

Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons.

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

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

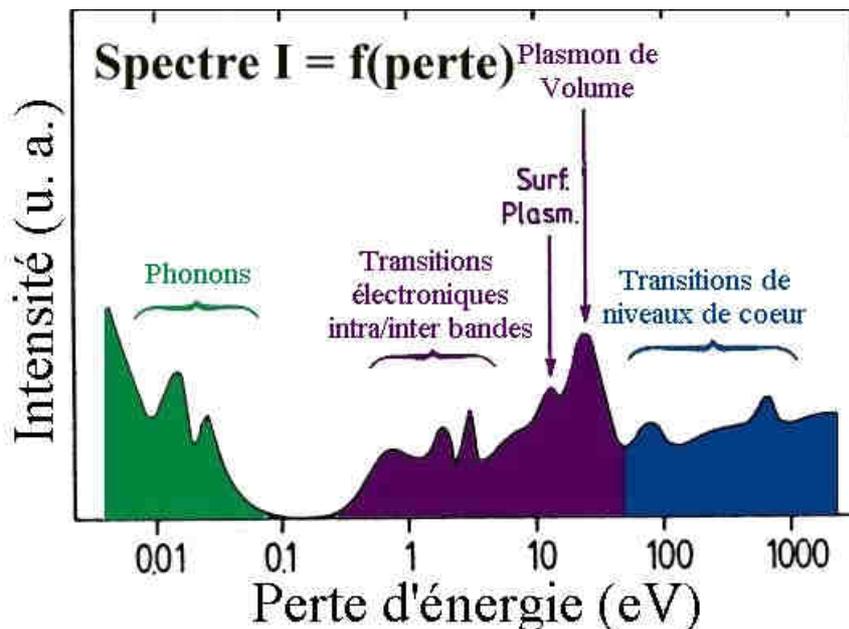
Mesurer les pertes d'énergie caractéristiques d'électrons ΔE après *diffusion inélastique* par la surface d'un solide. La sensibilité à la surface est assurée par le suivi des seuls électrons rétrodiffusés.

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

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

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

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:

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

Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons - HREELS.

➤ **Principe - Région de « pertes nulles », $\Delta E \approx 0$ 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 = inter^{tn} courte portée ≤ 10 nm) :

1). Excitations vibrationnelles collectives.

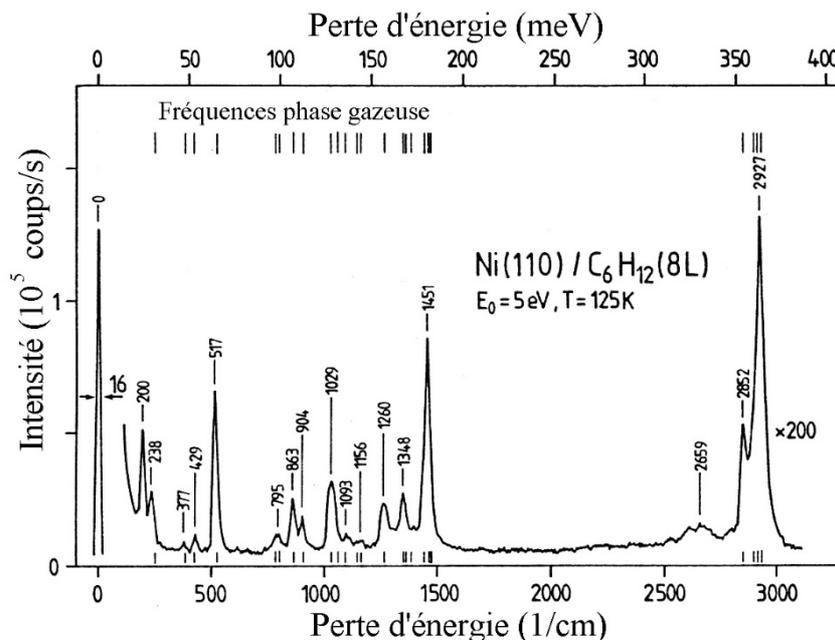
→ Modes de vibration quantifiés du réseau d'ions,

→ 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.

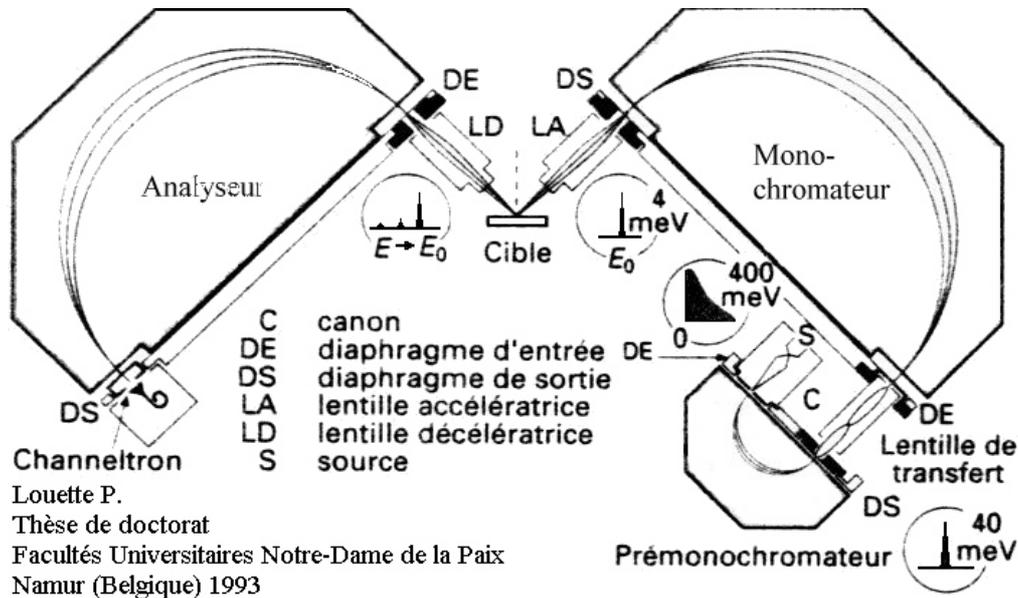
→ Modes de vibration de molécules ou de groupements moléculaires adsorbés en surface.



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 pertes d'énergie des électrons - HREELS.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie de pertes 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; $0.1 \text{ nA} < I_0 < 1 \text{ nA}$; $\varnothing \approx 1$ mm,

Monochromateur d'électrons.

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

Analyseur en énergie.

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

Détecteur.

.multiplicateur à dynodes – multiplicateur tubulaire (channeltron),

Système d'acquisition et de traitement.

➤ Applications.

Étude 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...

.mesures de concentrations moléculaires de surface...

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

Étude fondamentale de surfaces propres.

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

.reconstructions de surface...

Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons - EELS.

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

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 **E** électron et champ **E** dipolaire excitation).

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

m_e , e : masse et charge de l'électron libre [kg], [C],

ρ_e : densité volumique d'électrons libres [nb e^-/L^3].

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

→ À 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. $\hbar\omega_s$): $\Delta E = m \cdot \hbar\omega_p$ (resp. $m \cdot \hbar\omega_s$), $m \in \mathbb{N}$.

Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons - EELS.

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

2). Excitations individuelles.

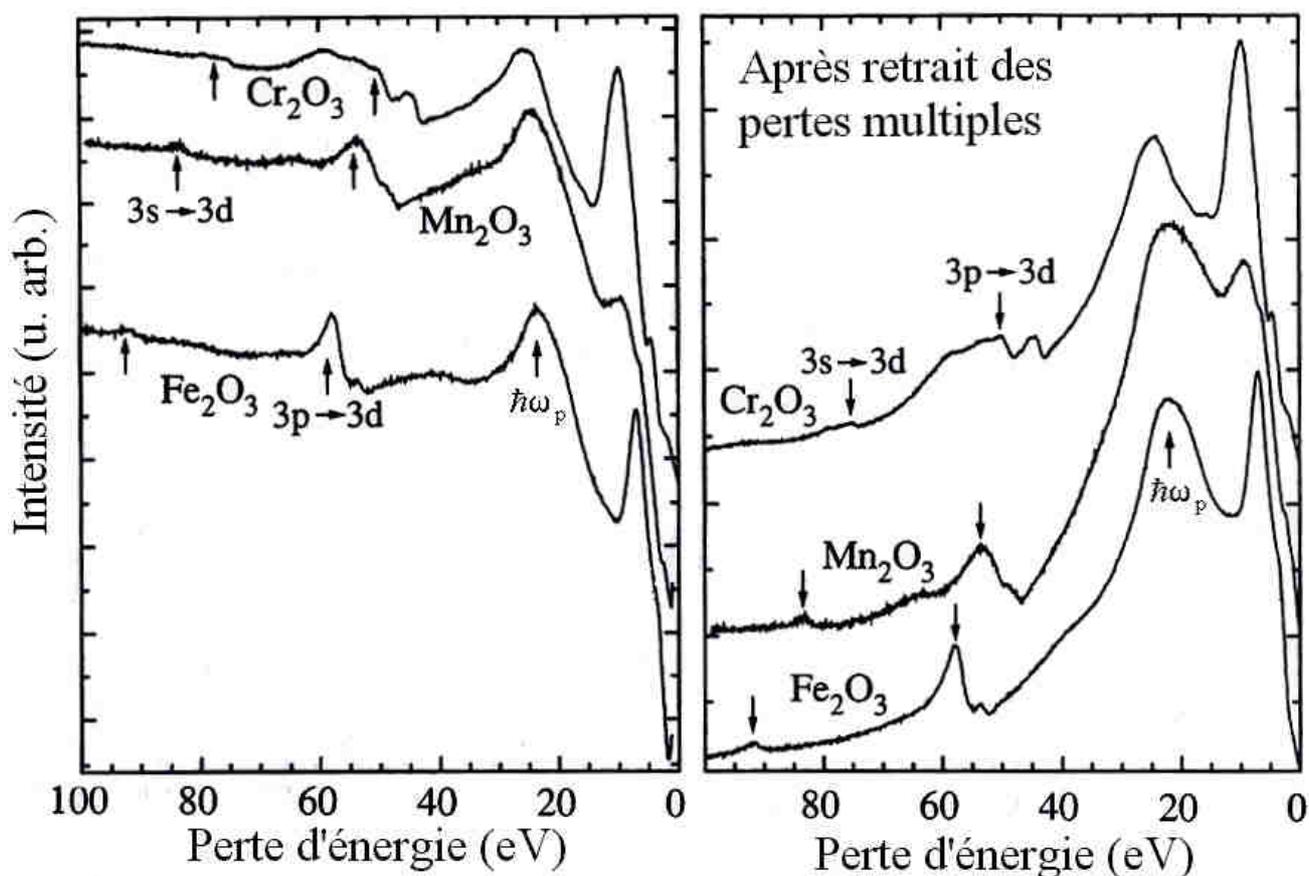
→ Promotion (transition) d'un électron vers un niveau électronique inoccupé:

.(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*.

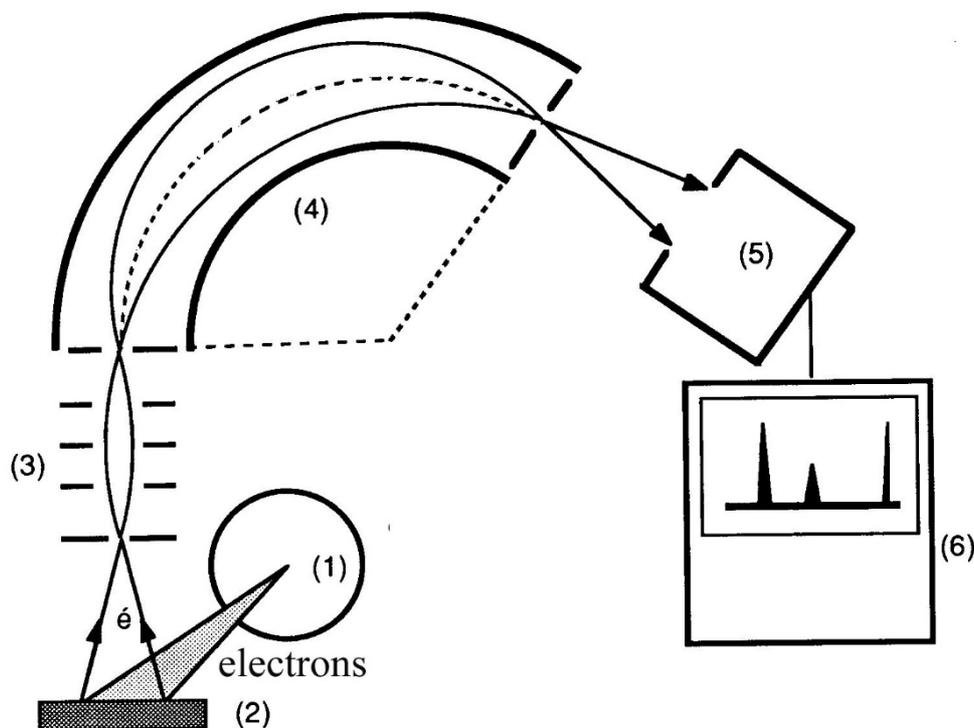
$$\Delta E(\vec{q}_{//}) = E_{p,f}(\vec{k}_f) - E_{n,i}(\vec{k}_i)$$



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

Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons - EELS.

➤ Mise en œuvre de la spectrométrie de pertes 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.

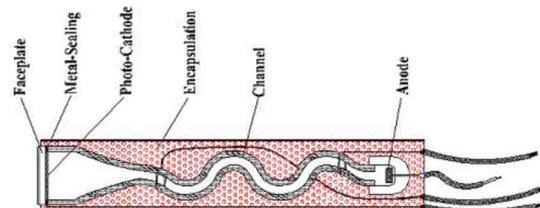
$E_0 < 1000$ eV; $\Delta E(\text{WTh}, 2100 \text{ K}) \approx 0.46$ eV, $\Delta E(\text{LaB}_6, 1700 \text{ K}) \approx 0.37$ eV; $0.1 \mu\text{A} < I_0 < 100 \mu\text{A}$; $\varnothing \approx 50 \mu\text{m}$,

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).



Source Wikipedia

Système d'acquisition et de traitement (6).

Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons - EELS.

➤ Applications.

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

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

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

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

Couplage de la spectrométrie de pertes 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 pertes d'énergie des électrons - EXELFS.

➤ Principe - Région de pertes d'énergie élevées, $\Delta E > 50$ 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.

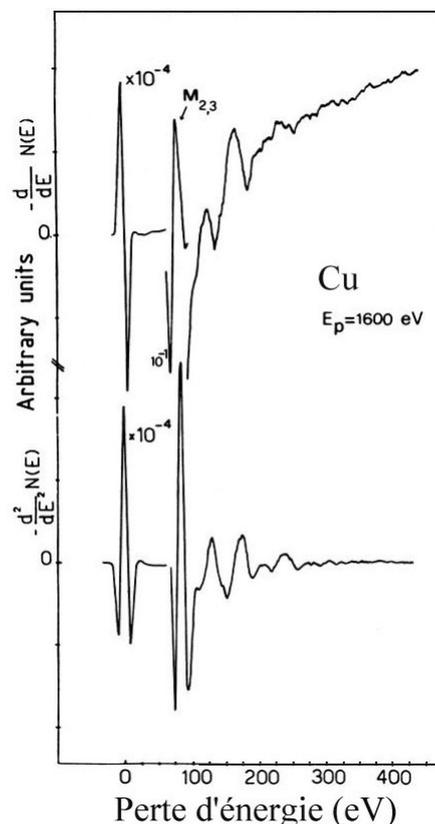
→ Promotion d'un électron vers le continuum des états non liés du solide: **ionisation**,

Le spectre de pertes présente:

1). une **arête d'absorption** caractéristique de chaque élément (seuils d'absorption = identification de l'élément chimique),

2). une **structure fine** au voisinage du seuil spécifique de l'environnement structural à moyenne portée (*idem* XANES en absorption de photons X),

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



Spectres ELNES &
EXELFS du Cu.

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

➤ Applications.

Par analogie aux spectrométries XANES & EXAFS en absorption de photons X, les spectrométries ELNES & EXELFS constituent resp. **une signature de l'ordre structural à moyenne portée** et **une sonde de la structure locale** autour de l'atome choisi comme référence (seuil d'absorption E_0),

ELNES Electron Loss Near Edge Structures \Leftrightarrow
XANES X-ray Absorption Near Edge Structures

Signature de l'ordre à moyenne échelle du solide au voisinage de l'atome absorbeur.

EXELFS EXtended Electron energy Loss Fine Structures \Leftrightarrow
EXAFS Extended X-Ray Absorption Fine Structures

Étude d'environnements géométriques locaux:

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

Couplage de la spectrométrie de pertes 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 \approx quelques nm, $1 \text{ nm} = 1.10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$,
Limite de détection 1 % MC.**

Spectrométrie de pertes d'énergie des électrons.

- Principe.
- Principe - **Région de “pertes nulles”, $\Delta E \approx 0$ 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, $0.1 \text{ eV} < \Delta E < 50 \text{ eV}$.**
 - 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, $\Delta E > 50$ eV.**
- Applications.