

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons.

High Resolution Electron Energy Loss Spectrometry HREELS,
Electron Energy Loss Spectrometry EELS,
Extended Electron energy Loss Fine Structures EXELFS.

➤ **Principe.** - Hiller J., Baker R. F., *J. Appl. Phys.* **15** (1944) 663.

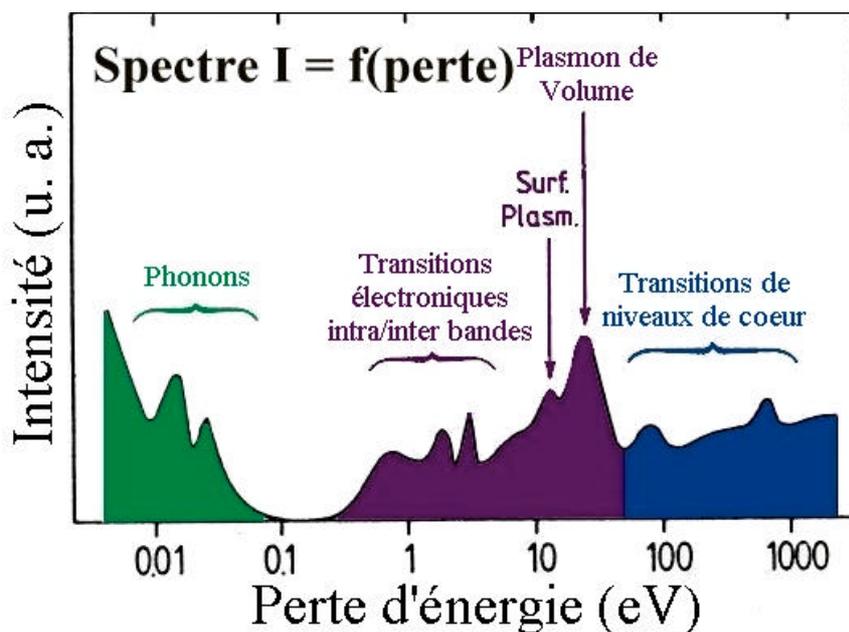
Mesurer les pertes d'énergie caractéristiques d'électrons ΔE après *diffusion inélastique* par la surface d'un solide. La sensibilité à la surface est assurée par le suivi des seuls électrons rétrodiffusés.

$$.(E_i, \vec{k}_i)_{\text{électron}} + \text{excitation} \rightarrow (E_f, \vec{k}_f)_{\text{électron}}$$

$$.\Delta E(\vec{q}_{//}) = E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) \quad \text{Conservation de l'énergie } E,$$

$$.\Delta \vec{k}_{//} = \vec{q}_{//} + \vec{G}_{//} \quad \text{Conservation de la composante } \vec{k}_{//}.$$

avec $(E, k) = (\text{énergie, vecteur d'onde})$ des électrons, \vec{q} vecteur d'onde de l'excitation, \vec{G} vecteur du réseau réciproque.



Région de « pertes nulles »:

$$E_i < 200 \text{ eV}, 1 \text{ meV} < \Delta E < \text{qqes } 100 \text{ meV} \rightarrow \text{HREELS},$$

Région de pertes d'énergie faibles:

$$E_i < 1000 \text{ eV}, \text{qqes } 100 \text{ meV} < \Delta E < 50 \text{ eV} \rightarrow \text{EELS},$$

Région de pertes d'énergie élevées:

$$\Delta E > 50 \text{ eV} \rightarrow \text{EXELFS}.$$

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons - HREELS.

➤ **Principe - Région de "pertes nulles", $\Delta E \gg 0$ eV.** - Ibach H., Mills D.L. Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations. Academic press (1982).

Dans la région de *diffusion quasi-élastique*, les pertes d'énergie consécutives aux interactions électron - matière sont de deux types (diffusion dipolaire = inter^{tn} coulombienne ≤ 50 nm, diffusion par impact) :

1). Excitations vibrationnelles collectives.

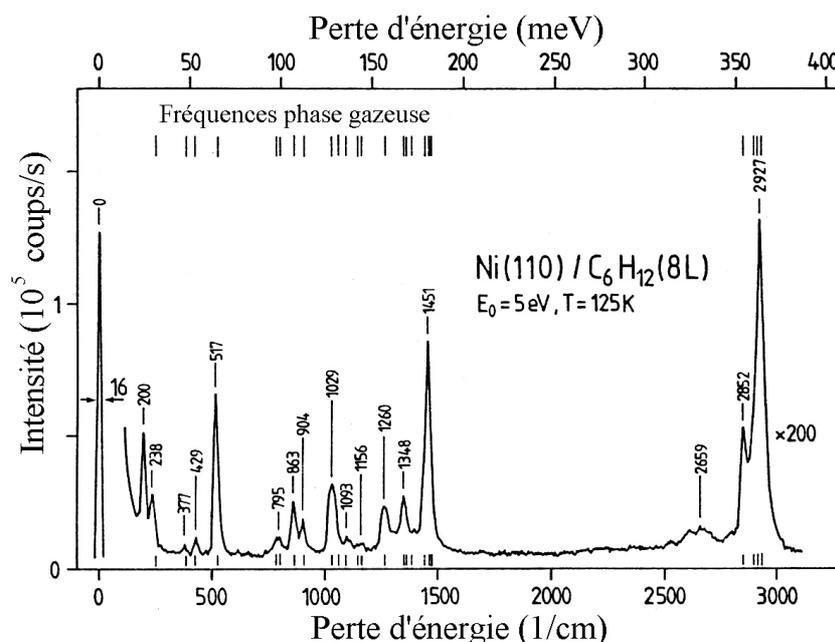
→ Modes de vibration quantifiés du réseau d'ions,

→ Le quantum d'énergie de vibration du réseau d'ions est appelé *phonon*; si la pulsation de l'oscillation est ω , l'énergie du phonon est $\hbar\omega$; un phonon possède une courbe de dispersion caractéristique du solide $\hbar\omega = f(\vec{q}_{//})$.

→ Les pertes d'énergie par **excitation de phonons** peuvent être des multiples de $\hbar\omega$, $\Delta E = m \cdot \hbar\omega$, $m \in \mathbb{N}$.

2). Excitations vibrationnelles individuelles.

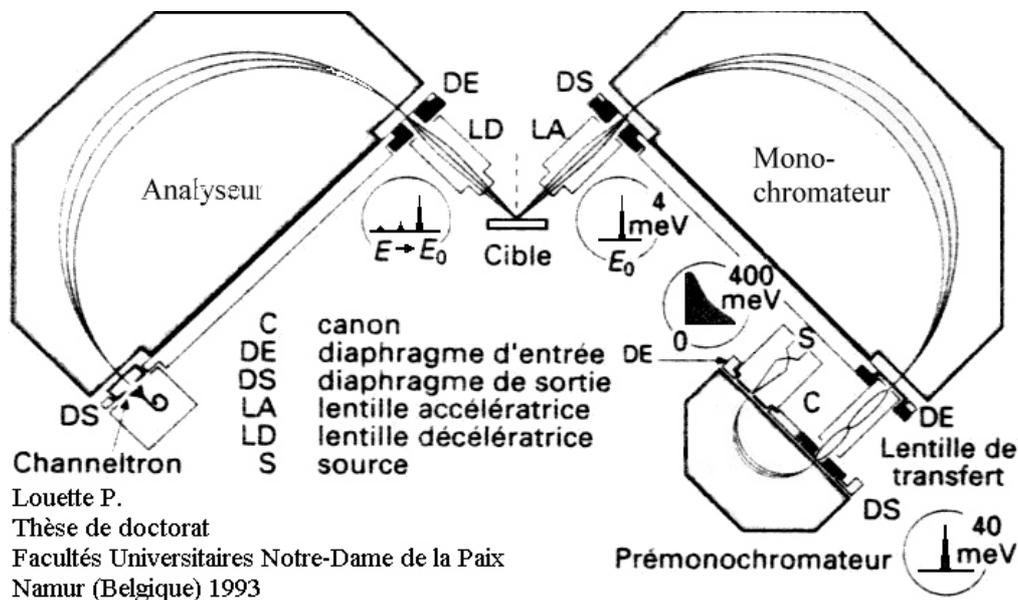
→ Modes de vibration de molécules ou de groupements moléculaires adsorbés en surface.



Spectre HREELS surface Ni(110) exposée à 8 L de C₆H₁₂. E_i = 5 eV, Largeur à mi-hauteur (FWHM) 2 meV (16 cm⁻¹) - 1 meV \equiv 8,065 cm⁻¹. **Adsorption à plat non dissociative** - H. Ibach *et al. Surf. Sci.* **269/270** (1992) 94.

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons - HREELS.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie de perte d'énergie.



Système ultra-vide (Ultra-High Vacuum UHV) $P \approx 1.10^{-10}$ mb

Source d'électrons.

.canon à cathode chaude à émission thermoélectronique (thermoionique) - $E_i < 200$ eV; $\Delta E(\text{LaB}_6, 1700\text{K}) \approx 0.37$ eV; 0.1 nA $< I_0 < 1$ nA; $\varnothing \approx 1$ mm,

Monochromateur d'électrons.

.analyseur à secteurs électrostatiques hémisphériques, cylindriques à 127° , toriques - **résolution DE $\gg 0.5 - 10$ meV**

Analyseur en énergie.

.analyseurs dispersifs à secteurs électrostatiques hémisphériques, cylindriques à 127° , toriques - **résolution DE $\gg 0.5 - 10$ meV**

Détecteur.

.multiplicateur à dynodes – multiplicateur tubulaire (channeltron),

Système d'acquisition et de traitement.

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons - HREELS.

➤ Applications.

Etude de l'adsorption (physisorption) / absorption (chimisorption) d'atomes ou de molécules sur une surface - modes de vibration de l'adsorbat (idem *spectrométrie infrarouge*, mais sensible à la surface).

- .identification des espèces adsorbées (physisorption), absorbées (chimisorption),
- .détermination des sites et géométries de physisorption, de chimisorption,
- .suivi de réactions de surface...
- .mesure de concentrations moléculaires de surface...

Limite de détection $\approx 0.01\%$ à 0.1% MC suivant la nature de l'adsorbat.

Etude fondamentale de surfaces propres.

- .détermination des courbes de dispersion de phonons de surface $\hbar\omega(\vec{q}_{||})$,
- .reconstructions de surface...

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons - HREELS.

➤ **Principe - Région de pertes d'énergie faibles, $0.1 \text{ eV} < DE < 50 \text{ eV}$.**

Dans ce régime les pertes d'énergie consécutives aux interactions électron - matière sont de deux types:

1). Excitations collectives.

→ Modes d'oscillations longitudinales collectives des électrons de valence,

→ Le quantum d'énergie d'oscillation du gaz d'électrons (plasma) est appelé *plasmon* $\hbar\omega_p$, avec ω_p pulsation de l'oscillation longitudinale (diffusion dipolaire = inter^{tn} coulombienne $\leq 50 \text{ nm}$, couplage entre champ \mathbf{E} électron et champ \mathbf{E} dipolaire excitation).

$$\hbar\omega_p = \hbar \sqrt{\frac{4\pi\rho_e e^2}{m_e}}$$

m_e , e : masse et charge de l'électron libre,

ρ_e : densité volumique d'électrons libres [$\text{nb e}^-/\text{L}^3$].

$$1.10^{22} \text{ e}^-.\text{cm}^{-3} < \rho_e < 1.10^{24} \text{ e}^-.\text{cm}^{-3} \Rightarrow 4 \text{ eV} < \hbar\omega_p < 30 \text{ eV}$$

→ A l'interface avec un milieu de constante diélectrique relative ϵ différente de celle du milieu étudié, nous avons un plasmon d'interface d'énergie $\hbar\omega_i$:

$$\hbar\omega_i = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon}}$$

→ En surface: *interface solide/vide* ($\epsilon = 1$), nous avons un *plasmon de surface*:

$$\hbar\omega_s = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{2}}$$

→ Les pertes par *excitation de plasmons* peuvent être des multiples de $\hbar\omega_p$ (resp. $\hbar\omega_s$): $\Delta E = m \cdot \hbar\omega_p$ ($m \cdot \hbar\omega_s$), $m \in \mathbb{N}$.

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons - EELS.

➤ Principe - Région de pertes d'énergie faibles, $0.1 \text{ eV} < DE < 50 \text{ eV}$.

2). Excitations individuelles.

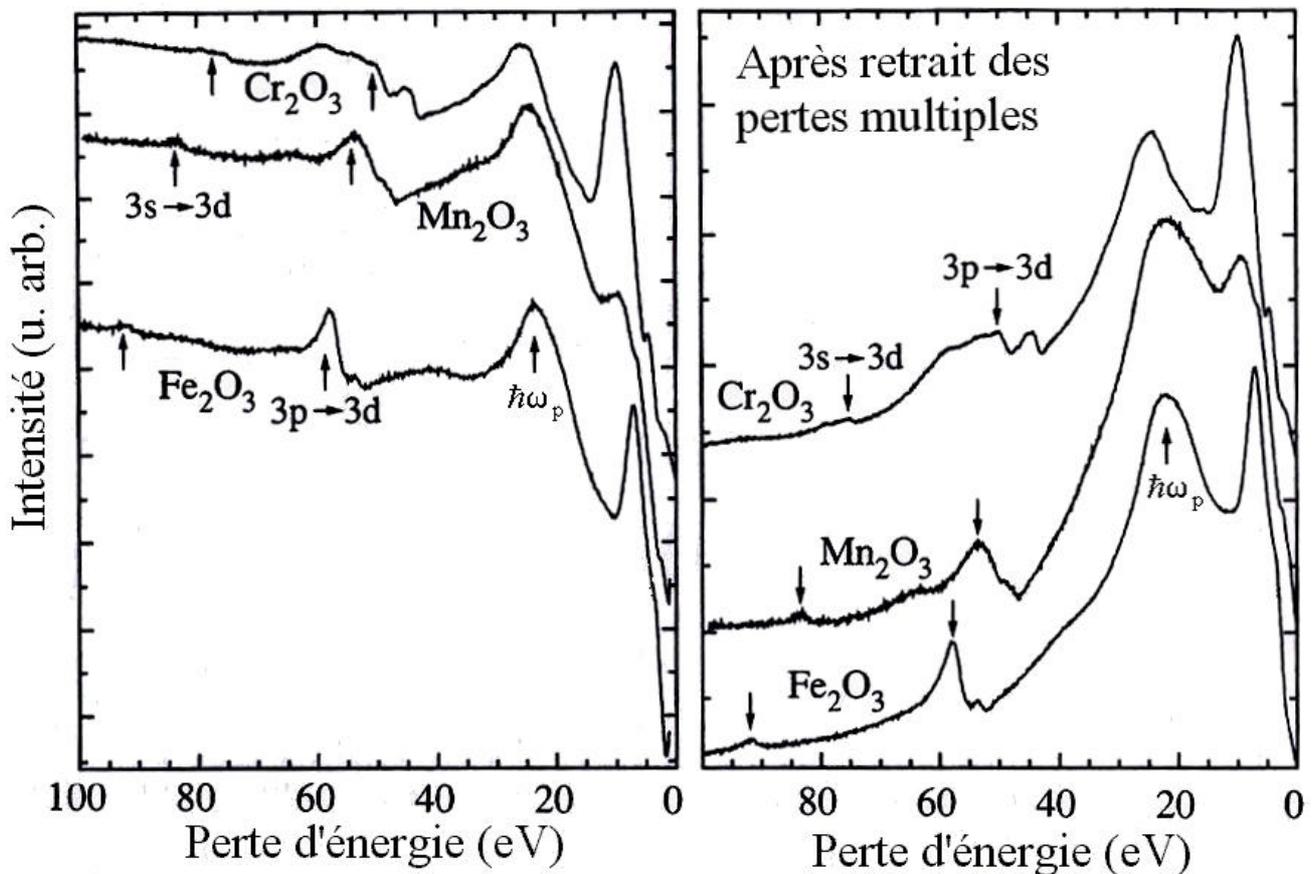
→ Promotion (transition) d'un électron vers un niveau électronique inoccupé :

.(a) de sa propre bande $E_n(\vec{k})$ - *transition intrabande*,

$$\Delta E(\vec{q}_{//}) = E_{n,f}(\vec{k}_f) - E_{n,i}(\vec{k}_i)$$

.(b) d'une autre bande $E_p(\vec{k})$ - *transition interbande*.

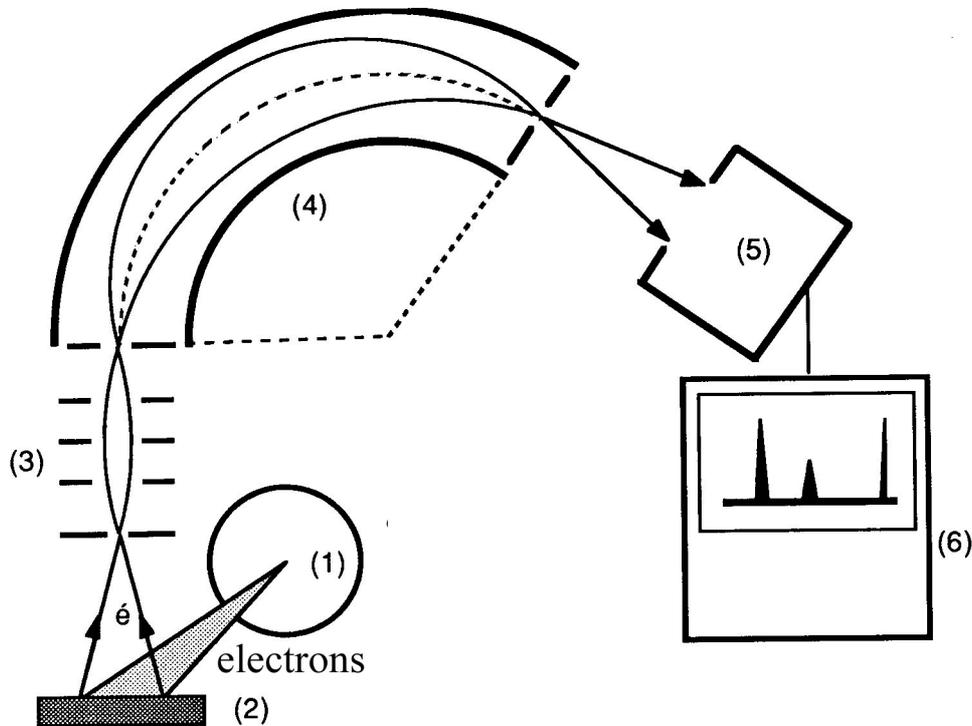
$$\Delta E(\vec{q}_{//}) = E_{p,f}(\vec{k}_f) - E_{n,i}(\vec{k}_i)$$



Spectres de perte d'énergie d'électrons (EELS) dans différents oxydes de métaux de transition. Thèse de doctorat Dr. Rainer Zimmerman Saarbrücken Universität (1996).

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons - EELS.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie de perte d'énergie.



Système ultra-vide (Ultra-High Vacuum UHV) $P \approx 1.10^{-10}$ mb

Source d'électrons (1).

.canon à cathode chaude à émission thermoélectronique.

$E_0 < 1000$ eV; $\Delta E(\text{WTh}, 2100 \text{ K}) \approx 0.46$ eV, $\Delta E(\text{LaB}_6, 1700 \text{ K}) \approx 0.37$ eV; $0.1 \mu\text{A} < I_0 < 100 \mu\text{A}$; $\varnothing \approx 50 \mu\text{m}$,

Analyseur en énergie (4).

.analyseur dispersif à secteurs électrostatiques hémisphériques, analyseur à miroir électrostatique (*Cylindrical Mirror Analyzer CMA*)
- résolution $\Delta E \approx 0.4$ eV

Détecteur (5).

.multiplicateur à dynodes (channeltron).

Système d'acquisition et de traitement (6).

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons - EELS.

➤ Applications.

Etude fondamentale de surfaces propres - structure électronique - états de surface - défauts de surface,

Etude de phénomènes d'adsorption (physisorption), d'absorption (chimisorption) d'atomes et de molécules - structure électronique - nature des liaisons d'interface,

Etude de couches minces - hétérostructures - structure électronique - nature des liaisons,

Etude d'alliages (analyse chimique par identification de plasmons).

Couplage de la spectrométrie de perte d'énergie d'électrons avec la fonction imagerie d'un microscope électronique à balayage MEB - Scanning Electron Microscope SEM - dote la microscopie électronique d'une sensibilité à la chimie du matériau - $2 \text{ keV} < E_0 < 10 \text{ keV}$.

**Résolution latérale » 1 à 10 nm, $1 \text{ nm} = 1.10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$,
Limite de détection 1% MC.**

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons - EXELFS.

➤ Principe - Région de pertes d'énergie élevées, $DE > 50$ eV.

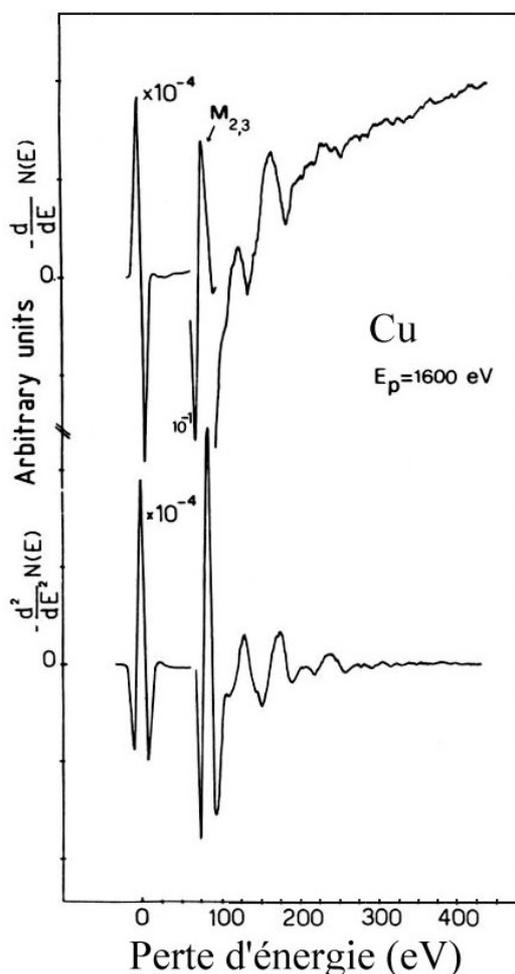
Les pertes d'énergie importantes correspondent aux **excitations des niveaux électroniques profonds** K (1s), L₁ (2s), L_{2,3} (2p)... des atomes constitutifs de l'échantillon.

→ Promotion d'un électron vers le continuum des états non liés du solide: **ionisation**,

Le spectre de perte présente:

1). des **arêtes d'absorption** caractéristiques de chaque élément (seuils d'absorption),

2). une **structure fine** sous forme d'oscillations de grande période et d'amplitude décroissante qui vient décorer les différents seuils d'absorption (*idem EXAFS*).



Spectres EXELFS du Cu.

M. De Crescenzi *et al.*
Solid St. Com. **40** (1981)
613.

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons - EXELFS.

➤ Applications.

Par analogie avec la spectrométrie EXAFS, la *spectrométrie EXELFS* constitue **une sonde de la structure locale** autour de l'atome choisi comme référence (seuil d'absorption E_0),

EXELFS \hat{U} EXAFS

Etude d'environnements géométriques locaux:

- .distance interatomique R_j ,
- .nombre de coordinence N_j .

Couplage de la spectrométrie de perte d'énergie d'électrons avec la fonction imagerie d'un microscope électronique à balayage MEB - Scanning Electron Microscope SEM - dote la microscopie électronique d'une sensibilité à la chimie du matériau - $2 \text{ keV} < E_0 < 10 \text{ keV}$.

**Résolution latérale » quelques nm, $1 \text{ nm} = 1.10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$,
Limite de détection 1 % MC.**

Spectrométrie de perte d'énergie des électrons.

➤ Principe.

➤ Principe - **Région de “pertes nulles”, $DE \gg 0$ eV.**

- 1). Excitations vibrationnelles collectives - phonons.
- 2). Excitations vibrationnelles individuelles.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie de perte d'énergie.

Systeme ultra-vide,
Source d'électrons,
Monochromateur d'électrons,
Analyseur en énergie,
Décteur,
Systeme d'acquisition et de traitement.

➤ Applications.

➤ Principe - **Région de pertes d'énergie faibles, $0.1 \text{ eV} < DE < 50 \text{ eV}$.**

- 1). Excitations collectives - plasmons.
- 2). Excitations individuelles - transitions intra-/inter- bande.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie de perte d'énergie.

Systeme ultra-vide,
Source d'électrons,
Analyseur en énergie,
Décteur,
Systeme d'acquisition et de traitement.

➤ Applications.

➤ Principe - **Région de pertes d'énergie élevées, $DE > 50$ eV.**

➤ Applications.