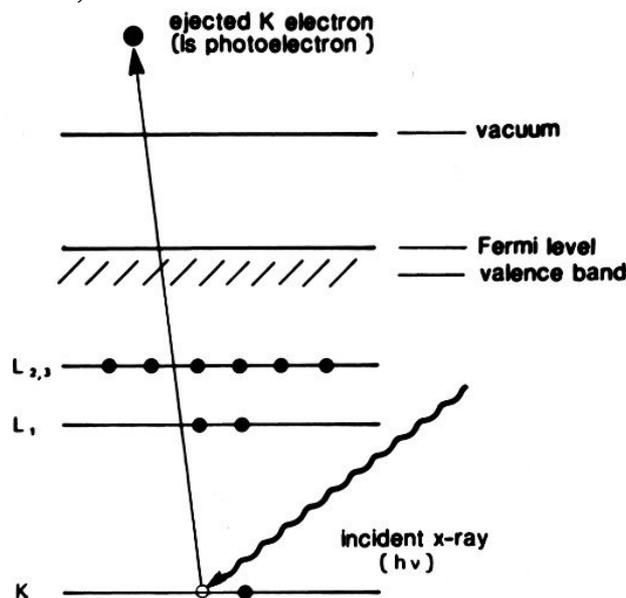


Spectrométrie de photoélectrons.

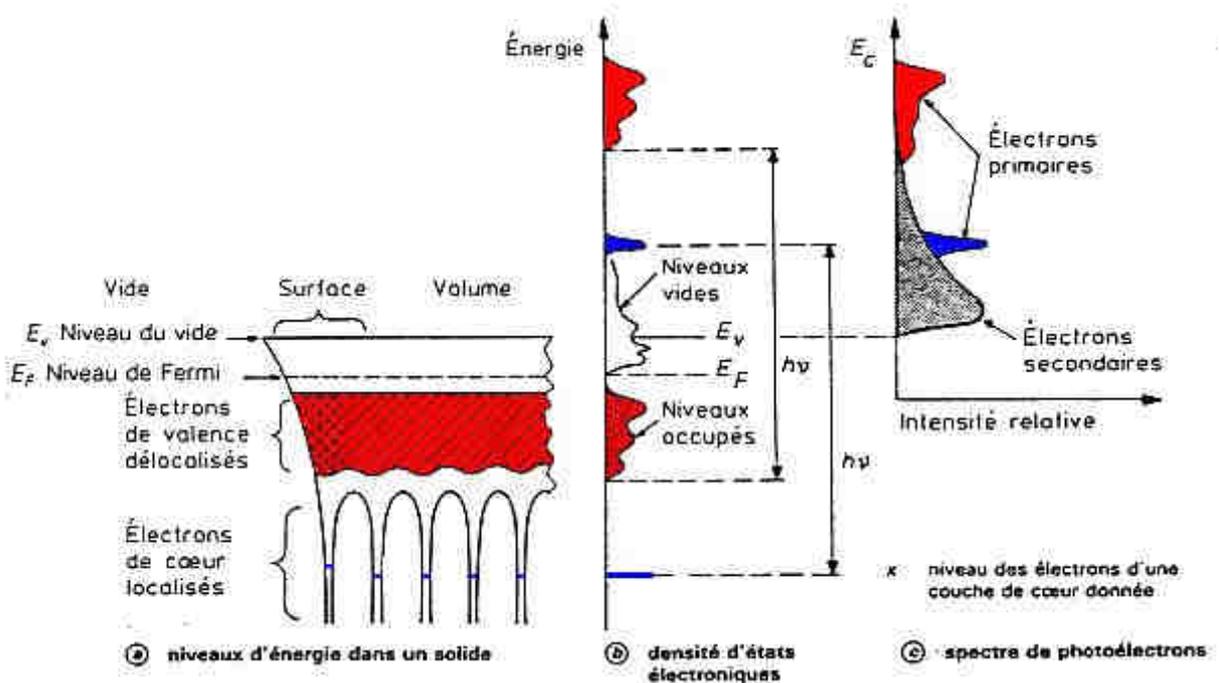
X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS,
Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy UPS,
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ESCA,
PhotoEmission Electron Microscope PEEM.

➤ **Principe** – K. Siegbahn *et al.*, Uppsala, Suède 1958 (Nobel de Physique 1981).

Émission par *effet photoélectrique* (absorption d'un photon) d'électrons du solide,

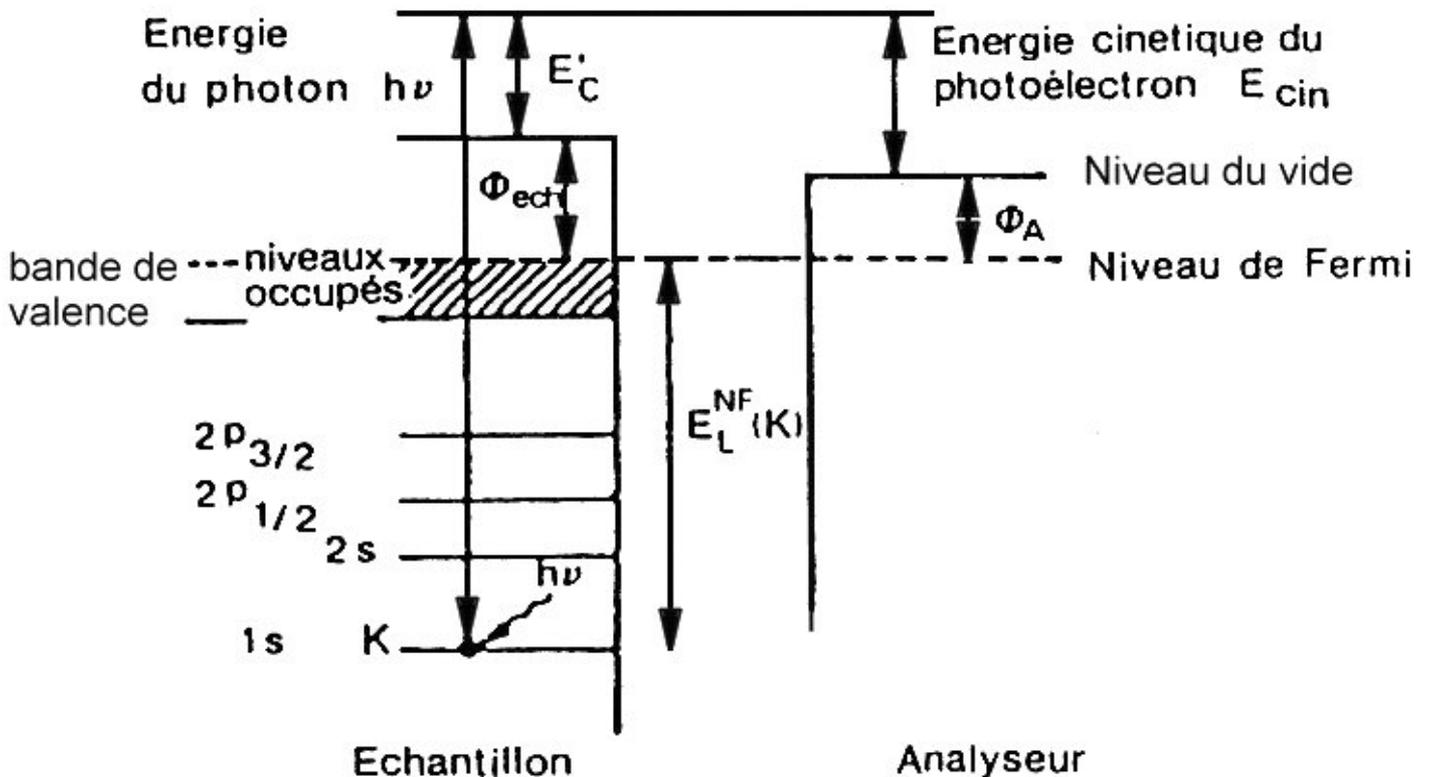


➤ **Accès à la densité d'états électroniques occupée (XPS).**



Spectrométrie de photoélectrons.

➤ Principe - Energies des pics de photoélectrons.



$$E_{cinétique} = h\nu - E_L - \phi_A$$

$h\nu$ énergie du photon incident absorbé [eV],

E_L énergie de liaison du photoélectron / niv. de Fermi E_F [eV],

ϕ_A travail de sortie de l'analyseur $\phi_A = E_v - E_F$ [eV].

Les photoélectrons dont la profondeur d'échappement est inférieure à $\lambda(E_{cinétique})$ ne subissent pas de perte inélastique sur le trajet (volume \rightarrow surface) : **Pic de photoémission = pic élastique.**

Les photoélectrons, qui subissent des pertes inélastiques sur le trajet (volume (excitation) \rightarrow surface), contribuent à la formation d'un fond continu du côté des faibles énergies cinétiques.

.Gamme d'énergie ≈ 1 keV (XPS Al $K_\alpha = 1486.6$ eV)

.Libre parcours moyen $\lambda(E_{cinétique} = 1$ keV) ≈ 15 Å (**Surface**).

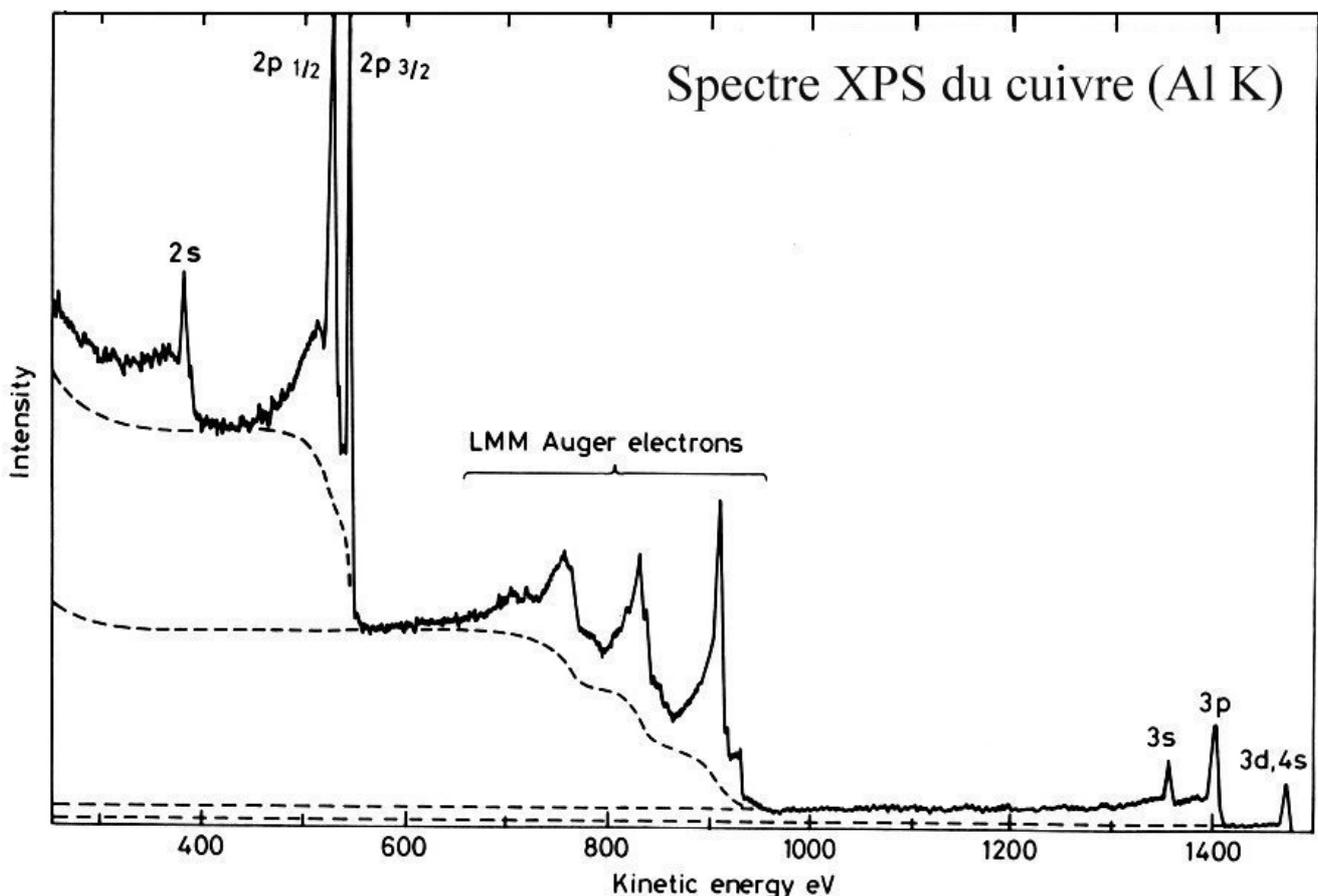
Spectrométrie de photoélectrons.

➤ Principe - Intensité du signal de photoélectrons.

L'intensité du signal de photoélectrons $I_{\text{Photoélectrons}}$ [nb e⁻/m².s] d'un élément A est proportionnelle :

- . au flux incident I_0 [nb photons/m².s] en photons d'énergie $E_0 = h\nu$,
- . à la concentration en atomes absorbeurs A N_A [1/L³],
- . à la section efficace du niveau considéré $\sigma_n(E_{Ln})$ [L²],
- . à la profondeur d'échappement des électrons $\lambda(E_{\text{cinétique}})$ [L],
- . à la surface analysée S, au facteur de transmission de l'analyseur T, et au rendement du détecteur d'électrons D, $\tau(E_{\text{cinétique}}) \propto S(E_{\text{cinétique}}) \cdot T(E_{\text{cinétique}}) \cdot D (E_{\text{Passage}} = \text{Cste}) [\emptyset]$,

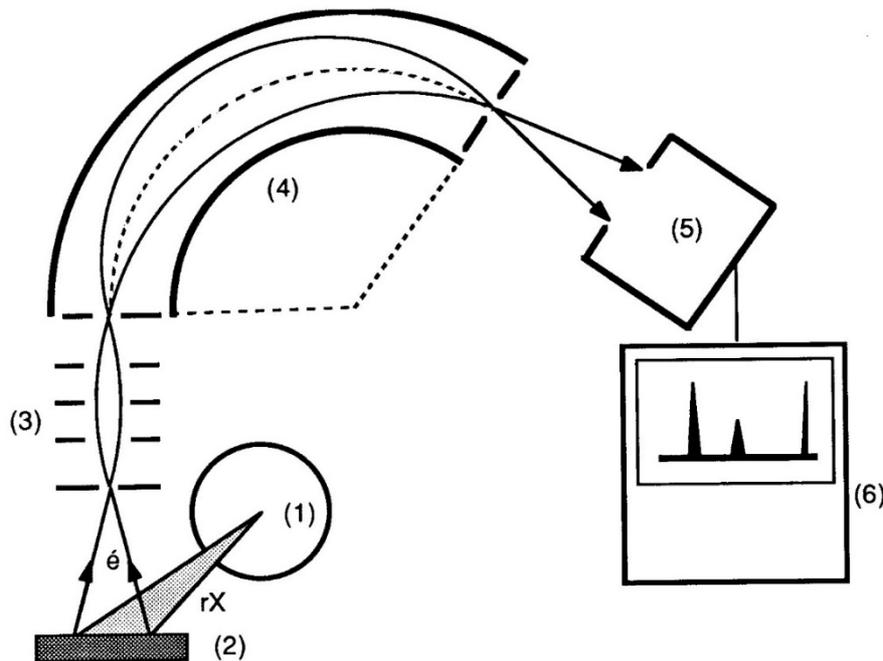
$$I_{\text{Photoélectrons}} \approx I_0 N_A \sigma_n \lambda \tau \quad [\text{nb e}^-/\text{m}^2.\text{s}]$$



Structure électronique Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Spectrométrie de photoélectrons - Mise en oeuvre.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie de photoélectrons.



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

Source de photons X, UV (1)

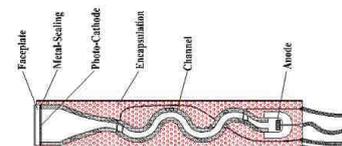
- .tube à rayons X (cathode chaude, rdt $\approx 1\%$) → XPS
Al K_{α} 1486.6 eV, Mg K_{α} 1253.6 eV...
- .lampe à décharge de gaz rares = He, Ne, Ar → UPS
He I 21.2 eV, He II 40.8 eV...
- .source synchrotron de rayonnement X (ESRF, SOLEIL...).

Monochromateur (1)

- .cristaux de Bragg.

Analyseur en énergie (4) - détecteur (5)

- .analyseur à secteurs électrostatiques hémisphériques,
- analyseur à miroir électrostatique (CMA),
- .multiplicateur d'électrons (dynodes, « channeltron » c'est à dire multiplicateur tubulaire) de facteurs d'amplification $\approx 10^4 - 10^8$.



Spectrométrie de photoélectrons.

➤ Applications – Analyse élémentaire.

.Mesure des *niveaux d'énergie occupés*

Cu : 2s 1096.7 eV, 2p^{1/2} 952.3 eV, 2p^{3/2} 932.3 eV

Si : 1s 1839.3 eV, 2p 100.0 eV ...

.Analyse qualitative de surface - Composition de surface

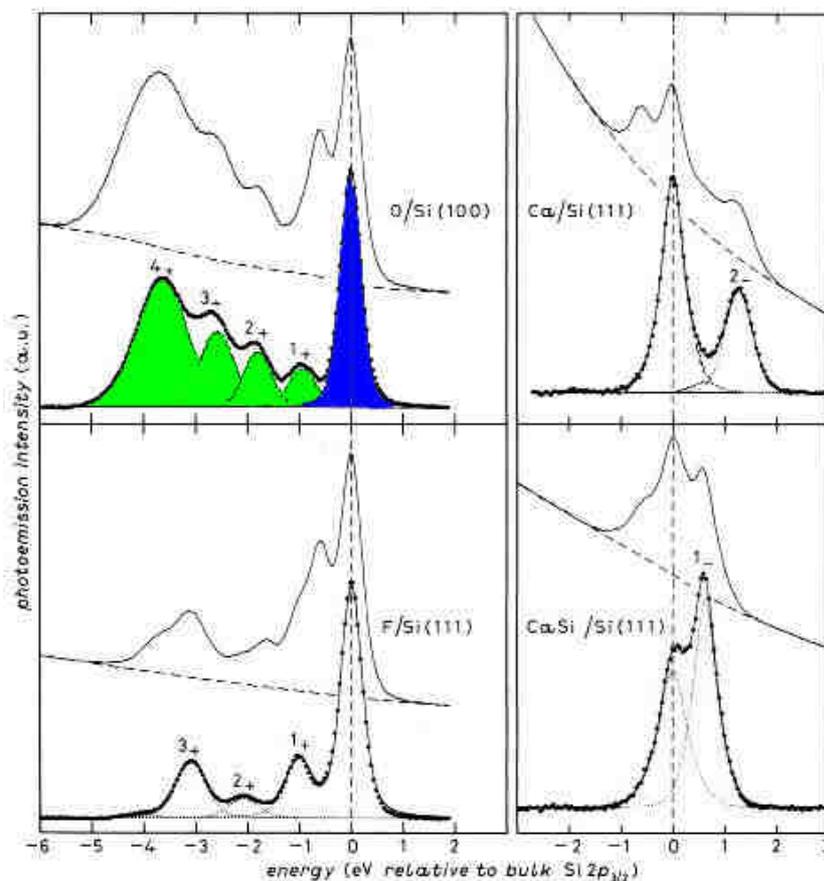
Limites de détection ≈ 0.3 % monocouche (MC).

1 monocouche $\sim 1.0 \cdot 10^{18}$ atomes/cm²

.Etude des liaisons chimiques

Déplacements chimiques (« chemical shift ») dus aux liaisons chimiques de l'atome sondé - Information sur le degré d'oxydation, la coordinence, la charge... - Étude des phénomènes d'adsorption, de réactions de surface...

d'après
Himpsel *et al.*
Proc. of the
E.Fermi School
(Amsterdam
1990)



Spectrométrie de photoélectrons.

➤ Applications.

.Analyse (semi-)quantitative de surface

Précision d'analyse ≈ 10 à 30 %,

Accès aux rapports de concentrations entre deux éléments

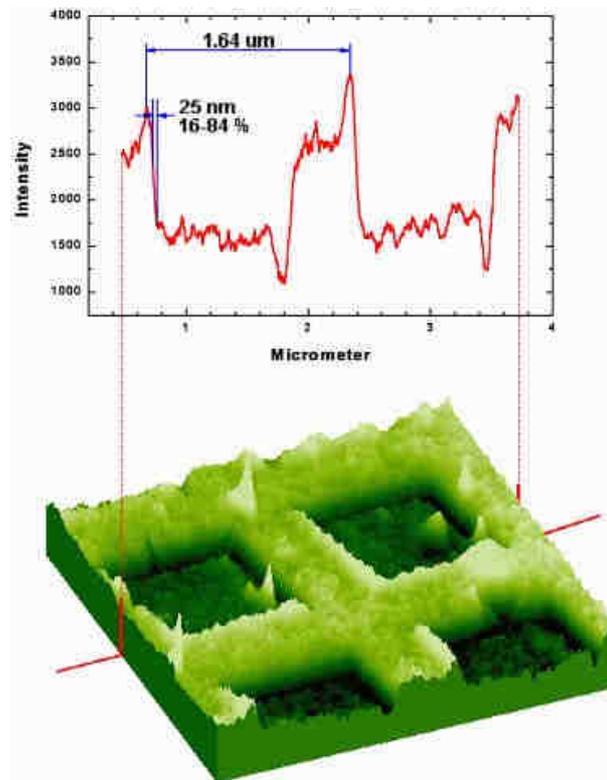
A et B de numéros atomiques voisins ($Z_A \approx Z_B \Rightarrow \lambda_A \approx \lambda_B$ et

$\tau_A \approx \tau_B$)

$$\frac{N_A}{N_B} \approx \frac{I_A}{I_B} \frac{\sigma_B}{\sigma_A}$$

.Imagerie à partir du signal de photoélectrons,

Microscope à photoélectrons (**PhotoEmission Electron Microscope PEEM**) - Sensible chimiquement - Résolution latérale $\approx 20 - 25$ nm (1 nm = 1.10^{-9} m = 10 Å).



Grille d'or ($a = 1.64$ µm) sur substrat de chrome - résolution 25 nm - Source OMICRON Vakuumphysik GmbH (1997) <http://www.omicron.de>

Spectrométrie de photoélectrons - Sommaire.

- **Principe.**
- **Principe - Energies des pics de photoélectrons.**
- **Principe - Intensité du signal de photoélectrons.**
- **Mise en œuvre de la spectrométrie de photoélectrons.**
- **Applications.**