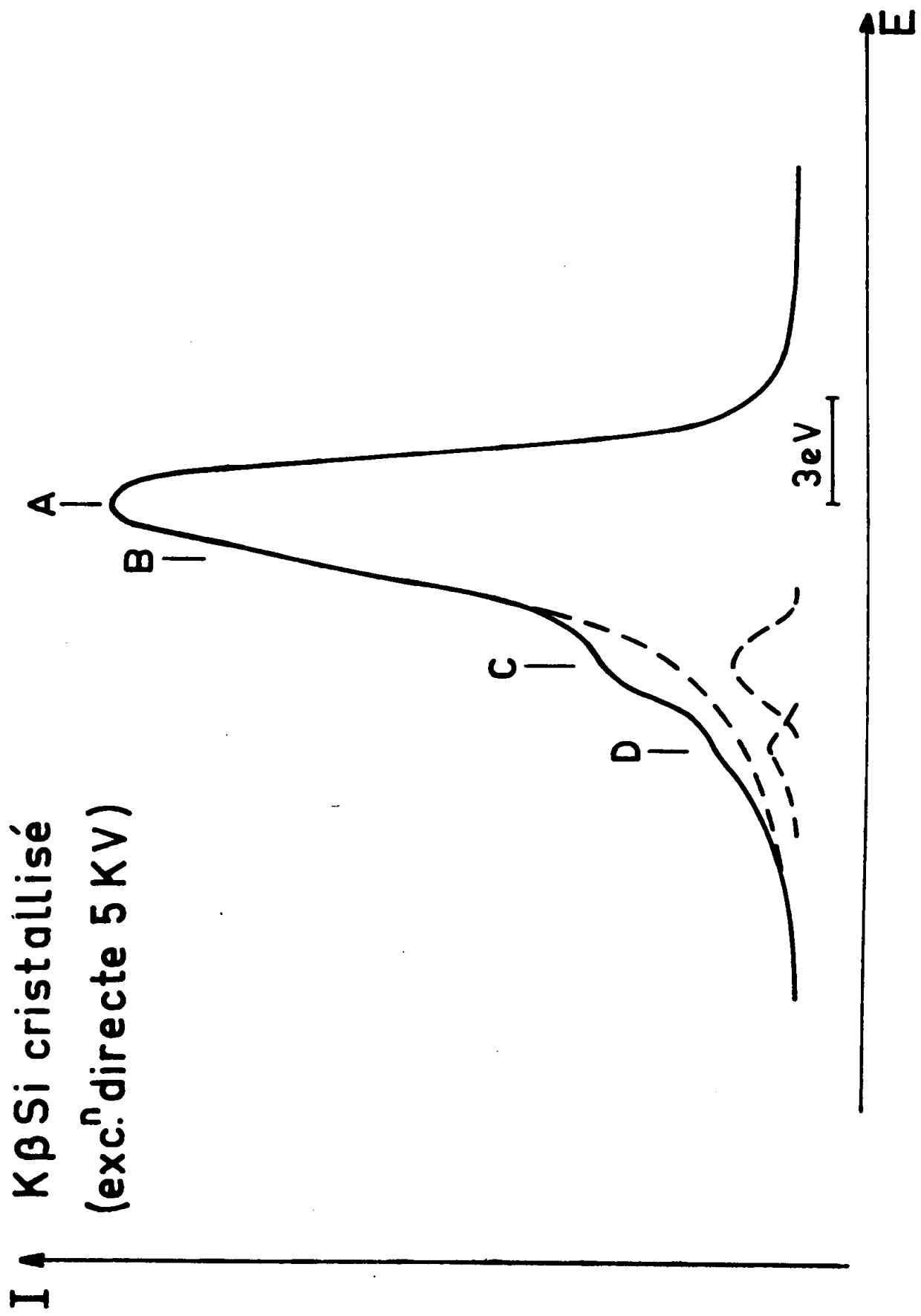


Fig.6

petites énergies, la variation d'intensité n'est pas uniforme, mais présente plusieurs structures. Un premier épaulement (B) est observé à environ -1,5 eV du maximum, puis deux structures plus nettes, (C) et (D) apparaissent à -4,5 eV et -6,9 eV de A. Ces structures étant situées sur le bord d'une émission intense, nous avons dû effectuer une décomposition de celle-ci pour déterminer leur position. Cette décomposition est présentée fig.6 . Elle fait apparaître du côté des petites énergies de la structure D un étalement de l'émission  $K\beta$  qui résulte de l'élargissement dû au niveau profond et d'effets secondaires. La forme de la bande et la position des structures sont en bon accord avec les résultats de B. KERN (1960), G. WIECH et E. ZÖPF (1973), V.V. NEMOSHKALENKO et al. (1973) et M. KARRAS et al (1974). La largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 4,0 eV ; la largeur extrapolée est d'environ 12 eV.

La position du maximum d'intensité (A) de  $K\beta_1$  dépend de l'état cristallin. Nous observons un déplacement de  $+ 0,4 \pm 0,2$  eV lorsqu'on passe de la phase cubique à la phase amorphe. Les longueurs d'onde du maximum (A) sont portées dans le tableau IX pour les deux formes cristallines. L'imprécision résulte essentiellement de la forme arrondie du sommet.

$\lambda_{K\beta_1}$	$\mu X$	eV	G. WIECH et E. ZOPF (1973)
Si cristallisé	6738,5 $\mu X$	1835,8 eV	1836,1 eV
Si amorphe	6737,1 $\mu X$	1836,2 eV	1836,65 eV

} +0,4 eV      } +0,55 eV

TABLEAU IX

Afin d'étudier l'influence éventuelle des contaminations superficielles sur la forme de  $K\beta$ , nous avons fait varier l'épaisseur de la couche émissive, soit en variant la tension d'excitation du faisceau électronique incident, soit en excitant

le spectre par bombardement photonique. Lorsque l'énergie des électrons excitateurs passe de 3 kV à 5 kV, l'épaisseur utile du silicium passe respectivement de 900 Å à 2800 Å. A 3 kV (fig.7) la structure qui correspond à la structure C est située à -4,0 eV du maximum A ; à 5 kV cette structure s'éloigne de A (voir plus haut) et son intensité relative diminue. Lorsque l'énergie d'excitation passe de 5 kV à 6,5 kV l'épaisseur utile atteint 4400 Å. Les structures C et D apparaissent plus nettement et leur position reste inchangée. Nous interprétons ces résultats par une contamination superficielle d'oxyde, dont l'influence est d'autant plus importante que l'épaisseur en jeu est plus petite (donc que la tension d'excitation est plus faible). En effet, nous verrons que l'émission  $K\beta$  de l'oxyde  $SiO_2$  (cristallisé ou amorphe) est située à -4,1 eV de celle du silicium. Elle est donc plus proche du sommet A que la structure C. Parallèlement, l'émission satellite  $K\beta'$  due à l'oxygène, située à -18 eV de  $K\beta$  n'est décelée avec une intensité non négligeable (environ 6% de  $K\beta$ ) que sur le spectre excité à 3 kV.

L'observation de la bande  $K\beta$  par excitation secondaire (Fig. 8) confirme ces résultats. Les structures B, C et D apparaissent à la même distance du sommet A que pour l'émission observée à 5 kV, mais la bande est un peu plus étroite (3,9 eV à mi-hauteur). Il faut rappeler que l'épaisseur en jeu lors de l'excitation secondaire est de quelques dizaines de micron, donc environ cent fois plus grande que lors de l'excitation directe à tension élevée. Si une couche d'oxyde est présente à la surface de l'échantillon son influence devient négligeable par ce mode d'excitation, ce qui explique la diminution de largeur de  $K\beta$ .

## 2 - Spectre d'absorption

Sur la fig. 9 nous présentons la variation, en fonction de l'énergie, du produit  $\mu x$  du coefficient linéaire de photoabsorption  $\mu$  par l'épaisseur  $x$  de l'absorbant pour le silicium cristallisé. La bande d'émission  $K\beta$  est portée comparativement.

Les discontinuités d'émission et d'absorption sont distantes à mi-hauteur de 2,1 eV. Le saut d'absorption présente dans sa partie inférieure un changement de pente dont le point

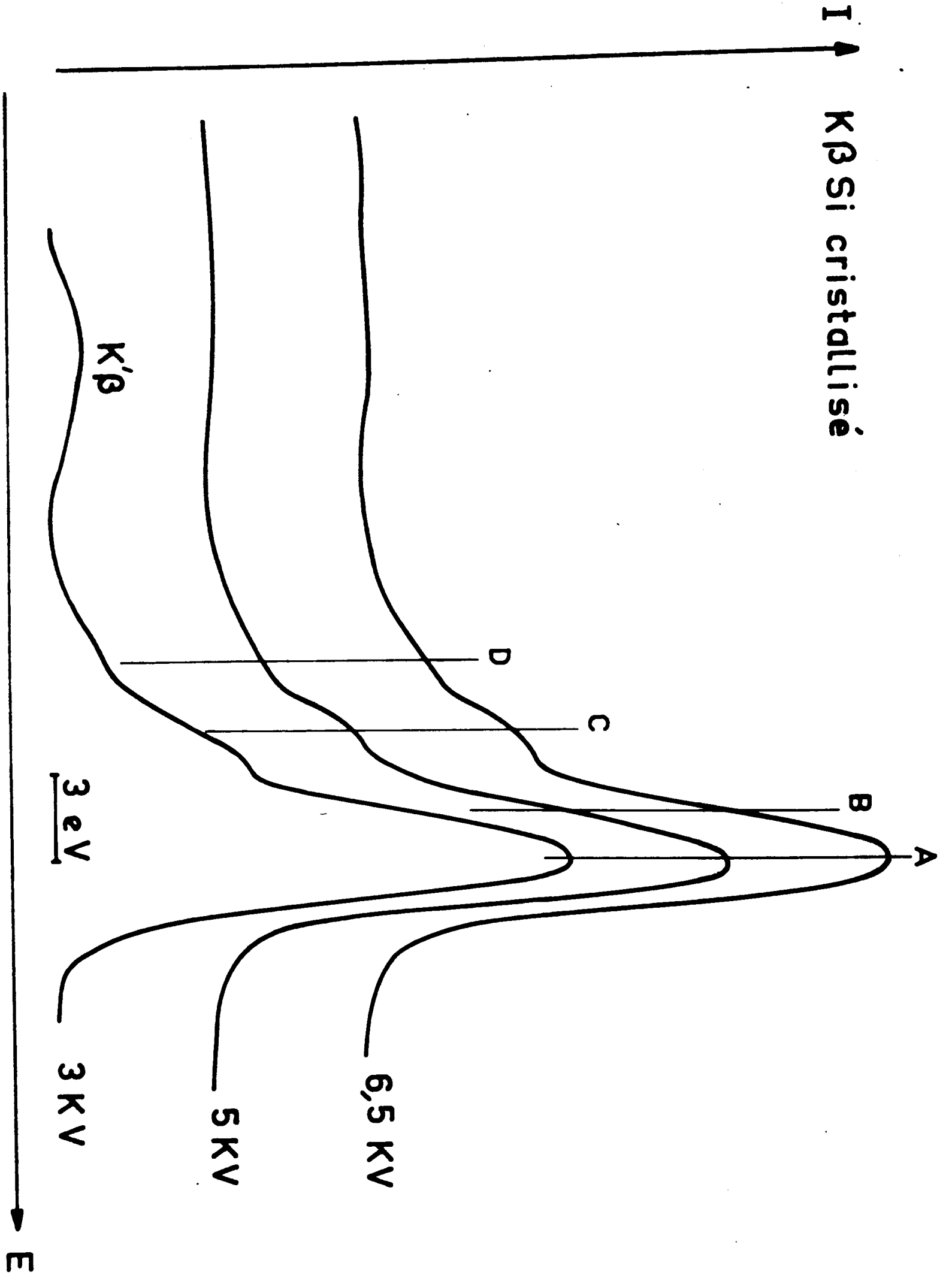


Fig.7



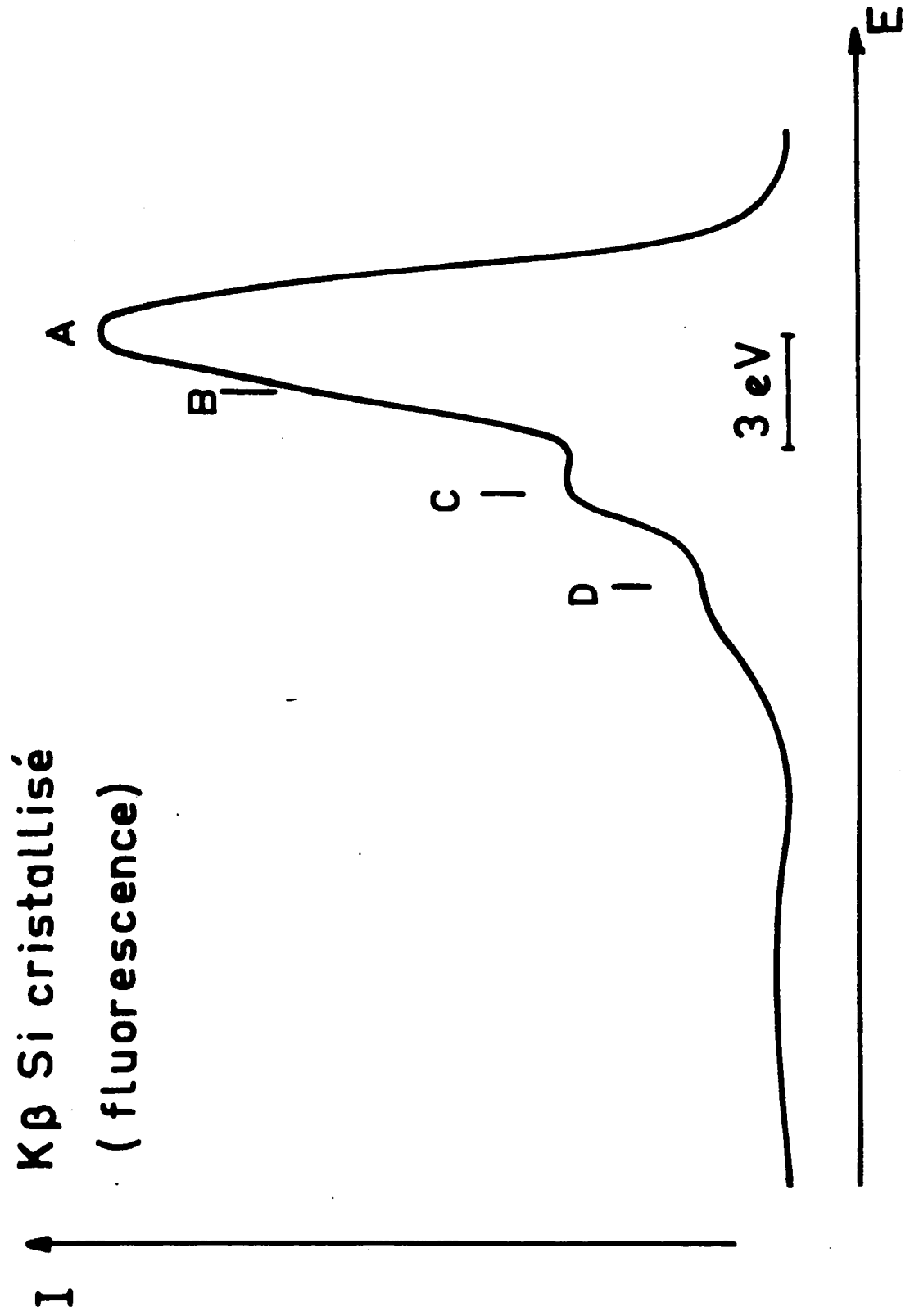


Fig.8

# Si cristallisé

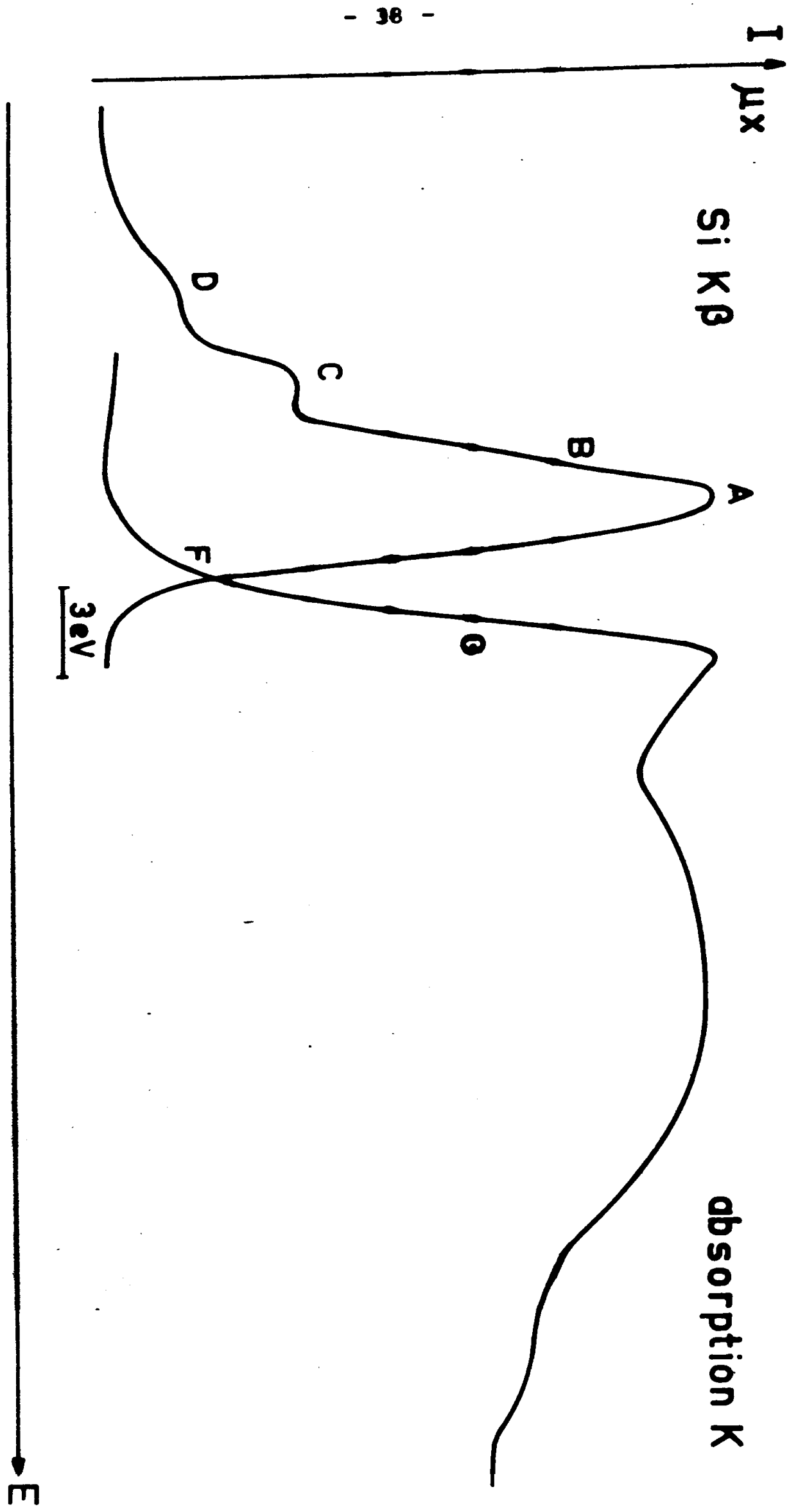


Fig. 9

d'inflexion (F) se trouve à environ 1,2 eV de celui de la chute principale (G). Au delà du saut, la variation de  $\mu_x$  présente des oscillations. Le premier minimum d'absorption est à + 5,6 eV de G.

## B - Discussion

Rappelons que, dans un modèle à "un" électron, les courbes d'intensité X observées au cours d'un processus d'émission ou d'absorption, mettant en jeu les états électroniques les plus extérieurs d'un solide et un niveau profond, dépendent de la distribution des niveaux en cause ; elles dépendent donc de la densité des états occupés (ou inoccupés)  $N_{occ}(E)$  (ou  $N_{inocc}(E)$ ) et de la distribution  $\mathcal{L}$  du niveau profond. Elles sont aussi fonction de la probabilité de transition  $P(E)$  entre les niveaux.

Lors d'une transition d'émission :

$$I(\nu) \propto \int \nu P_e(F) N_{occ}(E) \mathcal{L}(E-\nu) dE$$

$$\propto \nu^2 \int |M|^2 N_{occ}(E) \mathcal{L}(E-\nu) dE$$

où  $|M|$  est l'élément de matrice de la transition

$$|M| = \int (\psi_f^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_i)$$

Quant au coefficient de photoabsorption,  $\mu(\nu)$ , il est lié à la densité des états inoccupés :

$$\mu(\nu) \propto \int \nu P_a(E) N_{inocc}(E) \mathcal{L}(E-\nu) dE$$

$$\propto \frac{1}{\nu} \int |M_a|^2 N_{inocc}(E) \mathcal{L}(E-\nu) dE$$

La variation de la fréquence le long d'un spectre reste faible dans notre domaine spectral et nous la négligerons. La distribution lorentzienne du niveau profond peut avoir une influence non négligeable sur la forme des émissions dans le cas de bandes relativement étroites (spectre L du nickel, par exemple,

discuté par C. BONNELLE (1964)). Pour les spectres K des éléments à bande "sp", ceux du magnésium et de l'aluminium, par exemple, analysés par C. SENEMAUD (1968), la largeur du niveau K, voisine de 0,5 eV reste très faible vis à vis de la largeur de la bande de conductibilité occupée qui est de l'ordre de 10 eV. L'influence de la distribution  $\mathcal{L}$  reste négligeable, sauf au voisinage des limites d'émission ou d'absorption. Du côté des petites énergies de la bande d'émission elle se traduit par un léger étalement. Du côté des grandes énergies, la limite théoriquement abrupte pour un cristal parfait au zéro absolu (limite de Fermi) se déforme. Quant à la limite d'absorption, elle se déforme symétriquement de la précédente et les points d'inflexion des deux discontinuités coïncident. Si l'on néglige l'influence de la lacune créée dans la couche profonde, on peut considérer que la forme des discontinuités est celle des courbes en arc tangente.

Dans les semi-conducteurs et les isolants, les bandes de valence et de conductibilité sont séparées par une bande interdite qui se traduit sur les spectres X par une séparation en énergie des limites d'émission et d'absorption. C. BONNELLE (1964) a obtenu pour la largeur de la bande interdite dans  $\text{Cu}_2\text{O}$  un bon accord avec les mesures optiques, en mesurant la distance entre les points d'inflexion des courbes d'émission et d'absorption après avoir déduit les émissions satellites de grande énergie. Nous verrons que pour le silicium la mesure doit être effectuée différemment.

Le calcul des probabilités de transition est très difficile en toute rigueur, mais d'après les règles de sélection on peut prévoir qu'un spectre d'émission ou d'absorption K traduit plus particulièrement la distribution des états p, tandis qu'un spectre L traduit celle des états s ou d. La comparaison des spectres K et L d'un même élément ou composé peut donc permettre de localiser des états de symétrie différente dans la bande de valence ou de conductibilité.

Dans le cas du silicium l'étude de la structure de bandes a fait l'objet de nombreux travaux théoriques. Dans certains d'entre eux, des calculs ont été développés en vue d'obtenir des informations sur la structure de bande à partir de données expérimentales déduites de mesures de résonance cyclotron : c'est, par exemple, la méthode de l'Hamiltonien de masse

effective, développée par G. DRESSELHAUS et M.S. DRESSELHAUS (1967). D'autres travaux utilisent les méthodes classiques de calcul de structure de bande : méthode du pseudo-potentiel empirique (D. BRUST 1964, E.O. KANE 1966, M.L. COHEN et T.K. BERGSTRESSER 1966), méthode O.P.W. (F. HERMAN et al. 1967) en ajustant la valeur du potentiel à partir de valeurs expérimentales des transitions interbandes mesurées dans le domaine optique.

Nous avons retenu, pour discuter nos résultats, un calcul de bandes d'énergie développé par D.J. STUKEL et R.N. EUWEMA (1970). Ce calcul est de type self-consistant ; la méthode utilisée est celle des ondes planes orthogonalisées-OPW. Le potentiel est obtenu à partir de potentiels atomiques de Herman et Skillman. Aucun ajustement des paramètres à partir des données expérimentales n'est introduit. La valeur de la constante réticulaire utilisée est 5,431 Å. Les auteurs donnent, outre le schéma des bandes d'énergie dans l'espace des  $k$ , les courbes de densité d'états de valence et de conductibilité, ce qui rend possible une comparaison directe avec nos résultats expérimentaux.

Nous avons porté les courbes calculées  $N(E)$  sur la fig. 10 à la même échelle que nos spectres K. Nous avons ajusté les courbes à l'énergie correspondant au milieu de la bande interdite, en supposant qu'il correspond sur les courbes expérimentales au milieu de la distance entre les limites d'émission et d'absorption mesurée à mi-hauteur. Nous avons porté, de plus sur la figure les spectres d'émission et d'absorption L observés par G. WIECH et E. ZÖPF (1973) ; ils sont ajustés par rapport aux spectres K en ajoutant à leur énergie celle de la transition  $K\alpha_1$  (p.26).

1 - Mesure de la bande interdite. A partir de la fig.10 nous constatons que le sommet de la bande de valence calculée (zéro de l'échelle) ne coïncide pas avec le point d'inflexion de la limite d'émission. Il se situe environ au 1/3 de la hauteur totale de cette chute d'intensité. L'écart entre les limites d'émission et d'absorption mesuré à cette ordonnée est de

### Si Cristallisé

abs<sup>n</sup> L  
(Wiech 1973)

I μx  
Bande L<sub>I,II,III</sub>  
(Wiech 1973)

I μx  
Bande Kβ

abs<sup>n</sup> K

N(E)  
Courbes calculées  
(Stukel 1970)

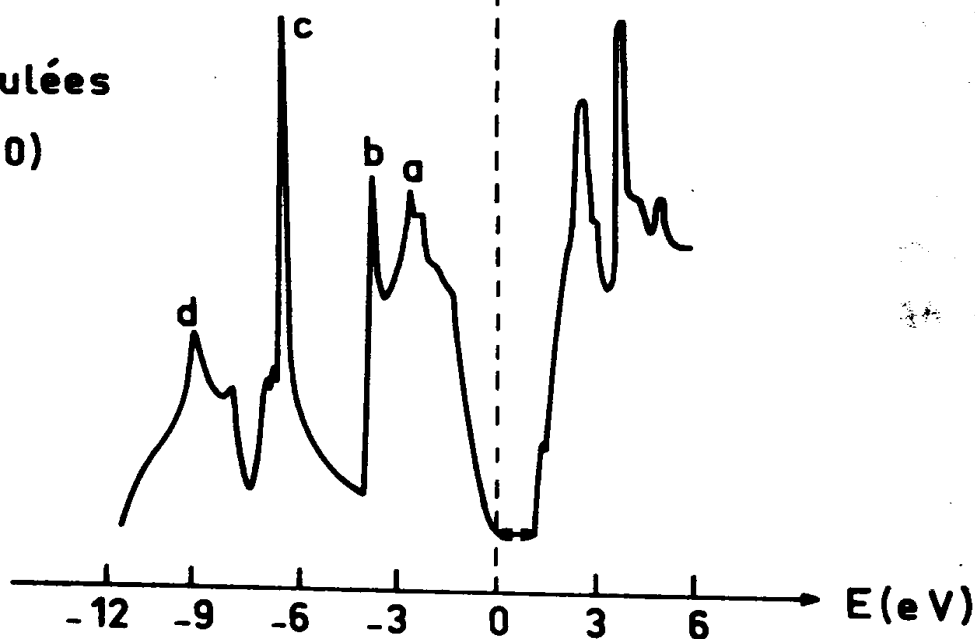


Fig.10

$1,1 \pm 0,2$  eV. Cette valeur est égale à la largeur de la bande interdite qui apparaît sur les courbes théoriques. Notons que cette valeur est en accord avec d'autres mesures : 1,13 eV à partir de mesures optiques ; 1,2 eV d'après les spectres L (O.A. ERSHOV et A.P. LUKIRSKII 1967)-aucune indication sur la méthode de mesure n'est donnée par les auteurs.

L'absence de bord net sur la courbe de densité d'états théorique permet de comprendre que la largeur de la bande interdite ne peut être déterminée comme il est d'usage, c'est-à-dire à partir des points d'inflexion des discontinuités.

2 - Bande de valence. La bande de valence correspond aux quatre électrons 3s et 3p du silicium. D'après le calcul, elle s'étend sur 12 eV environ et peut se décomposer en trois sous-bandes d'environ 4 eV de largeur chacune. La largeur calculée est en bon accord avec la valeur mesurée à partir de l'émission  $K\beta$  (cf. p.34  $L_T = 12$  eV).

Les bandes K et L présentent de même trois structures dont les intensités relatives varient fortement d'un spectre à un autre. Ainsi, le maximum A de  $K\beta$  correspond au pic de grande énergie (a) de la courbe calculée. Celle-ci présente une structure (b) à environ -3,8 eV du saut qui se retrouve sur  $K\beta$  (épaulement noté B). A ce maximum d'intensité de la bande  $K\beta$  correspond une structure relativement peu intense et étalée sur l'émission L. Cette partie de la bande de valence correspond donc principalement à des états p. La structure C de  $K\beta$  coïncide avec le pic central (c) très intense et étroit de la courbe calculée. Le maximum correspondant sur la bande L est le pic le plus intense de cette émission ce qui indique que la symétrie des états correspondants est de type s (ou d) plus marqué. Enfin la structure D, située dans la partie de faible énergie de  $K\beta$ , a une très faible intensité, ce qui laisse supposer que les états s sont prépondérants dans cette région comme le laisse attendre la théorie. Ceci est confirmée par la présence d'un pic relativement intense sur le

spectre L à l'énergie correspondante.

Nous avons effectué le produit de convolution de la courbe de densité des états occupés avec une courbe de Lorentz de largeur à mi-hauteur égale à 0,5 eV. Le résultat de ce calcul est porté fig. 11 ; le maximum de la bande  $K\beta$  a été ajusté au maximum de la courbe de densité d'états théorique. La partie de grande énergie de l'émission (maximums A et B) a une forme analogue à celle de la courbe calculée, en particulier en ce qui concerne le bord de grande énergie. La courbe expérimentale est cependant plus large d'environ 0,7 eV à mi-hauteur. L'élargissement instrumental que nous avons estimé à 0,59 eV dans ce domaine spectral n'explique donc qu'en partie cette différence. Quant aux pics C et D ils sont beaucoup plus intenses sur la courbe calculée que sur  $K\beta$ . Ceci traduit l'influence des probabilités de transition.

Un calcul de la variation de l'intensité X au voisinage des bandes K et L a été effectué par J. KLIMA (1969). Cet auteur tient compte de la structure de bandes, de la probabilité de transition, de la durée de vie du trou profond et de celle du trou présent dans la bande de valence à l'état final du processus d'émission. Le calcul est effectué à l'aide de la méthode k.p - O.P.W.

Sur la fig. 12 nous comparons la courbe calculée par J. KLIMA (1969) pour l'émission  $K\beta$  et la bande observée expérimentalement. Nous les avons ajustées au maximum d'intensité. On constate un accord qualitatif entre les deux courbes : l'élargissement observé pour  $K\beta$  du côté des grandes énergies est de 0,5 eV. Il reste supérieur à l'élargissement résultant des effets instrumentaux, si l'on suppose que ceux-ci sont représentés par une fonction rectangulaire. Le pic C est moins bien résolu sur le spectre que sur la courbe théorique. Quant au pic D il n'apparaît pas sur la courbe calculée car la théorie prévoit la présence d'états s purs, au centre de la première zone de Brillouin. Il semble que cette hypothèse ne soit pas confirmée par le résultat expérimental. Enfin, la courbe théorique présente un léger étalement du côté des faibles énergies qui traduit l'influence des différents effets



Si cristallisé

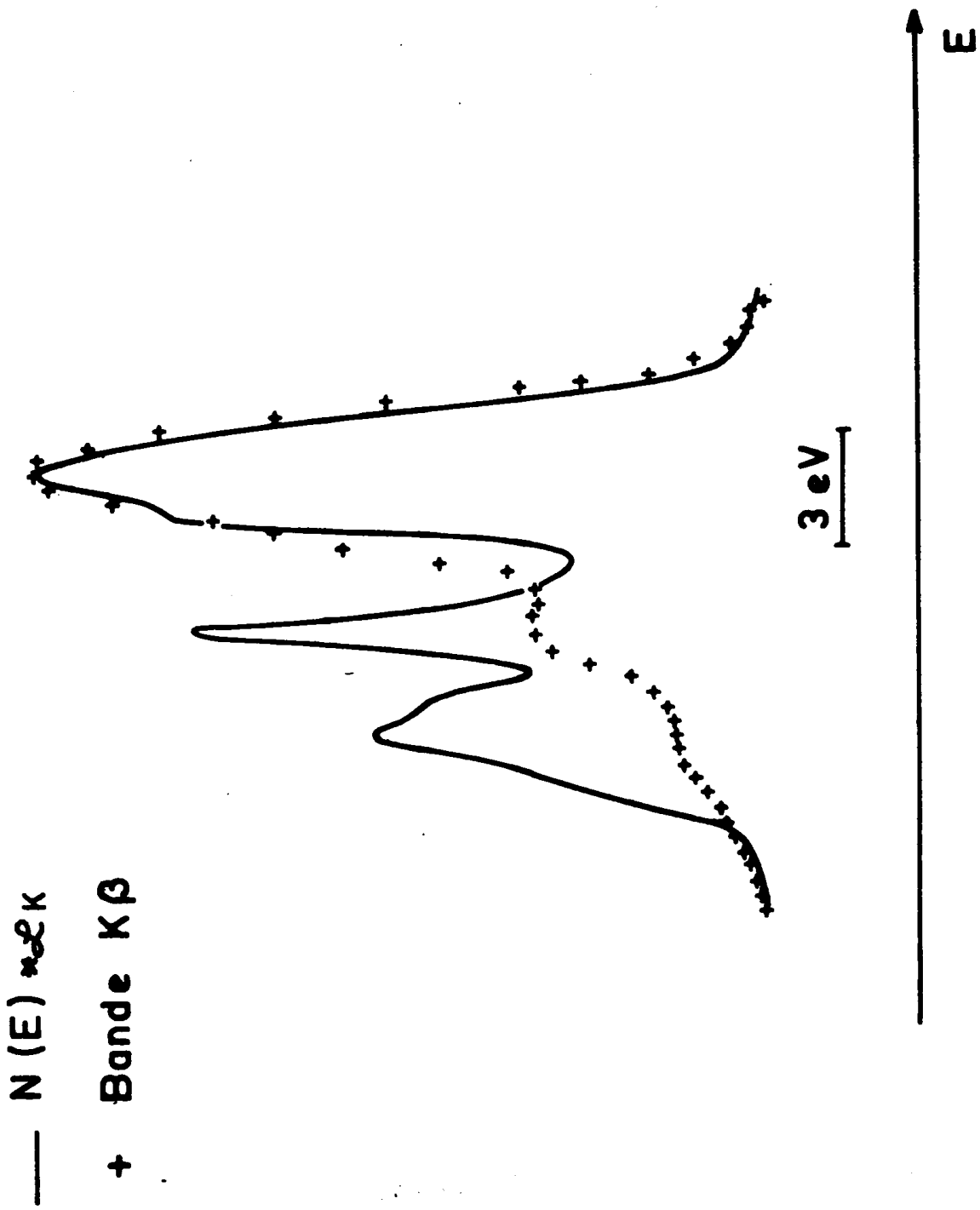


Fig. 11

# Si K $\beta$

— courbe exp<sup>e</sup> d'après l'auteur  
- - - courbe théorique d'après Klima (1970)

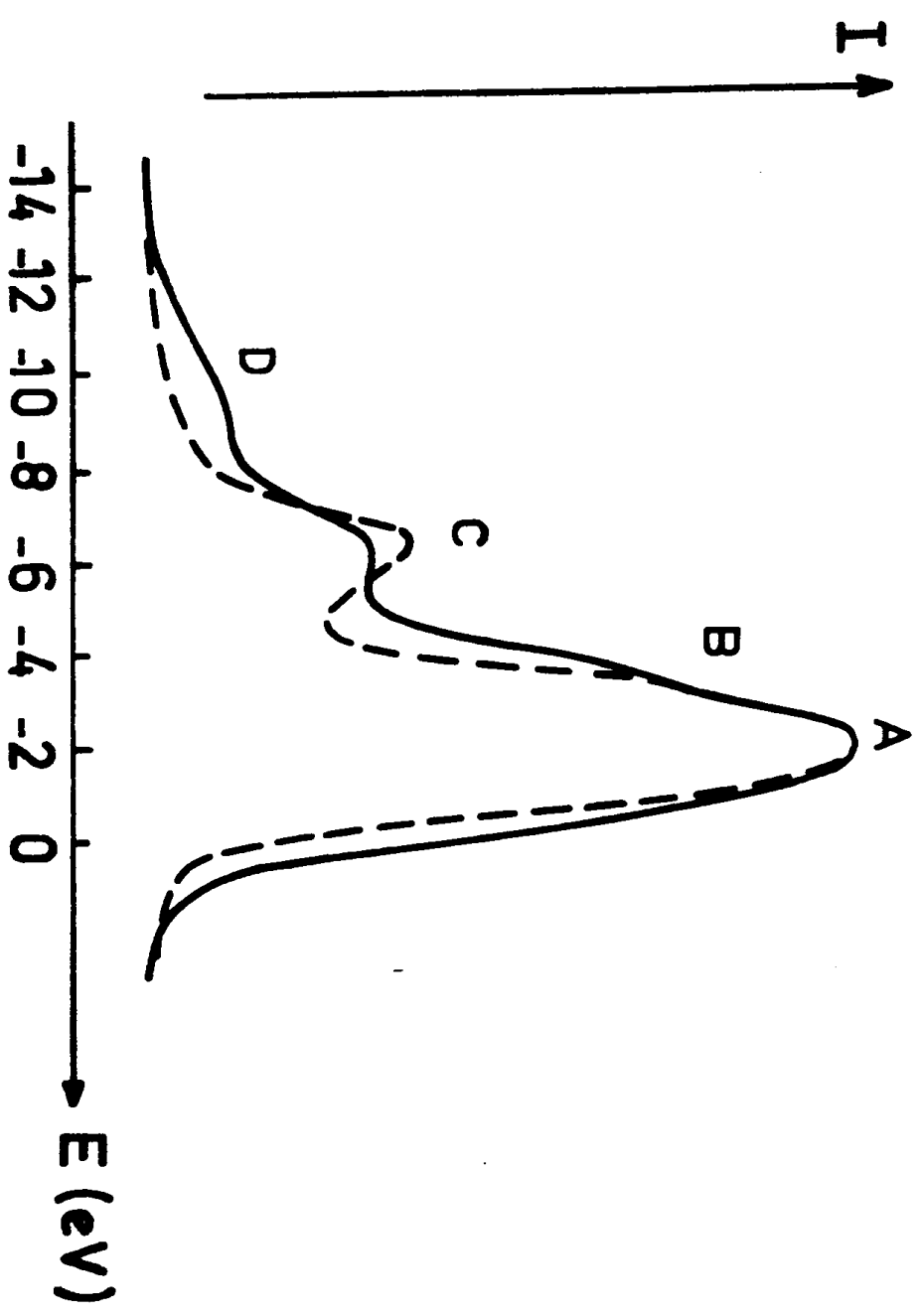


Fig.12

d'élargissement dont tient compte le calcul (trou profond, trou dans la bande). L'estimation de cet étalement est très délicate à partir des courbes expérimentales (fig.6). Toutefois, la largeur mesurée est en accord avec le calcul. On peut dire pour conclure, que la courbe théorique de J. KLIMA (1969) conduit à une bonne représentation globale du spectre observé et qu'elle est compatible avec nos observations. Remarquons que l'accord entre la bande d'émission L (G. WIECH 1967) et la courbe correspondante calculée par J. KLIMA, est comparable à celui observé ici.

### 3 - Bande de conductibilité

La courbe de densité d'états inoccupés calculée par D.J. STUKEL et R.N. EUWEMA (1970), présente des oscillations très marquées au-delà du saut que l'on ne retrouve pas sur les courbes d'absorption K et L (Fig. 10). Notons que ces deux spectres ont une forme comparable au-delà du saut.

La discontinuité K est nettement élargie du côté des faibles énergies : on note un changement de pente à partir du  $1/3$  de  $s_a$  hauteur totale. Cette anomalie apparaît très nettement lors de la comparaison du spectre d'absorption K avec le produit de convolution de la courbe de densité d'états inoccupés et d'une courbe de Lorentz de 0,5 eV de largeur à mi-hauteur (fig.13). Ces deux courbes sont ajustées au point d'inflexion G. Leur différence du côté des petites énergies de G donne la courbe notée (3) sur la figure. Utilisant les résultats de la fig. 10, il est possible de situer la courbe d'absorption expérimentale par rapport au bas de la bande de conductibilité du silicium. Le maximum de la courbe (3) de la fig. 13 se trouve alors à -0,2 eV du bas de cette bande.

Ce résultat peut être interprété de différentes manières :

- Si l'on suppose que la courbe d'absorption traduit directement la courbe de densité d'états, ce qui revient à négliger les interactions dues au trou et aux effets à N corps, nos observations laissent prévoir que la forme de la courbe de densité d'états

### Si cristallisé

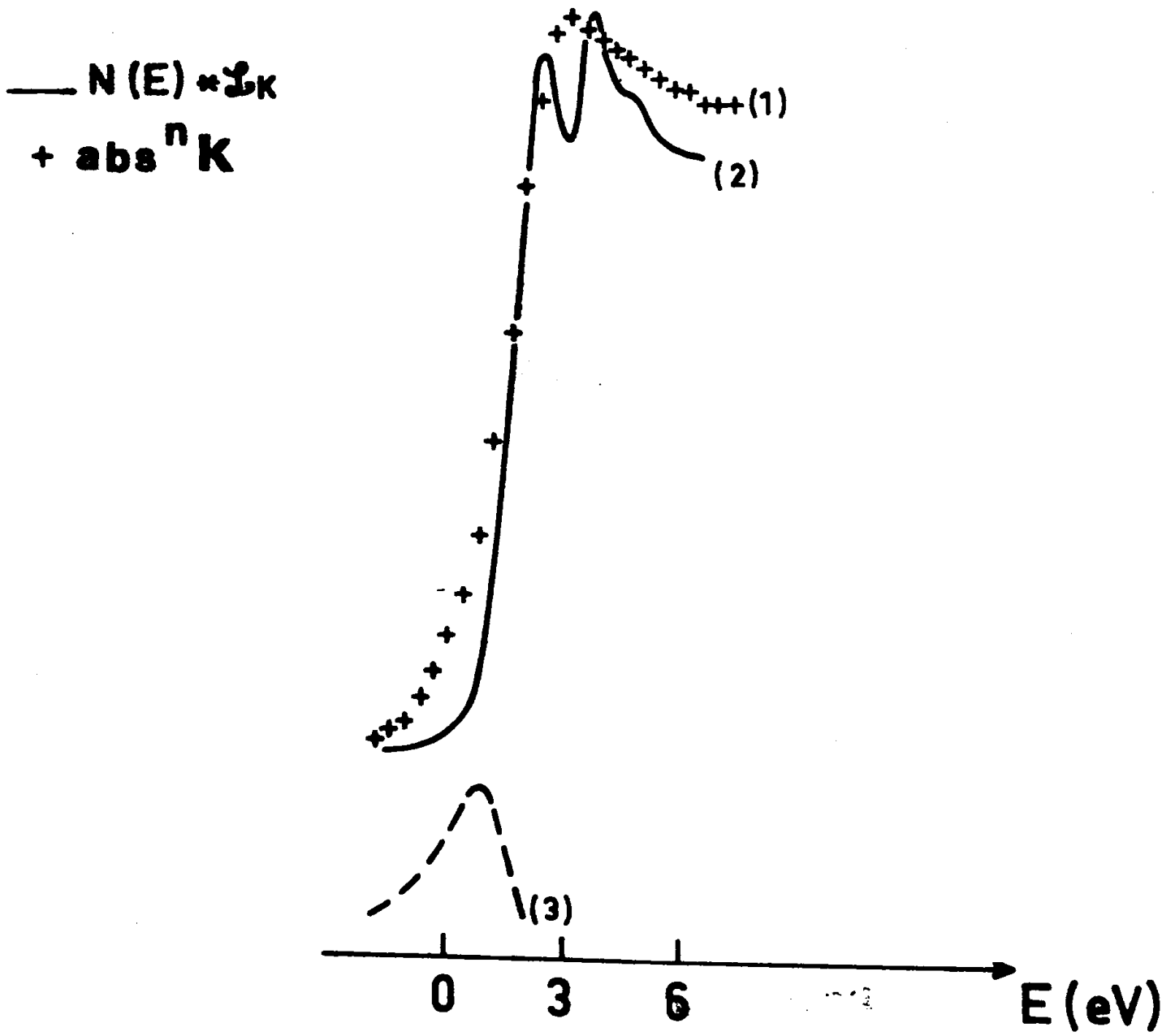


Fig. 13

doit s'étaler d'avantage du côté des petites énergies que ce qui est prévu théoriquement. Nous reviendrons sur ce résultat dans les chapitres III et IV dans lesquels nous discuterons les résultats d'autres calculs de densité d'états.

- Il est possible que la forme du seuil d'absorption ne puisse s'expliquer complètement dans ce modèle mais qu'il soit nécessaire de tenir compte des interactions entre l'électron excité et le trou. On pourrait alors attendre la présence, dans la bande interdite, immédiatement au-dessous de la bande de conductibilité, d'états liés, de type excitonique. Ceci sera discuté dans le chapitre IV.

- Enfin des états liés à la présence de défaut dans l'absorbant pourraient aussi être envisagés, mais des expériences complémentaires faites sur d'autres échantillons devraient être entreprises pour préciser la nature de ces défauts, en particulier pour connaître le rôle de la surface.

### III - BANDE D'EMISSION $K\beta$ ET SPECTRE D'ABSORPTION $K$ DES OXYDES $SiO_2$ et $SiO$ .

#### A - Résultats

##### 1 - Bandes d'émission.

L'émission  $SiK\beta$  des oxydes  $SiO$  et  $SiO_2$  est portée comparativement à celle du silicium pur, sur la Fig. 14, pour des échantillons amorphes excités électroniquement.

L'émission du dioxyde  $SiO_2$  est décalée de  $-4,5$  eV par rapport à  $SiK\beta$ . Sa largeur à mi-hauteur est de  $3,2$  eV. Sa forme est quasi symétrique dans la partie la plus intense ; elle présente un léger étalement du côté des grandes énergies, qui donne l'apparence d'une structure vers  $+ 3,3$  eV du maximum d'intensité. L'émission satellite  $K\beta'$  due à la présence de l'oxygène a une intensité relative d'environ 22%. Elle est située à  $- 14,3$  eV de  $K\beta$   $SiO_2$ .

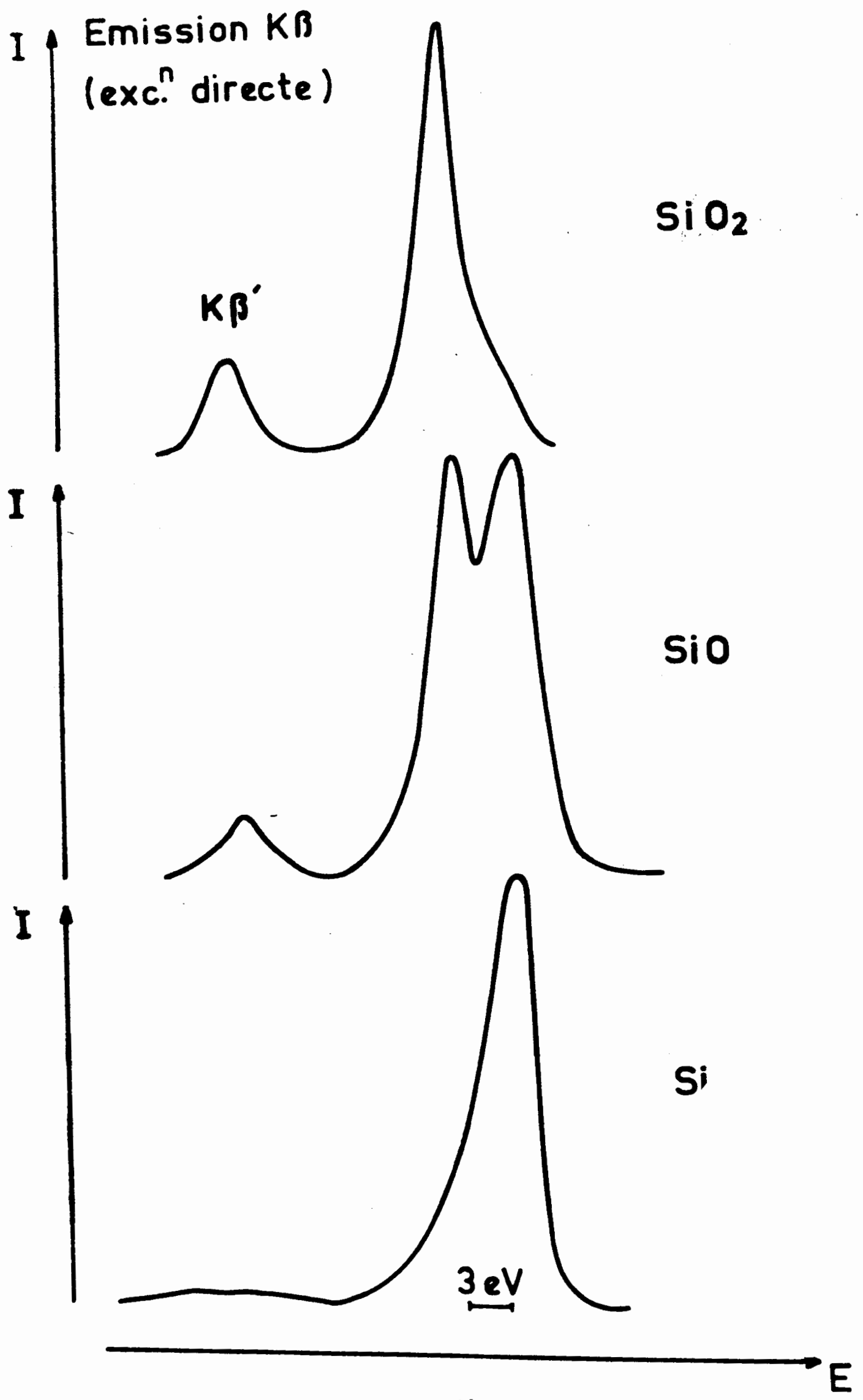


Fig. 14

Pour le monoxyde, la bande est nettement dédoublée. Le pic de grande énergie est à peu près en coïncidence avec le sommet  $\text{SiK}\beta$ . Celui de faible énergie est voisin du maximum  $\text{SiO}_2 \text{K}\beta$ . Ils sont séparés de 4,1 eV. L'émission  $\text{K}\beta'$ , à environ -14,5 eV du deuxième pic, a une intensité relative de 14%. Ces résultats pourraient laisser croire que le spectre de SiO correspond à une superposition des émissions de Si et  $\text{SiO}_2$ , ainsi que L.W. BAUN et J.C. SOLOMON (1971) et E.W. WHITE et R. ROY (1964) l'avaient conclu de leurs observations. On pourrait alors envisager que SiO subit une transformation chimique sous le bombardement électronique, le monoxyde se transformant superficiellement en  $\text{Si} + \text{SiO}_2$ .

Ceci nous a amené à analyser ces émissions par excitation secondaire, car dans ce cas, les risques de transformation de l'échantillon sont pratiquement nuls. Nous avons porté sur la fig. 15 les émissions  $\text{K}\beta$  de Si, SiO,  $\text{SiO}_2$  observées par fluorescence. Les échantillons de Si et  $\text{SiO}_2$  sont sous forme cristallisée, par suite des difficultés de préparation des échantillons amorphes en couche épaisse. L'échantillon de SiO est amorphe. La courbe  $\text{SiOK}\beta$  présente une forme sensiblement identique à celle observée par excitation directe. Les deux sommets de  $\text{K}\beta$  ne sont pas ici d'égale intensité, celui de grande énergie est plus intense. Leurs positions restent en coïncidence avec les maximums d'intensité de Si et de  $\text{SiO}_2$ . Mais il faut souligner qu'une raie ou bande d'émission X met en jeu deux niveaux qui, l'un et l'autre, dépendent de l'environnement chimique. Aucune conclusion ne peut donc être déduite du seul examen des bandes  $\text{K}\beta$ .

L'émission  $\text{SiO}_2 \text{K}\beta$  est légèrement plus étroite que par excitation directe ( $\Delta E_{1/2} = 2,6$  eV) et la structure de grande énergie à + 3,7 eV du sommet est plus marquée.

Nous reviendrons sur l'interprétation de ces résultats.

## 2 - Spectres d'absorption.

Les spectres d'absorption observés pour les oxydes SiO et  $\text{SiO}_2$  amorphes sont très différents du spectre de l'élément pur (Fig. 16). Leurs sauts d'absorption sont déplacés respectivement d'environ + 8,4 eV et 7,3 eV. Le résultat le

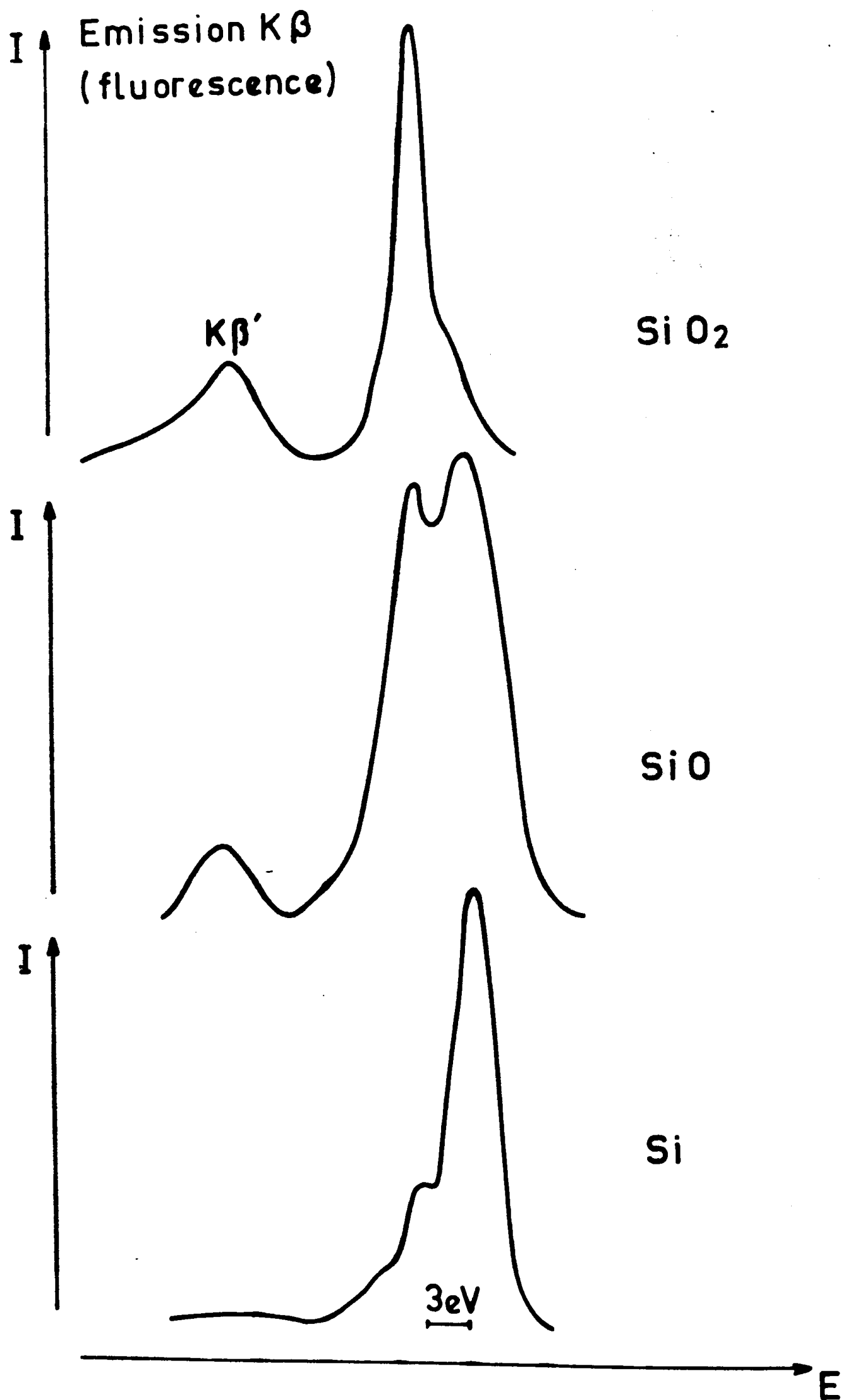


Fig.15



# Absorption K

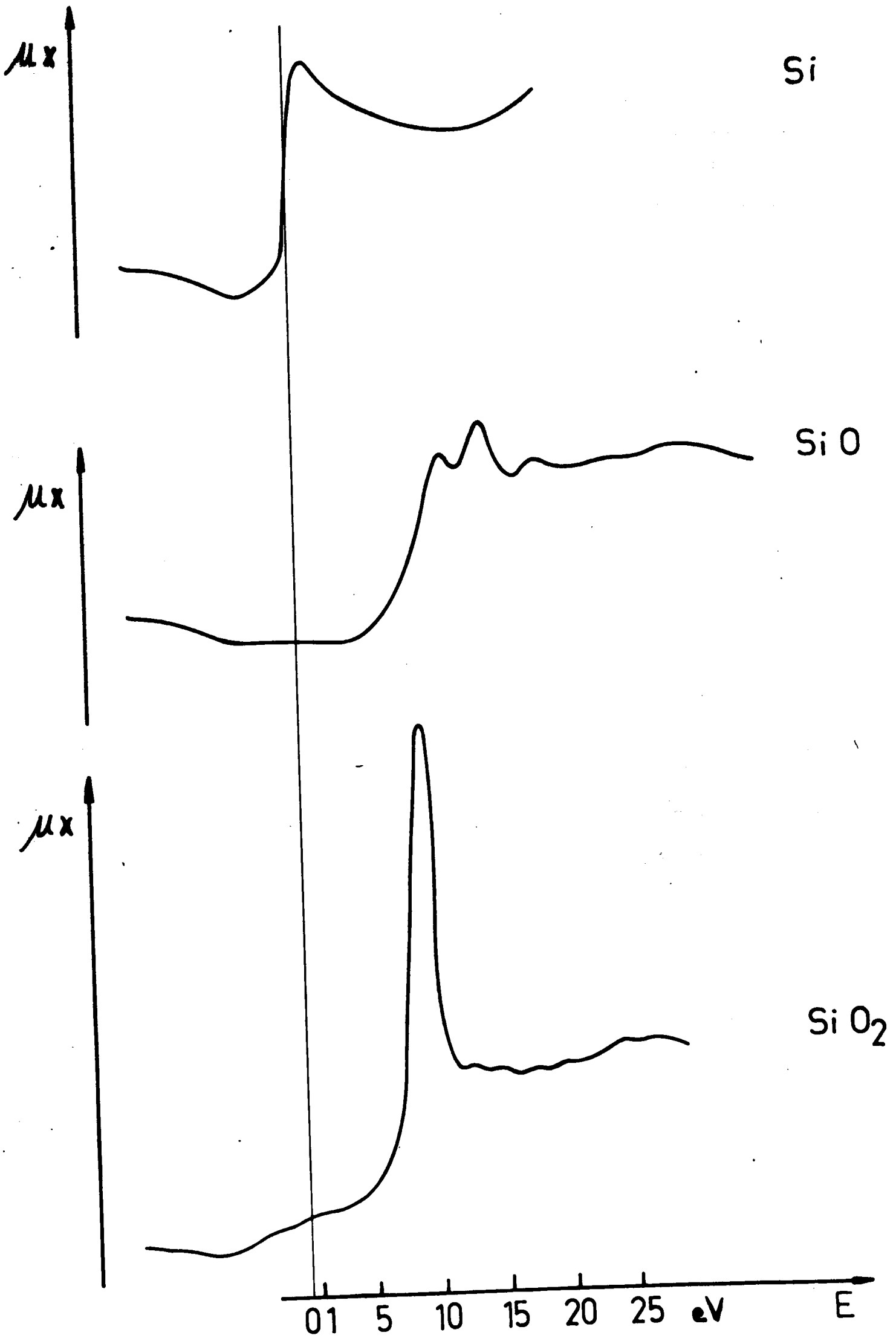


Fig 16

plus frappant est la présence d'une raie d'absorption très intense sur la courbe de  $\text{SiO}_2$ . Elle apparaît aussi sur le spectre de  $\text{SiO}_2$  cristallisé que nous discuterons plus loin. Ceci est en accord avec les résultats déjà obtenus par Y.CAUCHOIS, C.BONNELLE(1956). Le maximum de cette raie d'absorption est situé dans les deux cas à + 8,5 eV de la discontinuité du silicium. Au delà, la variation de  $\mu_x$  dépend de la forme cristalline. Nous y reviendrons dans le Chapitre III.

Pour  $\text{SiO}$ , la discontinuité s'étale sur environ 2,5 eV entre le 1/4 et les 3/4 de sa hauteur totale et semble présenter deux pentes différentes. Elle est suivie de fluctuations plus ou moins marquées, faisant apparaître des maximums d'absorption à +2,0 eV, +4,8 eV et + 8,8 eV du saut. (C.SENEMAUD, M.T.COSTA LIMA 1974).

D'après les courbes d'absorption, le monoxyde  $\text{SiO}$  ne semble pas être un mélange de Si et  $\text{SiO}_2$  : la courbe d'absorption de  $\text{SiO}$  ne présente, en effet aucune structure au voisinage de la discontinuité du silicium et aucune structure à l'énergie correspondant à la raie d'absorption de  $\text{SiO}_2$ . En fait, là encore il faut tenir compte des deux niveaux qui interviennent dans la transition. Nous y reviendrons.

## B - Discussion

### 1 - Comparaison des spectres du silicium dans Si, SiO et SiO<sub>2</sub>

Pour pouvoir comparer les spectres d'émission et d'absorption K du silicium dans l'élément et ses oxydes, il est nécessaire de les rapporter à un même zéro d'énergie. Pour ce faire, nous avons utilisé simultanément les données de la spectroscopie de photoélectrons et la position de l'émission  $K\alpha_{1,2}$  (M.T. COSTA LIMA, C. SENEMAUD, sous presse).

a) Spectroscopie de photoélectrons. Rappelons que la spectroscopie de photoélectrons (ESCA) permet d'analyser les distributions énergétiques des électrons émis par un échantillon lorsqu'il est irradié par un faisceau X quasi monochromatique, d'énergie  $h\nu$ . Dans le cas d'un échantillon conducteur, en contact électrique avec le spectromètre, le niveau de Fermi de l'échantillon s'ajuste au niveau de Fermi

du matériau constituant le spectromètre. La conservation des énergies s'écrit :

$$h\nu = E_1 + E_{\text{cin}} + \phi_{\text{sp}}$$

$E_{\text{cin}}$  est l'énergie cinétique du photoélectron,  $E_1$  est son énergie de liaison relativement au niveau de Fermi qui sert d'énergie de référence,  $\phi_{\text{sp}}$  est la fonction travail du spectromètre. Elle est déterminée au cours d'un étalonnage de l'appareil par enregistrement d'une raie d'énergie connue.

Pour les échantillons isolants ou semi-conducteurs, de grandes précautions doivent être prises lors des mesures. En effet, si le contact entre l'échantillon et le spectromètre n'est pas parfait, il s'introduit une erreur due au fait que le zéro par rapport auquel est effectuée la mesure n'est plus confondu avec le niveau de Fermi de l'échantillon. De plus, les mesures peuvent être perturbées par un effet de charge de l'échantillon, résultant de la perte d'électrons au cours du bombardement X : des précautions s'imposent (utilisation d'échantillons très minces, dépôt d'une couche conductrice à la surface de l'échantillon ou bombardement de l'échantillon par des électrons de faible énergie), sinon les pics peuvent être déplacés vers les petites énergies cinétiques.

G. HOLLINGER et al. (1974) ont mesuré, par cette méthode, l'énergie de liaison des électrons 2p du silicium dans Si, SiO et SiO<sub>2</sub>. Ces auteurs ont observé pour la distribution 2p du silicium dans SiO un doublet (maximums à 99,4 eV et 101,5 eV) qui s'étale sur environ 5 eV. Ce résultat est en désaccord avec nos observations pour la transition K $\alpha$  Si. En effet, la largeur globale de cette émission, qui correspond à la somme des largeurs des niveaux 1s et 2p<sub>1/2</sub>, 2p<sub>3/2</sub>, n'est que de 1,1 eV environ. L'analyse de la distribution des photoélectrons 2p du silicium dans SiO a été reprise dans notre laboratoire. Nous observons une forte modification du spectre lorsque la surface de l'échantillon est soumise à un décapage ionique, suffisamment prolongé, à l'aide d'ions Argon. Un seul maximum persiste : il se trouve à la position du pic de plus

grande énergie. Celui situé à 99,4 eV semble résulter de la présence d'atomes de silicium à la surface de l'échantillon, En effet, d'après G. HOLLINGER et al. (1974), l'énergie de liaison 2p du silicium dans l'élément pur est de 98,9 eV. Quant à celle du silicium dans SiO<sub>2</sub>, elle est de 103,3 eV.

b) Ajustement des spectres - Utilisant les énergies de liaison 2p déterminées par spectroscopie de photoélectrons et l'énergie de la transition K $\alpha$  (cf.p 26,27) nous avons déduit l'énergie du niveau 1s du silicium dans Si, SiO et SiO<sub>2</sub>. Puis à partir de nos mesure pour K $\beta$ , nous avons situé, dans chaque cas, la bande de valence par rapport à l'énergie de Fermi prise comme origine (tableau X). On constate que le déplacement du niveau 1s est supérieur à celui du niveau 2p lorsqu'on passe de Si à SiO (2,6 eV pour 2p ; 2,9 eV pour 1s) ou de Si à SiO<sub>2</sub> (4,4 eV pour 2p ; 5,0 eV pour 1s) et que le déplacement est nettement plus grand pour SiO<sub>2</sub> que pour SiO.

	(1) E <sub>2p</sub> (eV)	(2) E <sub>K<math>\alpha</math></sub> (eV)	(3) E <sub>1s</sub> (eV)	(4) E <sub>K<math>\beta</math></sub> (eV)	(5) E <sub>B.V.</sub> (eV)
Si	98,9	1739,7	1838,6	1836,2	2,4
SiO	101,5	1740,0	1841,5	{ 1836,4 1832,3	5,1 9,2
SiO <sub>2</sub>	103,3	1740,3	1843,6	1831,7	11,9

(1), (3) et (5) énergies rapportées au niveau de Fermi

TABLEAU X

Les bandes K $\beta$  de Si, SiO et SiO<sub>2</sub> sont portées com-

parativement sur la Fig. 17. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi déterminé à partir des mesures ESCA. A partir de cette figure, on constate que l'émission  $K\beta$  de  $SiO$  n'est pas une superposition de  $SiK\beta$  et de  $SiO_2 K\beta$  comme il avait été suggéré par différents auteurs et comme le laisserait paraître la fig. 14.

Nous avons de même porté sur la fig. 17 les spectres d'absorption K du silicium dans ces trois matériaux, ainsi que les spectres des photoélectrons de valence.

Nous indiquons dans le tableau XI les positions des maximums d'intensité et des structures de chaque spectre par rapport à l'énergie de Fermi.

Pour chacun des corps étudiés, la largeur du spectre des photoélectrons de valence est comparable à la largeur totale de  $K\beta$ . Les différences de forme peuvent s'interpréter par le rôle des probabilités de transition. La différence entre les épaisseurs en jeu peut aussi expliquer quelques divergences entre les spectres. Ainsi, pour le silicium, la bande de valence observée par spectroscopie d'électrons correspond à la superposition des spectres K et L. Nous verrons qu'il en est de même pour  $SiO_2$ .

## 2 - Distribution des états de valence et de conductibilité.

Nous discuterons maintenant des résultats que l'on peut déduire des spectres d'émission  $K\beta$ , des spectres d'absorption K et des spectres de photoélectrons pour les états de valence et de conductibilité de chacun des deux oxydes.

a)  $SiO_2$  Rappelons que, dans  $SiO_2$ , chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. Les tétraèders  $Si-O_4$  sont reliés entre eux par l'intermédiaire des atomes d'oxygène ; chaque atome d'oxygène est donc présent dans un groupement de  $Si_2O$ .

Etats de valence Nous discuterons nos résultats expérimentaux en les comparant au spectre d'émission L, ainsi qu'à des calculs théoriques récents de structure électronique.

L'émission  $L_{II, III}$  de  $SiO_2$  cristallisé, excitée

	BANDE K	BANDE L (1) (2) (3)	PHOTOELECTRONS (4) (5) (6)
S1	-2,4 eV -6,9 eV	-2,1 eV -7,1 eV	B. valence { - 2,0 eV - 8,0 eV
S10	-5,1 eV -9,2 eV		B. valence { - 5,1 eV -12,2 eV
	Kp ' -23,7 eV		O 2s -24,0 eV
S10 <sub>2</sub>	- 8,6 eV -11,9 eV -14,5 eV	-8,7 eV -14,3eV	B. valence { - 7,4 eV - 9,1 eV -11,9 eV -14,7 eV -19,2 eV -25,6 eV
	Kp ' -26,2 eV	-26,4eV	O 2s

- (1) d'après G. WIECH et E. ZOPF (1973)  
(2) " G. WIECH (1967)  
(3) " O.A. FRSHOV et al. (1966).  
(4) " G. HOLLINGER et al. (1974)  
(5) " L. LEY et al. (1972)  
(6) " T.H. DISTEFANO et D.E. EASTMAN (1971)

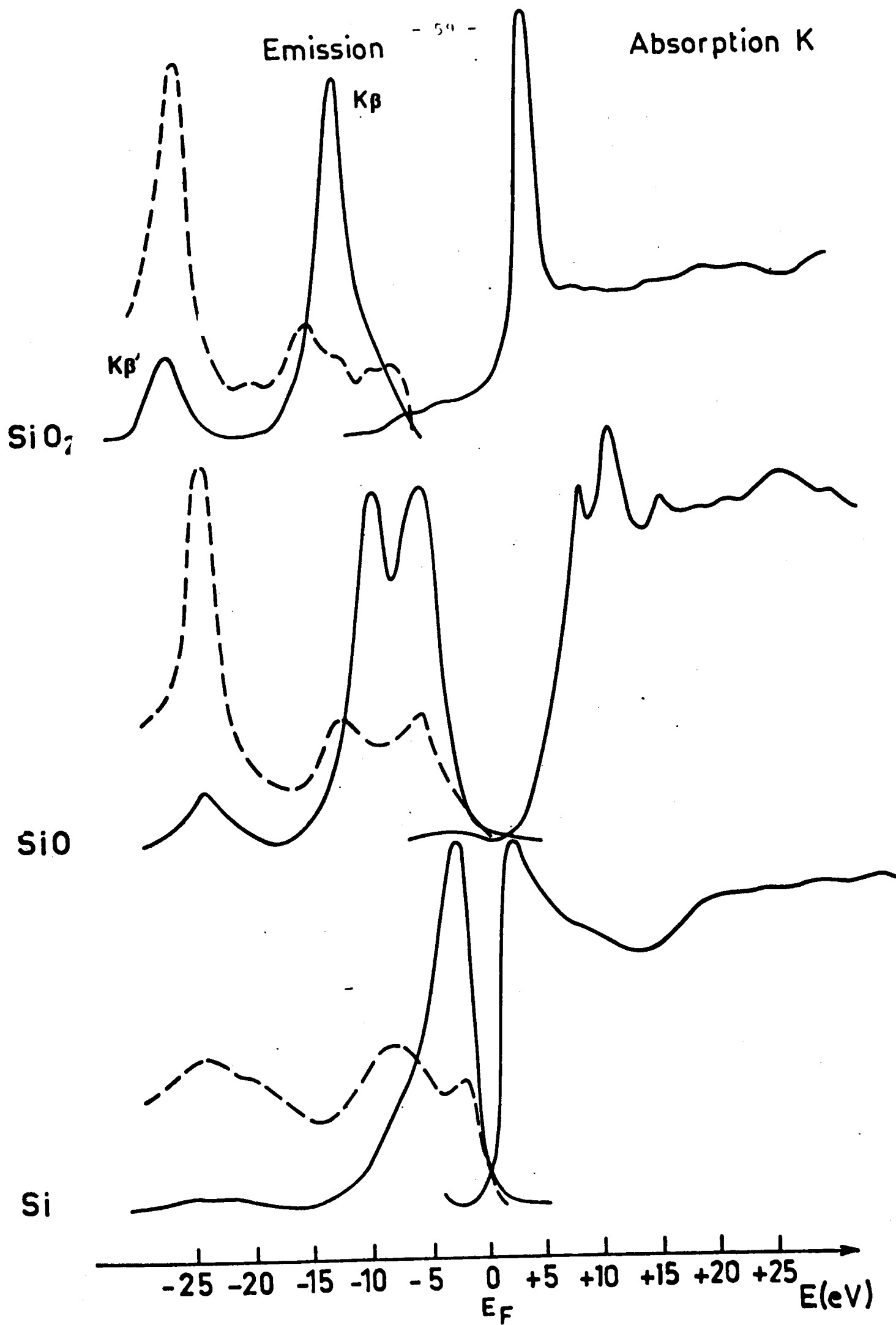


Fig. 17

- Spectres X
- - - - Spectres de photoélectrons d'après :
  - Di Stephano (1971) :  $SiO_2$
  - Hollinger (1974) :  $SiO$
  - Ley (1972) :  $Si$

par bombardement électronique, a été observée par O.A. ERSHOV et al. (1966) et par G. WIECH (1967). Sa forme est très différente de celle de  $K\beta$ . Elle présente deux maximums d'intensité comparable ; un pic secondaire apparaît entre eux sur la courbe de O.A. ERSHOV et al. (1966). Nous avons porté ces deux spectres sur la fig. 18 (courbes (1) et (2)), comparativement à l'émission  $K\beta$  observée par fluorescence courbe (3)). L'ajustement en énergie est effectué en déplaçant le spectre L vers les grandes énergies d'une quantité égale à l'énergie de la transition  $K\alpha_1$  de  $SiO_2$ . On constate que le maximum d'intensité de  $K\beta$  se situe entre les deux sommets principaux de  $L_{II,III}$ , en coïncidence avec le maximum secondaire de la courbe (2). La structure située du côté des grandes énergies de  $K\beta$  correspond à l'un des sommets de  $L_{II,III}$ . L'autre sommet coïncide avec un épaulement de  $K\beta$  vers les petites énergies.

Les largeurs totales des bandes d'émission K et L sont comparables et de l'ordre de  $12 \pm 0,5$  eV.

Parmi les différentes études théoriques concernant la distribution électronique de  $SiO_2$ , nous avons retenu le calcul d'orbitales moléculaires de K.L. YIP et W.B. FOWLER (1974 a,b) qui utilisent une méthode de type LCLO (combinaison linéaire d'orbitales localisées). Les fonctions introduites dans le calcul sont les orbitales localisées 3s, 3p du silicium et 2s, 2p de l'oxygène. Elles sont obtenues en supposant que la configuration des charges dans  $SiO_2$  est  $Si^{++} (O^-)_2$ , donc que la liaison est partiellement ionique et partiellement covalente. L'étude est faite pour différents types de "clusters", parmi lesquels  $SiO_4$  et  $Si_2O$ . Le calcul effectué pour  $Si - O_4$  rend compte de l'environnement du silicium dans  $SiO_2$ , puisqu'il considère ses quatre atomes premiers voisins. A partir de la distribution électronique calculée pour ce "cluster" et des règles de sélection, il est donc possible de prévoir la forme du spectre  $K\beta$  du silicium dans  $SiO_2$  (K.L. YIP et W.B. FOWLER 1974 b).

Les énergies des différentes orbitales moléculaires sont présentées dans le tableau XII, colonne (3). Dans la colonne (2) nous rappelons leur composition (d'après TOSSELL, 1973).

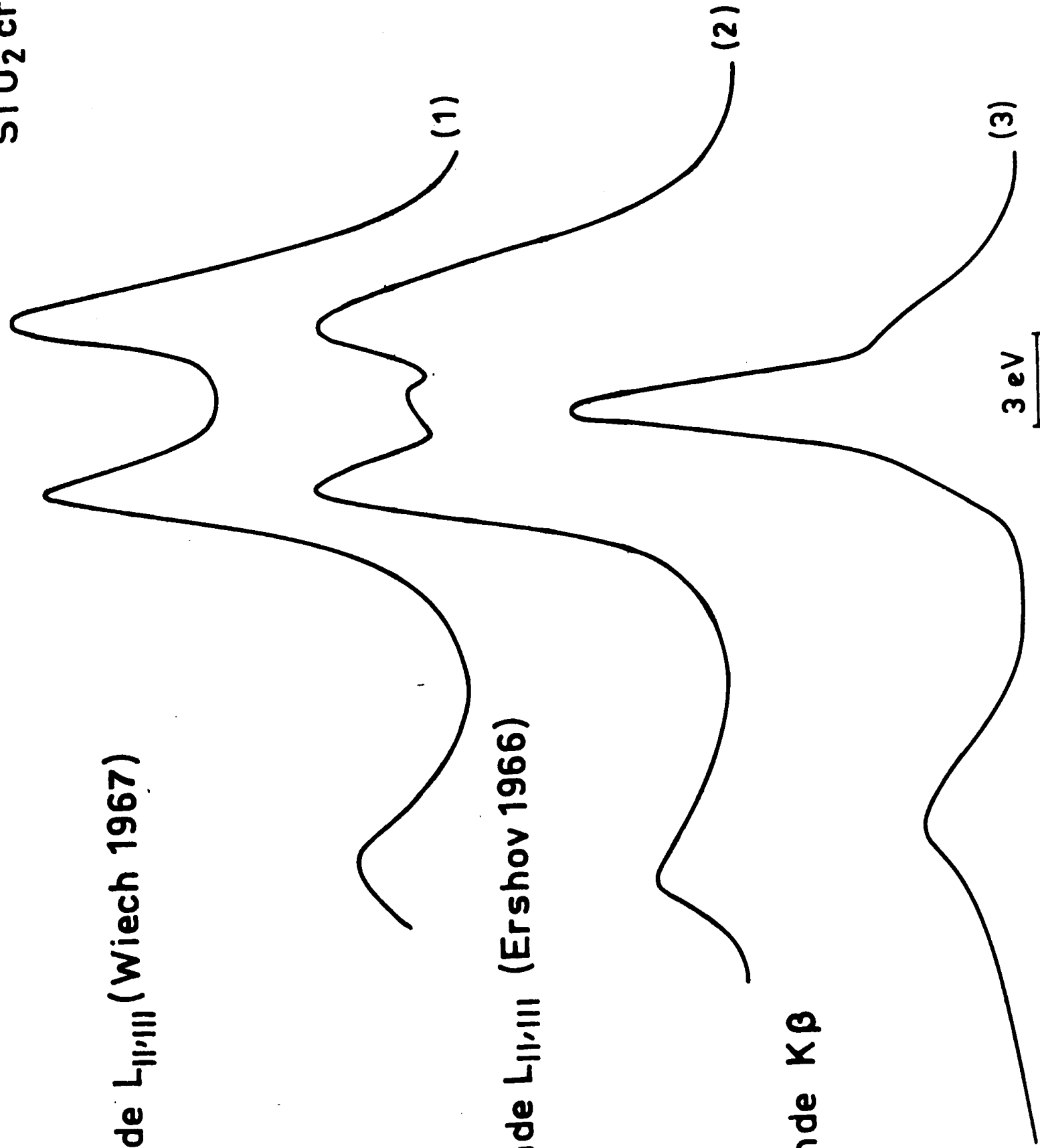


**SiO<sub>2</sub> cristallisé**

**Bande L<sub>II,III</sub> (Wiech 1967)**

**Bande L<sub>I,II,III</sub> (Ershov 1966)**

**Bande K $\beta$**



**Fig 18**

(1) Orbitale	(2) Composition	(3) Énergie (eV)	(4) $\Delta E$ (eV)	(5) $K_p$ (eV)	(6) L (eV) (WIECH 1967)	(7) L (eV) (KERSHOV 1966)
$\pi$ antiliants	1 $t_1$	- 23,63	4,95			
	5 $t_2$	- 25,14	3,44	3,3	3,2	3,1
	1 $e$	- 27,36	1,22			
$\sigma$ liants	2 p 0 - 3p $s_1$ 19%	- 28,58	--	--		+ 0,9
	2 p 0 - (2s 0 1% - 3s $s_1$ 17%)	- 29,84	- 1,26	- 2,6	- 2,4	- 2,4
	2 s 0 (3p $s_1$ 3%)	- 43,42	-14,84	- 14,0		
O2S	2 s 0 (3s $s_1$ 3%)	- 46,29	-17,71		-14,6	-15,4

TABEAU XII

Les transitions les plus probables vers le niveau 1s du silicium mettent en jeu les orbitales ayant le caractère 3p du silicium. Parmi celles-ci, c'est l'orbitale  $4 t_2$  qui comporte le plus grand pourcentage de caractère 3p du silicium. Le maximum de  $K\beta$  doit donc correspondre à  $4 t_2 \rightarrow 1s$ . Nous indiquons dans la colonne (4) la distance énergétique des différentes orbitales à l'orbitale  $4 t_2$ . Les résultats expérimentaux sont indiqués comparativement, colonne (5) (pour les spectres K) et spectres (6) et (7) (pour les spectres L). La structure de grande énergie située à + 3,3 eV de  $K\beta$ , doit correspondre à une transition à partir de  $5 t_2$ . Quant à l'épaule à - 2,6 eV, il semble correspondre à la transition  $5 a_1 \rightarrow 1s$  Si; cette transition est en principe interdite ; ce résultat semble indiquer que l'orbitale  $5a_1$  possède un faible caractère p.

Dans le spectre L, les deux maximums intenses peuvent s'interpréter respectivement par les transitions  $5 t_2 \rightarrow 2p$  Si et  $5 a_1 \rightarrow 2p$  Si et le pic secondaire par  $4 t_2 \rightarrow 2p$  Si. L'intensité du pic attribué à la transition  $5 a_1 \rightarrow 2p$  s'explique par une participation relativement importante d'état 3s du silicium. Par contre, l'intensité du pic attribuable à  $5 t_2 \rightarrow 2p$  ne peut s'expliquer qu'en faisant intervenir les orbitales 3d du silicium qui n'ont pas été pris en compte dans le calcul .

La forme de la bande de valence observée par spectroscopie de photoélectrons (fig.17) correspond sensiblement à la superposition des spectres K et L. Une structure supplémentaire apparaît sur le spectre de photoélectrons à -19,2 eV du niveau de Fermi. Elle peut résulter d'une diffusion inélastique avec perte d'un plasmon de volume.

L'émission satellite de faible énergie, notée  $K\beta'$ , est située, pour le spectre K, à -14,0 eV et pour le spectre L à -14,6 eV ou -15,4 eV (selon les auteurs) du maximum d'intensité de  $K\beta$ . Ces émissions mettent en jeu les orbitales  $3t_2$  et  $4a_1$  qui font intervenir respectivement les états 3p et 3s du silicium. D'après le calcul théorique ces deux orbitales sont séparées d'environ 3 eV. L'écart expérimental est plus faible puisqu'il est au plus de 1,4eV. De même, aucun dédoublement n'est observé pour le pic de photoélectrons 2s de l'oxy-

gène dont l'énergie correspond bien à celle de  $K\beta'$ . Seule une légère asymétrie apparaît du côté des petites énergies.

Quant à la différence entre le rapport d'intensité  $K\beta'/K\beta$  et celui des pics de photoélectrons qui leur correspondent, elle est due au fait que la section efficace de photoabsorption est plus grande pour les états électroniques 2s de l'oxygène ( $K\beta'$ ) que pour les états de valence ( $K\beta$ ).

Etats de conductibilité . Le spectre d'absorption L a été analysé par O.A. ERSHOV et al. (1966). Nous présentons sur la fig. 19 les spectres d'émission et d'absorption K et L de  $\text{SiO}_2$  cristallisé ajustés en énergie comme indiqué précédemment. La discontinuité K est déplacée de + 0,2 eV par rapport à la discontinuité L. La courbe d'absorption K présente une raie d'absorption marquée suivie d'un minimum puis de structures peu prononcées (\*). La courbe L présente des oscillations assez marquées sur environ 25 eV. Au maximum d'absorption très intense du spectre K ne correspond pas de maximum sur la courbe d'absorption L : celle-ci présente un pic principal (c) précédé d'une structure étroite (a) qui semble indiquer la présence d'états s dans le bas de la bande de conductibilité. L'étalement de la discontinuité K du côté des petites énergies pourrait correspondre à cette structure. D'après le spectre L elle est située à 2,7 eV au dessus de la bande de valence. La possibilité qu'elle provienne de transitions de type excitonique ne peut être exclue. Dans ce cas la largeur de la bande interdite devrait être déterminée à partir du spectre K ; elle serait d'environ 7,5 eV, la valeur déterminée à partir du spectre L serait de 7 eV.

Signalons que dans le spectre d'absorption optique de  $\text{SiO}_2$ , le premier pic situé à 10,4 eV a été attribué à une transition de type excitonique (G. KLEIN et H:U. CHUN 1972)).

(\*) La forme du spectre d'absorption dépend fortement de l'épaisseur de l'échantillon. Nous n'avons pu disposer pour  $\text{SiO}_2$  que d'échantillons relativement épais. Ceci doit entraîner un étouffement des structures.

SiO<sub>2</sub> Cristallisé

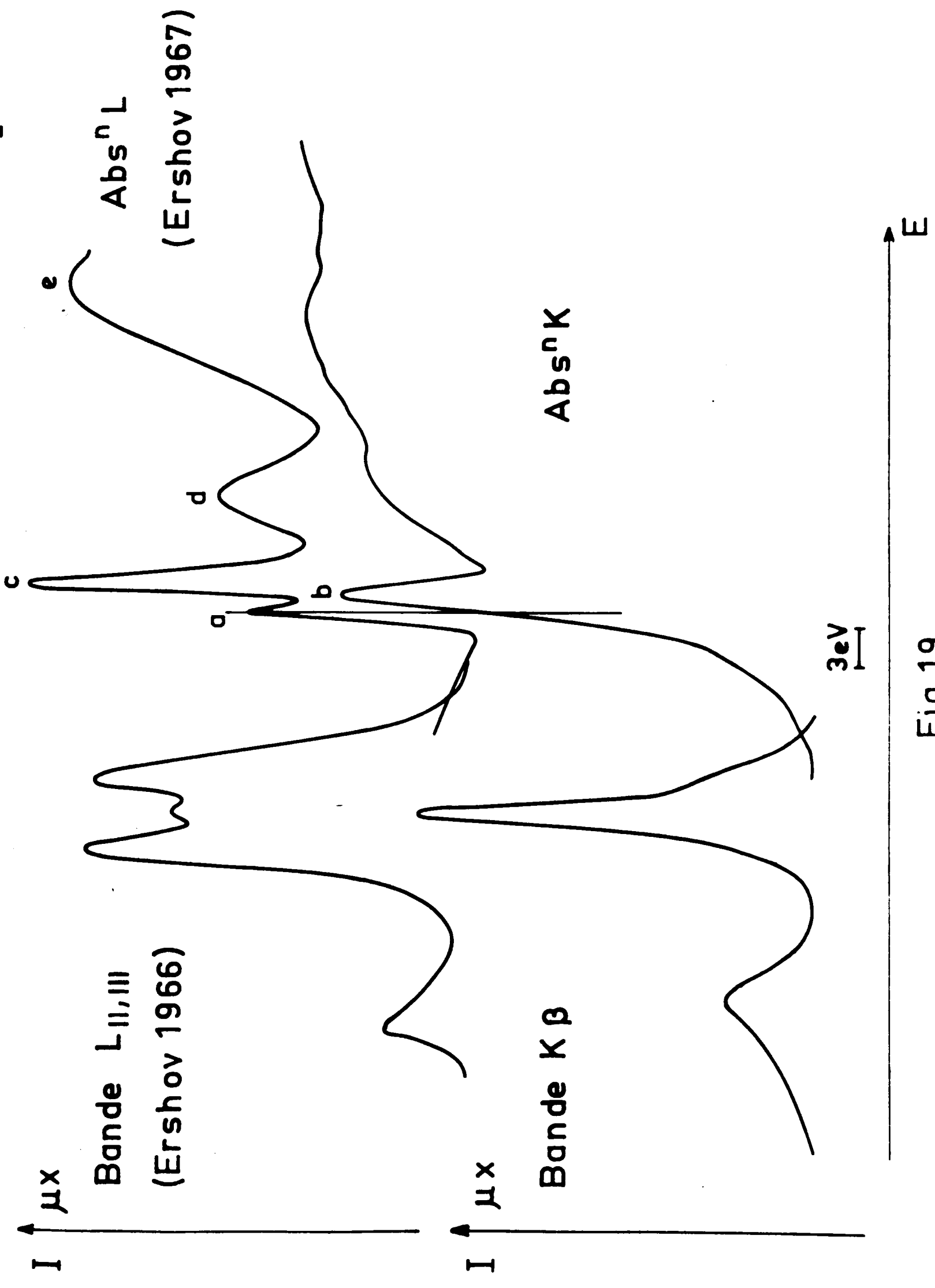


Fig.19

Il serait intéressant de disposer de calculs de densité d'états inoccupés pour conclure sur ce point.

Enfin, les structures c et d du spectre d'absorption L coïncident avec celles du spectre K.

b) SiO - Il n'existe que peu de données expérimentales et aucun calcul théorique sur le monoxyde de silicium. Ses propriétés optiques ont été étudiées par H.R. PHILIPP (1971) qui a proposé pour ce composé une représentation tétraédrique de type  $Si-Si_y O_{4-y}$ , c'est-à-dire, un mélange de liaisons de type Si-Si et Si-O. L'arrangement des atomes serait donc moins rigide dans SiO que dans SiO<sub>2</sub>. Une distribution statistique des atomes conduit à cinq types possibles de tétraèdres indiqués ci-dessous :

	SiO <sub>2</sub>	SiO	Si
Si - O <sub>4</sub>	1	0,0625	0
Si - SiO <sub>3</sub>	0	0,2500	0
Si - Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	0,3750	0
Si - Si <sub>3</sub> O	0	0,2500	0
Si - Si <sub>4</sub>	0	0,0625	1

Etats de valence . D'après ce que nous venons de voir, on pourrait s'attendre à ce que le spectre de SiO soit la superposition de trois spectres correspondant chacun aux trois types de liaisons prédominants dans ce composé. En fait nous n'avons observé que deux maximums principaux qui se situent entre les maximums de Si et de SiO<sub>2</sub> ; l'un est relativement large et pourrait correspondre à plusieurs transitions non résolues.

Il faut remarquer que dans ce composé, le spectre de photoélectrons et l'émission K $\beta$  ont des formes assez analogues (fig. 17) : en effet le pic de photoélectrons de grande énergie coïncide avec l'un des maximums d'intensité de K $\beta$  . Celui de faible énergie est légèrement décalé par rapport au deuxième maximum de K $\beta$  , mais il coïncide avec un étalement de cette émission du côté des faibles énergies. Ceci laisse supposer que les caractères 3s et 3p des orbitales moléculaires sont fortement mélangés dans ce composé.

On observe également une bonne coïncidence entre l'émission  $K\beta$  ' et le pic de photoélectrons  $O2s$ .

Etats de conductibilité . Le spectre d'absorption de  $SiO$  diffère très fortement du spectre de  $SiO_2$ , en particulier, la raie d'absorption intense de  $SiO_2$  n'apparaît pas. Le spectre présente trois structures qui pourraient peut-être caractériser chacun des trois types de liaison indiqués dans le tableau. La largeur de la bande interdite serait d'environ 8 eV à partir de nos spectres.

## CONCLUSION

Nos résultats mettent en évidence des modifications importantes des distributions de valence et de conductibilité lorsqu'on passe de l'élément à ses oxydes. Dans le cas du  $SiO_2$ , pour lequel il existe des calculs de distribution électronique, nos résultats permettent de préciser la distance entre les différentes orbitales moléculaires ainsi que la proportion relative d'états s, p ou d du silicium qui les composent.

Pour  $SiO$ , les spectres observés sont compatibles avec le modèle proposé par H.R. PHILIPP (1971).

Remarquons, enfin, qu'il est possible, à partir de la Fig. 17, de situer le niveau de Fermi dans la bande interdite, avec une précision de l'ordre de 1 eV. Celui-ci serait plus proche de la bande de conductibilité dans  $SiO_2$  et, par contre, relativement près du haut de la bande de valence dans  $SiO$ . Ceci pourrait expliquer les propriétés électriques particulières du monoxyde de silicium, présent dans les structures métal- $SiO$ -métal. (A. CACHARD 1971, J. ROGER 1974).

\* Nous venons d'avoir connaissance, avant publication, d'un travail théorique récent de P.M. SCHNEIDER et W.B. FOWLER (Phys. Rev. Lett., sous presse). Ces auteurs ont calculé la structure de bandes de  $SiO_2$   $\beta$  . L'accord avec nos résultats expérimentaux est satisfaisant.

### CHAPITRE III



### CHAPITRE III

#### INFLUENCE DE L'ORDRE A GRANDE DISTANCE SUR LES SPECTRES X

L'étude des corps solides susceptibles de se présenter à la fois sous forme ordonnée et désordonnée a suscité récemment un grand intérêt parmi les théoriciens et les expérimentateurs. Elle permet, en effet, de mieux comprendre le rôle de la périodicité sur les propriétés physiques, et de distinguer celles qui dépendent uniquement de l'environnement local et celles qui résultent de l'arrangement des atomes à plus grande distance.

La perte de l'ordre à grande distance dans un solide doit entraîner des modifications plus ou moins importantes de sa distribution électronique extérieure, qui pourront être mises en évidence, entre autres, par l'étude des émissions X qui mettent en jeu ces distributions électroniques occupées et des absorptions X.

Nous présentons dans ce chapitre l'analyse comparée des spectres X de substances préparées à la fois sous forme cristallisée et sous forme amorphe. Dans la première partie nous donnerons les résultats concernant les phases cubique et amorphe du silicium. Pour cet élément, plusieurs études théoriques ont été faites pour déterminer la forme de la courbe de densité d'états correspondant à la phase amorphe. Nous comparerons ces résultats théoriques à nos données expérimentales. Dans la deuxième partie nous discuterons les résultats des spectres d'émission et d'absorption K de l'alumine  $\gamma$  et amorphe et de la silice cubique et amorphe.

## I - SPECTRES DU SILICIUM AMORPHE ET CRISTALLISE

### A - Résultats expérimentaux

1 - Spectre K Sur la figure 20 nous présentons la bande d'émission  $K\beta$  du silicium amorphe comparativement à celle du silicium cristallisé. Rappelons que les maximums d'intensité correspondant respectivement à ces deux émissions sont décalés de  $+ 0,4 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$  (cf. p.34).

Outre ce déplacement, nous constatons que les structures notées B,C,D ont presque disparu sur  $K\beta$  de Si amorphe. La largeur à mi-hauteur de cette émission est de 4,4 eV au lieu de 4,0 eV pour la forme cristallisée. Le bord de grande énergie n'est pas modifié et, de même, la largeur extrapolée reste égale à 12 eV environ.

La figure 21 présente la bande d'émission  $K\beta$  et la courbe d'absorption K du Si amorphe. La distance entre les bords d'émission et d'absorption, mesurée à la position du point d'inflexion de la chute d'émission est de 2,3 eV. Rappelons que pour Si cristallisé cette distance était égale à 2,1 eV. La discontinuité d'absorption est plus abrupte que pour la phase cubique, en particulier la courbe ne présente pas de changement de pente. Entre le quart et les trois quarts de sa hauteur totale, la chute s'étend sur environ 0,6 eV. Au delà du saut, le premier maximum d'absorption se situe à  $+ 1,5 \text{ eV}$  du point d'inflexion de la discontinuité. Il est suivi d'un minimum très arrondi à environ  $+ 12 \text{ eV}$ .

2 - Comparaison avec le spectre L. L'émission L du silicium amorphe a été étudiée par G. WIECH (1973). Nous avons porté la courbe correspondante sur la fig. 22, comparativement au spectre K en ajustant les courbes à partir de la valeur énergétique de la transition  $K\alpha$  (cf.p.41). Comme pour la bande K, les structures de la bande L sont nettement plus atténuées que celles de l'émission L du Si cristallisé (voir fig. 10). Il existe une correspondance entre les diverses parties des bandes K et L : le maximum A de  $K\beta$  correspond à la première structure de la bande L. Les

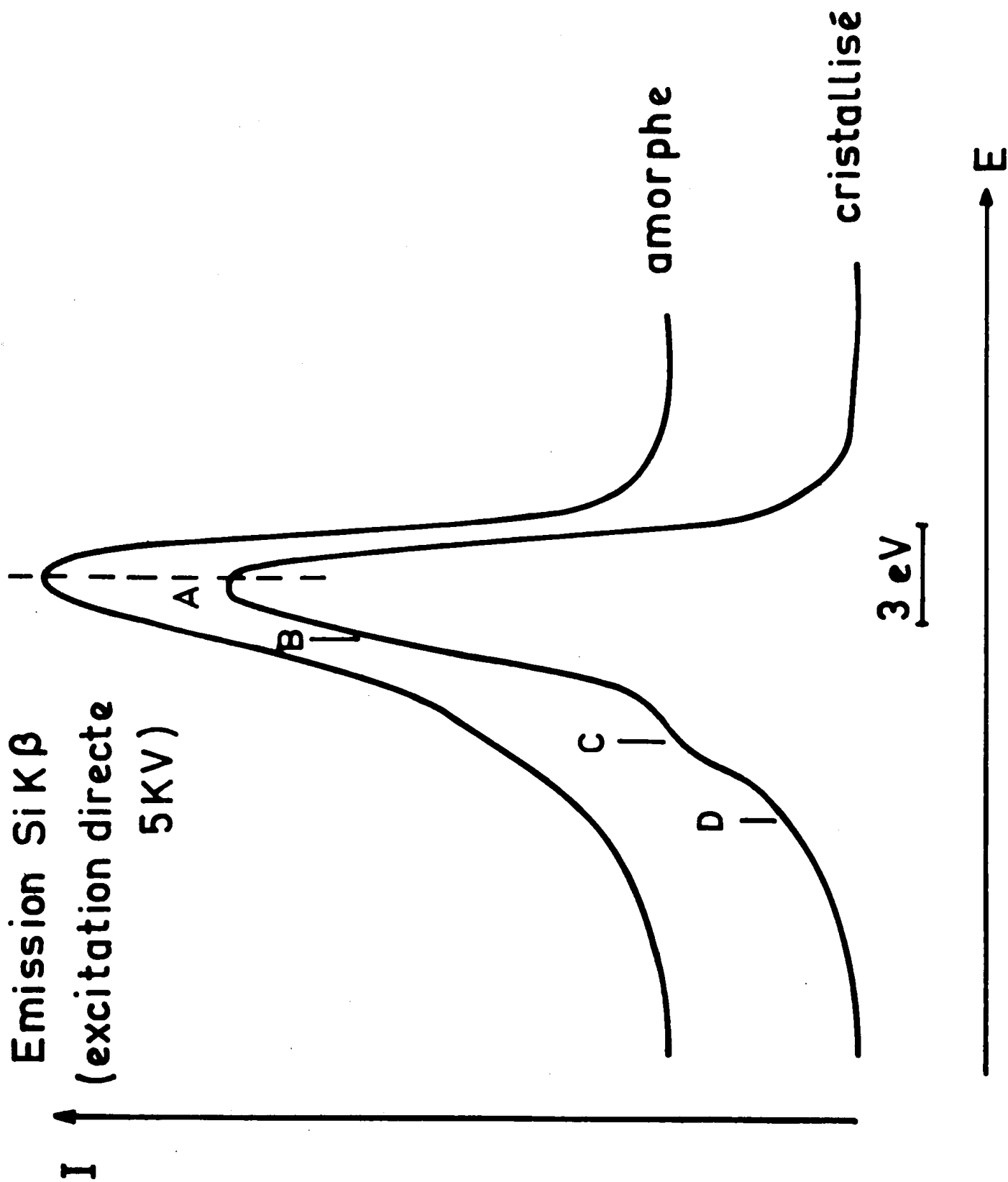


Fig.20

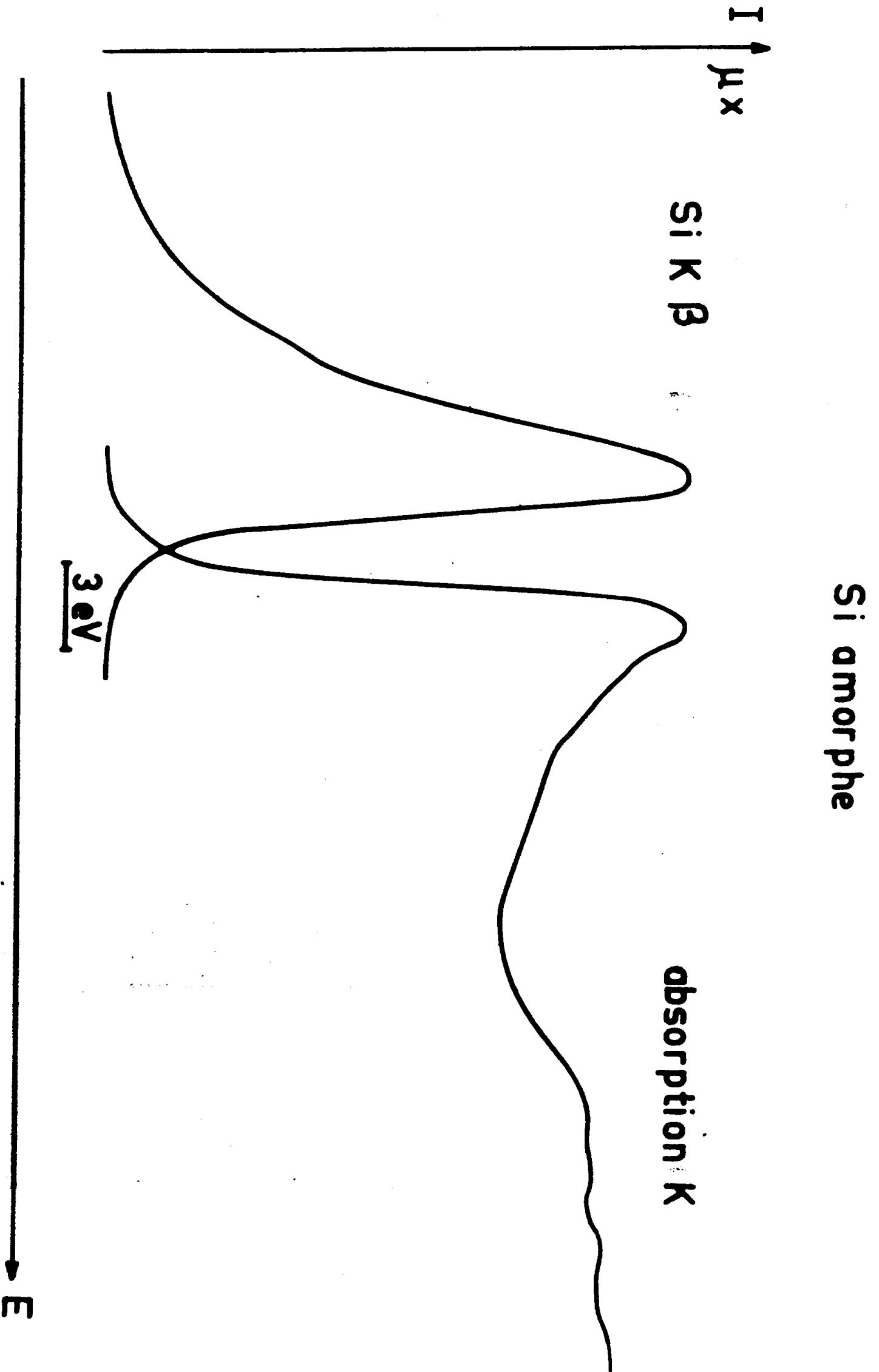


Fig. 21

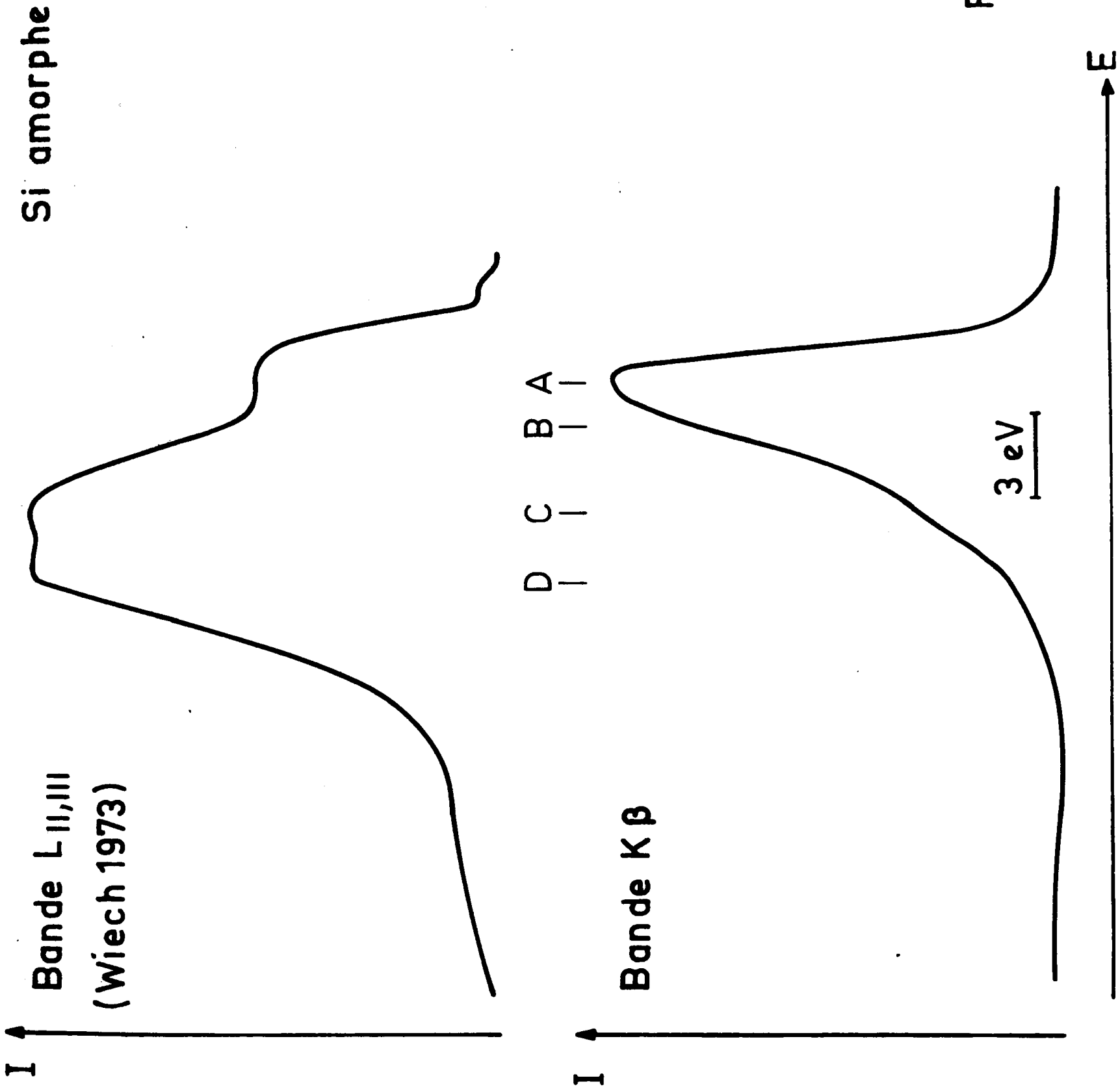


Fig.22

épaulements C et D coïncident avec les deux structures du maximum d'intensité de l'émission L. Il faut noter que celle-ci présente un étalement assez marqué du côté des faibles énergies. Sa largeur totale est supérieure à celle mesurée pour  $K\beta$  .

### 3 - Comparaison avec les spectres de photoélectrons

Les distributions électroniques dans la bande de valence du silicium amorphe et cristallisé ont été analysées en spectroscopie de photoélectrons (XPS) par LEY et al. (1972). Nous avons porté les courbes correspondantes sur la figure 23 comparativement aux spectres d'émission K et L pour les deux phases. Le spectre XPS et la bande d'émission  $K\beta$  sont ajustés en énergie à la position du niveau de Fermi. L'ajustement des spectres K et L est fait comme indiqué p.41.

Rappelons tout d'abord que le spectre de photoélectrons correspond à l'ensemble des états de valence, tandis que les spectres X traduisent la distribution des états à partir desquels une transition dipolaire peut avoir lieu vers le niveau profond en jeu. Nous constatons sur la figure 23 que les courbes XPS correspondent bien à la superposition des spectres K et L. Pour Si cristallisé la position des structures A B C D est en parfait accord sur les 3 courbes . Pour la phase amorphe la courbe XPS ne présente plus que deux sommets : le maximum A et une structure très élargie correspondant aux structures C et D. La modification des spectres X et des spectres de photoélectrons lorsqu'on passe de la phase cristallisée à la phase amorphe est donc tout à fait comparable.

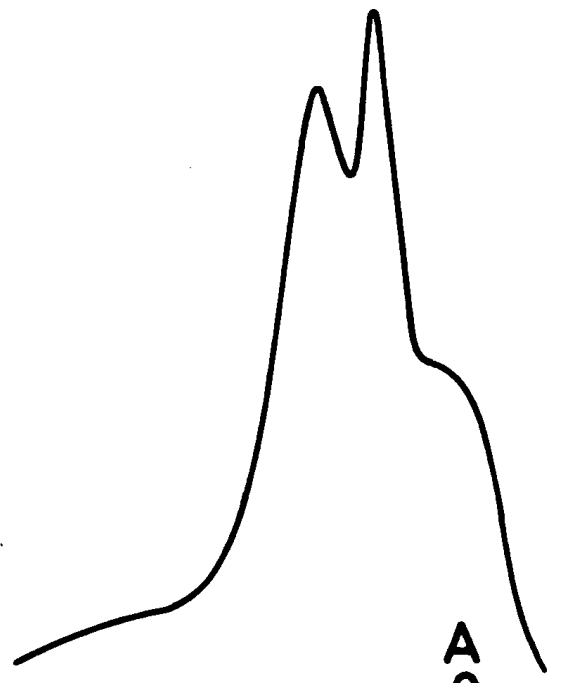
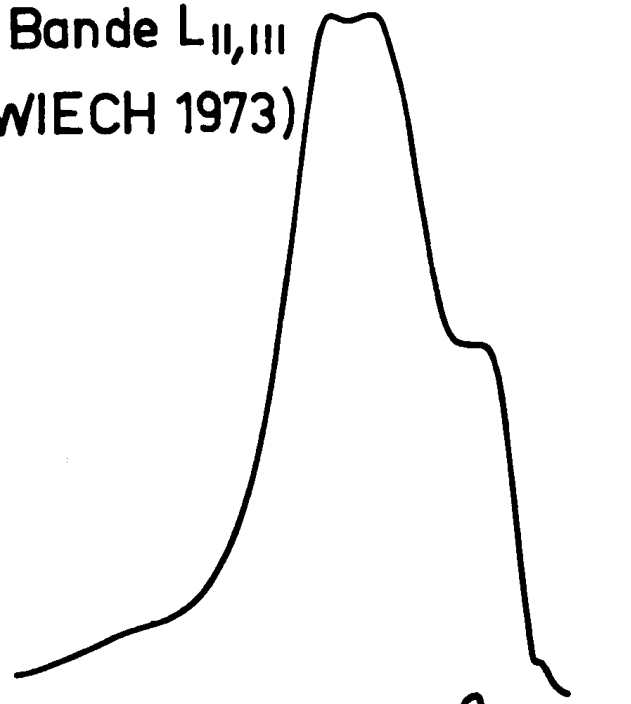
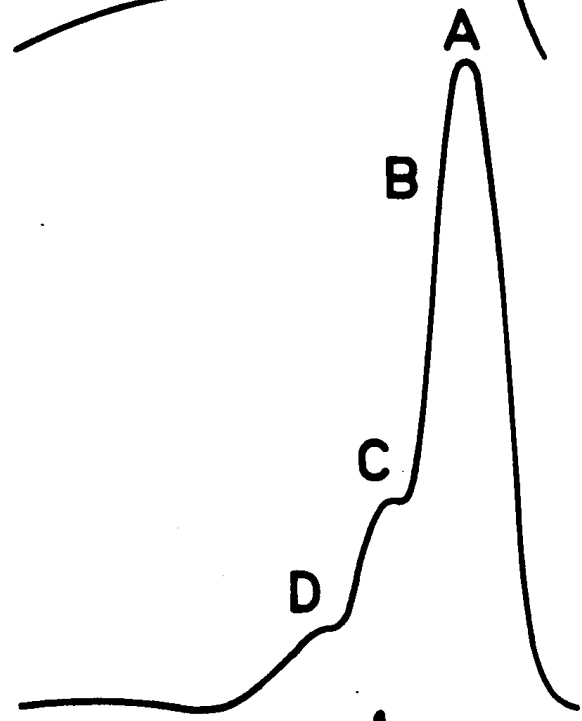
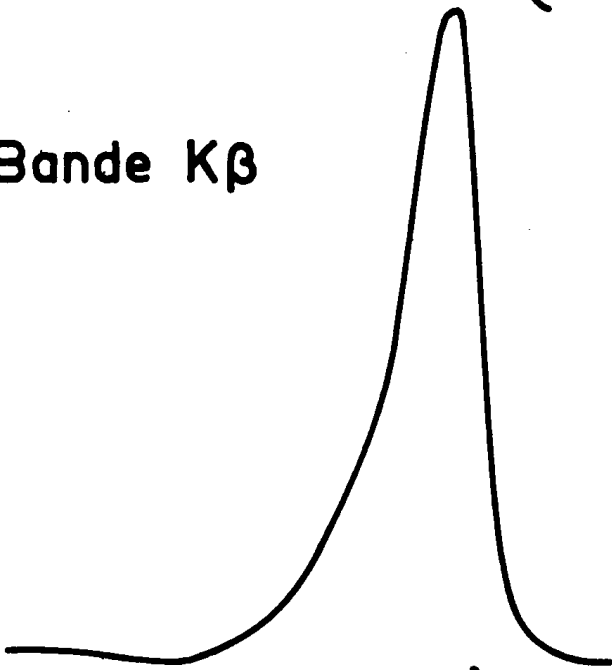
### B - Discussion

Dans les substances non cristallisées, les atomes sont disposés de façon aléatoire. Pour les liquides, le désordre est total et la position des atomes varie au cours du temps (désordre de position fig. a/ ).

Pour certaines substances amorphes (amorphes covalents), tous les atomes ont la même coordinence. On peut représenter

Si Amorphe

Si Cristallisé

Bande L<sub>II,III</sub>  
(WIECH 1973)Bande K $\beta$ 

XPS (LEY 1972)

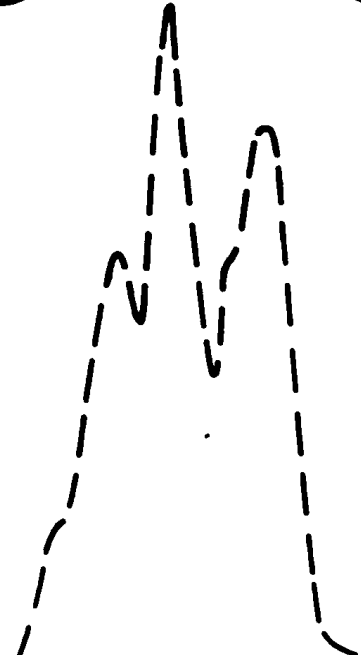
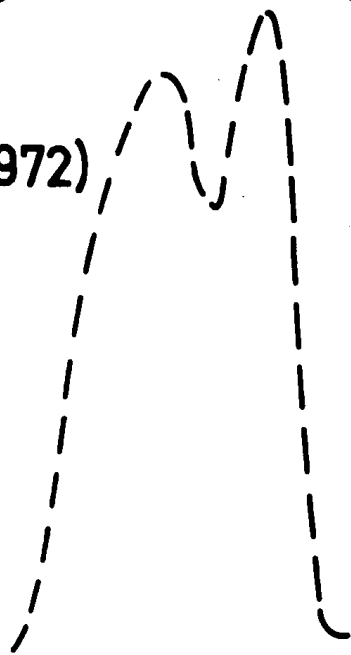
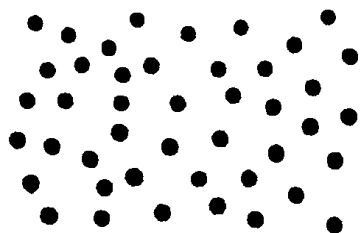
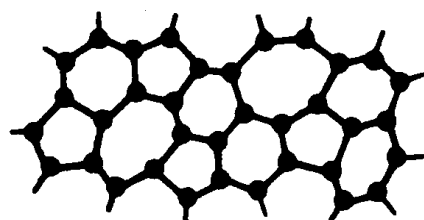
-20 -15 -10 -5 0 = E<sub>F</sub> E (eV)-20 -15 -10 -5 0 = E<sub>F</sub> E (eV)

Fig 23

l'arrangement atomique comme il est indiqué sur le schéma b/ (désordre topologique). Chaque atome a un nombre identique de voisins, mais aucune périodicité n'apparaît à plus grande distance.



a)



b)

L'absence de régularité dans l'arrangement des atomes ne permet pas de représenter le potentiel par une fonction périodique et, de ce fait, l'étude des propriétés électroniques des substances amorphes ne peut plus être traitée dans le modèle de Bloch. Il s'avérait donc intéressant d'étudier certaines propriétés physiques admises comme étant étroitement liées à la périodicité du potentiel. C'est le cas pour la bande interdite dont l'existence était généralement attribuée à la structure périodique. Or, les expériences ont montré qu'il existait, pour les semi-conducteurs amorphes (Si, Ge) une bande interdite à peu près identique à celle observée pour la phase cristallisée.

L'étude théorique des structures désordonnées s'est développée depuis 1960. N.F. MOTT (1967) a étudié en détails les propriétés électriques des solides non cristallisés et a montré que le théorème de la localisation d'ANDERSON (1958) pouvait servir de base à la compréhension de ces propriétés. Des calculs de densité d'états ont été entrepris plus récemment pour les substances amorphes et en particulier pour le silicium. Nous



rapporterons tout d'abord les résultats de ces calculs en les comparant à nos observations expérimentales, puis nous discuterons les résultats relatifs à la bande interdite en liaison avec les différents modèles théoriques.

1 - Courbes de densité d'états . Dans le cas du Si amorphe, des  
-----  
calculs de densité d'états ont été effectués en utilisant différents modèles pour représenter l'arrangement des atomes. Certaines études ont porté sur des systèmes cristallins de plus en plus complexes et qui tendent à devenir désordonnés ; d'autres ont été faites pour des groupements d'atomes ne présentant pas d'ordre à grande distance. Les méthodes de calcul utilisées sont, soit la méthode du pseudo potentiel, soit la méthode des liaisons fortes, déjà appliquée avec succès aux métaux de transition liquides (CYROT-LACKMANN 1967) et qui s'est avérée fructueuse pour l'étude des semi-conducteurs amorphes possédant des liaisons covalentes (FRIEDEL-LANNO 1973, THORPE-WEAIRE 1971 a/b/, M.HULIN, 1972).

Nous décrirons tout d'abord les résultats de JOANNOPOULOS et COHEN (1973) car ces auteurs ont calculé des courbes de densités d'états qui peuvent être directement comparées à nos résultats expérimentaux. Leurs calculs montrent l'évolution de la densité d'états lorsqu'on passe d'une phase simple, cubique, à des phases plus complexes pour lesquelles le nombre d'atomes par cellule unité augmente progressivement. Quatre structures ont été étudiées.

- structure cubique face centrée type diamant avec 2 atomes / cellule (notée F.C.2)
- structure hexagonale type wurtzite 4 atomes/cellule (notée 2H-4).
- structure cubique centrée type Si III 8 atomes/cellule (notée B.C.8)
- structure tétragonale type Ge III 12 atomes/cellule (notée ST-12).

Certaines de ces phases ont d'ailleurs été observées expérimentalement pour le silicium ou le germanium et les constantes de réseaux correspondantes ont pu être déterminées.

Dans les trois premières structures, il existe un seul type d'environnement atomique et des groupements (ou cycles) de 6 atomes. La structure ST.12 est différente : elle comporte deux types d'environnement atomique et des groupements (ou cycles) de 5 ou 6 atomes. Elle amorce donc bien l'évolution vers une structure amorphe.

Les calculs sont effectués soit dans la méthode du pseudo potentiel empirique (EPM), soit dans un modèle de liaisons fortes.

Nous avons reproduit sur la Fig. 24 les courbes de densité d'états obtenues pour le silicium à l'aide de la méthode EPM. La courbe correspondant à la phase cubique F.C.2 est très voisine de celle calculée par STUKEL et al. et discutée dans le Chapitre II.

Si l'on considère la forme globale des courbes, calculées on constate que les structures deviennent de moins en moins nettes lorsque le "désordre" augmente. En particulier les pics notés C et D présents dans la représentation F.C.-2 ne forment plus qu'un maximum étalé pour la structure ST-12. Cet étalement des maximums de densité d'états est attribué par les auteurs à la présence de cycles à 5 atomes ; ils remarquent d'ailleurs que la présence de cycles à 7 atomes aurait la même conséquence.

Nous avons porté comparativement aux courbes de FC-2 et ST-12 nos courbes expérimentales d'émission et d'absorption K correspondant respectivement aux phases cubique et amorphe (fig. 24). L'ajustement en énergie est effectué au milieu de la bande interdite. La disparition des structures B C D de la bande  $K\beta$  observée pour Si amorphe est compatible avec l'évolution des courbes théoriques de densité d'états en fonction du désordre.

Un déplacement vers les grandes énergies du maximum de la bande de valence théorique apparaît lorsqu'on passe des phases FC-2 à ST-12. Ce déplacement semble du même ordre de grandeur que celui observé pour le maximum d'intensité de  $K\beta$  entre les phases cubique et amorphe (+0,4 eV).

Quant aux bords du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conductibilité ils sont, d'après le calcul,

— Courbes calculées  
 ++++ Bande K $\beta$   
 ..... Absorption K

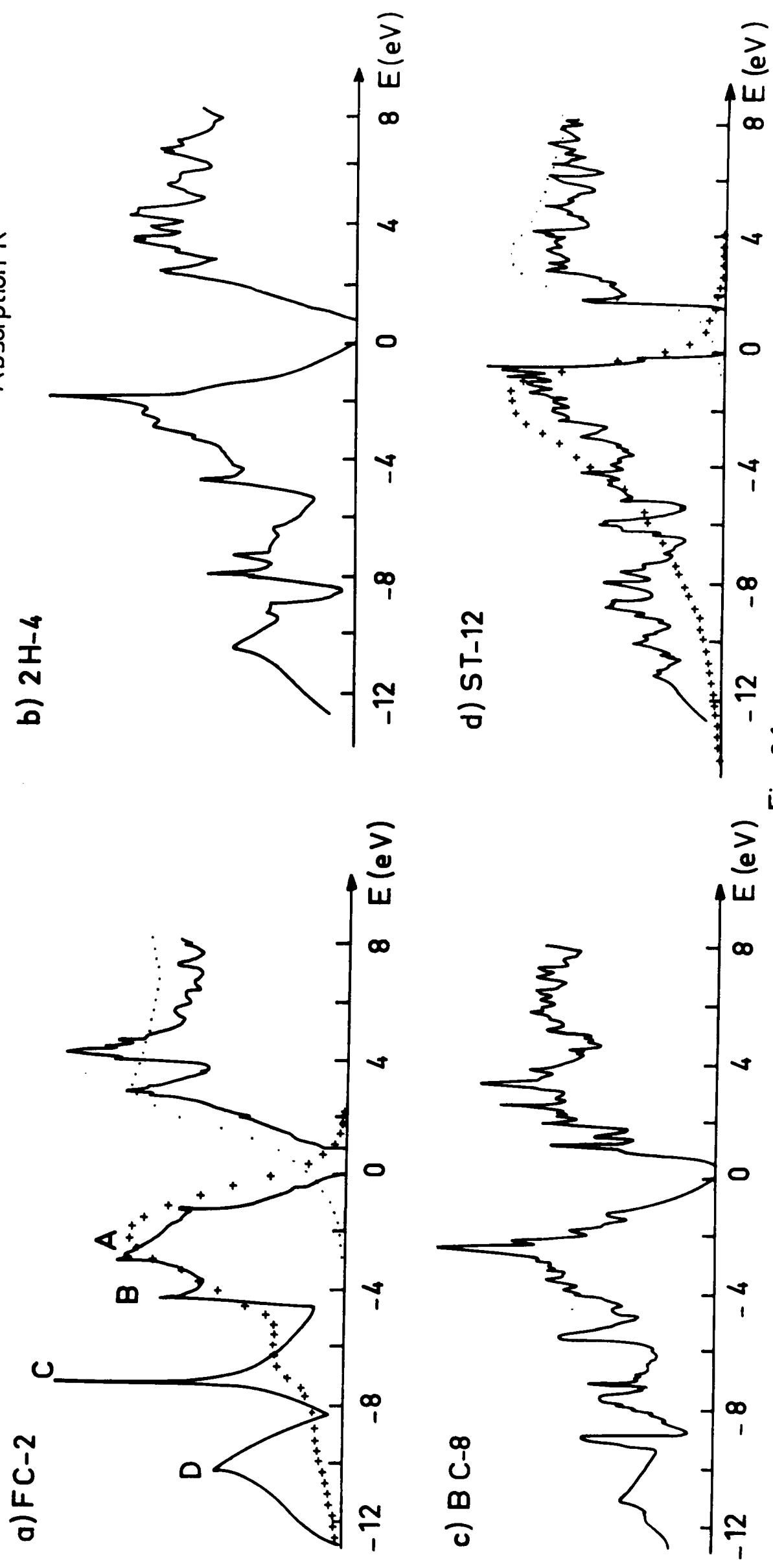


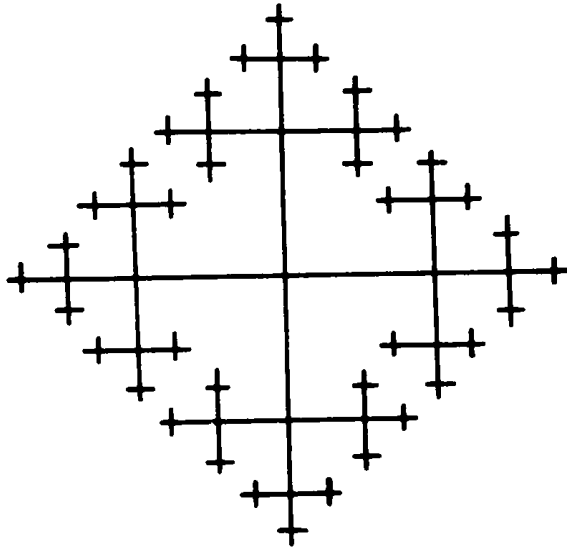
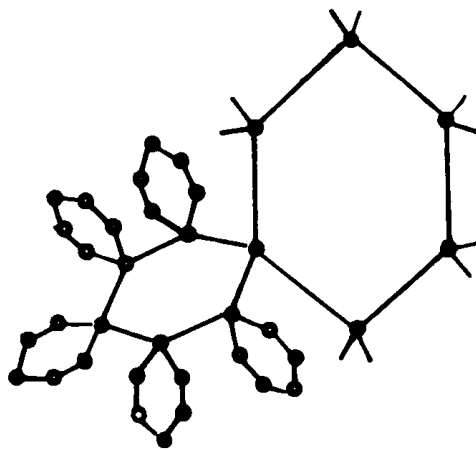
Fig 24

beaucoup plus abrupts pour ST 12 que pour FC-2. Nos courbes expérimentales d'émission et d'absorption K s'ajustent très bien aux courbes calculées pour la phase amorphe. Elles font apparaître, pour la phase cubique, une bande interdite plus étroite que ne le laisse prévoir le calcul. Nous y reviendrons dans le prochain paragraphe (Cf. aussi chapitre II et paragraphe II chapitre IV).

D'autres modèles ont été utilisés pour représenter l'arrangement des atomes dans les substances amorphes. Ainsi dans le cas de solides covalents, POLK (1971) a montré qu'une représentation en "réseau continu aléatoire" peut être utilisée. Dans ce modèle, chaque atome a la même coordinence mais des distorsions apparaissent sur la longueur des liaisons et sur l'angle entre les liaisons, de telle sorte que la distribution soit totalement désordonnée dès les deuxièmes voisins. Le modèle proposé par POLK (1971) comporte 519 atomes.

Des modèles plus simples, exactement solubles mathématiquement, ont aussi été proposés, et adoptés dans certains calculs, par exemple le modèle du treillis de BETHE (Fig. 25) ou celui du cactus de HUSIMI (fig.26). THORPE et WEARE (1971 b/, 1973) ont appliqué ces modèles au cas des semi-conducteurs amorphes. Ils ont repris l'idée de FRIEDEL et LEMAN selon laquelle un hamiltonien de liaison forte à 2 paramètres pouvait décrire convenablement la bande de valence d'un semi-conducteur tétravalent cristallin (LEMAN 1963). L'hamiltonien comprend alors l'élément de matrice entre orbitales  $sp^3$  associées au même atome et l'élément de matrice entre ces mêmes orbitales associées à deux atomes voisins. Ces deux paramètres dépendent de l'angle entre les orbitales et de la distance entre atomes. Appliquant ces calculs au cas du silicium, ces auteurs (1971 c/) ont prévu qualitativement qu'un recouvrement des structures de faible énergie (notées C et D) doit se produire, tandis que le pic A reste inchangé. Ce résultat est en accord avec nos résultats expérimentaux. Signalons de plus que d'après TREUSCH et KRAMER (1974), le recouvrement des structures de faible énergie pourrait s'expliquer par des fluctuations statistiques de la distance entre seconds voisins.

Très récemment, GASPARD (1975) a calculé, dans l'approximation des liaisons fortes, la distribution des états s du silicium amorphe, c'est-à-dire la partie de faible énergie de

**Fig.25****Fig.26**

la bande de valence qui, d'après les spectres K, correspond aux structures C et D. Il a utilisé de nombreux modèles : tout d'abord des modèles simples : cristal cubique type diamant, modèles de BETHE et de HUSIMI qui semblent conduire à des résultats peu sûrs ; puis des modèles plus réalistes : POLK (519 atomes), HENDERSON (61 atomes), CONNELL (238 atomes) et enfin un modèle à 139 atomes proposé par cet auteur. On constate dans tous les cas un minimum prononcé au milieu de cette partie de la bande de valence, ce qui devrait se traduire par une séparation des structures C et D. Mais l'auteur précise que les interactions entre seconds voisins, négligées dans le calcul, devraient être prises en compte. Elles pourraient expliquer le fait que ce minimum ne soit pas observé dans les spectres X.

En effet, les éléments de matrice entre seconds voisins ont été introduits dans un calcul récent de BULLETT et KELLY (1975). La densité d'états est calculée respectivement pour des arrangements contenant des cycles à nombre impair d'atomes : ST-12, modèle de POLK, et pour des systèmes n'en contenant pas : type diamant, modèle de CONNELL. Les résultats de ces calculs montrent clairement que le recouvrement des structures situées au bas de la bande de valence est lié à la présence de cycles à nombre impair d'atomes. Par contre, le dédoublement de ces structures apparaît pour les arrangements type diamant et modèle de CONNELL.

En conclusion, nos résultats expérimentaux montrent qu'il doit exister des cycles à nombre impair d'atomes dans l'arrangement atomique du silicium amorphe.

2 - Bande interdite : La présence d'une bande interdite dans le silicium amorphe, à peu près identique à celle observée dans la phase cubique, a été discutée en détail par Mc GILL et KLIMA (1972). Ces auteurs ont montré, en appliquant la théorie de la diffusion multiple, que l'existence de cette bande interdite ou "pseudo gap" résulte de l'ordre à courte distance.

Par ailleurs, les résultats déduits de différents types de mesures : conductivité électrique, absorption optique, photoémission..., ont conduit à décrire les semi-conducteurs

amorphes à l'aide de modèles comportant des états localisés dans la bande interdite. Ainsi le modèle de COHEN, FRITZSHE et OVSHINSKY (1969) suppose que les bandes de valence et de conductibilité présentent des "queues de bande" qui peuvent se recouvrir. Ces queues de bande seraient constituées d'états donneurs et accepteurs. DAVIS et MOTT (1970) suggèrent la présence d'un pic de densité d'états au milieu de la bande interdite. Ces états seraient liés à la présence de liaisons non satisfaites (liaisons pendantes) c'est-à-dire soit aux atomes de surface, soit à des défauts en volume. Pour le silicium amorphe, Le COMBER et al. (1973) ont interprété les résultats de leurs mesures de conductibilité, de mobilité électronique et de photoconductibilité à l'aide d'un modèle dans lequel il apparaît à la fois des états localisés en queue de bandes, dus à la perte de l'ordre à grande distance, et des états localisés au centre de la bande interdite, résultant de défauts en volume. Ces auteurs précisent que les résultats expérimentaux concernant le silicium amorphe dépendent fortement du mode de préparation des échantillons. De même les résultats obtenus en photoémission varient d'un auteur à l'autre : d'après FISCHER et al. (1970,1971) la courbe de densité d'états du silicium amorphe présente un étalement au sommet de la bande de valence, tandis que PIERCE et SPICER (1971,1972) obtiennent un bord net pour cette partie de la bande.

Nos résultats expérimentaux font apparaître un étalement des bords des bandes de valence et de conductibilité plus prononcé pour la phase cristallisée que pour la phase amorphe et la bande interdite est légèrement plus large pour Si amorphe.

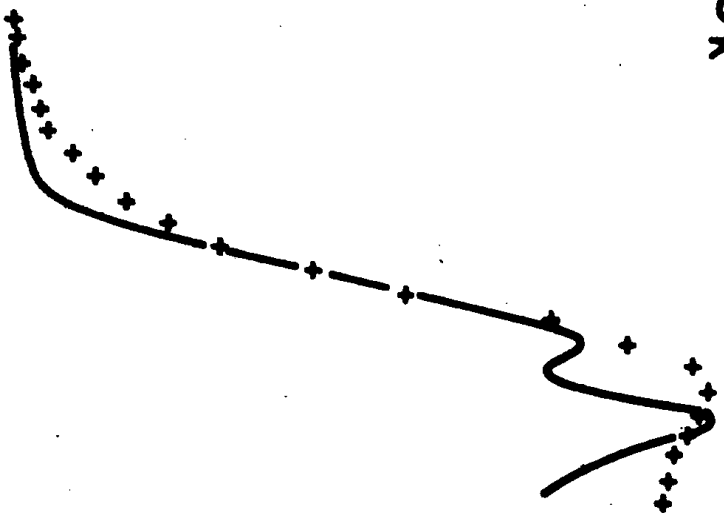
Revenons à la comparaison de nos courbes expérimentales avec les résultats théoriques de JOANNOPOULOS et COHEN (1973) fig. 24 page 79. La forme des courbes calculées, au voisinage de la bande interdite, est de même nettement plus étalée pour la phase cubique (FC-2) que pour la phase ST-12. Nous avons porté sur la figure 27 a) b), le produit de convolution<sup>(\*)</sup> d'une courbe de Lorentz de largeur à mi-hauteur égale à 0,5 eV avec chacune des courbes de densité d'états inoccupés calculées par ces auteurs pour ces deux structures.

(\*) Je remercie très vivement J.M. MARIOT qui a effectué les calculs de convolution.

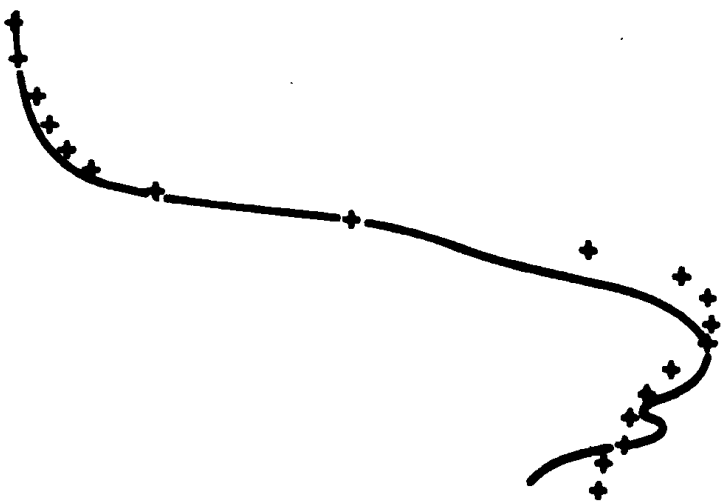
Si cristallisé

Si amorphe

— N(E) \*  $\mathcal{L}_K$   
+ obs. K



a)



b)

Fig. 27



Compte tenu des erreurs expérimentales, la courbe calculée rend compte de la forme observée pour la discontinuité  $K$  du silicium amorphe. La présence d'états localisés dans la bande interdite semble donc exclue et les modèles qui les prennent en compte ne s'appliqueraient pas à nos échantillons de silicium. Mais il faut remarquer que les spectres X mettent en jeu des épaisseurs supérieures à 1000 Å : les effets de surface (liaisons pendantes), qui jouent un rôle prépondérant en photoémission, restent ici tout à fait négligeables ; ceci peut expliquer les résultats observés.

Pour la phase cubique, il reste un léger écart entre les courbes expérimentale et calculée, qui indiquerait la présence dans la bande interdite d'états localisés dus à des impuretés ou à des états de type excitonique.

Rappelons que le rôle des impuretés dans les semi-conducteurs est différent suivant que le solide est amorphe ou cristallisé (FRITZSCHE 1973). Ainsi la présence en quantité très faible d'impuretés dans le silicium cristallisé peut créer des niveaux donneurs ou accepteurs dans la bande interdite, tandis que pour le silicium amorphe ce mécanisme n'intervient pas par suite de la réorganisation possible des premiers voisins. Il se pourrait que nos échantillons contiennent une très faible proportion d'impuretés qui donneraient lieu à la présence d'états donneurs dans la bande interdite du silicium cubique, mais qui ne modifieraient pas celle du silicium amorphe. Nous reviendrons dans le chapitre IV sur la possibilité d'observation d'états excitoniques.

## II - SPECTRES D'ISOLANTS AMORPHES ET CRISTALLISES.

### A - Alumine

#### 1 - Résultats expérimentaux

Emission - La bande d'émission  $Al K\beta$  présente sensiblement les mêmes caractéristiques qu'elle soit émise par l'alumine amorphe ou cristallisée (courbes (a) et (b), fig. 28 ). L'émission de  $Al_2O_3 \gamma$  a déjà été étudiée par C. SENEMAUD (1968) comparativement à l'émission  $K\beta$  de l'aluminium pur. Rappelons que les spectres du métal et de l'oxyde diffèrent fortement tant

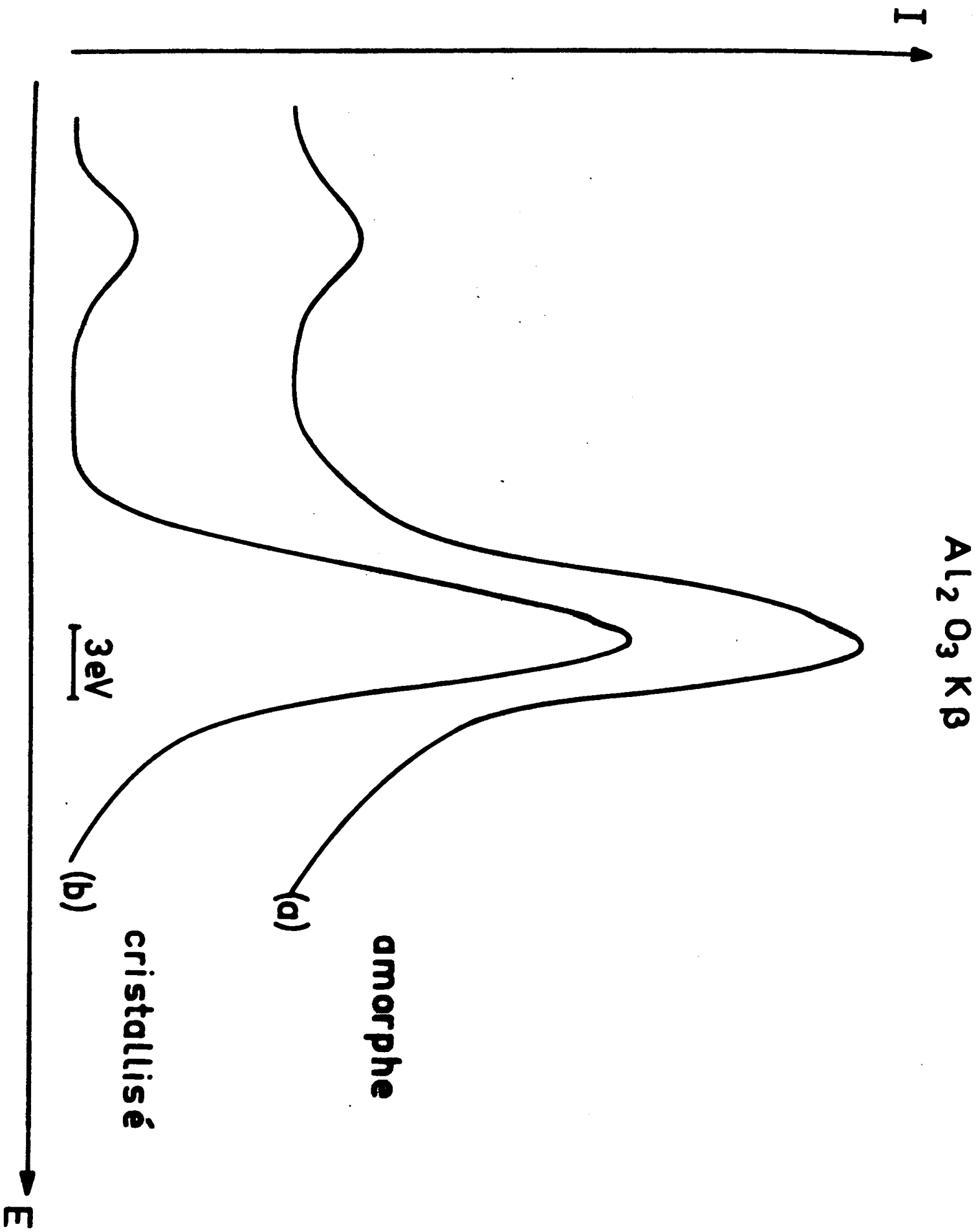


Fig. 28

par leur forme que par leur position en énergie : la distance entre les maximums d'intensité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $K\beta$  et  $\text{Al}K\beta$  est de - 5 eV.

Le maximum d'intensité  $K\beta$  de la phase amorphe est décalé de  $+ 0,2 \pm 0,1$  eV par rapport à celui de la phase cristallisée. Les deux courbes ont sensiblement la même forme asymétrique avec un étalement du côté des grandes énergies. Les bords de l'émission correspondant à la phase amorphe sont plus étalés que ceux observés pour l'alumine  $\gamma$ . Les deux émissions présentent un épaulement à environ - 1,4 eV du maximum d'intensité pour (a) et - 0,9 eV pour (b). Les largeurs à mi-hauteur sont respectivement 5,6 eV (amorphe) et 5,5 eV ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ ). La précision expérimentale dans ce domaine spectral est de l'ordre de  $\pm 0,1$  eV. Dans l'un et l'autre cas, les largeurs "extrapolées" sont d'environ 10,4 eV.

L'émission  $K\beta'$  se trouve à -16,5 eV de K ; son intensité relative est de 12% dans les deux cas.

Absorption - Des différences assez marquées apparaissent entre les spectres de photoabsorption des deux formes d'alumine (fig. 29). Dans les deux cas la discontinuité est décalée de plusieurs eV vers les grandes énergies par rapport à celle de Al pur et elle est plus étalée que cette dernière. La largeur de bande interdite mesurée à partir de ces spectres est d'environ 5,7 eV et 5,4 eV respectivement pour les phases  $\gamma$  et amorphe.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$  - La discontinuité présente une chute principale, dont le point d'inflexion est à +5,9 eV de AlK. Elle est précédée d'une chute de pente plus faible, dont le point d'inflexion, est situé à +5,1 eV de la même origine. Puis, trois structures nettes, B, B', C, apparaissent respectivement à +7,0 eV, +9,1 eV et 12,1 eV ; elles sont suivies d'oscillations D, D', E à +16,2 eV, +21 eV et + 30 eV.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe - La discontinuité présente une chute en deux temps. Les points d'inflexion correspondants se situent respectivement à 4,4 eV et +5,8 eV de AlK. Au delà de la discontinuité, la courbe présente des oscillations assez amorties avec deux maximums d'absorption, B et C, à +7,4 eV et +11,5 eV de AlK.

# Absorption K $Al_2O_3$

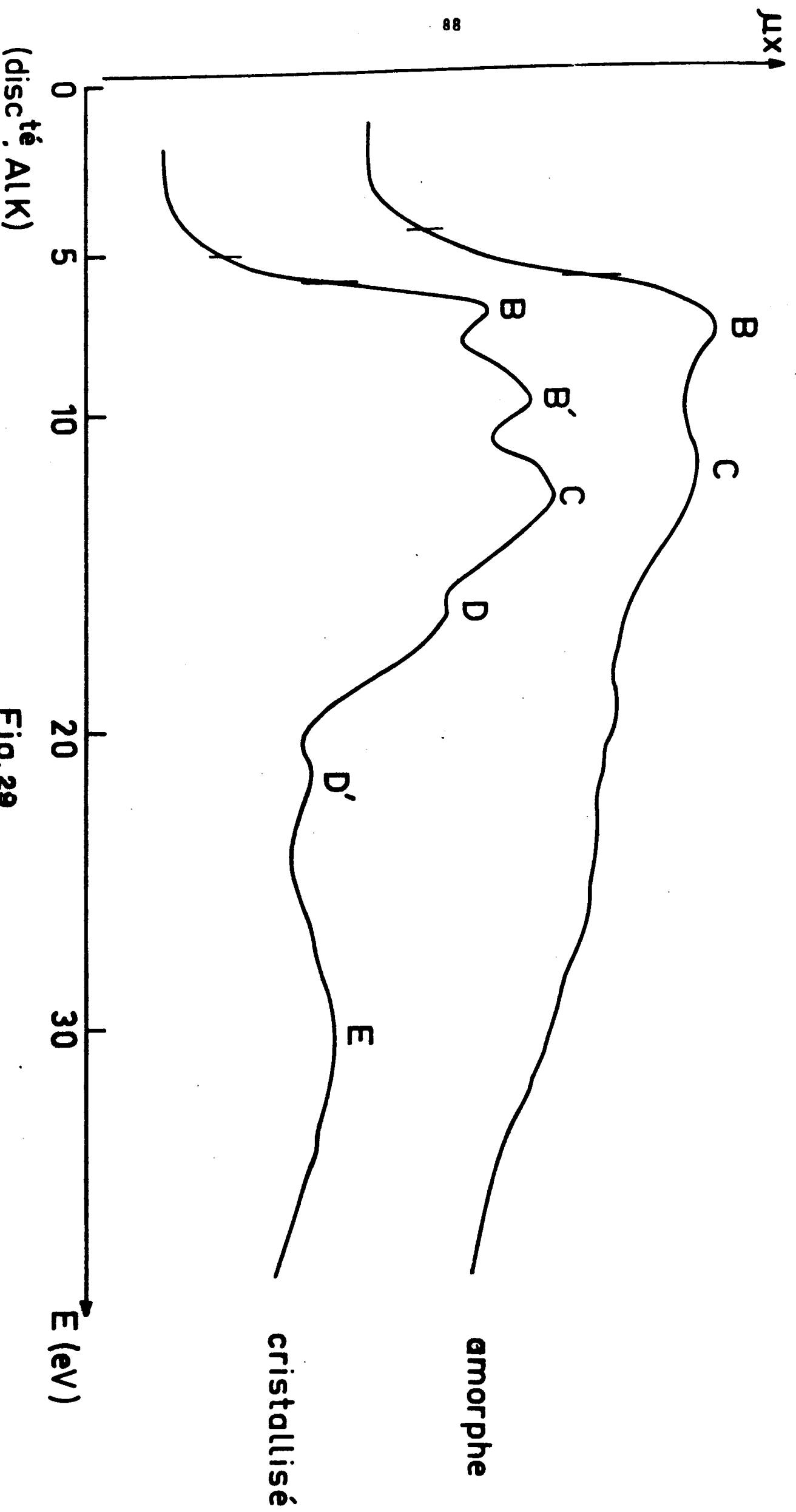


Fig. 29

Les spectres d'absorption observés à partir d'échantillons refroidis jusqu'à  $-170^{\circ}\text{C}$  ne présentent pas de différences marquées avec les spectres enregistrés à température ambiante. On remarque, cependant, pour les deux types d'échantillons, une diminution de la largeur totale du saut d'environ 10%, ainsi qu'une meilleure résolution du premier maximum d'absorption (B). On observe de plus, un déplacement de  $-0,2$  eV des points d'inflexion de la discontinuité lorsque l'échantillon amorphe est refroidi à  $-170^{\circ}\text{C}$ .

## 2 - Discussion

La comparaison des spectres d'émission K de l'alumine amorphe et cristallisée montre que l'influence de l'ordre à grande distance reste faible sur la forme de la bande de valence et que celle-ci dépend essentiellement de l'arrangement des premiers voisins. D'après V.A. FOMICHEV (1967), la bande d'émission  $L_{II,III}$  n'est, de même, pas modifiée par le changement de phase. Cet auteur donne comme largeur totale extrapolée de la bande L :  $8,5 \pm 0,5$  eV.

Récemment J. TOSSELL (1975) a effectué des calculs d'orbitales moléculaires pour l'anion octaédrique  $\text{Al O}_6^{-9}$  ; il a montré que les résultats théoriques sont compatibles avec les observations déduites des spectres X pour l'alumine  $\alpha$ . D'après cet auteur, le maximum d'intensité de  $K\beta$  et la structure de faible énergie correspondraient aux orbitales  $6t_{1u}$  et  $5t_{1u}$ , qui sont séparées théoriquement de 3,1 eV. D'après nos spectres, ces deux structures sont plus proches dans l'alumine  $\gamma$  ; toutefois il est encore possible de les interpréter comme des transitions à partir des orbitales  $6t_{1u}$  et  $5t_{1u}$ . Quant au satellite  $K\beta'$ , il correspondrait à  $4t_{1u}$  située à  $-15,1$  eV de  $6t_{1u}$ . Les deux premières orbitales mettent en jeu les électrons 2p de l'oxygène et 3sp de l'aluminium, l'orbitale  $4t_{1u}$  les électrons 2s de l'oxygène. Ce résultat confirme l'interprétation qui avait été proposée précédemment pour ces spectres (C. SENEMAUD 1968). La différence de largeur des bandes K et L (10,4 eV et 8,5 eV, respectivement) traduit le caractère p dominant des orbitales extérieures de l'alumine.

Les spectres d'absorption K de l'alumine amorphe et cristallisée peuvent être comparés aux spectres d'absorption L ; ceux-ci ont été analysés par K. CODLING et R.P. MADDEN (1968) (courbes (1)) et, plus récemment, par A. BALZAROTTI et al. (1974) (courbes (2)). Nous avons vu que le déplacement du spectre de l'oxyde par rapport à celui du métal pur correspond à la différence des déplacements des deux niveaux en jeu : niveau K et états de conductibilité à caractère p pour l'absorption K, niveau  $L_{II,III}$  et états de conductibilité à caractère sd pour l'absorption  $L_{II,III}$  :

$$\Delta E (\text{abs}^{\text{ion}} K) = \Delta E_K - \Delta E_p^c$$

$$\Delta E (\text{abs}^{\text{ion}} L) = \Delta E_L - \Delta E_{sd}^c$$

Des mesures récentes par spectroscopie de photoélectrons ont permis de déterminer les déplacements des niveaux 2s et 2p lorsqu'on passe de Al à  $Al_2O_3$ . K. SIEGBAHN (1974) donne respectivement les valeurs  $+ 2,22 \pm 0,02$  eV et  $+ 2,6 \pm 0,02$  eV. D'après nos mesures, le doublet Al  $K\alpha$  ( $L_{II,III} \rightarrow K$ ) se déplace de  $+0,4$  eV lorsqu'on passe de Al à  $Al_2O_3$  amorphe ou cristallisé. On peut ainsi évaluer le déplacement du niveau K à  $+2,6 + 0,4 = +3,0$  eV.

Utilisant les valeurs de  $\Delta E_K = 3,0$  eV et  $\Delta L_{II,III} = 2,6$  eV, nous avons effectué un ajustement en énergie des spectres K et  $L_{II,III}$  afin d'obtenir la position de la bande de conductibilité de  $Al_2O_3$  par rapport à l'énergie du niveau de Fermi de l'aluminium prise comme origine.

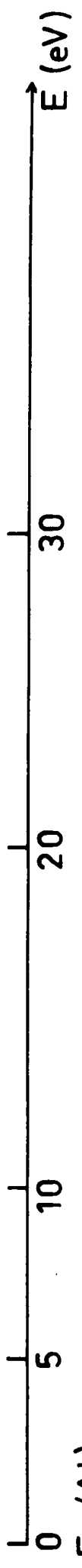
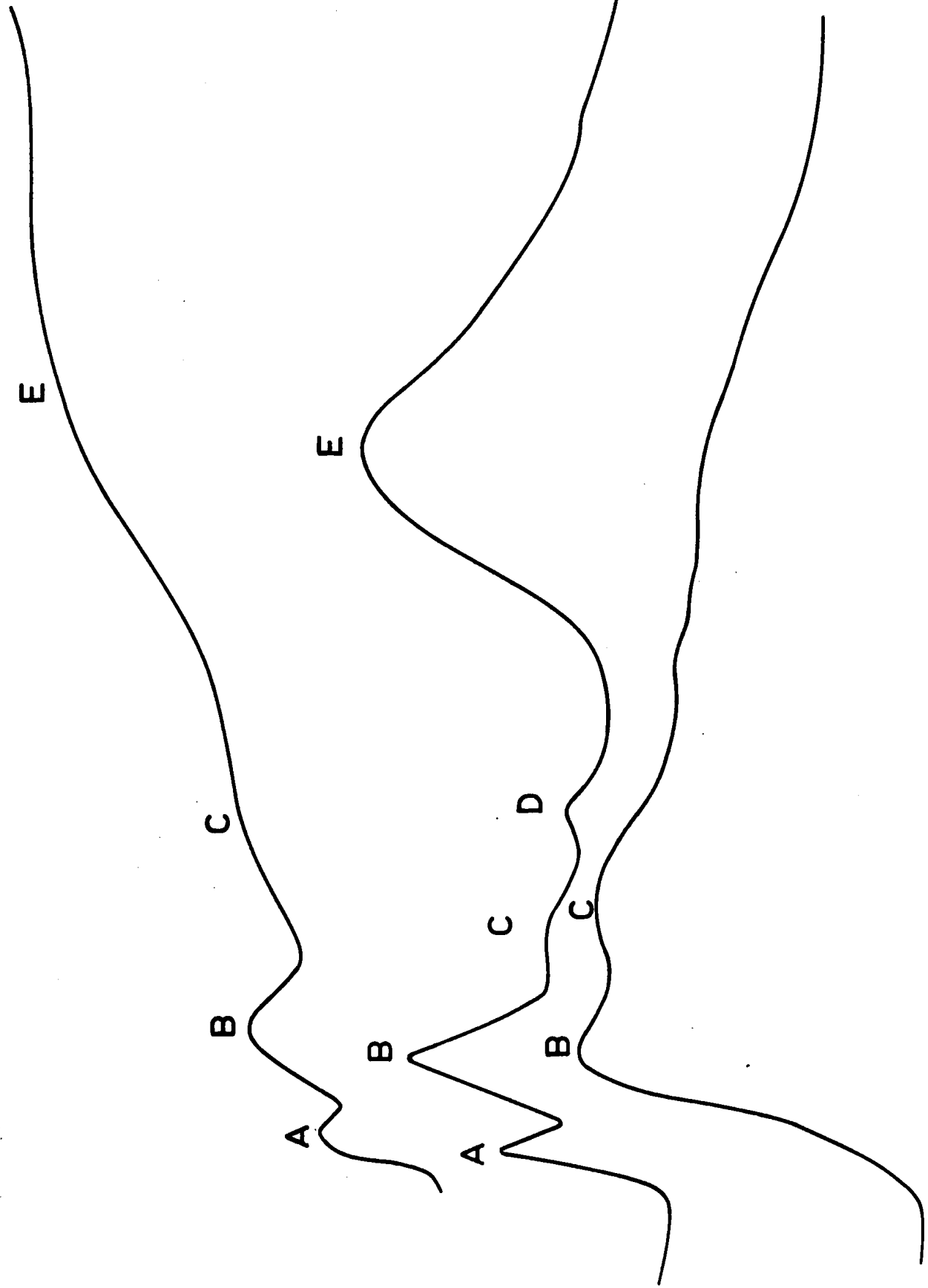
Les spectres K et L de l'alumine amorphe et cristallisée sont comparés sur les Fig. 30 et 31. Les courbes d'absorption K et les courbes d'absorption L notées (2) donnent la variation du coefficient de photoabsorption  $\mu$ . Les courbes d'absorption L notées (1) sont des courbes densitométriques.

Dans les tableaux XIII et XIV, nous indiquons la distance, à l'énergie de Fermi du métal, des discontinuités et des maximums d'absorption successifs pour les différents spectres.

$Al_2O_3$  - Nous notons tout d'abord un léger désaccord entre les spectres d'absorption L (1) et (2). Ces deux spectres sont décalés d'environ 1 eV.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphe

absorption L (1)



E<sub>F</sub> (Al)

Fig.30

$Al_2O_3 \gamma$

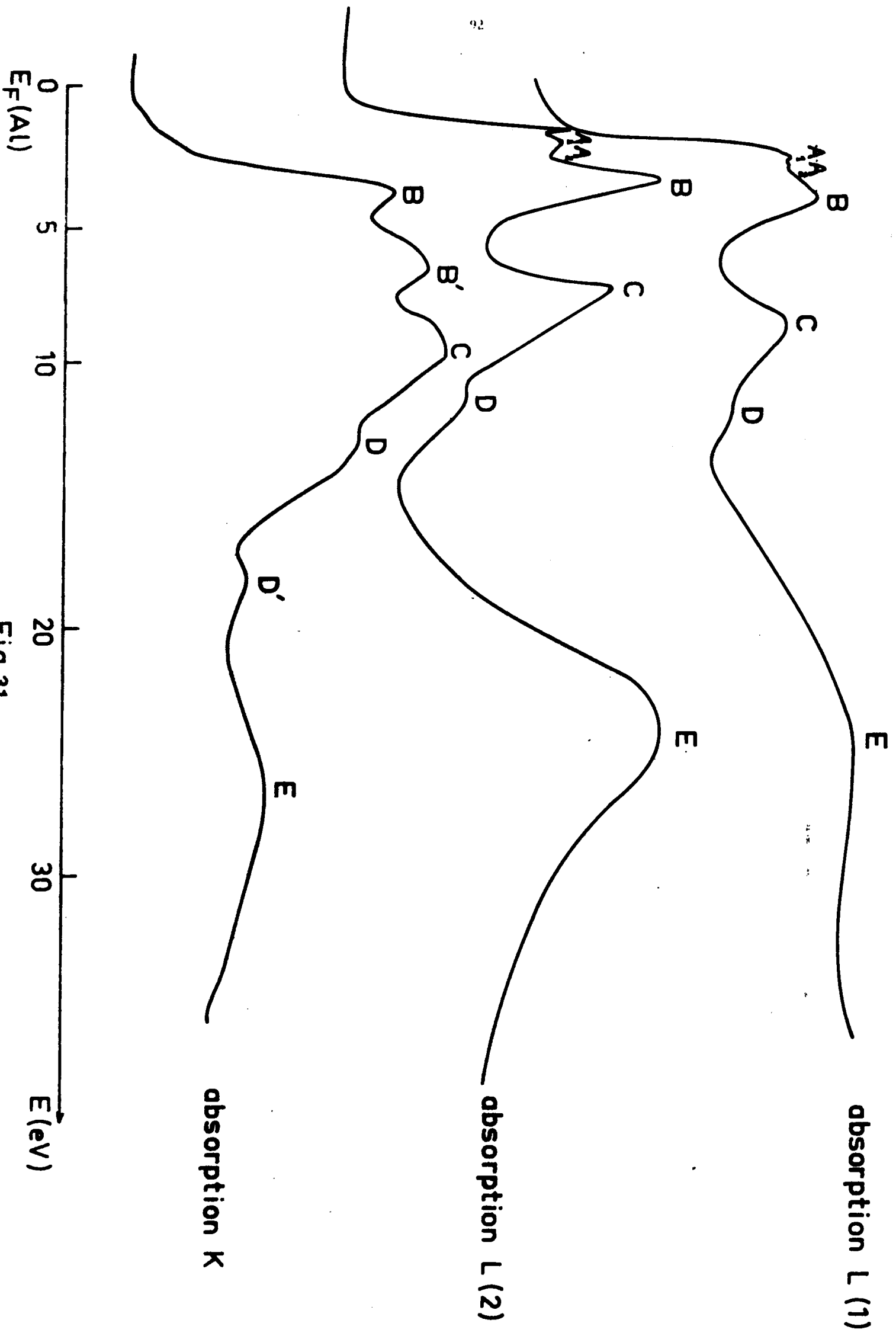


Fig.31



Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cristallisé $\gamma$			
	K	L (CODLING-1968)	L (BALZAROTTI - 1974)
Discontinuités	(2,1) eV 2,9	2,09 eV	1,18 eV
Maximums d'absorption			
A <sub>1</sub>		2,7	1,5
A <sub>2</sub>		3,3	2,1
B	4,0	4,2	3,4
B'	6,1		
C	9,1	8,7	7,3
D	13,2		11,5
D'	18		
E	27	24	24

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorphe			
	K	L (CODLING-1968)	L (BALZAROTTI - 1974)
Discontinuités	1,4 eV 2,8	1,16 eV	1,0 eV
Maximums d'absorption			
A		1,8	1,4
B	4,4	4,5	4,2
C	8,5	11	8,2
D			12
E		24	22,9

TABLEAUX XIII et XIV

Si l'on compare la position des structures d'absorption K et L, le spectre obtenu par K. CODLING semble en meilleur accord avec nos résultats. Ainsi, la discontinuité  $L_{II,III}$  coïncide avec le premier changement de pente de la discontinuité K, ce qui laisse supposer que les premiers états inoccupés seraient à caractère s. Ce résultat est en accord avec le calcul de J. TOSSELL (1975) qui prévoit que les premières orbitales vides de la bande de conductibilité sont les orbitales  $7a_{1g}$  de Al, qui ont un caractère s. La discontinuité K proprement dite correspond aux fluctuations  $A_1$  et  $A_2$  dans l'absorption  $L_{II,III}$ : elle indique la présence d'états p à environ 1 eV du bas de la bande de conductibilité. Au delà, on retrouve sensiblement les mêmes structures pour les deux spectres. Un maximum supplémentaire B' apparaît sur le spectre d'absorption K à 6,1 eV de la discontinuité principale.

La comparaison du spectre d'absorption K avec le spectre L de A. BALZAROTTI (1974) conduit à des conclusions légèrement différentes quant aux premières structures d'absorption. En effet, le premier épaulement de la discontinuité K correspondrait aux deux premiers maximums  $A_1$  et  $A_2$  d'absorption L qui ont été interprétés par A. BALZAROTTI par des transitions de type excitonique. Si des états s sont présents dans le bas de la bande de conductibilité, seule la structure  $A_1$  de l'absorption L peut être de type excitonique.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorphe - Le début de la discontinuité K coïncide avec la discontinuité  $L_{II,III}$ . Cette dernière et les premiers maximums d'absorption qui l'accompagnent vers les grandes énergies sont sensiblement identiques sur les spectres de K. CODLING et de A. BALZAROTTI. Les maximums A des courbes d'absorption L indiquent la présence d'états s. Les maximums B des absorptions K et L coïncident et traduisent des transitions vers des états fortement hybridés. Une structure C apparaît aussi, bien que moins nettement, sur les absorptions K et L, tandis que D n'est observable que sur la courbe (2).

Enfin, un maximum d'absorption très marqué, E apparaît sur les courbes d'absorption L (2) des deux formes d'alumine.

Il est très faible sur les courbes K. Ce maximum pourrait correspondre à la présence d'états d'occupés. Des calculs de densité d'états inoccupés (J.W.D. CONNOLLY 1970) ont en effet montré qu'il existait pour l'aluminium métallique une localisation d'états d à environ + 20 eV du niveau de Fermi ; l'existence de cette bande d a été confirmée par l'analyse des spectres d'absorption K et L (C. SENEMAUD , M.T. COSTA LIMA 1976). Cette bande serait plus étalée et située à environ + 24 eV dans l'alumine.

Des maximums d'absorption apparaissent dans les deux phases, cristallisée et amorphe à environ 4 eV, 9 eV ( et 24 eV pour l'absorption L), de l'énergie de Fermi du métal. L'intensité relative de ces structures dépend de la forme cristalline, en particulier celle à 9 eV est très atténuée pour la forme amorphe.

Il serait intéressant de pouvoir disposer de calculs de densité d'états pour les différentes phases de l'alumine afin de confirmer les interprétations proposées, en particulier quant à la présence d'états à caractère s à 8,5 eV de la distribution occupée .

Enfin, les spectres K observés à basse température font apparaître une diminution de la largeur totale du saut. Cette diminution est de l'ordre de 0,1 eV. Pour la même variation de température, l'élargissement de la limite du bord de Fermi, entre le quart et les trois quarts de sa hauteur totale, d'après la loi de distribution de Boltzmann appliquée à un gaz d'électrons, devrait conduire à une valeur plus faible que celle observée. Cet écart pourrait s'expliquer si le bas de la bande de conductibilité ne présentait pas un bord net. Aucune modification n'apparaît dans la région spectrale correspondant à la bande interdite, dans les limites de la précision expérimentale, pour l'intensité observée (1 à 2%).

## B - Silice

### 1 - Résultats expérimentaux

Le spectre d'émission de  $\text{SiK}\beta$  dans  $\text{SiO}_2$  amorphe et cristallisé, est porté comparativement sur la fig.32. L'émission

$\text{SiO}_2 \text{ K}\beta$

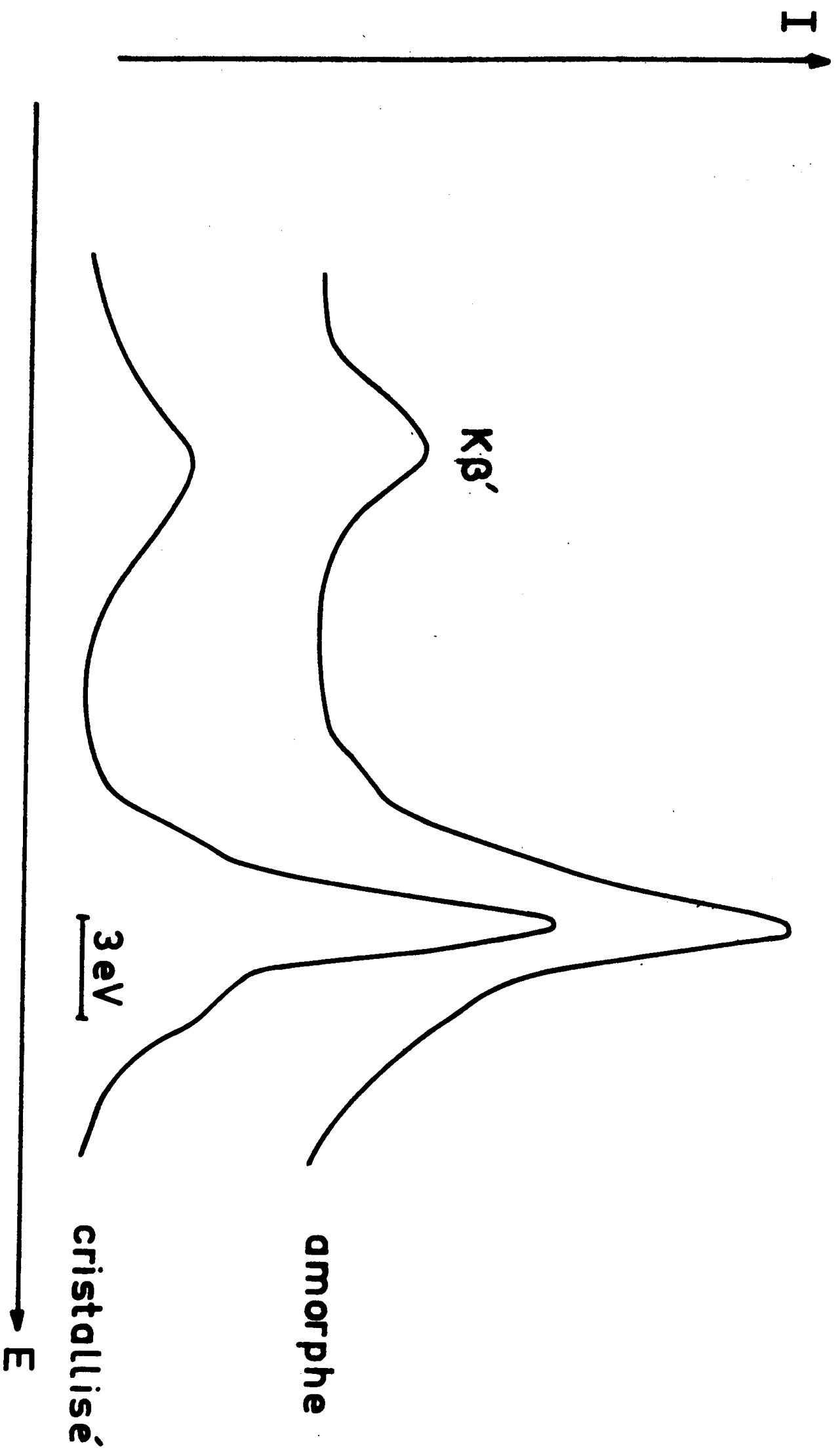


Fig. 32

du quartz a déjà été décrite dans le chapitre II. Celle de la silice amorphe a une forme comparable, les structures de part et d'autre du sommet étant toutefois moins bien résolues. Ceci entraîne une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la phase amorphe qui passe à 3,2 eV contre 2,6 eV pour la phase cristallisée. De même, la largeur totale de l'émission est légèrement supérieure pour la silice amorphe : 12,5 eV au lieu de 12,0 eV (p.60). Les maximums d'intensité des deux courbes sont situés à la même énergie. L'émission satellite  $K \beta'$  est dans les deux cas à environ -14 eV du maximum de  $K \beta$ . Son intensité par rapport à  $K$  est de l'ordre de 22%.

Sur la fig. 33 nous avons porté les spectres d'émission et d'absorption de la silice amorphe.

Le spectre d'absorption est, de même, très analogue à celui du quartz (Cf. Chap. II). Une raie d'absorption étroite et intense accompagne la discontinuité du côté des grandes énergies. Au delà, la variation du coefficient de photoabsorption devient quasi monotone.

La largeur de la bande interdite, mesurée d'après ces spectres, est de 8,0 eV, donc légèrement supérieure à la valeur obtenue pour  $SiO_2$  cristallisé.

## 2 - Discussion.

Nous avons vu dans le chapitre II que le quartz est constitué d'atomes de silicium situés au centre de tétraèdres dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène. Cet arrangement se retrouve dans différentes variétés cristallines de  $SiO_2$  et aussi dans la phase amorphe, pour laquelle la distance moyenne entre les atomes voisins Si-O reste identique à celle mesurée pour le quartz (1,61 Å) (H.A. ROBINSON 1965).

Un modèle de dodécaèdre pentagonal a été proposé par ROBINSON (1965) pour ce composé amorphe, mais les différents calculs concernant les distributions électroniques de valence et de conductibilité n'ont été faits jusqu'à présent, à notre connaissance, que pour les phases cristallisées de  $SiO_2$ .

Si O<sub>2</sub> amorphe

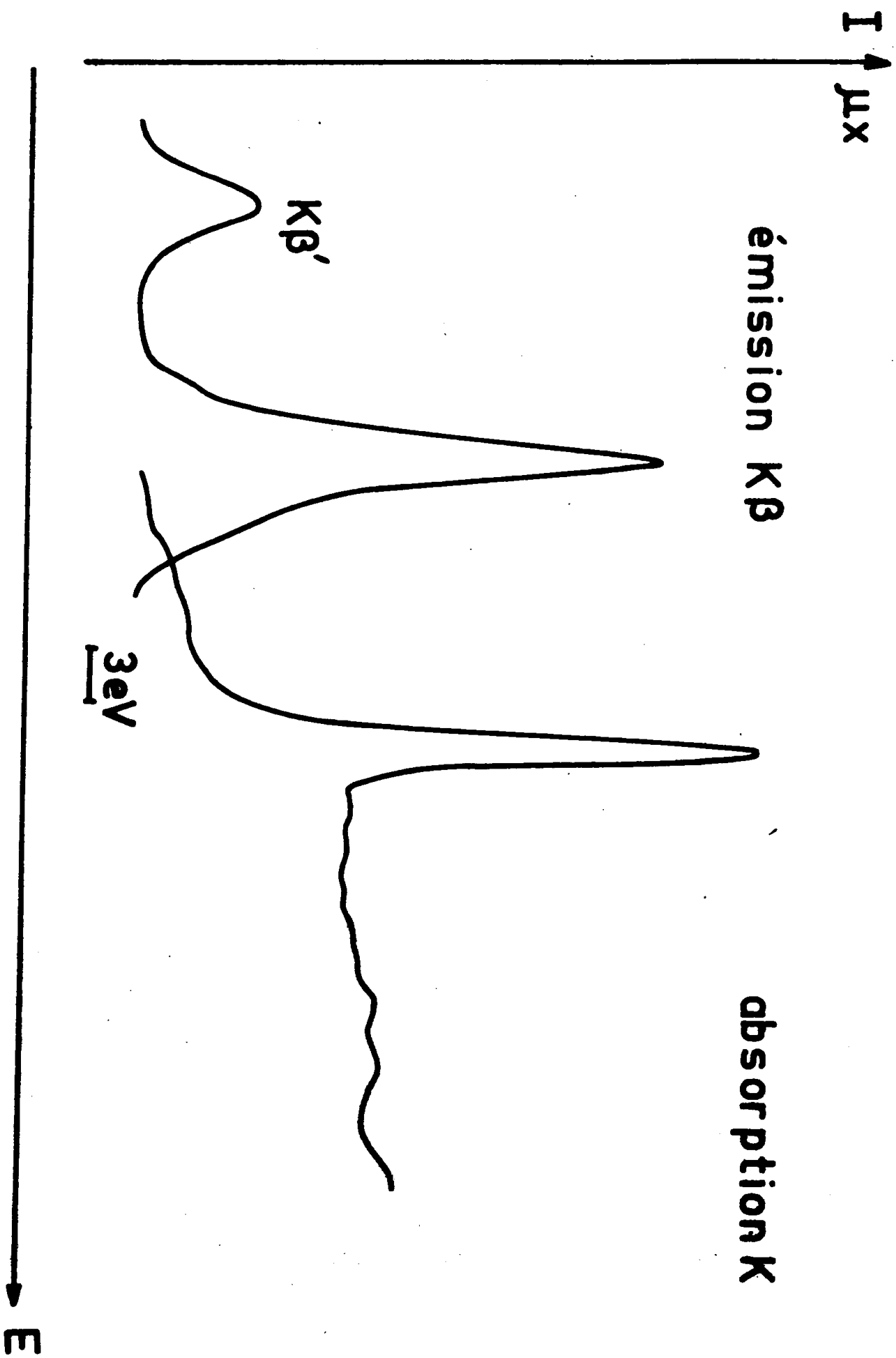


Fig. 33

Nos résultats expérimentaux montrent que les distributions électroniques extérieures, occupée et inoccupée, dépendent principalement de l'arrangement local des atomes. Seul un léger élargissement des structures de la bande de valence apparaît lorsqu'on passe de l'état cristallisé à l'état amorphe. En effet, le faible étalement observé pour l'émission  $K\beta$  entre ces deux phases ne peut être dû à une modification de la largeur du niveau profond en jeu car nous n'avons observé aucun élargissement correspondant de l'émission atomique  $K\alpha$ . Il résulte donc de la forme de la distribution électronique occupée.

D'après O.A. ERSHOV et al. (1966) il n'existe aucune différence entre les spectres d'émission et d'absorption L de  $SiO_2$  amorphe et cristallisé.

Les spectres optiques de la silice amorphe et cristallisée analysés par H.R. PHILIPP (1966) montrent également une très grande analogie entre eux. Seul un léger élargissement des structures est observé, ce qui est tout à fait compatible avec nos résultats pour les spectres K.

### Conclusion.

Nous avons mis en évidence une modification de la forme de l'émission Si  $K\beta$  lorsqu'on passe de l'état cristallisé à l'état amorphe. La comparaison des résultats expérimentaux avec des calculs de densité d'états effectués pour la phase amorphe à partir de différents modèles d'arrangement des atomes confirme la présence de cycles à nombre impair d'atomes (5 ou 7) dans le silicium amorphe.

Pour les isolants, alumine et silice, la forme des bandes de valence et de conductibilité n'est pas sensiblement modifiée par le changement de structure cristalline, ce qui montre que l'arrangement local des atomes joue un rôle prépondérant sur les distributions électroniques extérieures.

**CHAPITRE IV**



## CHAPITRE IV

### INFLUENCE DES EFFETS A N CORPS SUR LES SPECTRES X

Dans les deux chapitres qui précèdent, nous avons discuté les bandes d'émission et les absorptions X à l'aide du modèle à "un électron", c'est-à-dire, en nous plaçant dans l'approximation du théorème de Koopmans. Dans cette approximation, seul l'électron qui effectue la transition est pris en compte. Les fonctions d'onde qui lui sont associées sont les fonctions d'onde à "un électron" calculées pour le système neutre en l'absence de perturbation et la transition d'émission ou d'absorption est traitée comme une transition à "une lacune".

En fait, il existe des interactions entre les électrons présents dans la bande occupée. De plus, la présence d'un trou dans la distribution électronique normalement occupée introduit des perturbations qui peuvent se traduire par une modification du spectre observé. Celui-ci ne correspondrait plus directement au produit de la densité des états par la probabilité de transition monoélectronique.

Le trou peut, soit se comporter comme une charge positive, libre de se mouvoir dans le cristal, soit comme une charge positive à caractère atomique localisé, soit enfin rester lié à l'électron en formant une paire électron-trou à laquelle sont associés des états de type excitonique.

Afin de tenir compte de tous les effets de corrélation, il est nécessaire de traiter l'émission et l'absorption X dans la théorie à N corps. Des études théoriques ont été développées depuis une dizaine d'années environ. Elles ont été particulièrement nombreuses pour les métaux simples. Elles ont montré que dans ce cas on doit attendre des perturbations des spectres essentiellement dans deux domaines de fréquence étroits situés l'un au voisinage immédiat des discontinuités d'émission et d'absorption, l'autre au bas de la bande d'émission. De plus, des émissions satellites peuvent apparaître vers les petites énergies de la

bande d'émission principale.

Après avoir discuté les résultats théoriques et expérimentaux qui se rapportent à l'influence des corrélations sur la forme des émissions et des absorptions X des métaux, nous élargirons le problème au cas des semi-conducteurs et des isolants. Puis nous discuterons la présence d'émissions secondaires vers les petites énergies des bandes principales.

#### I - BANDES D'EMISSION ET ABSORPTION X DES METAUX.

Les premières observations des bandes d'émission K et  $L_{II,III}$  du magnésium et de l'aluminium faisaient apparaître un étalement de l'émission vers les petites énergies qui n'était pas compatible avec la forme prévue pour le produit  $N(E) P(E)$  dans l'hypothèse d'une densité d'états de Sommerfeld. N.F. MOTT et SKINNER avaient proposé d'interpréter ceci par un processus de type Auger consécutif à l'émission : dans le processus d'émission, l'état final comporte un trou dans la bande de conductibilité ; un électron de la bande énergétiquement moins lié peut venir remplir ce trou, un autre électron étant excité vers un niveau de conductibilité inoccupé afin que le principe de conservation de l'énergie soit satisfait. Cet effet entraînerait une diminution de la durée de vie du trou et donc un élargissement du niveau correspondant. Ce processus prédominerait évidemment en bas de bande et pourrait provoquer un élargissement vers les petites énergies. Il ne fait intervenir que les interactions entre électrons présents dans la bande de conductibilité.

D'autres modèles ont été développés ultérieurement afin de prendre en compte les interactions entre les électrons et le trou profond. Nous avons en effet rappelé que les transitions X ne peuvent qu'en première approximation être décrites comme des transitions à un électron. En fait, le milieu électronique tout entier tend à participer au processus d'émission ou d'absorption X et l'on est amené à introduire l'ensemble des corrélations si l'on veut prévoir théoriquement la forme des

bandes d'émission X. Les études ont été faites initialement dans le cas d'un gaz d'électrons libres.

Le premier calcul est dû à P.T. LANDSBERG (1949) qui avait pris seules en compte les interactions entre électrons de la bande de conductibilité. Il avait prévu que la diffusion électron-électron devait entraîner une largeur finie pour les états de la bande de conductibilité, cette largeur étant fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  et d'autant plus grande que  $k$  est plus faible. Ceci devait entraîner un étalement vers les petites énergies des bandes d'émission X d'un métal. Ce calcul est effectué à l'aide d'un potentiel statique avec écran. Il rend compte théoriquement des processus de type Auger initialement proposés pour interpréter les spectres. D'autres calculs analogues ont été effectués (S. RAIMES, 1954). Ils conduisent tous à des effets d'élargissement nettement plus grands que ce que l'expérience laissait prévoir.

Outre ce terme d'interaction, J. PIRENNE et P. LONGE (1964) ont tenu compte du fait qu'un électron de conductibilité peut être excité par suite de la présence du trou profond. Ceci doit entraîner une diminution de l'énergie des photons émis afin de compenser la perte d'énergie par excitation.

Le premier calcul utilisant la théorie diagrammatique à N corps a été effectué par A.J. GLICK et P. LONGE en 1965. Ces auteurs ont montré que, dans les précédents calculs, d'importants termes d'interférence avaient été omis ; ils proviennent d'interactions supplémentaires entre les électrons de conductibilité et les états d'excitation créés dans la bande de conductibilité par la présence du trou. Ces termes d'interférence sont du même ordre de grandeur que les termes d'interaction électron-électron dans la bande et électron-trou mais de signe opposé. Ils permettent donc de réduire les effets d'élargissement et lorsque l'on en tient compte, l'accord avec l'expérience est bon. En effet, d'après des études faites par C. SENEMAUD (1971) pour les bandes K du magnésium et de l'aluminium, l'étalement vers les petites énergies est beaucoup moins important

qu'on ne l'avait prévu initialement. Toutefois, les précédents résultats expérimentaux étaient entachés d'erreurs dues à des phénomènes d'oxydation superficielle de la cible émissive. Finalement, lorsqu'on a tenu compte des probabilités de transition et de l'élargissement dû au niveau profond, la forme du bas de la bande d'émission K est assez peu différente de la courbe des électrons libres et le phénomène d'étalement vers les petites énergies reste donc faible (fig. 34). En ce qui concerne le terme d'interaction électron-électron dans la bande, A.J. GLICK et P. LONGE (1965) retrouvent le même résultat que P.T. LANDSBERG (1949), mais leur calcul tient compte à la fois des aspects statiques et dynamiques de ces interactions. Nous reviendrons sur ce point dans un prochain paragraphe.

Ce modèle est valable pour traiter de l'étalement de la bande vers les petites énergies, mais non pour obtenir la forme de la bande principale (P. LONGE et A.J. GLICK 1969), car les résultats divergent dans cette région spectrale, par suite d'une difficulté pour généraliser la règle d'or de Fermi dans un modèle à N corps (B. BERGENSEN, F. BROUERS, P. LONGE 1971).

En 1967, P.W. ANDERSON, considérant un gaz d'électrons libres sans interaction, soumis à un potentiel diffusant local  $V(r)$  a montré que la réponse du système à ce potentiel se traduit par des excitations de faible énergie vers les états du continuum, c'est-à-dire par un phénomène analogue à la catastrophe infrarouge et au processus suggéré par J. PIRENNE et P. LONGE en 1964. On s'attend alors à observer une singularité au point d'énergie zéro, c'est-à-dire au niveau de Fermi. Cette catastrophe infrarouge d'ANDERSON s'explique par le fait qu'un grand nombre de paires électron-trou peuvent être créées au voisinage du niveau de Fermi avec très peu de perte d'énergie.

Parallèlement, G.D. MAHAN (1967) a discuté le problème de la présence d'exciton dans les spectres des métaux ; il a montré que si l'on considère l'interaction statique des électrons de conductibilité avec un trou profond de masse infinie, l'énergie de liaison de l'exciton s'annule et l'on doit attendre une singularité au niveau de Fermi.

Magnésium K $\beta$

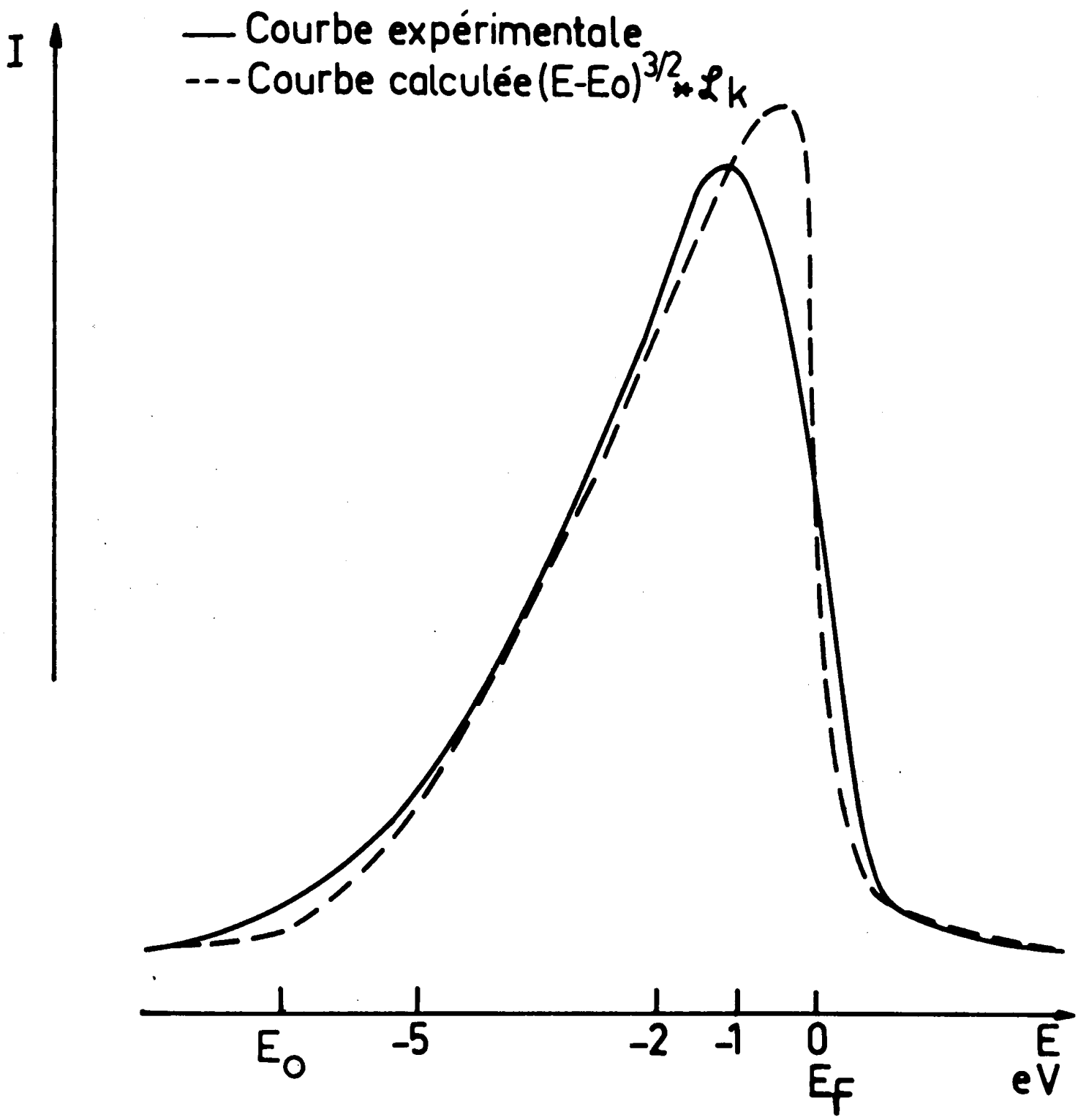


Fig. 34

De nombreuses études théoriques ont été faites pour déterminer la forme et les caractéristiques de cette singularité, particulièrement dans le cas des bandes L des métaux simples. On a montré que cette singularité varie comme  $1/\varepsilon^\alpha$  (P. NOZIERES et C.T. DE DOMINICIS 1969) où  $\varepsilon$  est l'énergie mesurée à partir du niveau de Fermi et  $\alpha$  décrit l'interaction avec le trou profond. Le signe de  $\alpha$  dépend de la symétrie du trou (G.A. AUSMAN et A.J. GLICK, 1969). Il est positif ou négatif suivant que l'on considère une transition  $L_{II,III}$  ou K. Ces prévisions sont en accord avec les résultats expérimentaux : d'après l'analyse des spectres X du magnésium et de l'aluminium, l'émission et l'absorption  $L_{II,III}$  présentent un pic au niveau de Fermi alors que dans le spectre K elles diminuent fortement.

Un calcul complet de la forme des transitions X principales a été effectué par B. BERGERSEN, F. BROUERS, et P. LONGE (1971), à partir du modèle utilisé par P. NOZIERES et C.T. DE DOMINICIS (1969), en introduisant l'interaction électron-électron dans une théorie du premier ordre. Dans ce modèle le trou profond est traité comme un potentiel externe transitoire qui disparaît ou apparaît soudainement au moment de la transition d'émission ou d'absorption X. L'intensité émise ou absorbée est calculée à l'aide de la théorie semi-classique du rayonnement en utilisant la règle d'or de Fermi. La transition a lieu entre un état initial et un état final qui sont chacun état propre d'un hamiltonien différent, le passage d'un hamiltonien à l'autre se faisant brusquement au moment de la transition. Ce changement brutal peut entraîner l'excitation d'électrons proches du niveau de Fermi vers des états inoccupés de très faible énergie, suivant un processus analogue à celui désigné dans le cas de transitions atomiques par effet shake-up. C'est la soudaineté de la perturbation qui empêche le métal de rester adiabatiquement dans son état le plus stable.

Le calcul a été effectué pour la bande  $L_{II,III}$  du sodium ; il confirme les résultats expérimentaux, c'est-à-dire la présence dans la bande d'émission principale de deux régions

étroites perturbées par rapport à la parabole des électrons libres : la région du bas de la bande où l'on observe un léger étalement de celle-ci vers les petites énergies ; le voisinage immédiat du niveau de Fermi où il apparaît un pic à la fois dans le spectre d'émission et d'absorption. Enfin, le calcul confirme la symétrie observée au niveau de Fermi entre émission et absorption et l'absence de déplacement entre les deux sauts correspondants.

La forme observée au voisinage du niveau de Fermi est due essentiellement à la partie statique de l'interaction effective entre les électrons et le trou. La partie dynamique de cette interaction et les autres interactions électron-électron peuvent être négligées dans cette partie de la bande. Elles rendent compte de la forme observée vers les faibles énergies de celles-ci.

## II - BANDES D'EMISSION ET ABSORPTIONS DES SEMI-CONDUCTEURS ET DES ISOLANTS.

On peut s'attendre, à priori, à ce que les effets de corrélation entre électrons présents dans la bande occupée d'un semi-conducteur ou d'un isolant soient plus faibles que pour un métal. Si l'on se réfère à la discussion du paragraphe I, il est clair que dans le cas d'une bande pleine, la catastrophe infrarouge ne peut pas se produire puisque l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence est au moins égale à la largeur de la bande interdite. Quant aux transitions de type "Auger" qui peuvent intervenir pour élargir les états situés au bas de la bande occupée, elles sont beaucoup moins probables que dans le cas d'un métal et ceci d'autant plus que la bande interdite est plus large.

Des articles récents ont étudié l'importance des corrélations sur la structure électronique des solides isolants à large bande interdite. Ils utilisent, soit un modèle diélectrique

(J. HERMANSON-1972) dans lequel l'électron interagit avec un champ de plasmon, ce qui revient à négliger les interactions à courte distance qui doivent cependant être prépondérantes, soit la méthode dite du polaron électronique (A. BARRY KUNZ - 1972) qui remplace la distribution de charge due aux électrons par un champ excitonique ; dans ce modèle, chaque électron se déplace accompagné d'un nuage d'excitons virtuels. Cette dernière méthode a tout d'abord été développée pour l'étude des électrons présents dans le bas de la bande de conductibilité, c'est-à-dire en tenant compte uniquement de l'interaction entre le trou de valence et l'électron de conductibilité et en négligeant les corrélations entre les électrons de la bande de valence. Elle a ensuite été utilisée par A. BARRY KUNZ (1972) pour déterminer l'énergie de corrélation associée à un électron dans une bande pleine.

Ces différentes études ont permis de confirmer l'hypothèse proposée par N.F. MOTT et M.T. LITTLETON (1938) pour les semiconducteurs et les isolants à large bande. A l'aide d'un calcul classique, ces auteurs avaient en effet montré que les effets de corrélation doivent modifier la largeur optique de la bande interdite de ces solides. S.T. PANTELIDES et al. (1974) ont confirmé ce fait et ils ont démontré que, par suite d'effets d'annulation, les corrélations sont, par contre, de peu d'importance sur la position énergétique des émissions X.

Les études que nous venons de mentionner concernent des solides à couches atomiques complètes comme les gaz rares solides, les halogénures alcalins, les composés II-IV tels que MgO, les composés III-V tels que In As. Dans ces différents cas, les corrélations ont pour effet de diminuer la largeur de la bande interdite ainsi que celle de la bande de valence ; pour l'argon solide, dont la largeur de la bande interdite est de l'ordre de 14 eV, cette diminution serait d'environ 2,5 eV.

Le silicium, dont la bande interdite n'est que de 1 eV de large, n'entre pas dans cette catégorie. Une méthode permettant de tenir compte des corrélations dans le cas des semiconducteurs covalents a été développée par W. BRINKMAN et B. GOODMAN (1966) et appliquée numériquement au cas du silicium.



Utilisant le formalisme OPW et des fonctions d'onde Hartree-Fock pour les états atomiques du coeur, ces auteurs ont développé une méthode de calcul rapidement convergente permettant d'atteindre facilement la self-consistance lors du calcul de la densité électronique en différents points de haute symétrie de la zone de Brillouin. Ils ont séparé le potentiel d'échange en deux termes, l'un correspondant aux électrons du coeur, l'autre aux électrons de valence ; ils ont effectué divers calculs à l'aide de potentiels d'échange différents pour les électrons de valence, potentiel non local, potentiel local de Slater modifié ou non afin de tenir compte uniquement de la partie uniforme de la fonction d'onde. Puis, utilisant un formalisme proposé par HEDIN, ils ont tenu compte des effets de corrélation entre les électrons de valence à l'aide d'un opérateur "self-énergie" comprenant à la fois un terme d'échange statique avec écran et un terme statique représentant un "trou" de Coulomb. Deux calculs ont été effectués : dans l'un deux, l'opérateur représentant les énergies de corrélation et d'échange des électrons de valence est exprimé sous la même forme que le potentiel de Slater, c'est-à-dire en  $\rho^{1/3}$ . Les distances entre sous-bandes, calculées dans différentes directions de l'espace des  $\vec{k}$  à partir de ces diverses approximations sont indiquées dans le tableau XV comparativement aux données optiques (H. EHRENREICH et al. 1962). L'examen de ces résultats montre qu'un calcul Hartree-Fock ne permet pas de décrire correctement la structure de bandes du silicium. Quant aux effets de corrélation, ils ne modifient pas de manière sensible les résultats lorsque ceux-ci sont obtenus à l'aide du potentiel d'échange de Slater.

Il semble donc que les effets statiques à N corps doivent être de peu d'importance sur la forme des spectres X du silicium. En ce qui concerne l'émission, ceci se trouve confirmé par le bon accord qui existe entre la courbe observée pour  $K\beta$  Si et les résultats théoriques obtenus à partir de calculs de bandes à un électron, pourvu que l'on tienne compte de la durée de vie du trou et des probabilités de transition (cf. chap. II p.44).

Lors des discussions des chapitres II et III, nous avons comparé nos résultats pour le silicium cristallisé à deux

	$r_{25}^i - r_1^i$	$r_{15}^i - r_{25}^i$	$r_2^i - r_{25}^i$	$L_4(2) - L_{3^i}$	$L_{3^i} - L_{3^i}$	$X_1(2) - X_4$
H-F (avec potentiel d'échange non local)	14,0	9,3	13,8	11,2	---	11,0
H-F-S (avec potentiel d'échange local de Slater ( $\rho^{1/3}$ ))	11,8	2,9	4,5	4,2	4,1	4,1
H-F-S (avec potentiel local modifié ( $\rho^{1/3}$ ))	10,2	2,2	4,2	4,8	3,9	4,4
Corrélation (avec potentiel non local)	12,9	2,0	4,0	3,7	4,0	3,5
Corrélation (avec potentiel local en $\rho^{1/3}$ )	11,7	2,6	3,5	4,2	4,4	4,2
Expérience	16,7	3,5	3,0	3,0 - 3,7	5,4	4,3 - 4,5

TABIEAU XV

calculs de densité d'états : celui de STUKEL (1970) qui est un calcul self-consistant mais qui suppose pour le cristal la structure de la blende et celui de JOANNOPOULOS (1973) qui traite le cas de la structure diamant dans un modèle théorique moins élaboré. Il est possible à partir de ces différentes courbes de densité d'états de déterminer la largeur de la bande interdite ; elle serait égale à 1,1 eV à partir du premier calcul, à environ 0,9 eV à partir du second, alors qu'elle est de 1,6 eV pour le silicium amorphe. La différence qui existe entre ces valeurs traduit essentiellement les modifications d'ordre à grande distance. En ce qui concerne la comparaison cristallisé-amorphe, elle est en accord avec nos résultats expérimentaux. En effet, bien qu'il soit difficile de déterminer avec précision la largeur de la bande interdite à partir de nos courbes expérimentales sans qu'un traitement théorique en ait été fait, nous observons une augmentation de cette largeur avec le désordre.

Considérons maintenant la forme du bas de la bande de conductibilité : elle diffère assez nettement suivant le type de calcul ; si l'on compare la courbe d'absorption observée à la courbe de densité d'états proposée par STUKEL, il est difficile de rendre compte de l'étalement du seuil d'absorption vers les petites énergies et la possibilité qu'un état localisé soit présent immédiatement sous la bande de conductibilité ne peut être exclue à priori. La courbe de densité d'états de JOANNOPOULOS (1973) est en meilleur accord avec l'expérience. Toutefois, elle ne permet pas d'expliquer complètement l'étalement observé. Par contre, nous avons vu dans le chapitre III que l'accord théorie-expérience est bon pour l'amorphe. Il semble donc que la variation de la densité d'états ne puisse rendre compte totalement de la différence entre les courbes observées pour les phases cristallisée et amorphe. Nous avons déjà envisagé dans le Chapitre III la présence de niveaux donneurs possible dans la phase cristallisée et non dans l'amorphe. Considérons maintenant la possibilité de formation d'états excitoniques.

On sait que les excitons jouent un rôle important dans les spectres d'absorption optique des substances non

métalliques. Leur énergie de liaison, comptée relativement au bas de la bande de conductibilité, est, dans ce cas, d'environ 0,1 à 1 eV pour les isolants et moins de 0,01 eV pour les semi-conducteurs. D'après Y. CAUCHOIS et N.F. MOTT (1949), au cours d'un processus de photoabsorption X, l'électron excité pourrait de même rester lié au trou profond en formant un "exciton de coeur". L'énergie de liaison des excitons de coeur a été calculée par S.T. PANTELIDES (1975) pour les semi-conducteurs, en supposant le trou parfaitement localisé pendant la durée de vie de l'exciton. Le trou peut alors être décrit par un potentiel analogue à celui d'une impureté de type donneur. D'après ces calculs, l'énergie de liaison d'un exciton K dans le silicium serait de l'ordre de 30 meV ; un tel exciton ne pourrait donc pas être mis en évidence dans nos spectres à cause de l'élargissement dû à la durée de vie du trou.

Si des excitons de coeur pouvaient être observés dans les spectres X, ils devraient être au moins aussi importants pour les isolants que pour les semi-conducteurs. Dans le cas de  $\text{SiO}_2$ , la variation de la section efficace de photoabsorption K du silicium est très abrupte au voisinage du seuil. La forme de la discontinuité ne révèle pas la présence d'exciton sous la bande de conductibilité, jusqu'à plusieurs eV de celle-ci. Pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , il nous a été possible d'interpréter entièrement les absorptions K et L par la présence d'états vides à caractère s ou p en proportion différente suivant l'énergie. Là encore les spectres ne permettent pas de conclure à la présence d'exciton.

Finalement, nous pouvons conclure de notre étude pour le silicium cristallisé, que les effets à N corps entre électrons de la bande de valence doivent peu perturber la forme des spectres X d'émission et d'absorption des semi-conducteurs. Il en est de même des interactions statiques dues au trou profond et celui-ci intervient essentiellement par un élargissement lié à sa durée de vie finie. Les interactions dynamiques doivent aussi être prises en compte ; nous les discuterons dans le prochain paragraphe. Enfin, la mise en évidence de niveaux d'impureté de type donneur dans la bande interdite du silicium ne peut être exclue.

### III - EMISSIONS SATELLITES

R.A. FERRELL (1956) a été le premier à suggérer que dans les métaux certaines transitions d'émission X puissent s'accompagner de l'émission d'un ou plusieurs plasmons. En effet, au cours du remplissage du trou profond fortement lié à l'atome par un électron de conductibilité du métal, il y a création soudaine d'un trou mobile dans la distribution des électrons de conductibilité, donc d'une charge positive mobile à la place de la charge positive liée initialement présente. Ceci provoque une perturbation du plasma électronique et peut entraîner l'excitation d'oscillations collectives de ce plasma. D'après cet auteur, ce processus constituerait la contrepartie collective de l'effet Auger. L'étude de ce phénomène a été reprise en 1959 par P. NOZIERES et D. PINES à l'aide du modèle d'électrons interagissants de BOHM et PINES (1953).

C'est en 1963 que des satellites de plasmon furent mis en évidence pour la première fois dans les spectres  $L_{II,III}$  de Na, Mg et Al. Ce résultat expérimental stimula un grand nombre de travaux théoriques.

Les premiers calculs ont porté sur la détermination du rapport d'intensité de l'émission satellite à la raie principale dans différentes approximations semi-classiques (R.A. FERRELL 1965, F. BROUERS 1964), puis sur la forme du satellite (F. BROUERS, 1965, 1967). Dans le modèle de BOHM et PINES (1953) d'un gaz d'électrons libres, utilisé par F. BROUERS, chaque électron et chaque trou est entouré par un nuage de charge de polarisation ce qui donne naissance à des oscillations collectives faiblement couplées à ces quasi-particules. Les champs de plasmon associés au trou lié et à l'électron qui effectue la transition s'annulent partiellement car les particules ont des charges opposées. L'annulation serait totale si les deux particules étaient au repos. En effet, le terme qui décrit l'émission simultanée d'un photon et d'un plasmon est nul si l'élément de matrice de la transition est indépendant de la vitesse de l'électron. Cela revient à dire que dans ce cas, les nuages de charge des deux quasi particules seraient exactement superposés au moment de la transition. Comme les nuages sont des charges opposées, il se produirait un effet d'interférence destructive. En fait, les électrons de con-

ductibilité sont animés de mouvements individuels aléatoires. Si l'on prend en compte ces mouvements, la fréquence  $\omega_p$  du plasmon dépend du vecteur d'onde  $\vec{k}$  de l'électron. Cette faible dispersion  $\omega_p(k)$  introduit une légère différence entre les fréquences des deux champs de plasmon qui permet d'expliquer la présence du satellite et rend compte de sa faible intensité. Celle-ci est de l'ordre de 1 à 2% de la bande principale pour les bandes L ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux de G.A. ROOKE (1963).

La dispersion permet aussi d'interpréter la forme du satellite. Celui-ci est plus large que la raie mère et son maximum se trouve plus éloigné du seuil de grandes énergies qu'il n'est dans la bande principale.

Un résultats analogue a été obtenu simultanément par A.J. GLICK et P. LONGE (1965, 1969) à l'aide du modèle à N corps que nous avons mentionné dans le premier paragraphe de ce chapitre. Leur calcul tient compte en effet des aspects dynamiques de l'interaction électron-électron, ce qui introduit la possibilité de création de plasmon. Ces auteurs ont obtenu un rapport de 2% entre l'intensité du satellite et la bande  $L_{II,III}$  du sodium, en prenant pour cette dernière ce que donnerait l'approximation à un électron (approximation d'ordre zéro) puisque la théorie du premier ordre utilisée pour le calcul du satellite n'est pas valable pour la bande principale.

Des calculs récents pour le sodium ont conduit P. LONGE à prévoir que la probabilité d'émission du satellite pourrait être nettement plus grande dans les spectres K. Il est possible d'expliquer ceci simplement de la manière suivante : la probabilité d'émission est proportionnelle à  $\epsilon$  pour une bande K, donc d'autant plus grande que l'électron de conductibilité est situé plus haut dans la bande, c'est-à-dire plus près du niveau de Fermi. La probabilité est par contre constante pour une bande  $L_{II-III}$ , donc indépendante de la position de l'électron dans la bande. Or une transition avec émission simultanée de plasmon a lieu préférentiellement à partir de niveaux situés en haut de la bande de conductibilité. Nous reviendrons sur ce point en discutant nos résultats expérimentaux.

Signalons qu'un calcul tenant compte des termes d'ordres supérieurs a conduit L. HEDIN (1967) à prévoir la présence d'une structure, le plasmaron, située dans la région de faible énergie du satellite de plasmon. En fait, des interférences destructives doivent réduire fortement cet effet (B. BERGERSEN, F. BROUERS, P. LONGE, 1971) et aucun plasmaron n'a été observé avec certitude jusqu'à présent.

D'autres types de satellites peuvent apparaître vers les petites énergies des émissions principales. Ils doivent correspondre à l'émission simultanée d'un photon et d'un électron et ils accompagnent des raies à caractère atomique. Les premières observations ont été faites par Y. CAUCHOIS (1944) dans les spectres L des atomes lourds et par H. HULUBEI (1947) pour les émissions  $K\alpha$  des éléments de l'arsenic au molybdène. Ces auteurs les avaient attribuées à une conversion interne partielle du photon, équivalente à un "effet Raman interne".

En 1969, T. ÅBERG et J. UTRIAINEN ont observé des satellites de faible énergie pour les émissions  $K\alpha$  de Mg, Al, Si et S ; ils ont appelé effet Auger radiatif le processus qui leur donne naissance. L'intensité de ces satellites est extrêmement faible ; elle est d'environ 0,05% pour le satellite  $K\alpha$  Al qui correspondrait, selon ÅBERG, à la transition radiative  $K \rightarrow L^2$ .

T. ÅBERG (1971) a proposé une théorie de l'effet Auger radiatif d'après laquelle la transition électronique double serait due à un effet shake-off. Par suite de la transition brutale du trou entre deux niveaux liés d'un atome, il se produirait une excitation d'un électron faiblement lié, assez analogue à l'excitation des électrons de conductibilité prévue par J. PIRENNE et P. LONGE (1964) dans le cas d'un métal simple. Cet effet conduirait à une diminution de l'énergie du photon pour que la conservation de l'énergie soit satisfaite. Il constituerait donc la contre-partie statique et "localisée" des satellites de plasmon et du léger étalement observé du côté des petites énergies des bandes X. Toutefois, il faut remarquer que les intensités ainsi calculées sont supérieures aux intensités expérimentales.

Plus récemment, J.W. COOPER et R.E. LAVILLA (1970) ont mis en évidence des satellites de basse énergie dans le cas des raies  $L_{II,III}$  de Ar, K et Cl. Ces satellites sont beaucoup

plus intenses que ceux observées par T. ÅBERG ; ils ont en effet une intensité de l'ordre de 10% de celle de la raie mère. Ces auteurs ont attribué leur présence à un effet d'interaction de configuration dans l'état final de l'émission : ils suggèrent que cette interaction ait lieu entre les états finaux  $3s\ 3p^6$  et  $3s^2\ 3p^4\ ns$  ou  $3s^2\ 3p^4\ nd$ . Ils appellent ce phénomène un processus semi-Auger. Des satellites de ce type ne peuvent pas être observés au voisinage des émissions  $K\beta$  des éléments que nous avons étudiés.

Les satellites de plasmon, l'effet Auger radiatif ou le processus semi-Auger doivent permettre d'expliquer l'ensemble des satellites observés vers les petites énergies des émissions X, atomiques ou non.

### Résultats expérimentaux

Les premiers satellites de plasmon observés dans un spectre K l'ont été pour le béryllium (L.M. WATSON et al. 1968) et le graphite (O. AITA et al. 1971).

Nous avons été les premiers à mettre en évidence ce type de satellites dans le spectre K du magnésium et de l'aluminium (C. SENEMAUD et M.T. COSTA LIMA 1974a), puis du silicium (C. SENEMAUD et M.T. COSTA LIMA 1974b). Dans ces différents cas, l'observation du satellite est rendue difficile par la présence vers les petites énergies des bandes K de Mg, Al et Si de plusieurs autres émissions.

Nous avons porté fig. 35, 36 et 37 les enregistrements densitométriques des émissions  $K\beta$  de Mg, Al et Si analysées par excitation électronique. Dans les trois cas, nous observons du côté des petites énergies, plusieurs émissions de faible intensité. Nous avons représenté cette partie du spectre agrandie deux fois au bas de chaque figure.

- L'émission  $K\beta'$  est due à la présence d'oxyde à la surface de l'échantillon. Elle se situe à l'environ -20 eV de  $K\beta$ . Nous l'avons identifiée à partir de l'observation de l'oxyde pur (cf. Chap. II).

- Des émissions satellites de la transition atomique  $K\alpha$  sont aussi présentes dans les spectres de Mg et Al. Il s'agit respectivement



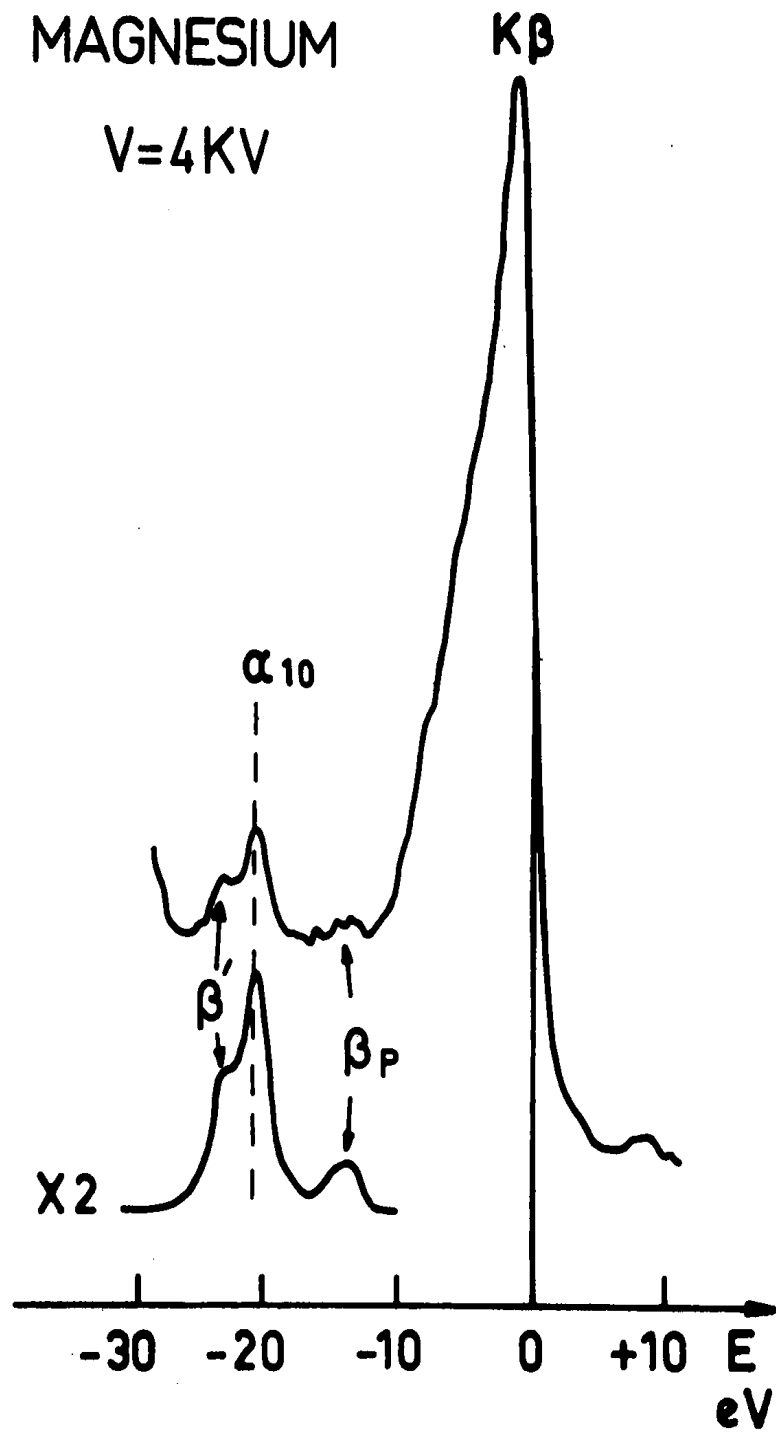


Fig. 35

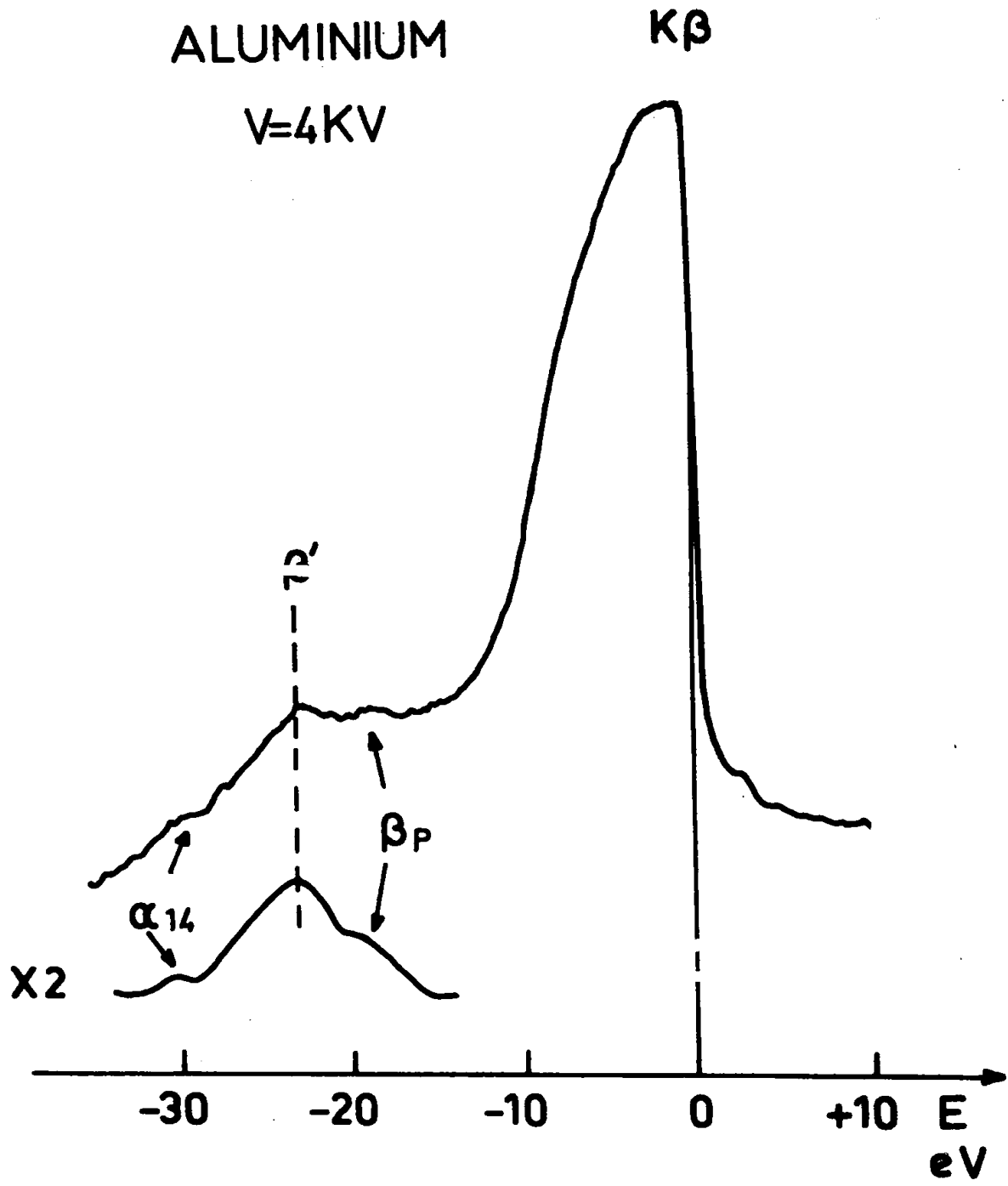


Fig. 36

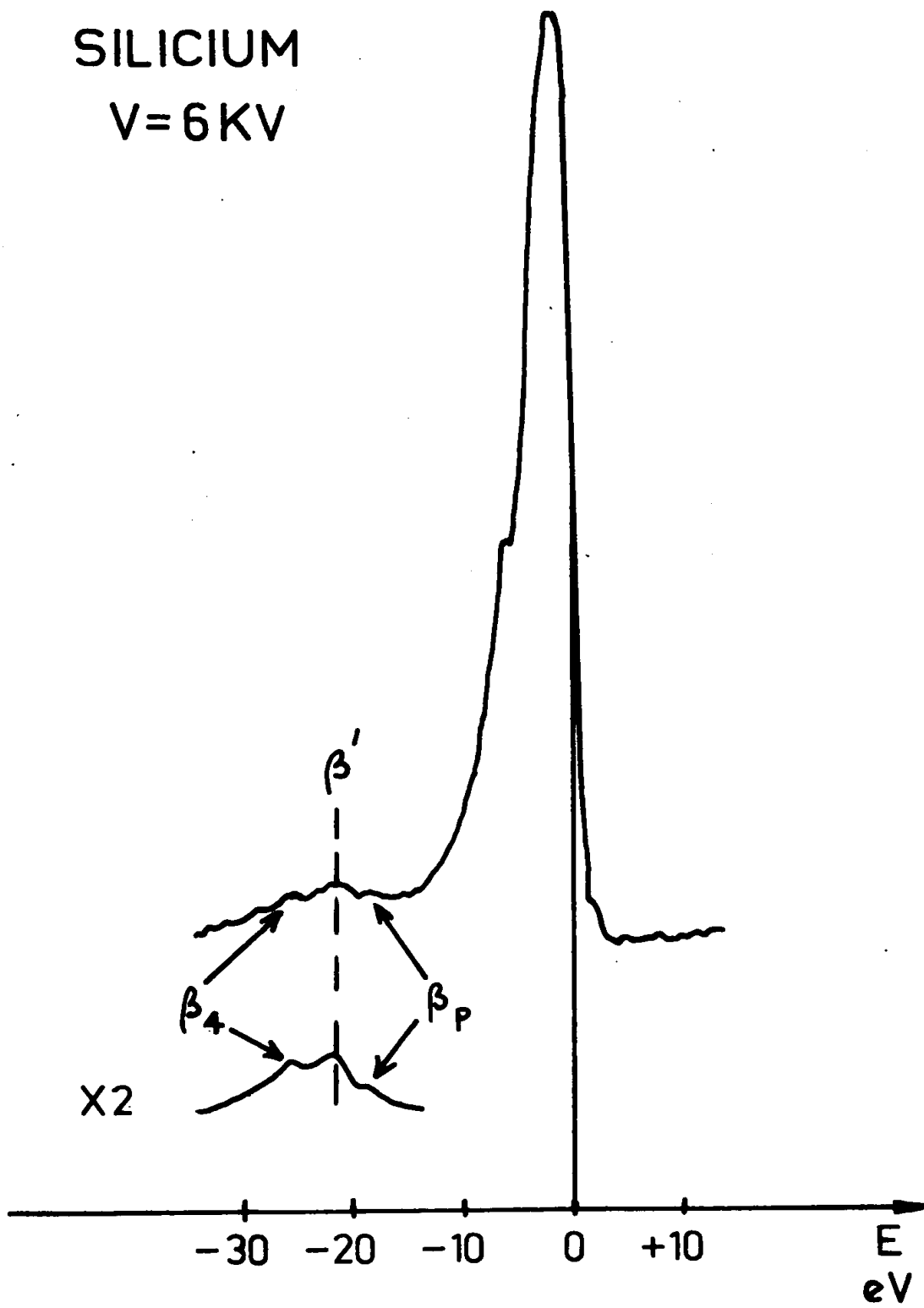


Fig. 37

de  $\alpha_{10}$  et  $\alpha_{14}$ . De même pour le silicium on observe une émission désignée par  $K\beta_4$  dans les tables de longueurs d'onde de Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI (1947) (d'après des mesures de G.B. DEODHAR, 1931) mais qui doit correspondre plus vraisemblablement à une émission satellite de  $K\alpha$ . Ces émissions satellites peuvent être facilement identifiées, car leur intensité augmente avec la tension d'excitation du spectre. Signalons que  $\alpha_{10}$  (Mg) est plus proche de  $K\beta$  que l'émission  $K\beta'$ , tandis que  $\alpha_{14}$  (Al) et  $\beta_4$  (Si) se situent du côté des petites énergies de  $K\beta'$ .

- Nous avons identifié la troisième émission secondaire qui apparaît sur les spectres de Mg, Al et Si à un satellite de plasmon noté  $\beta_p$  sur les fig. 35, 36, 37. Dans le tableau XVI, nous avons porté leurs positions respectives par rapport au sommet de  $K\beta$  comparativement aux énergies de plasmon de ces éléments mesurées à partir de spectres de pertes d'énergie caractéristiques des électrons.

	$\Delta E (K\beta_p - K\beta)$	$\hbar\omega_p$
Mg	- 11,8 eV	10,6 eV (1)
Al	- 16,2 eV	15,3 eV (1)
Si	- 16,5 eV	17,0 eV (2)

(1) POWELL (1959)

(2) SASAKI (1962)

TABLEAU XVI

Les valeurs que nous présentons sont le résultat de plusieurs mesures portant sur des spectres obtenus pour différentes tensions d'excitation comprises entre 3kV et 8 kV.

L'intensité relative de ce satellite est très faible et ne varie pas, dans les limites des erreurs expérimentales, lorsque l'énergie des électrons incidents passe de 3 kV à 8 kV. Nous présentons dans le tableau XVII les rapports d'intensité du satellite de plasmon à la bande  $K\beta$  correspondante pour Mg, Al et Si, comparativement aux valeurs expérimentales observées par G.A. ROOKE (1963) pour le spectre L de Na, Mg et Al et aux valeurs théoriques calculées par F. BROUERS (1965) pour le spectre L de ces trois éléments.

	$K\beta_p/K\beta$	$L_{II,IIIp}/L_{II,III}$	
		Expérience G.A. ROOKE (1963)	Théorie F. BROUERS (1965)
Na	---	2 + 1%	2%
Mg	2,0 ± 0,5 %	1,2 + 0,5 %	1,3 %
Al	1,5 ± 0,5 %	1,2 + 0,5 %	1,1 %
Si	1,0 ± 0,5 %	-----	----

TABLEAU XVII

D'après nos mesures le rapport d'intensité  $K\beta_p / K\beta$  augmente lorsque le numéro atomique de l'élément diminue. Ceci est compatible avec des estimations récentes du Dr. P. LONGE. Il serait important de disposer de valeurs pour le sodium afin de vérifier cette variation.

Les valeurs expérimentales de G.A. ROOKE (1963) sont en accord avec les valeurs calculées. Nos mesures conduisent à un rapport d'intensité satellite/raie principale légèrement plus grand pour le spectre K que pour le spectre L, mais les écarts restent de l'ordre des erreurs expérimentales. Là encore, il faudrait pouvoir disposer de résultats pour le sodium. Nous avons souligné que d'après P. LONGE les satellites K devraient être nettement plus intenses que les satellites L. Dans le cas du sodium, le satellite K pourrait atteindre environ 8% de la bande principale (P. LONGE - communication privée). Mais il faut remarquer que la durée de vie du trou profond peut intervenir sur l'intensité des satellites et ceci d'autant plus que cette durée de vie est plus courte, donc qu'elle diffère moins du temps nécessaire pour que la polarisation du milieu s'établisse. L'analyse d'autres cas expérimentaux, particulièrement du sodium et du potassium, s'imposent donc pour pouvoir conclure sur ces différents points.

**CONCLUSION**

## CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord recherché quels sont les différents facteurs susceptibles d'intervenir sur la forme et l'intensité des spectres d'émission et d'absorption X dans le cas particulier du silicium.

Nous avons vérifié que les spectres X permettent de déterminer les densités d'états de valence et de conductibilité ainsi que leur symétrie, pourvu que l'on tienne compte de la déformation du spectre due à la durée de vie du trou profond et, surtout, que l'on dispose de données obtenues à partir d'au moins deux ensembles de transitions mettant en jeu chacun une lacune de symétrie différente. Ce dernier point met en lumière le rôle prépondérant que jouent les probabilités de transition sur les spectres X.

Les interactions entre électrons de la bande de valence et les interactions statiques dues au trou doivent, par contre, rester faibles et ne pas modifier les spectres de manière notable. En particulier, il est peu probable que des transitions excitoniques puissent être observables. Seules les interactions dynamiques interviennent ; elles se traduisent par l'observation de satellites de plasmon situés vers les petites énergies de la bande d'émission. Leur intensité est environ 1 à 2% de l'émission principale ; elle diminue lorsqu'on passe du magnésium à l'aluminium puis au silicium.

Nous basant sur ces résultats, nous avons pu déterminer les modifications que subissent les courbes de densité d'états de valence et de conductibilité lorsqu'on passe de l'élément à ses oxydes,  $\text{SiO}$  et  $\text{SiO}_2$ . Nous avons caractérisé le monoxyde, dont l'existence était encore controversée.

Enfin, nous avons observé dans le spectre K du silicium amorphe comparativement au silicium cristallisé à la fois



une disparition des structures d'émission qui traduit un élargissement des différents pics de densité d'états, une augmentation de la largeur de bande interdite et un bord plus abrupt du bas de la bande de conductibilité. Ces résultats sont en accord avec des courbes de densité d'états calculées et permettent de conclure à la validité de modèles théoriques faisant intervenir des cycles à nombre impair d'atomes pour représenter la perte de l'ordre à grande distance dans les substances amorphes. De plus, aucune transition mettant en jeu des états localisés dans la bande interdite n'a été observée ; ceci suggère, entre autres, que l'étalement de la discontinuité d'absorption observé pour le silicium cristallisé est dû à la présence d'états d'impuretés, puisque de tels états ne peuvent exister dans une substance amorphe.

BIBLIOGRAPHIE

- T. ABERG - Phys. Rev. Lett., 26 A, 515, 1968.  
- Phys. Rev. A, 4 , 1735, 1971.
- T. ABERG et J. UTRIAINEN - Phys. Rev. Lett. 22, 1346, 1969.
- O. AITA, I. NAGAKURA et T. SAGAWA - J. Phys. Soc. Japan 30, 516, 1971.
- P.W. ANDERSON - Phys. Rev. 109, 1492, 1958.  
Phys. Rev. Lett. 18, 1049, 1967.
- G. AUSMAN et A.J. GLICK - Phys. Rev. 183, 687, 1969.
- A. BALZAROTTI, A. BIANCONI, E. BURATTINI, M. GRANDOLFO, R. HABEL  
et M.PIACENTINI - Phys. Stat. Sol. 63b , 77, 1974.
- A. BARRY KUNZ - Phys. Rev. B 6 , 606, 1972.
- W.L. BAUN et J.C. SOLOMON - Vacuum 21, 165, 1971.
- J.A. BEARDEN - "X-ray wavelengths" - U.S. Atomic Energy  
Commission, 1964.
- E. BELIN - 2ème sujet de thèse 3ème cycle - Paris 1964.
- B. BERGERSEN, F.BROUERS et P. LONGE - J. Phys. F 1, 945, 1971.
- S. BODEUR - Thèse de 3ème cycle - Paris 1973.
- D. BOHM et D. PINES - Phys. Rev. 92, 609, 1953.
- C. BONNELLE - Thèse de Doctorat d'Etat - Paris 1964  
- Ann. Phys. 1, 439, 1966.
- C. BONNELLE et C. SENEMAUD - Compt. Rend. Acad. sci. (Paris), 268,  
65, 1969.
- G.W. BRADY - J. Chem. Phys. 63, 1119, 1959.
- W. BRINKMAN et B. GOODMAN - Phys. Rev. 149, 597, 1966.
- G. BROGREN - Ark. f. Mat. Astr. O Fysik 36, N°3, 1948.

- F. BROUERS - Phys. Lett. 11, 297, 1964  
- Phys. Stat. Sol. 11 K, 25, 1965  
- Phys. Stat. Sol. 22, 213, 1967.
- D. BRUST - Phys. Rev. 134 A, 1337, 1964.
- D.W. BULLETT et M.J. KELLY - Sol. Stat. Comm. 16, 1379, 1975.
- A. CACHARD - Thèse de Doctorat d'Etat - Lyon 1971.
- A. CACHARD, J.A. ROGER, J. PIVOT et C.H.S. DUPUY - Phys. Stat. Sol. 5 a, 637, 1971.
- Y. CAUCHOIS - J. Phys. et le Rad. 8ème série, 5, 1, 1944  
- J. Phys. et le Rad. 8ème série, 6, 89, 1945.
- Y. CAUCHOIS et C. BONNELLE - Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) 242, 1596, 1956.  
- dans "Atomic Inner-Shell Processes"  
vol. II (Academic Press-S. Francisco 1975).
- Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI - Tables de longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption - 1947.
- Y. CAUCHOIS et N.F. MOTT - The Phil. Mag., 40, 7ème série, N°311, 1260, 1949.
- K. CODLING et R.P. MADDEN - Phys. Rev. 167, 587, 1968.
- M.L. COHEN et T.K. BERGSTRESSER - Phys. Rev. 141, 789, 1966.
- M.H. COHEN, H. FRITZSCHE et S.R. OVSHINSKY - Phys. Rev. Lett. 22, 1065, 1969.
- J.W.D. CONNOLLY - Intern. J. Quant. Chem. 3, 807, 1970.
- J.W. COOPER et R.E. LAVILLA - Phys. Rev. Lett. 25, 1745, 1970.
- M.T. COSTA LIMA et C. SENEMAUD - Chem. Phys. Lett. (sous presse)
- F. CYROT-LACKMANN - Adv. in Phys. XVI, 393, 1967.
- E.A. DAVIS et N.F. MOTT - Phil. Mag. 22, 903, 1970.
- V.F. DEMEKHIN et M.A. BLOKHIN - Bull. Ac. Sc. USSR (Phys. Sr.) 28, 733, 1964.
- V.F. DEMEKHIN et V.P. SACHENKO - Bull. Ac. Sc. USSR (Phys. Sr.) 31, 913, 1969.
- G.B. DEODHAR - Proc. Roy. Soc. London 131, 633, 1931.
- T.H. DISTEFANO et D.E. EASTMAN - Phys. Rev. Lett. 27, 1560, 1971.

- G. DRESSELHAUS et M.S. DRESSELHAUS - Phys. Rev. 160, 649, 1967.
- H. EHRENREICH, H.R. PHILIPP et J.C. PHILLIPS - Phys. Rev. Lett. 8, 59, 1962.
- O.A. ERSHOV et A.P. LUKIRSKII - Sov. Phys. - Sol. State 8, 1699, 1967.
- O.A. ERSHOV, D.A. GOGANOV et A.P. LUKIRSKII - Sov. Phys. - Sol. State 7, 1903, 1966.
- A. FAESSLER - Proc. of the Xth Colloquium Spectroscopicum Internationale, édité par E. Lippincot et M. Margoshes (Spartan Books, 1963)
- R.A. FERRELL - Rev. Mod. Phys. 28, 308, 1956 -  
- Tech. report, 485, 1965.
- D.W. FISCHER et W.L. BAUN - Spectrochim. Acta 21, 443, 1965  
- J. Appl. Phys. 36, 534, 1965.
- T.E. FISCHER et M. ERBUDAK - Phys. Rev. Lett. 27, 1220, 1971 ; C. W. PETERSEN, J.H. DINAN et T.E. FISCHER - Phys. Rev. Lett. 25, 861, 1970.
- H.K. FLEMBERG - Zeit. f. Physik 96, 167, 1935.
- V.A. FOMICHEV - Sov. Phys. - Sol. State 8, 2312, 1967.
- J. FRIEDEL et M. LANNO - J. Phys. 34, 115, 1973,  
- J. Phys. 34, 483, 1973.
- H. FRITZSCHE - "A review of some electronic properties of amorphous substances" dans "Electronic and structural properties of amorphous semi-conductors", édité par P.G. Le Comber et J. Mort (Academic Press-London, 1973).
- J.P. GASPARD - Thèse de Doctorat d'Etat-Orsay 1975.
- A.J. GLICK et P. LONGE - Phys. Rev. Lett. 15, 589, 1965.
- P. HAGLUND - Ark. Mat. Astr. Fys. 28 A, n°8, 1941 .
- C. HAGUE - Thèse de Doctorat d'Etat - Paris 1972.  
- J. of Phys. E - Sci. Inst. 4, 119, 1971.  
- Diplôme d'Etude Supérieure - Paris 1965.
- L. HEDIN - Sol. State Comm. 5, 451, 1967.
- F. HERMAN, R.L. KORTUM et C.D. KUGLIN - J. Quant. Chem. 15, 533, 1967.
- J. HERMANSON - Phys. Rev. B 6, 2427, 1972.
- G. HOLLINGER, J. TOUSSET et TRAN MIN DUC - A.I.P. Conf. Proc. n°20 (U.S.A.) "International Conference on Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors" (Yorktown Heights N.Y.-1974).
- Z. HORAK - The Proc. of Phys. Soc. 77, 980, 1961.

- H. HULIN et N. POTTIER - Phys. Stat. Sol. 51, 613, 1972.
- H. HULUBEI - Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) 224, 770, 1974.
- J.D. JOANNOPOULOS et M.L. COHEN - Phys. Rev. B 7, 2644, 1973.
- H. JOHANN - Zeit. f. Phys. 69, 185, 1931.
- E.O. KANE - Phys. Rev. 146, 558, 1966.
- M. KARRAS, H. JUSLEN et G. GRAEFFE - Appl. Phys. 6, 185, 1975.
- B. KERN - Zeit. f. Physik 159, 178, 1960.
- G. KLEIN et H.-U. CHUN - Phys. Stat. Sol. 49 b, 167, 1972.
- J. KLIMA - J. Phys. C - Sol. State Phys. 3, 70, 1970.
- M.O. KRAUSE et J.G. FERREIRA - J. Phys. B - Atom. Mol. Phys. 8, 2007, 1975.
- P.T. LANDSBERG - Proc. Phys. Soc. A 62, 806, 1949.
- P.G. LE COMBER, A. MADAN et W.E. SPEAR - "Some electronic properties of amorphous Si films" dans "Electronic and structural properties of amorphous semiconductors" , édité par P.G. Le Comber et J. Mort (Academic Press - London , 1973).
- G. LEMAN - Ann. de Phys. 18, 1, 1963.
- L. LEY, S. KOWALCZYK, R. POLLAK et D.A. SHIRLEY - Phys. Rev. Lett. 29, 1088, 1972.
- S.C.H. LIN et M. JOSHI - J. Electrochem. Soc. 116, 1740, 1969.
- P. LONGE et A.J. GLICK - Phys. Rev. 177, 526, 1969.
- G.D. MAHAN - Phys. Rev. 163, 612, 1967.
- T.C. MC. GILL et J. KLIMA - Phys. Rev. B5, 1517, 1972.
- N.F. MOTT - Adv. Phys. XVI , 49, 1967.
- N.F. MOTT et M.J. LITTLETON - Trans. Farad. Soc. 34, 485, 1938.
- V.V. NEMOSHKALENKO, A.P. SHPAK, V.P. KRIVITSKY et L.I. NICOLAJEV-Phys. Lett. 45A , 369, 1973.
- P. NOZIERES et D. PINES - Phys. Rev. 113, 1254, 1959.
- P. NOZIERES et C.T. DE DOMINICIS - Phys. Rev. 178, 1097, 1969.
- S.T. PANTELIDES - Sol. Stat. Comm. 16, 217, 1975.
- S.T. PANTELIDES, D.J. MICKISH et A. BARRY KUNZ - Phys. Rev. B 10, 2602, 1974.
- H.R. PHILIPP - Sol. State Comm. 4, 73, 1966.  
- J. Phys. Chem. Solids 32, 1935, 1971.
- D.T. PIERCE et W.E. SPICER - Phys. Rev. Lett. 27, 1217, 1971.  
- Phys. Rev. B 5, 3017, 1972.

- J. PIRENNE et P. LONGE - Physica 30, 277, 1964.
- D.E. POLK - J. non Cryst. Solids 5, 365, 1971.
- C.J. POWELL et J.B. SWAN - Phys. Rev. 115, 869, 1959.
- S. RAIMES - Phil. Mag. 45, 727, 1954.
- H.A. ROBINSON - J. Phys. Chem. Solids 26, 209, 1965.
- J.A. ROGER - Thèse de Doctorat d'Etat - Lyon 1974.
- G.A. ROOKE - Phys. Lett. 3, 234, 1963.
- L. RUDSTROM - Ark. f. Fysik 12, 287, 1957
- T. SASAKI et K. ISHIGURO - Phys. Rev. 127, 1091, 1962.
- C. SENEMAUD - 2ème sujet de thèse 3ème cycle - Paris 1964.  
- Thèse de Doctorat d'Etat - Paris 1968.  
- J. Physique 32, 89, 1971.
- C. SENEMAUD et M.T. COSTA LIMA - Chem. Phys. Lett. 26, 431, 1974.  
- Phys. Lett. 47A, 395, 1974 a  
- Physica Fennica 9, S1, 373, 1974b  
(Proc. of the Intern. Conf. on "X-ray Processes in Matter")  
- J. Phys. Chem. Solids, 37, 83, 1976.
- G. SENEMAUD - Thèse de 3ème cycle - Paris, 1964.
- K. SIEGBAHN - U.U.I.P. 880 - Uppsala Univ., p.49, 1974.
- M. SIEGBAHN - Spectroskopie der Röntgenstrahlen, 1931.
- D.J. STUKEL et R.N. EUWEMA - Phys. Rev. B 1, 1635, 1970.
- A. SUREAU - Thèse de Doctorat d'Etat - Paris, 1970.
- M.F. THORPE et D. WEAIRE - Phys. Rev. B 4, 2508, 1971 a  
- Phys. Rev. B 4, 3518, 1971 b  
- Phys. Rev. Lett. 27, 1581, 1971 c
- M.F. THORPE, D.WEAIRE et R. ALBEN - Phys. Rev. B 7, 3777, 1973.
- J.A. TOSSELL - J. Phys. Chem. Solids 34, 307, 1973,  
- J. Phys. Chem. Solids 36, 1273, 1975.
- J. TREUSCH et B. KRAMER - Sol. State Comm. 14, 169, 1974.
- J. UTRIAINEN, M. LINKOAHO, E. RANTAVUORI, T. ABERG et G. GRAEFFE -  
Z. Naturforsch. 23a, 1178, 1968.
- J. VERBIST - Communication privée.
- L.M. WATSON, R.K. DIMOND et D.J. FABIAN - dans "Soft X-ray band spectra and the electronic structure of metals and materials",  
édité par D.J. Fabian (Academic Press - N.Y. 1968).
- E.W. WHITE et R. ROY - Sol.State Comm. 2, 151, 1964.
- G. WIECH - Z. Phys. 207, 428, 1967,

G. WIECH - dans "Soft X-ray band spectra and the electronic structure of metals and materials", édité par D.J. Fabian (Academic Press - N.Y. 1968).

G. WIECH et E. ZOPF - dans "Band structure spectroscopy of metal and alloys" édité par D.J. Fabian et L.M. Watson (Academic Press - N.Y. 1973).

I.A. YASAITIS et R. KAPLOW - J. Appl. Phys. 43, 995, 1972.

K.L. YIP et W.B. FOWLER - Phys. Rev. B 10, 1391, 1974  
- Phys. Rev. B 10, 1400, 1974.

J.R. YOUNG - J. Appl. Phys. 27, 1, 1956.

Echange 81/1084 Univ. Pierre et Marie Curie