



HAL
open science

ÉLECTRORÉFLEXION DES MÉTAUX NOBLES

J. Richard

► **To cite this version:**

J. Richard. ÉLECTRORÉFLEXION DES MÉTAUX NOBLES. Journal de Physique Colloques, 1977, 38 (C5), pp.C5-179-C5-184. 10.1051/jphyscol:1977523 . jpa-00217172

HAL Id: jpa-00217172

<https://hal.science/jpa-00217172v1>

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

ÉLECTRORÉFLEXION DES MÉTAUX NOBLES

J. RICHARD

Laboratoire d'Electro-Optique (*),
Parc Valrose, 06034 Nice cedex, France

Résumé. — On donne les résultats de mesures de la variation relative $\Delta R/R$ du facteur de réflexion de différentes faces de monocristaux Ag, Cu, Au, en contact avec un électrolyte pour différents potentiels d'électrode, dans le domaine 2 eV-6 eV. On montre que deux des approches théoriques conduisent au même résultat et que l'interprétation des phénomènes doit nécessairement passer par le calcul des variations des constantes optiques à l'interface métal-électrolyte.

Abstract. — The fractional change $\Delta R/R$ of the reflectance of different faces of Ag, Au, Cu mono-crystals in contact with an electrolyte are given as a function of electrode bias, in the range 2 eV-6 eV. It is shown that two of the theoretical approaches lead to the same result and that the interpretation of the phenomena must be done via the determination of the changes in the optical constants of the interface métal-électrolyte.

1. Introduction. — La découverte par Franz et Keldysh [1, 2] d'une modification des constantes optiques des isolants et semi-conducteurs, soumis à un fort champ électrique, au seuil d'absorption, et la mise en évidence de tels effets par Séraphin [3], dans la bande d'absorption, grâce à des techniques de modulation, a été la source de nombreux travaux expérimentaux et théoriques très fructueux. On ne s'attendait pas à ce que l'application d'un champ électrique à la surface d'un métal soit susceptible de modifier son facteur de réflexion optique, étant donné la très faible profondeur de pénétration du champ ($\sim 1 \text{ \AA}$ pour les bons conducteurs). Et pourtant de tels effets ont été mis en évidence par Feinleib [4] dans le cas de l'or et de l'argent, dans le domaine du visible.

La technique la plus simple pour obtenir un fort champ électrique à la surface d'un métal, consiste à appliquer une d. d. p. de l'ordre du volt entre le métal à étudier et un électrolyte dans lequel il baigne. Lorsqu'on module à une fréquence f cette d. d. p. il en est de même du facteur de réflexion du dioptré métal-électrolyte. On mesure, par des techniques de détection synchrone la variation relative $\Delta R/R$ du facteur de réflexion. Cette technique a été source d'une collaboration nécessaire entre deux catégories de chercheurs : les électrochimistes et les physiciens du solide.

Les électrochimistes espèrent obtenir des renseignements concernant tous les phénomènes qui se passent à la surface de contact métal-électrolyte tels l'électrolyse, la catalyse, le dépôt d'atomes sur le métal, la formation de composés à sa surface, etc... Les physiciens du solide, eux, espèrent avoir des informations concernant la structure en bande du métal car, en dépit du fait que l'on connaît bien la surface de Fermi, grâce aux expériences de résonance magnétique, par exemple,

il est indispensable de posséder des données expérimentales concernant la structure en bande loin du niveau de Fermi. En effet, la surface de Fermi est assez insensible aux détails d'un modèle de bande donné, et le fait que ces modèles soient en accord à ce sujet n'est pas une preuve absolue de la précision du calcul. Ce serait très intéressant si l'électroréflexion des métaux pouvait fournir, comme dans le cas des semi-conducteurs, des spectres étroits, richement structurés et bien résolus. Car, pour les semi-conducteurs, la forme des spectres est reliée à la dérivée troisième de la fonction diélectrique, mettant en évidence la structure associée

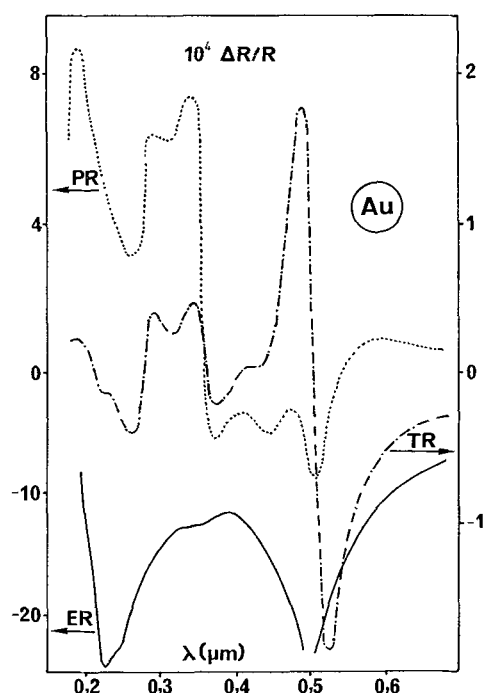


FIG. 1. — Spectres de piézo (PR), thermo (ER), électroréflexion (ER) d'une même couche d'or à l'incidence quasi normale.

(*) Laboratoire associé au C. N. R. S. 190.

aux points critiques mieux que ne le font les techniques comme la thermoréflexion et la piézoréflexion qui fournissent la dérivée première. En plus, le champ électrique est un bon outil pour diminuer la symétrie du matériau et créer de fortes anisotropies.

Or qu'observe-t-on en réalité ? Si l'on regarde les spectres donnant les variations relatives du facteur de réflexion $\Delta R/R$ d'un même échantillon d'or, obtenus par thermoréflexion, piézoréflexion et électroréflexion (Fig. 1), on s'aperçoit que ce dernier est beaucoup moins structuré que les autres, deux larges pics apparaissant à 2,5 eV et 6 eV. On est loin des résultats obtenus dans le cas des semi-conducteurs mais cela tient à la forte concentration de porteurs libres dans un métal et, par voie de conséquence, à la faible pénétration du champ électrique.

Dans cet exposé nous allons donner quelques résultats expérimentaux concernant les métaux nobles puis nous essayerons de montrer de quelle façon on devrait pouvoir comprendre l'électroréflexion des métaux (ERM).

2. Résultats expérimentaux. — L'obtention d'un fort champ électrique, destiné à la réalisation d'expériences d'électroréflexion, se fait en appliquant une d. d. p. de l'ordre du volt entre le métal et un électrolyte dans lequel il baigne. Pratiquement toute la chute de tension se produit sur une distance de l'ordre de l'angström. Le choix de la d. d. p. à appliquer, qui caractérise le point de fonctionnement autour duquel on effectue une modulation, n'est limité que par le souci d'éviter le dégagement gazeux sur la surface étudiée. Ceci nécessite de tracer avant toute expérience le cycle courant-tension de la jonction métal-électrolyte. Le domaine de tension que l'on peut utiliser, combiné à la nature de l'électrolyte, à sa concentration, à la nature de la face cristalline de l'échantillon, etc. tout cela doit permettre d'étudier une très grande variété de phénomènes se produisant à l'interface métal-liquide (par exemple modification de la concentration de porteurs libres, action du champ électrique sur les électrons liés à des atomes de surface, création et annihilation de couches adsorbées, oxydation, réduction, ...). Cependant, bien que très simple dans son principe, et extrêmement riche de promesses, cette technique est extrêmement délicate car il faudrait être sûr d'utiliser des surfaces dénuées de toute contrainte, d'avoir des solutions parfaitement contrôlées, d'éviter toute évolution de la surface dans le temps et toute pollution.

Un certain nombre de travaux [5, 6, 7] ont montré que l'argent présente un pic d'électroréflexion vers 3,9 eV. Une récente étude de Furtak et Lynch [8, 9], réalisée sur des faces (100) et (110) de monocristaux d'argent en contact avec une solution 1 M KOH, à l'aide d'une technique où l'électrolyte est réduit à une goutte, a permis de montrer que le maximum de $\Delta R/R$ a lieu à 3,91 eV pour la face (100) et à 3,87 eV pour la face (110). Une nette anisotropie apparaît dans ce dernier cas selon que l'onde lumineuse est polarisée dans la

direction (001) ou dans la direction (110), pour des potentiels d'électrode allant de -0,3 V SCE à -0,9 V SCE. Cette anisotropie disparaît près du point de charge nulle (-1,0 V SCE) (Fig. 2 et 3).

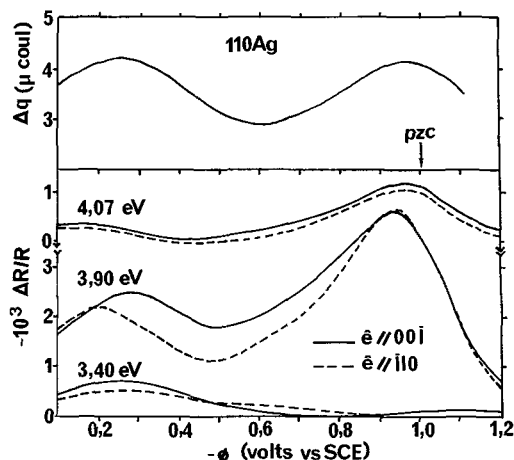


FIG. 2. — Variation relative $\Delta R/R$ du facteur de réflexion de la face (110) d'un monocristal d'argent pour trois valeurs de l'énergie lumineuse et deux orientations de polarisation de l'onde lumineuse, en fonction du potentiel ϕ . La figure du dessus montre l'enregistrement simultané de Δq . Le potentiel de charge nulle est indiqué par pzc. D'après Furtak et Lynch [8].

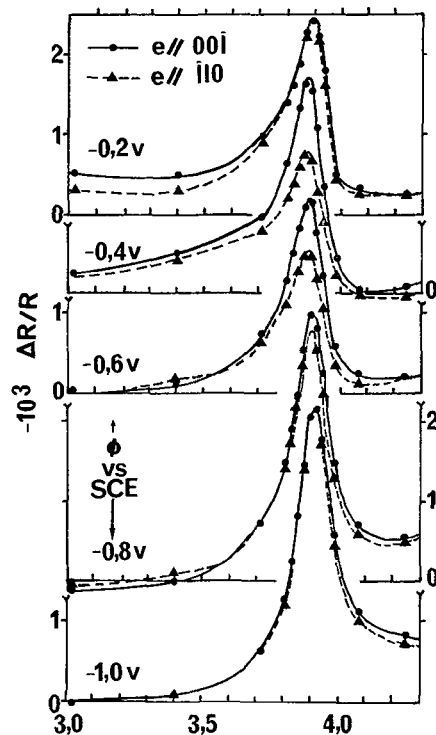


FIG. 3. — Variation relative $\Delta R/R$ du facteur de réflexion de la face (110) d'un monocristal d'argent pour cinq valeurs du potentiel ϕ et deux orientations de polarisation de la lumière, en fonction de l'énergie du photon. D'après Furtak et Lynch [8].

C'est sans doute l'or qui a été, jusqu'à présent, le plus étudié [4, 5, 10, 11, 12, 13]. Les spectres de $\Delta R/R$ font apparaître deux extrema situés l'un vers 2,5 eV,

l'autre vers 6 eV (cf. Fig. 1). Il est curieux de constater que la plupart des chercheurs ont limité leurs études au pic situé à 2,5 eV. Des expériences récentes faites dans notre laboratoire semblent montrer que la réponse électroréflexive de monocristaux d'or du côté des grandes énergies du spectre visible, doit être très sensible au traitement de surface lorsque le métal est porté au potentiel $-0,2$ V SCE ce qui n'est pas le cas à 2,5 eV. Lorsque le potentiel passe de $+0,7$ V, SCE à $-0,2$ V SCE, on observe un déplacement des pics d'électroréflexion vers les grandes énergies conformément aux résultats de Takamura [12].

Comme dans le cas de l'or, les spectres ER de cuivre présentent deux pics vers 2,2 eV et 4,4 eV. Les résultats que nous donnons ici concernent les faces (100) et (110) de monocristaux baignant dans NaF, 0,5 M. Quand le potentiel de la face (100) de l'échantillon passe de $-0,4$ V à $-0,9$ V SCE le pic situé à 2,2 eV ne se déplace pas ; par contre, on observe de très importants changements dans le proche ultraviolet (Fig. 4). Il en est de même pour la face (110) (Fig. 5). Toutefois, comme dans le cas de l'argent, le pic situé vers 2,2 eV n'est pas situé à la même énergie que pour la face (100).

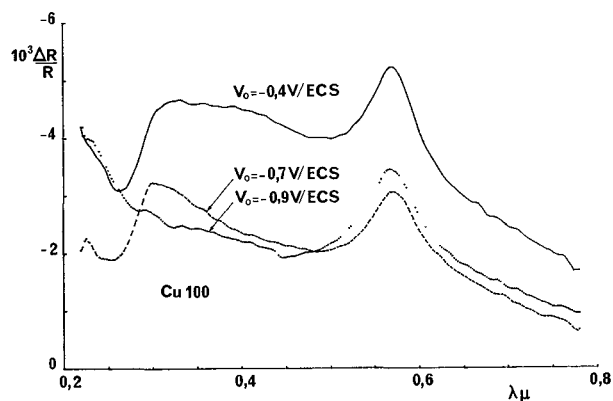


FIG. 4. — Spectres d'électroréflexion de la face (100) d'un monocristal de cuivre en incidence normale pour trois valeurs du potentiel d'électrode (par rapport à ECS).

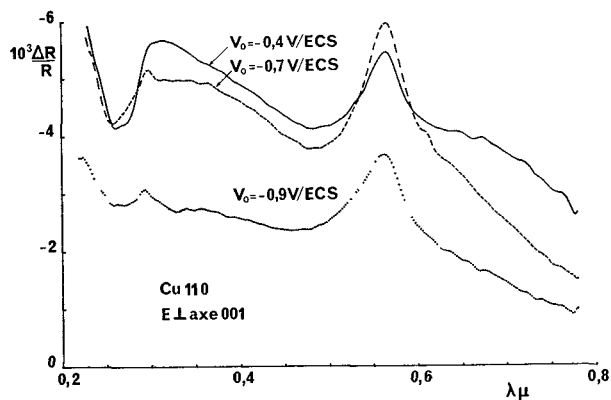


FIG. 5. — Spectres d'électroréflexion de la face (110) d'un monocristal de cuivre en incidence normale pour trois valeurs du potentiel d'électrodes (par rapport à ECS).

3. **Interprétations.** — Depuis la mise en évidence de l'ERM, de nombreux auteurs ont essayé d'interpréter ces résultats expérimentaux. On trouvera dans l'article de Lynch [8] une revue de ces différentes interprétations.

L'une des plus utilisées est la théorie de McIntyre-Aspness [13] dans laquelle les auteurs considèrent que la région soumise à modulation est une couche d'épaisseur d très faible devant la longueur d'onde λ , comprise entre deux phases semi-infinies qui sont l'électrolyte de constante diélectrique $\epsilon_c = n_c^2$ et le métal de constante diélectrique ϵ . Au premier ordre en d/λ le changement relatif du facteur de réflexion en incidence normale est :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{8 \pi n_c d}{\lambda} \operatorname{Im} \frac{\Delta \epsilon_c}{\epsilon_c - \epsilon} \quad (1)$$

où $\langle \epsilon_c \rangle$ est la constante diélectrique moyenne dans la couche de transition définie par :

$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{1}{d} \int_{-d}^0 \epsilon_c(z) dz.$$

En considérant que l'effet est purement électronique, $\Delta \epsilon_c = \Delta \epsilon$, McIntyre décompose la constante diélectrique du métal en sa partie due aux électrons liés ϵ_b et sa partie due aux électrons libres ϵ_f

$$\epsilon = \epsilon_b + \epsilon_f$$

où

$$\epsilon_f = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i \frac{\omega}{\tau}}$$

τ étant le temps de relaxation électronique, ω_p la fréquence de plasma

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0}$$

N est la concentration en électrons libres dans le métal massif, m , e la masse effective et la charge électronique, ϵ_0 la constante diélectrique du vide.

Il suppose, en première approximation, que les transitions interbandes ne sont pas affectées par le champ modulant de telle sorte que :

$$\langle \Delta \epsilon \rangle = \frac{\epsilon_f - 1}{d} \frac{\Delta N_s}{N}$$

où ΔN_s est la densité superficielle de charge électronique en excès. La théorie de McIntyre rend compte de l'allure du spectre ER de l'or, de l'argent dans certains cas mais pas du cuivre comme le montre la figure suivante (Fig. 6).

Lorsque la surface d'or est chargée positivement, McIntyre a montré expérimentalement que des structures supplémentaires apparaissaient et a attribué ces structures au fait que l'effet d'écran des électrons diminuait ce qui rendait les électrons liés sensibles au champ modulant. C'est aussi la conclusion de Lynch

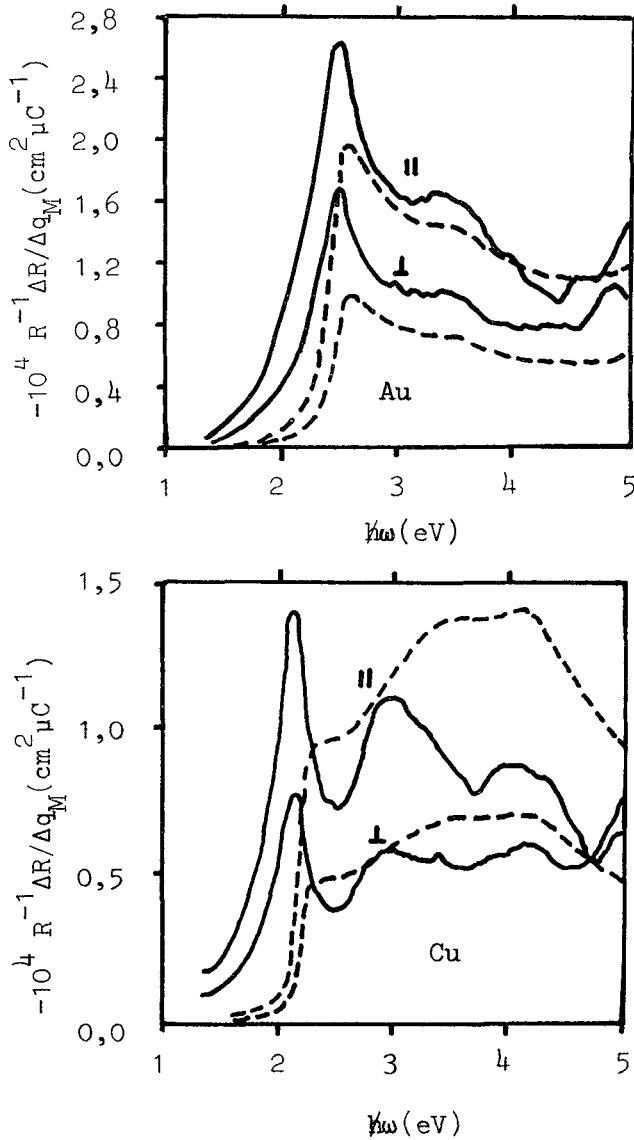


FIG. 6. — (traits pleins). Spectres d'électroréflexion de Au et Cu sous une incidence de 45° pour deux polarisations. Courbe en pointillé : $\Delta R/R$ calculé suivant le modèle Mc Intyre Aspness. D'après Mc Intyre [13].

dans son travail [8] sur un monocristal d'argent. Cette hypothèse est confirmée par les calculs de Enderlein [14].

Nous avons proposé une interprétation [18, 19] phénoménologique qui repose sur les équations de Maxwell.

Si l'on veut calculer le coefficient de réflexion r d'un métal, il faut écrire que les composantes tangentielles du champ électrique et du champ magnétique de l'onde lumineuse sont continues à la surface séparant le métal du milieu dans lequel il baigne. On obtient à l'incidence normale :

$$r = \frac{n_e - n_m}{n_e + n_m}$$

où n_m est l'indice (complexe) du métal, n_e celui du milieu ambiant. Si, maintenant, on applique un champ

électrique statique E normal à la surface, par exemple dirigé vers l'intérieur du métal, il apparaît à la surface de celui-ci un certain nombre d'électrons de telle sorte que le champ résultant à l'intérieur du métal soit nul. Une onde lumineuse incidente va, par l'intermédiaire de son champ électrique ζ , mettre en vibration ces électrons supplémentaires provoquant l'apparition d'une densité de courant superficiel $\mathbf{j}_s = \sigma_s \zeta$ où σ_s est une conductivité caractéristique de la région où sont localisés ces électrons. Les conditions aux limites imposent alors que la composante tangentielle du champ magnétique de l'onde lumineuse soit discontinue ; la discontinuité étant donnée par \mathbf{j}_s . Ceci donne pour r :

$$r = \frac{n_e - n_m - \rho}{n_e + n_m + \rho}$$

où

$$\rho = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sigma_s.$$

Lorsque le champ appliqué E est modulé à une fréquence ω , il en est de même du nombre d'électrons en excès à la surface du métal et, par conséquent, de σ_s et r . Comme ce que l'on mesure est la variation relative du facteur de réflexion $\Delta R/R$, c'est cette grandeur que l'on calcule et on obtient :

$$\frac{\Delta R}{R} = F_1 \Delta \rho_1 + F_2 \Delta \rho_2$$

où F_1 et F_2 sont des fonctions bien déterminées de l'indice du métal, $\Delta \rho_1$ et $\Delta \rho_2$ sont les variations dues à la modulation de la partie réelle et de la partie imaginaire de ρ . En incidence normale, en particulier

$$F_1 = -4 n_e \frac{n_e^2 - \varepsilon_1}{(n_e^2 - \varepsilon_1)^2 + \varepsilon_2^2}$$

$$F_2 = 4 n_e \frac{\varepsilon_2}{(n_e^2 - \varepsilon_1)^2 + \varepsilon_2^2}$$

En incidence oblique on obtient des relations analogues, les fonctions F ayant des expressions différentes suivant que la lumière incidente est polarisée parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence.

Si au lieu d'exprimer les caractéristiques optiques de la surface en terme de conductivité on cherche à les exprimer en terme de constante diélectrique, on obtient :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2\pi}{\lambda} (F_1 \Delta \varepsilon_2 - F_2 \Delta \varepsilon_1)$$

où $\Delta \varepsilon_1$ et $\Delta \varepsilon_2$ sont les variations de la partie réelle et de la partie imaginaire de la constante diélectrique superficielle $\varepsilon_s = \sigma_s / j\omega \varepsilon_0$ qui, dans le système d'unités MKSA, a effectivement les dimensions d'une longueur.

Cette relation est exactement, au facteur d (épaisseur de la couche superficielle) près, la même que celle donnée par la relation (1) dans laquelle la variation de

la constante diélectrique de la couche superficielle serait due à une variation $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_1 - j\Delta\varepsilon_2$ de la constante diélectrique du métal. Le désaccord, en particulier dans le cas du cuivre, entre les résultats expérimentaux et les calculs de McIntyre doit être cherché dans le choix de $\Delta\varepsilon$. En effet McIntyre suppose que les variations de ε sont dues aux variations de ε_f , qu'il prend pratiquement réel, de sorte que $\Delta\varepsilon_c = \Delta\varepsilon_{1f}$ et $\Delta R/R$ s'écrit tout simplement $\Delta R/R = -F_2/\lambda \cdot 2\pi \Delta\varepsilon_1$ et les résultats de McIntyre reflètent l'allure de la fonction F_2 . En réalité les spectres d'électroréflexion épousent les formes des fonctions F_1 et F_2 modulées par les variations $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ respectivement, et il semble plutôt indispensable de déterminer à partir de l'expérience, les spectres $\Delta\varepsilon_1$ et $\Delta\varepsilon_2$ ou ($\Delta\rho_1$ et $\Delta\rho_2$) avant d'entreprendre un essai d'interprétation.

Actuellement la situation théorique est loin d'être claire. Il est certain que l'écran électronique joue un rôle important dans certains cas, mais les résultats expérimentaux montrent que très probablement, dans d'autres cas, les électrons liés subissent l'influence du champ électrique et, peut-être, doit-on tenir compte de l'existence d'états (intrinsèques ou extrinsèques) liés à la surface.

Si la réalisation d'un fort champ électrique à la surface d'un métal est aisée, grâce au contact métal-électrolyte, la compréhension des phénomènes, elle, est compliquée par tous les effets qui peuvent apparaître à l'interface métal-électrolyte ; d'autant plus que l'on ne sait pas ce qui se passerait à la surface libre d'un métal. Enderlein *et al.* [14] ont développé une théorie dans laquelle ils étudient la pénétration d'un champ élec-

trique dans un métal et ont calculé les profils de densité de porteurs et de champ électrique. Les résultats de leurs calculs montrent qu'une profonde pénétration du champ électrique dans un conducteur peut résulter d'une diminution de la densité de porteurs libres, ce qui peut être réalisé en déposant un film sur une céramique ferroélectrique. La réalisation expérimentale en cours est très compliquée et ne permet, dans un premier temps, de ne travailler qu'avec des matériaux ne contenant pas plus de 10^{20} porteurs par cm^3 , mais l'un des buts de ce travail est de pouvoir étendre ces expériences aux matériaux ayant de fortes densités de porteurs. Si cette expérience était menée à bien, elle permettrait certainement d'éclaircir bien des problèmes.

4. Conclusion. — En conclusion on peut dire que l'électroréflexion est une technique très prometteuse mais délicate pour étudier de nombreux phénomènes se passant à l'interface métal-électrolyte. Afin de la rendre tout à fait performante il conviendrait, d'abord, de bien connaître ce qui se passe à la surface même d'un métal nu, ce qui nécessite la réalisation de manipulations délicates et le concours de théoriciens. Il est certain, aussi que le concours d'autres techniques (ondes de surfaces par exemple) devrait aider à une meilleure compréhension de l'électroréflexion.

Remerciements. — L'auteur remercie M. Kofman, Maître-Assistant et M. Cheyssac, Assistant au Laboratoire d'Electrooptique pour le travail expérimental qu'ils ont effectué.

Bibliographie

- [1] FRANZ, W., *Z. Naturforsch* **13a** (1958) 484.
- [2] KELDYSH, L. V., *Sov. Phys. JETP* **34** (1958) 788.
- [3] SERAPHIN, B. O. and HESS, R. B., *Phys. Rev. Lett.* **14** (1965) 138.
- [4] FEINLEIB, J., *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 1200.
- [5] BUCKMAN, A. B., BASHARA, N. H., *Phys. Rev.* **174** (1968) 719.
- [6] GARRIGOS, R., KOFMAN, R., JOLIVET, A., RICHARD, J., *Nuovo Cimento* **8** (1972) 242.
- [7] BRIK, E. B., LAZORENKO-NANEVICH, R. M., *Opt. Spektrosk* **39** (1975) 119.
- [8] FURTAK, T. E., LYNCH, D. W., *J. Electroanal. Chem.*, sous presse.
- [9] FURTAK, T. E., LYNCH, D. W., *Phys. Rev. Lett.* **35** n° 14 (1975) 960.
- [10] KOFMAN, R., GARRIGOS, R., CHEYSSAC, P., *Surf. Sci.* **43** (1974) 222.
- [11] CAHAN, B. D., HORKANS, J., YEAGER, E., *Symp. Faraday Soc.* **4** (1970) 36.
- [12] TAKAMURA, T., TAKAMURA, K., NIPPE, W., YEAGER, E., *J. Electrochem. Soc.* **5** (1970) 626.
- [13] MCINTYRE, J. D. E., *Surf. Sci.* **37** (1973) 658.
- [14] ENDERLEIN, R., HUNT, A. J., SERAPHIN, B. O., *Phys. Rev.* à paraître.
- [15] CHEYSSAC, P., GARRIGOS, R., KOFMAN, R., PENAVIRE, L., RICHARD, J., SAÏSSY, A., 1^{ts} International Conference on modulation spectroscopy TUCSON, 1972, *Surf. Sci.* **37** (1973) 683.

DISCUSSION

I. EPELBOIN. — Peut-on adapter vos méthodes d'électroréflexion aux métaux liquides afin de comparer non seulement le comportement du gallium à celui du mercure mais surtout d'étudier jusqu'à 160 K les propriétés optiques du gallium surfondu. Celles-ci peuvent donner des renseignements sur les phases instables du gallium ($\text{Ga } \beta$, $\text{Ga } \gamma$, $\text{Ga } \delta$) car d'après une étude récente (Bizid, thèse d'état Paris VI juin 1977)

effectuée par la diffusion de rayons X et des neutrons entre 163 K et 1 300 K la structure du gallium sur fondu ne présente pas d'analogie avec le gallium α stable qui cristallise à l'ambiante (30 °C) mais plutôt avec le gallium β (point de fusion - 16 °C) dont les propriétés cristalline et thermodynamique sont plus simples que celles du gallium.

J. RICHARD. — 1) Nous avons l'intention d'appliquer cette technique aux métaux liquides.

2) Nous espérons qu'elles donneront des résultats intéressants.

3) Pour descendre en température il faudrait utiliser des électrolytes non aqueux. Mais nous ne savons pas ce que cela peut donner.

M. L. THEYE. — Ma question concerne l'aspect physique des solides de l'électroréflexion. Cette méthode semble encore à l'heure actuelle beaucoup moins puissante pour l'étude des métaux que les autres méthodes de modulation (piézo ou thermoréflexion). J'aimerais savoir si cette situation est due à des insuffisances intrinsèques de la méthode (très faible pénétration du champ, influence de l'électrolyte, etc...) ou à l'absence de modèles adéquats pour interpréter les

résultats expérimentaux (tenant compte correctement des effets en volume et en surface de la présence d'électrons libres et liés, etc...).

J. RICHARD. — 1) Lorsque l'on saura éliminer l'effet d'écran des électrons libres et obtenir, en conséquence, des champs pénétrant profondément dans le métal, l'électroréflexion sera, certainement, une technique beaucoup plus efficace que les autres (cf. Enderlein).

2) Pour le moment, l'électroréflexion doit être considérée comme un excellent révélateur de ce qui se passe du point de vue optique, à la surface d'un métal. Si le milieu dans lequel baigne le métal était le vide, ce serait parfait. Ce sont les modèles théoriques qui manquent.

(Cf. aussi la réponse de Furtak après son exposé.)