

# Théorie de l'effet photoélectrique des métaux

A. Meessen

### ▶ To cite this version:

A. Meessen. Théorie de l'effet photoélectrique des métaux. Journal de Physique et le Radium, 1961, 22 (5), pp.308-320. 10.1051/jphysrad:01961002205030800. jpa-00236451

## HAL Id: jpa-00236451 https://hal.science/jpa-00236451

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.

#### THÉORIE DE L'EFFET PHOTOÉLECTRIQUE DES MÉTAUX

#### Par A. MEESSEN.

#### C. P. N. L., Université de Louvain.

Résumé. — L'effet photoélectrique des métaux n'est plus considéré comme un effet de surface,

mais comme un effet de volume, déterminé par les processus suivants : (1) La pénétration de la lumière dans le film métallique. Pour éliminer ce facteur capricieux, il est préférable de se référer à l'efficience photoélectrique  $Y_a$  par photon absorbé, qu'à l'efficience Y

par photon incident. (2) La photoexcitation par transitions obliques, qui fournit la densité et la distribution d'énergie des électrons excités.

(3) La portion p d'électrons excités qui se meuvent vers la surface dans un angle solide tel que la composante normale de la vitesse est suffisante pour passer la barrière de potentiel à la surface. Ce facteur rapidement variable, détermine la distribution spectrale, surtout dans l'approximation de la formule de Fowler-DuBridge.

(4) Les interactions individuelles ou collectives des électrons excités avec les autres électrons, qui produisent une absorption ou une émission secondaire des photoélectrons. Y et  $Y_a$  peuvent être calculés — soit pour des films très minces en tenant compte de la distri-

bution d'énergie des électrons excités — soit avec l'approximation monocinétique, en tenant compte de la pénétration de la lumière, de l'absorption des électrons et de l'épaisseur du film. L'immense efficience photoélectrique des métaux dans l'ultraviolet lointain est le prolongement normal de l'effet photoélectrique de volume, observé près du seuil.

Abstract. — The photoelectric effect of metals is no longer considered as a surface effect but as a

volume effect, determined by the following processes : (1) The penetration of light into the metal film, which is responsible for the inadequacy of measurements of the photoelectric efficiency Y per incident photon. It is preferable to refer to the efficiency  $Y_a$  per absorbed photon.

(2) The photoexcitation by oblique transitions, which determines the density and energy dis-tribution of the excited electrons.

(3) The portion p of excited electrons, moving to the surface in a solid angle such that the velocity normal to the surface allows emission over the potential barrier. This rapidly varying factor actually determines the spectral distribution near the threshold, especially in the approximation of the Fowler-DuBridge formula.

(4) The individual or collective interactions of the excited electrons with the other electrons, which produces absorption or secondary emission of electrons. The experimental electron absorption length thus obtained for K, shows that the theory of individual electron interactions needs to be improved.

Y and  $Y_a$  can be calculated — with the real energy distribution of the excited electrons, assuming very thin films - or in the monocinetic approximation, considering the influence of light penetration, electron absorption and film thickness. This method is very simple and useful. The very large photoelectric efficiency of metals such as Be in the far ultraviolet is no more than the normal prolongation of the volume effect observable near the threshold.

Introduction. — L'effet photoélectrique est un effet découvert déjà au siècle dernier [1] mais qui nécessite la description quantique de l'interaction entre un électron du solide et un photon incident [2].

Dans les théories semi classiques [3] on ne décrit pas ce processus d'interaction; on se contente d'admettre que l'électron absorbe l'énergie du photon incident et que la photoexcitation a lieu dans le volume du métal, suivant l'absorption exponentielle de la lumière incidente. Ces théories de l'émission photoélectrique sont déterminées par la description de la sortie de ces électrons excités du métal, où ils n'ont qu'un libre parcours moyen donné. J. J. Thomson [4] admet

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$
 et  $E_0^2 - E_1^2 = \beta x$ 

pour l'absorption de la lumière incidente et pour la perte d'énergie des électrons sur un parcours X. Si E est l'énergie initiale des électrons excités et si W est l'affinité électronique, on obtient finalement pour le courant photoélectrique

$$i(v) = AI_0 \frac{\alpha}{\beta} (E - W)^2$$
 avec  $A = Cte$ .

Si nous introduisons la notion plus moderne du niveau de Fermi  $\mu$ , on peut en déduire pour la distribution spectrale du courant photoélectrique près du seuil photoélectrique

$$i(v) \sim (hv - hv_0)^2$$

car le seuil photoélectrique est égal au travail d'extraction  $h\nu_0 = W - \mu$  et l'énergie  $E \simeq \mu + h\nu$ . De plus le courant photoélectrique sera proportionnel au rapport entre le libre parcours moyen de l'électron et celui du photon.

La théorie de Fowler [5] et DuBridge [6] donne en première approximation un résultat semblable pour la distribution spectrale près du seuil photoélectrique. Mais elle explique en plus que le courant photoélectrique augmente quand la température augmente, dans le voisinage du seuil photoélectrique (\*).

Cette théorie considère la distribution d'énergie de Fermi-Dirac des électrons de la bande de conduction du métal :  $N(\varepsilon, T) = n(\varepsilon) f(\varepsilon, T)$  et le flux correspondant d'électrons de la bande de conduction du métal qui se meuvent vers la surface avec une énergie cinétique  $\varepsilon_x : N(\varepsilon_x, T)$ . Pour que l'électron excité puisse sortir du métal il faut que  $\varepsilon_x + h\nu \ge W$ . En supposant que (1) la probabilité de photoexcitation et (2) la probabilité de sortie des photoélectrons soit indépendante de la fréquence dans le voisinage du seuil photoélectrique on obtient

$$i(\mathbf{v}) = A \int_{W-h\mathbf{v}}^{\infty} N(\varepsilon_{x}, T) d\varepsilon_{x} = CT^{2} \varphi(x)$$

où  $\varphi(x)$  est la fonction universelle de Fowler et  $x = (h\nu - h\nu_0)/kT$ . Cette théorie simple est en bon accord avec l'expérience et permet de déterminer d'une façon univoque le travail d'extraction qui est le seuil photoélectrique à 0 °K :

$$hv_0 = W - \mu$$

En première approximation on trouve encore une distribution spectrale

$$i(\mathbf{v}) \sim (h\mathbf{v} - h\mathbf{v}_0)^2.$$

Mais la théorie de l'émission photoélectrique ne sera pas satisfaisante, tant qu'on n'a pas su décrire l'interaction électron-photon et déterminer la probabilité de photoexcitation.

Comme la conservation de l'énergie et de l'impulsion dans cette interaction électron-photon, n'est possible que si l'électron est soumis à un potentiel, Tamm et Schubin [8] ont introduit la distinction entre un effet photoélectrique de surface et un effet photoélectrique de volume. La photoexcitation peut avoir lieu quand l'électron est réfléchi par la barrière de potentiel à la surface du métal ou quand l'électron subit une réflection de Bragg sur le potentiel périodique dans le volume du métal. Doit-on considérer un effet de surface ou un effet de volume ?

Les premiers résultats théoriques semblaient exclure un effet de volume près du seuil photoélectrique  $h\nu_0$  et les calculs pour l'effet de surface semblaient être en bon accord avec l'expérience. L'effet de volume ne deviendrait important que dans l'ultraviolet, au delà d'un second seuil photoélectrique [8, 13].

L'idée communément admise, que l'effet photoélectrique des métaux est un effet de surface, au moins près du seuil photoélectrique, ne fut ébranlée qu'en 1957 par le travail expérimental et théorique du groupe Mayer, Thomas et Methfessel [9, 10, 11].

Notre objectif sera de revoir le problème et d'approfondir la théorie de l'effet photoélectrique de volume, comme nous l'avons fait pour la théorie de la photoexcitation dans le volume d'un métal [12]. On doit y ajouter l'étude du processus d'émission des électrons excités, donc surtout l'influence des diffusions des électrons susceptibles d'être émis, ce qui était sans importance pour l'effet photoélectrique de surface.

L'échec des théories de l'effet photoélectrique de surface. — Ces théories ont pour objet, le calcul de la probabilité de photoexcitation pour un électron qui est réfléchi par la barrière de potentiel à la surface du métal. Il suffit donc de considérer l'interaction entre l'onde lumineuse incidente, non amortie, et l'électron dont la fonction d'onde est exponentiellement amortie à l'extérieur du métal.

Tamm et Schubin [8] supposent un potentiel qui varie de façon discontinue à la surface du métal et une seule surface pour un bloc de métal semi-infini. Fröhlich [13] considère au contraire un film très mince du métal et tient compte des deux surfaces, les potentiels variant de façon continue. Mitchell [14] tient compte du comportement du vecteur électrique à la surface, pour la lumière incidente, réfléchie et transmise, en se basant sur les théorie classiques qui donnent une variation discontinue. Il tient compte aussi de la rugosité de la surface. Myers [15] a refait ce calcul pour un potentiel de force image au lieu du potentiel discontinu et Houston [16] l'a refait pour un potentiel de forme assez quelconque. Machinson [17] rejette la variation discontinue de E à la surface du métal, prévue par les théories classiques et calcule le comportement de E à la surface d'après une approximation semiclassique. Buckingham [18] a raffiné cette théorie en tenant compte d'une barrière de potentiel à la surface, qui dépendrait de l'impulsion de l'électron, d'après la suggestion de Bardeen [19].

Le résultat caractéristique de tous ces calculs est 1) l'existence d'un maximum dans la courbe de distribution spectrale et 2) le fait que la composante du vecteur électrique, normale à la surface, joue un rôle privilégié, ce qui donne une dépendance de la polarisation et de l'angle d'incidence de la lumière. Comme ce maximum et cette sélectivité spectrale pour la lumière polarisée sont bien connus expérimentalement pour les métaux alcalins [3, 20] ces théories semblaient être justifiées.

<sup>(\*)</sup> Nous avons précédemment étudié l'influence de la température sur l'effet photoélectrique des métaux [7] en nous basant sur la théorie de Fowler-DuBridge et en admettant une dépendance de la température du travail d'extraction

 $<sup>\</sup>Phi = \Phi_0 + aT + bT^2 \simeq \Phi_0 + 10^{-5} T + 10^{-8} T^2$  (eV).

Ceci a été confirmé directement par des mesures sur le potentiel de contact pour Mo, par Gelberg, Losifesku Komsha, Mussa, *Radio Eng. and Electr.*, U. S. S. R., 1958, 3, 1000.

Mais au fur et à mesure que la théorie se perfectionnait, on se rendait compte d'un désaccord quantitatif entre la théorie et l'expérience, ce que certains attribuaient à l'ambiguïté des résultats expérimentaux [17] et d'autres à l'importance du coefficient de transmission de la surface [18].

D'autre part on peut montrer que la raison de l'existence du maximum et de la sélectivité spectrale pour la lumière polarisée, ne doit pas être recherchée dans le processus de photoexcitation luimême, comme on le fait ici, mais plutôt dans les propriétés optiques classiques des films minces, qui déterminent l'intensité de la lumière dans ce film. Ceci avait déjà été démontré par Ives et Briggs [21] qui comparent les résultats expérimentaux pour des films minces de K sur un miroir de Pt, avec les résultats de leur calcul. Ceci est confirmé aussi par d'autres études [20] pour des films minces de K sur un dépôt de quartz. L'efficience photoélectrique par photon incident et le pouvoir d'absorption du film de K présentent la même sélectivité spectrale par rapport à la lumière polarisée, tandis que l'efficience photoélectrique



par photon absorbé ne présente plus de maximum et plus de sélectivité spectrale (fig. 1) [10].

Ûne autre expérience de Thomas [9] montre directement que l'effet photoélectrique du K doit être un effet de volume, même près du seuil photoélectrique. C'est la mesure du courant photoélectrique en fonction de l'épaisseur du film pour différentes longueurs d'ondes de la lumière incidente. Après une augmentation linéaire, le courant photoélectrique passe à une saturation quand l'épaisseur dépasse une épaisseur L qui est intréprétée comme profondeur d'émission des photoélectrons du métal considéré. Cette profondeur d'émission est de l'ordre de 1 000 Å près du seuil photoélectrique et de l'ordre de 10 Å pour des électrons plus énergiques de 2 eV (fig. 2). Ceci est interprété par Thomas [9]



par le passage des interactions individuelles aux interactions collectives entre les électrons de la bande de conduction du métal. Nous y reviendrons plus loin.

La dépendance spectrale de la profondeur d'émission permet à Mayer et Thomas [10] d'expliquer aussi la sélectivité spectrale pour la lumière polarisée dans le cas de films plus épais, ce qui n'est pas explicable par les théories de l'effet de surface.

Enfin les courbes de distribution d'énergie des photoélectrons présentent des anomalies qui ne peuvent être expliquées par un effet de surface. La dépendance de la température de la distribution d'énergie près de l'énergie maximum, est bien expliquée par la théorie de Fowler et DuBridge [6] comme l'indiquent par exemple les mesures de Roehr [22].

Mais on observe une dépendance de l'épaisseur du film métallique qui se caractérise de la façon suivante : Pour des films minces on trouve beaucoup d'électrons avec une énergie voisine de l'énergie maximum  $E_{\text{Max}} = \mu + h\nu$  et souvent pas d'électrons de faible énergie. Plus l'épaisseur du film augmente, plus le nombre d'électrons lents augmente. Ceci résulte des expériences sur Pt, Al, Cu, Pd et Ag [23] ainsi que sur K [11, 24] (fig. 3).



FIG. 3. - La distribution d'énergie des photoélectrons pour le potassium.

Ceci ne peut être expliqué que par l'influence des diffusions sur les électrons excités dans le volume du métal.

Théorie de l'effet photoélectrique de volume. — Dans la théorie de l'effet photoélectrique de volume on doit tenir compte des points suivants : 1) L'intensité de la lumière dans le métal, à une distance xde la surface, 2) la probabilité de photoexcitation d'un électron de la bande de conduction du métal d'énergie et d'impulsion donnée, 3) la probabilité que cet électron excité atteigne la surface avec une énergie donnée et 4) la probabilité que cet électron puisse passer à travers la surface du métal.

A. DISTRIBUTION SPECTRALE ET DISTRIBUTION D'ÉNERGIE POUR DES FILMS MINCES. — En considérant des films minces, nous supposons qu'on peut négliger l'effet des diffusions des électrons dans le métal. Il suffira donc de tenir compte de la probabilité de photoexcitation et du pouvoir de transmission D de la surface pour calculer l'effi-

$$egin{array}{lll} D(arepsilon_{m{x}}) = 1 & ext{pour} & arepsilon_{m{x}} \geqslant W \ D(arepsilon_{m{x}}) = 0 & ext{pour} & arepsilon_{m{x}} < W \end{array}$$

où  $\varepsilon_{\alpha}$  est la « composante normale » de l'énergie cinétique.

Nous avons montré [12] que dans les métaux alcalins, la photoexcitation se fait uniquement par transitions obliques. Ce sont des transitions où l'électron est excité en même temps qu'il subit une réflection de Bragg sur le réseau cristallin, avec

 $\mathbf{et}$ 

et

$$\overline{k} \rightarrow \overline{k}' = \overline{k} + \overline{G}$$
 avec  $\overline{G} = \frac{2\pi}{a}\overline{n}$ ,

 $\varepsilon(k) \rightarrow \varepsilon'(k') = \varepsilon(k) + hv$ 

où  $\overline{n}$  est un triple de nombres entiers. La plus petite valeur permise pour n est  $\sqrt{2}$ . Nous avons vu aussi que le seuil de l'absorption de photoexcitation est donné par

$$hv_1 = 150 \ (n^2/a^2) \ (1 - 1,24/n)$$

311

et que  $h\nu_1$  est inférieur au seuil photoélectrique. Pour le K on a par exemple  $h\nu_1 = 1,35$  eV, W = 4,35 eV,  $\mu = 2,1$  eV et  $h\nu_0 = 2,25$  eV. Mais ceci ne démontre pas encore que l'effet photoélectrique de volume apparaît dès le seuil  $h\nu_0$ . En effet, à cause de l'addition vectorielle  $\overline{k'} = \overline{k} + \overline{G}$ , la distribution des vitesses des électrons excités sera anisotrope par rapport à  $\overline{G}$  et donc par rapport à la surface si l'orientation de  $\overline{G}$  est définie par rapport à la surface. Or il faut que l'énergie cinétique normale à la surface  $\varepsilon'_{x} \ge W$  pour que l'électron excité puisse être émis.

Tamm et Schubin [8] avaient supposé que  $\bar{n} = (1, 0, 0)$  et que la surface d'émission était perpendiculaire à  $\bar{G}$ . Il en résultait pour le K un seuil  $hv_0 = 3,2$  eV pour l'effet photoélectrique de volume.

Fan [25] tient compte de la plus petite valeur permise pour  $n = \sqrt{2}$  et calcule  $h\nu'_0$  pour des surfaces (1, 0, 0) (1, 1, 0) ou (1, 1, 0) si  $\overline{n} = (1, 1, 0)$ . Il trouve que  $h\nu'_0$  est beaucoup plus près de  $h\nu_0$ . On a par exemple pour le K :  $h\nu'_0 = 2,35$  eV pour la surface (1, 1, 1). Ceci n'excluait donc pas un effet de surface près du seuil photoélectrique.

Le pas décisif a été fait par Mayer et Thomas [10] qui remarquent que les irrégularités de la surface, surtout dans le cas des films obtenus par évaporation, suffisent pour permettre un effet de volume dès le seuil photoélectrique normal,  $h\nu_0 = W - \mu$ .

Il est intéressant d'examiner un tableau comparatif des valeurs expérimentales du seuil photoélectrique et du travail d'extraction thermoionique  $\Phi = W - \mu = h\nu_0$ . En plus des grandes fluctuations des valeurs du seuil photoélectrique, on observe que souvent la « meilleure » valeur du seuil photoélectrique est supérieure à la « meilleure » valeur du travail d'extraction. Malgré les difficultés expérimentales, dues aux contaminations, ceci semble indiquer qu'on peut observer un seuil photoélectrique  $h\nu'_0 \ge h\nu_0$ , ce qui serait normal pour un monocristal avec une surface régulière.

Si on admet une distribution isotrope en  $\overline{G}$  par rapport à la surface, on obtient pour la probabilité qu'un électron excité, ayant une énergie  $\varepsilon'$  puisse être émis, c'est-à-dire que son énergie normale  $\varepsilon'_{x} \ge W$ :

$$p(\varepsilon') = \frac{1}{2} (1 - \sqrt{W/\varepsilon'}).$$

Remarquons que

$$p \simeq \frac{\varepsilon' - W}{4W} \simeq \frac{E}{4W} \simeq \frac{h\nu - h\nu_0}{4W}$$

près du seuil photoélectrique et que  $p \to 1/2$  pour  $\varepsilon'$  et  $h\nu \to \infty$ .

Nous savons [12] que dans les transitions obliques on a un spectre d'énergie

$$arepsilon_0+h 
u\leqslant arepsilon'\leqslant \mu+h 
u$$

pour les électrons excités et

 $E_0 = \varepsilon_0 + h\nu - W \leq E \leq E_m = \mu + h\nu - W$ pour les photoélectrons émis (sans diffusions) avec  $E \geq 0$  et

$$\varepsilon_0 = \frac{h\nu_G}{4} \left(1 - \frac{h\nu}{h\nu_G}\right); \qquad h\nu_G = \frac{\hbar^2 G^2}{2m}.$$

La figure 4 donne  $E_{\rm m}$ ,  $E_0$ , W,  $\mu$  et  $\varepsilon_0$  en fonction de  $h\nu$  pour le potassium.



FIG. 4. — Les énergies qui interviennent dans la description de la photoexcitation et de l'émission photoélectrique du potassium.

On n'aura donc pas d'électrons lents pour  $E_0 > W$ . Le courant photoélectrique sera donné par

$$E(\mathbf{v}) = e \int \frac{2}{8\pi^3} s(\bar{k}, \mathbf{v}) \cdot p \cdot \mathrm{d}^3 k \quad (\mathrm{en \ c/sec.cm^3})$$

c'est-à-dire par l'intégrale du nombre d'électrons par cm<sup>3</sup> et par élément de volume de l'espace des k, multiplié par la probabilité de transition par seconde et par cm<sup>3</sup> pour un électron dont le nombre d'onde initial est  $\overline{k}$  pour la lumière de fréquence v, multiplié par la probabilité d'émission (en absence de diffusions et avec l'hypothèse de la transmission totale de la surface).

Pour la valeur de s(k, v) Mayer et Thomas se basent sur le résultat de Butcher [26], affirmant que Nº 5

cette probabilité de photoexcitation est indépendante de l'énergie des électrons qui peuvent être excités. Nous avons montré [12] que cette probabilité est proportionnelle en réalité à  $\varepsilon'$ . Nous avions trouvé

$$s(\overline{k}, \nu) = 2\pi\hbar^3 \left(\frac{eE}{mh\nu a^3}\right)^2 |M|^2 \,\delta(\Omega)$$
$$|M|^2 = \frac{a^6}{2} \left(\frac{U_G}{h\nu}\right)^2 k'^2 \quad \text{et} \quad \mathrm{d}^3 \, k \,\delta(\Omega) = \frac{m2\pi}{\hbar^2 \, G} \, k_\perp \, \mathrm{d}k_\perp$$

on a donc

$$E(\mathbf{v}) = \frac{e^3 E^2 \hbar U_G^2}{2m\pi \ G(h\mathbf{v})^4} \int k'^2 \cdot p \cdot k_{\perp} \, \mathrm{d}k_{\perp}$$

ou

$$i(\mathbf{v}) = \frac{e^3 \, E^2 \, m U_G^2}{\hbar^3 \, \pi \, G(h \, \mathbf{v})^4} \int_{W+E_0}^{W+E_m} \, \varepsilon' \, . \, p(\varepsilon') \, . \, \mathrm{d} \, \varepsilon' \text{ pour } E_0 \, \ge \, 0.$$

Pour  $E_0 < 0$ , il suffit de remplacer  $E_0$  par 0, évidemment  $E_m \ge 0$ . On obtiendra l'efficience quantique par photon absorbé, en divisant i(v)par  $e\alpha I$  où  $\alpha$  est le coefficient d'amortissement et Ile nombre moyen de photons par sec et cm<sup>2</sup> dans le faisceau incident. Mais l'énergie absorbée par sec et par cm<sup>3</sup> est donnée par

$$\sigma E^2 = \alpha I h v$$

où  $\sigma$  est le coefficient de conductibilité qui est donné par [12]

$$\sigma(\nu) = \frac{h\nu}{E^2} \int \frac{2}{8\pi^3} s(\vec{k}, \nu) \, \mathrm{d}^3 \, k = \frac{e^2 \, m U_2^G}{\hbar^3 \, \pi \, G(h\nu)^3} \int_{W+E_0}^{W+E_m} \varepsilon' \, \mathrm{d}\varepsilon$$

avec  $E_0 \ge 0$ . On obtient donc pour l'efficience quantique par photon absorbé

$$Y_{\mathbf{a}}(\mathbf{v}) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{2}{3} W^{1/2} \frac{(W + E_{\mathbf{m}})^{3/2} - (W + E_{\mathbf{0}})^{3/2}}{(W + E_{\mathbf{m}})^2 - (W + E_{\mathbf{0}})^2} \right]$$

Près du seuil photoélectrique on peut poser p = E/4W, alors

$$Y_{\mathbf{a}}(\mathbf{v}) = \frac{1}{4W} \frac{2/3(E_{\mathbf{m}}^3 - E_{\mathbf{0}}^3) + W(E_{\mathbf{m}}^2 - E_{\mathbf{0}}^2)}{(E_{\mathbf{m}}^2 - E_{\mathbf{0}}^2) + 2W(E_{\mathbf{m}} - E_{\mathbf{0}})}.$$

Dans ces deux formules  $E_0 \ge 0$  au numérateur. La courbe  $Y_a(\nu)$  ainsi obtenue pour le K est comparée à la figure 1 avec les points expérimentaux de Mayer et Thomas [10].

La distribution d'énergie est simplement donnée par l'intégrant de i(v). Donc

$$N(E, v) = \frac{2e^3 \ mIU_G^2}{c \ \hbar^3 \ G(h \varepsilon)^3} (E + W) \left(1 - \sqrt{\frac{W}{E + W}}\right)$$

et près du seuil photoélectrique

$$E(E, v) \sim E(E + W)$$

avec

$$E_0 \leqslant E \leqslant E_m \quad \text{et} \quad E \ge 0.$$

Les courbes théoriques pour la distribution d'énergie en absence de diffusions sont données pour le K à la figure 3, en même temps que les courbes expérimentales de Methfessel [11] et de Dickey [24]. Ces courbes expérimentales montrent l'influence des diffusions des électrons excités dans le métal, dont l'importance dépend de l'épaisseur du film.

Les résultats ainsi obtenus ne diffèrent pas énormément de ceux de Mayer et Thomas pour la distribution spectrale et de Methfessel pour la distribution d'énergie, bien que ceux-ci n'utilisent qu'une approximation de l'expression de la probabilité de photoexcitation [12].

B. DISTRIBUTION SPECTRALE DANS L'APPROXI-MATION MONOCINÉTIQUE. — On obtient des formules très simples et très utiles, permettant de mieux voir l'influence des différents facteurs physiques, si on suppose que tous les électrons excités sont sensiblement la même énergie, sachant que l'énergie maximum est  $E_m + W = \mu + h\nu$ . Dans le métal l'intensité lumineuse I qui donne le nombre de photons par sec et par cm<sup>2</sup> varie suivant

$$I = gI_0 e^{-\alpha' x}$$

où  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente, g est un facteur qui dépend de la polarisation de la lumière et de l'angle d'incidence ainsi que de l'épaisseur du film et des constantes optiques du film et du support. C'est ce facteur qui est responsable du maximum et de la sélectivité spectrale pour la lumière polarisée.  $\alpha'$  est le coefficient d'absorption total, incluant l'absorption de conductibilité et l'absorption de photoexcitation. Comme le nombre de photons absorbés par sec et par cm<sup>3</sup> à la distance x de la surface est  $\alpha' I$ , on aura pour un film d'épaisseur d pour le nombre total de photons absorbés

$$gI_0(1 - e^{-\alpha' d}) = A(d, v) I_0$$

A(d, v) sera le pouvoir d'absorption du film.

Si  $\alpha$  est le coefficient d'absorption pour la photoexcitation seule, on aura pour le nombre d'électrons excités par sec et par cm<sup>3</sup> à la distance xde la surface  $\alpha I$ .

Nous savons que la probabilité qu'un électron excité ayec une énergie  $\varepsilon' = \varepsilon + h\nu$  puisse sortir en absence de diffusions, est donné par

$$D.p = D.\frac{1}{2}(1-\sqrt{W/\epsilon'})$$

si la distribution des vitesses des électrons excités est isotrope par rapport à la surface, c'est-à-dire si on n'a pas un monocristal avec une surface régulière ou si la distribution des vitesses devient isotrope à la suite de diffusions inélastiques. La transmission de la surface D = 0 quand l'énergie normale de l'électron arrivant à la surface est infé-

donc

rieure à la hauteur de la barrière de potentiel à la surface.

Nous introduisons maintenant l'influence des diffusions, en supposant qu'on puisse définir une « profondeur de sortie » des électrons excités, telle que sur cette distance moyenne l'électron excité ait perdu trop d'énergie pour qu'il puisse encore passer la barrière de potentiel à la surface. En admettant une loi exponentielle, on aura pour la probabilité de sortie d'un électron excité à la distance x de la surface

 $Dp \in -\beta x$ 

où  $1/\beta$  est la profondeur de sortie, qui dépend de  $\varepsilon'$ . Dans la suite nous admettrons l'hypothèse de la transmission totale, ce qui permet d'écrire D = 1dans cette expression.

Pour obtenir une expression simple du courant photoélectrique nous supposons maintenant que les électrons excités par la lumière de fréquence  $\nu$ correspondent à une énergie moyenne  $\overline{\epsilon'}$  ce qui est assez justifié puisque de toute façon

$$W + E_{\rm m} \leqslant \varepsilon' \leqslant W + E_{\rm o}$$

Il en résulte que

 $i(d, v) = \int_0^d e(\alpha g I_0 e^{-\alpha' x}) p e^{-\beta x} dx$ 

ou

$$i(d, \nu) = \frac{e \alpha g I_0 p}{(\alpha + \beta)} [1 - e^{-(\alpha' + \beta)d}].$$

Le courant photoélectrique augmente d'abord linéairement avec d, pour atteindre ensuite une saturation quand l'épaisseur du film est de l'ordre de grandeur de la « profondeur d'émission »  $L = 1/\alpha' + \beta$  qui est plus grande que la « profondeur de sortie »  $1/\beta$ . Lés mesures de Thomas [9] pour le K donnant  $i(\nu)$  en fonction de d correspondent bien à la formule  $i(d, \nu)$  et permettent de déterminer la profondeur d'émission L en fonction de  $h\nu$  (fig. 2). Remarquons que la profondeur d'émission varie entre 15 et 1 500 Å tandis que la profondeur de photoexcitation  $1/\alpha$  est de l'ordre de 4 700 Å, puisque  $\sigma \simeq 5 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  pour K dans la même bande de fréquence.

L'efficience quantique par photon absorbé s'obtient en divisant i(d, v) par  $eA(d, v) I_0$ :

$$Y_{\mathbf{a}}(d, v) = \frac{\alpha}{(\alpha' + \beta)} p \left[ \frac{1 - e^{-(\alpha' + \beta)d}}{1 - e^{-\alpha' \mathbf{x}}} \right]$$

Pour des films métalliques minces, on a

$$Y_{\mathbf{a}}=rac{lpha}{lpha'}\, \mathbf{\rho} \thicksim \mathbf{
ho}$$

en effet  $\alpha' \simeq \alpha$ , puisque l'absorption de conductibilité est négligeable par rapport à l'absorption de photoexcitation [27]. De toute façon nous aurons toujours la valeur maximum de Y<sub>a</sub> d'après

$$Y_{\mathbf{a}} \leqslant p(\overline{\varepsilon'}) \leqslant p(\mu + h\nu)$$

$$Y_{\mathbf{a}} \max = \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{\frac{W}{\mu + h\nu}} \right).$$

Pour des fréquences élevées la moitié des photoélectrons se dirigent vers la surface et

$$Y_a \max \rightarrow 1/2.$$

Cette courbe  $Y_a$  max est représentée à la figure 1 pour le potassium. On voit qu'elle est faiblement supérieure aux points expérimentaux. L'écart près du seuil photoélectrique s'explique principalement par l'approximation monocinétique que nous avons faite ici, puisque précédemment nous avons obtenu une courbe qui est en meilleur accord avec les points expérimentaux, en tenant compte de la distribution d'énergie des électrons excités.

Le fait que les points expérimentaux ont tendance à dépasser la courbe  $Y_a$  max au delà de 4 eV doit être interprété par l'existence d'une émission secondaire, qui devient possible quand

$$\mathbf{\epsilon}' = \mathbf{\mu} + h\mathbf{v} \geqslant W + h\mathbf{v_0}$$

donc quand  $h\nu \ge 2h\nu_0$ . En effet jusqu'à présent nous avons seulement tenu compte d'une absorption possible des photoélectrons et non pas d'une création secondaire. Pour des films métalliques très épais, on a

$$Y_{\mathbf{a}} = rac{lpha}{lpha' + eta} p$$

 $Y_{\rm a}$  sera donc déterminé par le rapport de la profondeur d'émission L à la profondeur de photoexcitation. La variation rapide de L avec  $h\nu$  doit donc se réfléter sur le comportement de  $Y_{\rm a}$ .

C. L'EFFICIENCE PAR PHOTON INCIDENT EST UNE GRANDEUR INADÉQUATE. — Tous les résultats expérimentaux concernant la distribution spectrale sont normalisés pour une même intensité lumineuse incidente  $I_0$ , ce qui revient à donner l'efficience quantique par photon incident  $I = i/eI_0$ . L'expression obtenue pour i(d, v) permet d'écrire

$$Y(d, v) = \frac{\alpha g p}{(\alpha' + \beta)} p[1 - e^{-(\alpha' + \beta)d}].$$

Nous avons donc

$$Y_{\mathbf{a}} = p$$
 et  $Y = (gd\alpha)p$ 

pour des films minces

$$Y_{\mathbf{a}} = (L\alpha) p$$
 et  $Y = (gL\alpha) p$ .

pour des films très épais.

Nous voyons que la valeur de Y dépend de g et de l'épaisseur du film quand celle ci est inférieure

e



FIG. 5. — La distribution spectrale dans le visible et l'ultraviolet lointain, observée pour une série de métaux. L'efficience par photon incident est rapportée sur une échelle logarithmique.

à L. Ceci explique tout naturellement les divergences entre les courbes Y(v) obtenus par différents auteurs [20] (fig. 5).

Il est très regrettable que tant de travaux expérimentaux, faits avec grand soin et beaucoup d'ingéniosité et de patience ne nous ont pû fournir de meilleures données sur l'effet photoélectrique luimême, puisque les facteurs g et d restent inconnus. Cela est évidemment dû au fait qu'on a considéré l'effet photoélectrique comme un effet de surface et non pas comme un effet de volume.

Il est cependant intéressant de vérifier les ordres de grandeur. On a  $Y \simeq 10^{-3}$  à  $10^{-4}$  (fig. 5) et  $Y_a \simeq 10^{-1}$  à  $10^{-2}$  (le maximum est 0,5). On sait que  $g \simeq 1/2$  et  $\alpha' \simeq 2 \, 10^4$  cm<sup>-1</sup> et qu'en général  $d \simeq 100$  Å. Ceci donne bien  $Y = Y_a \, 10^{-2}$ . Cet argument montre aussi que l'effet photoélectrique des métaux autres que les métaux alcalins est sans doute aussi un effet de volume.

D. LA THÉORIE DE FOWLER-DUBRIDGE. — Examinons comment la théorie de l'effet de volume peut être rapprochée de la théorie de Fowler-DuBridge qui est en bon accord avec l'expérience pour l'ensemble des métaux. Nous avions obtenu pour le courant photoélectique à 0 °K

$$i(\mathbf{v}) = \frac{1}{(h\mathbf{v})^3} \int_{W+E_{\bullet}}^{W+E_{\mathbf{m}}} \varepsilon' p(\varepsilon') d\varepsilon'.$$

Mais près du seuil photoélectrique  $p \doteq E/4W$  est la seule grandeur rapidement variable. De plus à 0 °K on ne peut exciter que des électrons dont l'énergie  $W \doteq h\nu \leqslant \varepsilon \leqslant \mu$ , tandis que plus loin du seuil on a  $\varepsilon_0 \leqslant \varepsilon \leqslant \mu$ . Donc

$$i(\mathbf{v}) \sim \int_{W-h\mathbf{v}}^{\mu} (\varepsilon + h\mathbf{v} - W) \,\mathrm{d}\varepsilon \sim (h\mathbf{v} - h\mathbf{v}_0)^2.$$

On obtient le même résultat par la théorie de Fowler-DuBridge à 0 °K, en remarquant que le nombre d'électrons qui se meuvent dans la direction normale à la surface est  $N(\varepsilon_x, 0) \simeq (\mu - \varepsilon_x)$ et que

$$i(\mathbf{v}) \sim \int_{W-h\mathbf{v}}^{\mu} (\mu - \varepsilon_x) \mathrm{d} \varepsilon_x \sim (h\mathbf{v} - h\mathbf{v}_0)^2.$$

On voit que dans la théorie de Fowler-DuBridge on considère le nombre d'électrons qui se meuvent vers la surface avec une énergie normale  $\varepsilon_x$  donnée et qu'on suppose être égal au nombre d'électrons excités qui se meuvent vers la surface avec une énergie normale  $\varepsilon_x + h\nu = \varepsilon'_x$ . On demande alors que  $\varepsilon'_x \geq W$  pour que cet électron excité puisse sortir du métal.

Dans la théorie de l'effet de volume, la distribution spectrale est déterminée par p qui donne la proportion d'électrons excités avec une énergie normale  $\varepsilon'_{x} \ge W$ .

315

C'est également cette probabilité de sortie qui intervient dans la théorie de J. J. Thomson [4], aboutissant au même résultat, comme nous l'avons vu dans l'introduction.

La théorie de Fowler-DuBridge peut donc être regardée comme une théorie d'effet de volume, avec les approximations suivantes : 1) Elle n'est valable que dans le voisinage du seuil photoélectrique, parce qu'on néglige la variation de la probabilité de photoexcitation et du facteur g, responsable dans certains cas du maximum et de la sélectivités spectrale pour la lumière polarisée. On néglige aussi l'influence de la diffusion des photoélectrons dans le métal; mais cette approximation semble être valable près du seuil photoélectrique, où  $h \nu \leqslant h \nu_{\mathbf{P}}$ et  $h\nu \ge 2h\nu_0$ . Enfin il faut que  $\varepsilon_0 \le W - h\nu$ . 2) On suppose que la distribution des vitesses des électrons excités soit isotrope comme celle des électrons avant l'excitation. Nous savons que ceci implique qu'on n'ait pas un monocristal avec une surface régulière ou qu'il y ait un grand nombre de diffusions inélastique. C'est d'ailleurs ce qui permet d'écrire que  $h\nu_0 = W - \mu$ . 3) On fait l'hypothèse de la transmission totale de la surface. 4) Ces simplifications permettent de rendre compte très facilement de l'influence de la température sur la distribution spectrale, puisqu'on se ramène directement à l'influence de la température sur la distribution d'énergie près du niveau de Fermi. 5) Puisqu'on ne détermine pas le coefficient de proportionnalité, on ne doit pas s'occuper de l'influence de l'épaisseur du film.

E. LES TRANSITIONS VERTICALES. — Nous savons par l'étude de l'absorption optique [12] que la photoexcitation dans les métaux alcalins est due uniquement à des transitions obliques tandis qu'elle est due à des transitions verticales dans les isolants et semiconducteurs. Cette conclusion est confirmée par l'étude de l'effet photoélectrique des métaux. Si on a des transitions verticales, on aura pour le seuil photoélectrique  $h\nu'_0 = W(k) - \varepsilon(k)$ , mais à cause de la périodicité de  $\varepsilon(k)$  on a

avec

$$\varepsilon(k_{\boldsymbol{w}}) = W.$$

 $h v'_0 = \varepsilon(k_w) - \varepsilon(G - k_w)$ 

Donc

$$h\nu_0' = 2\sqrt{Wh\nu_q} - h\nu_q$$

Le calcul donnera pour les métaux alcalins toujours  $h\nu'_0 > h\nu_0 = W - \mu$ . Ceci est d'ailleurs simplement une conséquence du fait que le seuil d'absorption  $h\nu_1 < h\nu_0$ . Il en résulte que les électrons excités à partir du niveau de Fermi ne peuvent pas sortir du métal. On ne pourrait donc pas observer un effet de température comme celui qu'on observe expérimentalement et qui est décrit par la théorie de Fowler-DuBridge. Il y a un autre désaccord avec la théorie de Fowler-DuBridge, parce qu'on suppose dans cette théorie que  $\varepsilon_x \ge W - h\nu$ , or dans le cas de deux paraboles opposées pour le diagramme d'énergie (cas des métaux alcalins) on a  $0 \le \varepsilon_x \le W - h\nu'_0$ et p = 1/2 pour les électrons qui peuvent sortir.

Enfin en absence de diffusions, on devrait avoir presque des fonctions  $\delta$  pour la distribution des photoélectrons à une fréquence donnée.

Ces arguments semblent écarter également la possibilité de transitions verticales pour des métaux autres que les métaux alcalins.

Interactions individuelles et collectives entre électrons. — Thomas [9] a mis en évidence qu'on doit tenir compte dans l'effet photoélectrique des interactions entre l'électron excité dans le métal et les autres électrons de la bande de conduction de celui-ci, Ces intéractions sont accompagnés d'une perte d'énergie de l'électron excité, celui-ci peut donc éventuellement être absorbé dans le métal si la perte d'énergie est telle qu'il ne peut plus passer la barrière de potentiel à la surface. Pines et Boehm [28] ont montré que les interactions coulombiennes entre les électrons peuvent être divisées en « interactions individuelles » et « interactions collectives ».

Les interactions collectives correspondent à l'excitation d'oscillations de plasma. Cette excitation est quantifiée puisqu'on doit fournir l'énergie  $h\nu_{\mathbf{P}}$ pour produire un « plasmon ».  $\nu_{\mathbf{P}}$  est la fréquence d'oscillation du plasma, très voisine de la fréquence classique

$$v_{\mathbf{P}} = (4\pi e^2 n | m)^{1/2} / 2\pi$$

où n est la densité d'électrons (libres) dans la bande de conduction.

Les interactions individuelles sont les seules interactions possibles quand l'énergie de l'électron est inférieure à  $h\nu_{\mathbf{P}}$ . Ces interactions sont décrites par un potentiel de la forme  $e^{-\overline{k}c.\tau}$  n'agissant que sur des distances de l'ordre de  $kc^{-1}$  soit 1 Å.

Le tableau suivant donne les valeurs de  $h\nu_{\mathbf{P}}$ pour quelques métaux

	$\mathbf{Li}$	Na	к	Rb ´	Cs	
hv <sub>P</sub> calculé	8,1	6,0	4,4	4,0	$^{3,6}$	(eV)
hvp optique	8,02	5,91	3,94	3,65	3,27	(eV)
hvp abs. caract.	9,5	5,4	3,8			(eV)
Pour Ag, Cd, In,	Sn, Sb,	Te:h	$v_{\mathbf{P}} = 1$	0 à 20	eV.	,
Pour Ti, Cr, Mn,	Fe. Co.	Ni, C	u, Zn :	$h v_{\rm P} =$	20 à	30 eV.

A. COMPARAISON DU LIBRE PARCOURS MOYEN CALCULÉ ET OBSERVÉ. — Thomas [9] a calculé le libre parcours moyen pour l'excitation d'un plasmon d'énergie  $hv_{\rm P}$  par un électron d'énergie  $\varepsilon'$  et de nombre d'onde k':

$$\lambda_{\mathbf{C}} = 4a_{\mathbf{B}} \frac{\varepsilon'}{h v_{p}} \frac{1}{\ln (k_{\mathbf{C}}^{2} / (k' - k'')^{2})} \text{ pour } k'' > k_{\mathbf{F}}$$

et  $\lambda_{\rm C} = \alpha$  pour  $k'' < k_{\rm F}$ , puisque l'énergie de l'électron après interaction doit être supérieure au niveau de Fermi (à 0 °K).  $\lambda_{\rm C}$  est représenté à la figure 6 en fonction de l'énergie  $\varepsilon'$ . Wolf [29] a calculé le libre parcours moyen entre les collisions individuelles :

puisqu'il faut que  $\varepsilon'' > \mu$ .  $\lambda_1$  ainsi calculé est  $\lambda_{\mathbf{i}} = 1/n \, \sigma_{\mathbf{0}}(\varepsilon') \left(1 - \frac{7}{5} \frac{\mu}{\varepsilon'}\right)$ donné également à la figure 6. X(A) 80 70 60 λ; 50 40 30 20 10 λc Д w hVp+W 0 5 10 15 20 E'(eV)

FIG. 6. — Courbes théoriques et expérimentales pour la profondeur d'émission des photoélectrons dans le potassium.

Comparons maintenant ces résultats avec la courbe en trait mixte à la figure 6 qui représente la profondeur d'émission,  $L = 1/\alpha' + \beta$  qui varie comme la profondeur de sortie  $1/\beta$  qui est le libre parcours moyen pour une perte d'énergie telle que l'électron ne peut plus sortir, donc le libre parcours moyen pour l'absorption de l'électron, qui est supérieur à L. La figure 6 indique un bon accord entre le libre parcours moyen calculé pour les interactions collectives  $\lambda_{\rm C}$  et le libre parcours moyen observé pour l'absorption de l'électron. Cela est dû au fait qu'un électron qui a excité un plasmon, ne pourra plus sortir du métal, en tout cas pour  $h\nu_{\rm P} \leq h\nu \leq W + h\nu_{\rm P}$  (fg. 4).

On voit par contre, que près du seuil

$$(h \nu_0 \leqslant h \nu \leqslant h \nu_{\rm P})$$

où les interactions individuelles interviennent seules, le libre parcours moyen calculé  $\lambda_i \simeq 60$  Å entre les collisions individuelles, tandis que la profondeur d'émission L est de l'ordre de 100 à 1 500 Å. Il semble donc normal d'admettre un grand nombre de collisions, comme le font Thomas [9] et Methfessel [11]. Mais celà suppose que les faibles pertes d'énergie soient les plus probables. Une telle loi serait obtenue pour la diffusion (de Rutherford) sous l'action de forces coulombiennes à longue portée. Mais dans le cas actuel nous avons un potentiel d'interaction à courte portée, ce qui permet de se référer à la théorie du ralentissement des neutrons. Puisque nous avons une diffusion [29] on peut admettre une distribution d'énergie uniforme pour l'électron diffuseur et l'électron diffusé après diffusion. Ceci est démontré [30] pour une particule de vitesse  $V_1$  entrant en collision avec une particule au repos, mais reste vrai aussi quand la seconde particule est en mouvement. On trouve en effet

où n est la densité d'électrons (libres) dans la

bande de conduction et  $\sigma_0$  est la section efficace de

diffusion s qui est seule à considérer pour des

énergies  $\varepsilon'$  inférieures à 50 eV. Le dernier facteur

corrige pour le principe d'exclusion de Pauli,

$$\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}E_1'} = \frac{1}{E_1 - E_2}$$

avec

Puisque seules les énergies initiales  $E_1$  et  $E_2$ interviennent, le principe d'exclusion de Pauli

 $E_2 \leqslant E_1' \leqslant E_1.$ 

 $(E'_1 \text{ et } E'_2 > \mu)$  ne modifiera pas la distribution d'énergie.

Un calcul simple nous permettra maintenant de nous faire une idée du libre parcours moyen pour l'absorption de l'électron. L'électron primaire d'énergie  $\varepsilon'$  entre en collision avec un électron de la mer de Fermi. L'électron diffuseur et diffusé auront une distribution d'énergie uniforme entre  $\varepsilon'$ et  $\mu$ . La probabilité de sortie d'un électron ( $\varepsilon' \ge W$ ) sera donc,

$$R = \frac{\varepsilon' - W}{\varepsilon' - \mu} \leqslant \frac{h\nu - h\nu_0}{h\nu}.$$

En tenant compte de la multiplication secondaire, on aura pour le nombre d'électrons qui peuvent sortir après n collisions

$$N_n = N_{n-1} 2R$$
 avec  $N_0 = 1$ .

Supposons qu'on ait un libre parcours moyen  $\lambda_i$ entre deux collisions individuelles, indépendant de l'énergie (assez valable pour K, d'après la figure 6) Ceci nous permettra de construire rapidement une approximation discontinue de la variation du nombre d'électrons qui peuvent sortir en fonction de la distance parcourue x. Ces courbes correspondent à la loi  $P = e^{-\beta x}$  que nous avons admise plus haut pour la probabilité excité à la distance xde la surface puisse sortir du métal. Cette approximation discontinue est donnée à la figure 7 pour différentes valeurs de  $\varepsilon'$  et  $h\nu$ , dans le cas de K. Le seuil de l'émission secondaire est  $2h\nu_0$  quand R = 1/2. Avec  $\lambda \simeq 60$  Å, et pour

 $h \nu \leqslant h \nu_{\rm P} = 3.7 \text{ eV},$ 

on obtient une valeur maximum pour la profondeur de sortie de l'ordre de 300 Å. De plus cette profondeur de sortie diminue quand l'énergie des photoélectrons diminue. Tout ceci est en contradiction avec les observations expérimentales.

Il semble donc bien que les valeurs calculées pour le libre parcours moyen des interactions individuelles  $\lambda_i$  sont trop petites. Ceci nous conduit aux deux possibilités suivantes.

La valeur de  $\lambda_i$  résulte du calcul de Wolf [29] qui admet un rayon d'action  $k_c^{-1} = 0.75$  Å. En réalité le rayon d'action devrait être de l'ordre de 0.3 à 0.4 Å. Ceci aurait de l'importance pour la théorie des oscillations de plasma. Notons d'ailleurs qu'un rayon d'action plus court nous rapprocherait encore davantage du modèle des particules indépendantes, qui semble si bien convenir aux électrons de conduction des métaux.

Remarquons que le rayon d'action  $k_c^{-1}$  est de l'ordre de 1 Å pour K d'après la formule

$$k_{\rm C}/k_{\rm F} = 0.47 (r_0/a_{\rm B})^{1/2}$$

où  $r_0$  est le rayon d'une sphère dont le volume est le volume par électron libre et où  $a_{\rm B}$  est le rayon de Bohr. Mais le rayon d'action n'est pas déterminé



FIG. 7. — Approximation discontinue pour la variation du nombre d'électrons qui peuvent sortir du métal, en fonction de la distance parcourue x.  $N_n$  donne le nombre d'électrons qui peuvent sortir après collisions.

univoquement par la théorie. Il a été choisi pour qu'on puisse calculer « exactement » l'énergie de corrélation [31]. D'ailleurs Pines admet la valeur 0,75 Å pour les métaux alcalins et Mott [32] avait trouvé avec la méthode de Thomas-Fermi que le rayon d'action est de l'ordre de  $(k_c^{-1})/2$ .

Mais nous avons supposé aussi dans les calculs précédents que les électrons de la bande de conduction sont des électrons libres. Nous savons que la photoexcitation, responsable de l'effet photoélectrique, correspond en fait à des transitions bande à bande pour les électrons de la bande de conduction du métal. Il est très probable qu'on doit tenir compte de règles de sélection spéciales dans le calcul de la section efficace des diffusions individuelles, comme dans le traitement de l'émission secondaire par Hachenberg et Brauer [33]. Ceci pourrait également diminuer la section efficace et augmenter  $\lambda_i$ .

B. L'INFLUENCE DES DIFFUSIONS SUR L'EFFET PHOTOÉLECTRIQUE. — 1)  $h\nu_0 \leq h\nu \leq h\nu_P$  (I, fig. 4). Dans cette région voisine du seuil photoélectrique, seules les interactions individuelles sont possibles. La distribution d'énergie des photoélectrons (fig. 3) est obtenue par la combinaison de la distribution

318

uniforme pour l'énergie des électrons diffusés avec la probabilité p que ces électrons puissent sortir du métal.

La distribution spectrale de l'efficience quantique par photon absorbé sera pratiquement déterminée par  $p(\mu + h\nu)$  pour des films minces. Pour des films épais elle sera plus faible à cause de  $\alpha L$  et cela d'autant plus que la fréquence augmente, suite à la variation de L.

2)  $h\nu_{\rm P} \leq h\nu \leq h\nu_{\rm P} + W$  (II et II', fig. 4). Dans cette région les interactions collectives sont prédominantes et la profondeur d'émission n'est plus que de l'ordre de 10 Å.

Quand l'épaisseur du film augmente on trouve un nombre croissant d'électrons lents, parce que les interactions individuelles qui sont encore permises dans une faible proportion, correspondent à une profondeur d'émission plus grande.

3)  $h\nu \ge h\nu_{\rm P} + W$  (III, fig. 4). Dans cette région les électrons peuvent encore sortir après avoir excité un plasmon. Comme ces électrons lents ont une grande profondeur d'émission, en observera un très grand nombre d'électrons lents. Ceci doit être observable pour les métaux alcalins ou  $h\nu_{\rm P} + W$ n'est pas trop grand.

4)  $h\nu \ge 2h\nu_0$ . Dans ce cas l'émission secondaire photoélectrique devient possible. L'efficience quantique par photon absorbé peut donc croître au delà de  $Y_a$  max =  $p(\mu + h\nu)$ . Dans la distribution d'énergie on observera un spectre maxwellien d'électrons secondaires.

La grande efficience photoélectrique dans l'ultraviolet lointain. — La figure 5 donne les résultats expérimentaux pour l'efficience quantique Y par photon incident pour quelques métaux, en échelle logarithmique. Dans le visible l'efficience Y est de l'ordre de  $10^{-3}$ , tandis qu'elle est de l'ordre de  $10^{-1}$ dans l'ultraviolet lointain. Cette efficience étonnamment grande dans l'ultraviolet lointain a été observée par Hinteragger [34], Baker [35], Walker, Wainfan et Weissler [36]. Les courbes en trait plein avec indications entre crochets correspondent à des métaux qui ont subi un long traitement thermique.

Jusqu'à présent ces données expérimentales ont été interprétées d'après les suggestions de Tamm et Schubin [8] qui supposent un effet de surface près du seuil photoélectrique et un effet de volume dans l'ultraviolet. L'effet de surface, impliquant un maximum, serait séparé de l'effet de volume par un minimum, comme cela semblait apparaître dans le cas de K (fig. 5) et de Na. Cette idée fut renforcée par le fait de reporter la distribution spectrale Ysur une échelle linéaire. Ceci donne en effet l'impression optique d'un second seuil photoélectrique dans l'ultraviolet, comme on le supposait pour l'effet de volume.

Hinteregger [34] est le seul auteur qui a essayé d'expliquer l'effet photoélectrique dans l'ultra-

violet lointain, il suppose pour cela l'excitation d'électrons provenant d'un niveau ou d'une mince bande d'énergie située plus bas que la bande de conduction, ce qui donnerait lieu à un second seuil photoélectrique. Comme la probabilité de photoexcitation augmente pour des électrons de plus en plus fortement liés, il serait normal d'observer une efficience aussi grande. Hinteregger estime alors la distribution spectrale en posant Y = Dp, en supposant que chaque photon incident produit un électron excité et qu'on puisse négliger les effets d'absorption des électrons et d'émission secondaire photoélectrique. Mais on voit, qu'il a identifié W et  $h\nu_0$  dans l'expression de  $p(\varepsilon')$ , or Be, pour lequel il fait ce calcul, a deux électrons de valence, donc  $\mu = 14.3$  eV, comme  $h\nu_0 = 3.7$  eV, on a  $W = \mu + h\nu_0 = 18$  eV. Nous voyons donc aussi que les photoélectrons pour  $h\nu \ge 9.2 \text{ eV}$ , qui serait le « second seuil photoélectrique », ne peuvent provenir d'une bande inférieure à la bande de conduction puisque W > 9.2 eV. Au contraire ces électrons proviennent bien de la bande de conduction.

Cette grande efficience photoélectrique dans l'ultraviolet s'explique très simplement dans le cadre de la théorie de l'effet de volume que nous



FIG. 8. — Courbes expérimentales de l'efficience photoélectrique Y pour le Be et la courbe théorique

$$Y_{\mathbf{a}} \max = (\mu + h \nu).$$

En abscisse, hv en eV.

avons développée. La figure 8 donne les courbes expérimentales pour le Be ainsi que la courbe

#### $Y_{\mathbf{a}} \max = p(\mu + h\nu)$

en trait mixte. Dans l'ultraviolet lointain Y<sub>a</sub> max tend vers 1/2. D'autre part l'efficience  $Y = Y_a g$ pour des films épais et  $\hat{Y} = Y_a g \alpha' d$  pour des films minces. On ne peut donc pas pousser plus loin la comparaison quantitative mais l'accord des ordres de grandeurs est excellent. Ceci prouve que l'effet photoélectrique dans l'ultraviolet constitue le prolongement normal de l'effet photoélectrique pour la lumière visible, ce qui apparaît d'ailleurs assez bien sur le diagramme logarithmique.

Nous pouvons dire plus pour le Be, en effet pour  $h\nu \ge 2h\nu_0 = 7,4$  eV l'émission secondaire photoélectrique devient possible et augmente quand  $h\nu$ augmente. Ainsi on observe que Y dépasse la courbe  $Y_a$  max pour  $h\nu > 12 \text{ eV}$ .

D'autre part les interactions collectives inter-

viennent à partir de  $h\nu \ge h\nu_{\rm P} = 19$  eV. La multiplication secondaire est donc diminuée et beaucoup d'électrons seront absorbés. On voit en fait que la courbe Y redescend.

Ceci est encore confirmé par les courbes de distribution d'énergie des photoélectrons du Be pour  $h\nu = 16.8 \text{ et } 21.2 \text{ eV}, \text{ mesurées par Hinteregger} [34]$ En effet pour 16,8 eV, presque tous les électrons sont des électrons lents, à cause de l'émission secondaire. Par contre pour 21,2 eV la multiplication secondaire est moins importante, ce qui fait qu'on trouve moins d'électrons lents.

Nous remercions M. le Pr De Hemtinne, Directeur du Centre de Physique Nucléaire de Louvain, qui nous a donné la possibilité d'entreprendre et de terminer ce travail, qui est la prolongation de notre étude expérimentale sur l'influence de la température sur les photomultiplicateurs [37].

Manuscrit reçu le 23 septembre 1960.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] HERTZ (H.), Ann. Physique, 1887, 31, 983.
- EINSTEIN (A.), Ann. Physique, 1905, 17, 132. HUGHES DUBRIDGE, Photoelectric Phenomena, 1932.

- THOMSON (J. J.), Phil. Mag., 1926, 2, 674. FOWLER (R. H.), Phys. Rev., 1931, 38, 45. DUBRIDGE, New Theories of the Photoelectric Effect, ľ61 Paris, 1935.

- [101
- [11]
- [12]
- Paris, 1935. MEESSEN (A.), J. Physique Rad., 1959, 20, 519. TAMM SCHUBIN, Z. Physik, 1931, 68, 97. THOMAS (H.), Z. Physik, 1957, 147, 395. MAYER (H.) et THOMAS (H.), Z. Physik, 1957, 147, 419. METHFESSEL (S.), Z. Physik, 1957, 147, 442. MEESSEN (A.), J. Physique Rad., 1961, 22, 135, FROEHLICH (H.), Ann. Physique, 1930, 7, 103. MITCHELL (K.), Proc. Roy. Soc., 1934, A 146, 442; 1936, 153, 513.  $\begin{bmatrix} 1 & - & - \\ 1 & 3 \end{bmatrix}$  $\begin{bmatrix} 1 & 4 \end{bmatrix}$ 1936, 153, 513. MYERS, Phys. Rev., 1936, 49, 938. HOUSTON, Phys. Rev., 1937, 52, 1047.
- [15]
- [16]
- [17] MACHINSON, Proc. Roy. Soc., 1937, A 162, 367; Phys. Rev., 1949, 75, 1908.
   [18] BUCKINGHAM, Phys. Rev., 1950, 80, 704.
- [19]
- [20]
- BARDEEN (J.), Phys. Rev., 1940, 58, 727. WEISSLER (G. L.), Handb. Physik, 1956, XXI. IVES BRIGGS, Phys. Rev., 1931, 38, 1209, 1477. [21]
- [22] ROEHR (W.), Phys. Rev., 1933, 44, 866.

- [23] LUKIRSKY et PRILEZAEV, Z. Physik, 1928, 49, 236. KLUGE, Ann. Physique, 1927, 82, 432. BENNEWITZ, Ann. Physique, 1927, 83, 913. HEROLD, Ann. Phy-sique, 1928, 85, 587.
  [24] DICKEY (J.), Phys. Rev., 1951, 81, 612.
  [25] FAN (H. Y.), Phys. Rev., 1945, 86, 43.
  [26] BUTCHER (P. N.), Proc. Phys. Soc., 1951, A 64, 765.
  [27] SEITZ (F.), Mod. Theory of Solids, 1940.
  [28] PINES BOHM, Phys. Rev., 1951, 82, 625; 1952, 85, 338; 1953, 92, 609, 626.

- 1953, **92**, 609, 626.

- [33] HACHENBERG BRAUER, Adv. in Electr., 1959, 11, 413.
  [34] HINTEREGGER, Phys. Rev., 1954, 95, 538.
  [35] BAKER, J. Opt. Soc. Amer., 1938, 28, 55.
  [36] WALKER, WAINFAN et WEISSLER, J. Appl. Physics, 1953, 24, 1318; 1955, 26, 1366.
  [37] MERSENV(A), I. Physics, Red. 4058, 10 (27). Lower Proceedings of the second se
- [37] MEESSEN (A.), J. Physique Rad., 1958, 19, 437. LONTIE et MEESSEN, Ann. Soc. Scient., Bruxelles, 1959, 73, 390.