



HAL
open science

Spectrométrie de photoélectrons X, UV

Ludovic Douillard

► **To cite this version:**

Ludovic Douillard. Spectrométrie de photoélectrons X, UV. Master. Université Paris Saclay, France, France. 2023. hal-04487566

HAL Id: hal-04487566

<https://hal.science/hal-04487566>

Submitted on 3 Mar 2024

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.

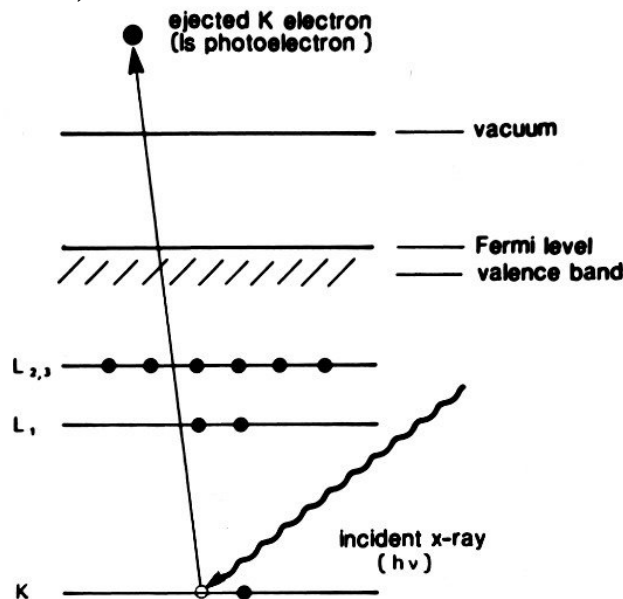
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Spectrométrie de photoélectrons.

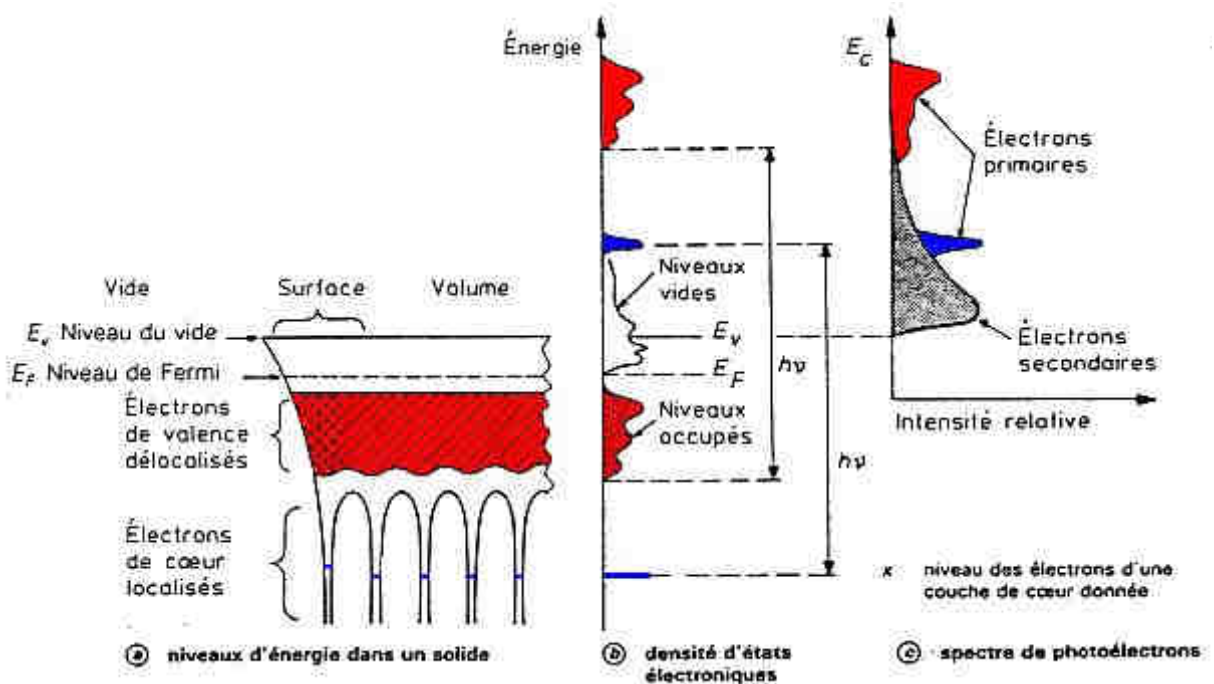
X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS,
Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy UPS,
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ESCA,
PhotoEmission Electron Microscope PEEM.

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

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

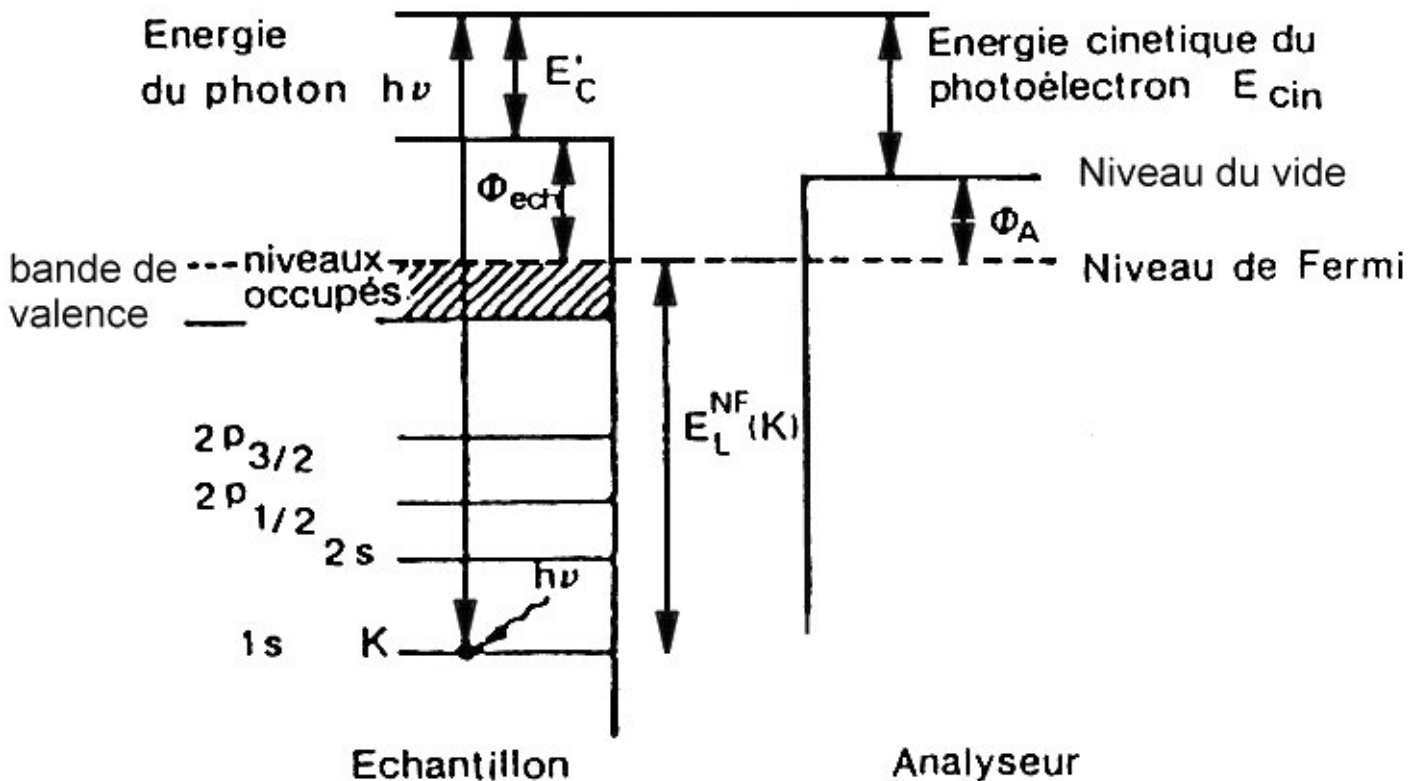


➤ **Accès à la densité d'états électroniques occupée (XPS).**



Spectrométrie de photoélectrons.

➤ Principe - Energies des pics de photoélectrons.



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

$h\nu$ 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 $\lambda(E_{\text{cinétique}})$ ne subissent pas de perte inélastique sur le trajet (volume → surface) : **Pic de photoémission = pic élastique.**

Les photoélectrons, qui subissent des pertes inélastiques sur le trajet (volume (excitation) → 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 $\lambda(E_{\text{cinétique}} = 1 \text{ keV}) \approx 15 \text{ \AA}$ (**Surface**).

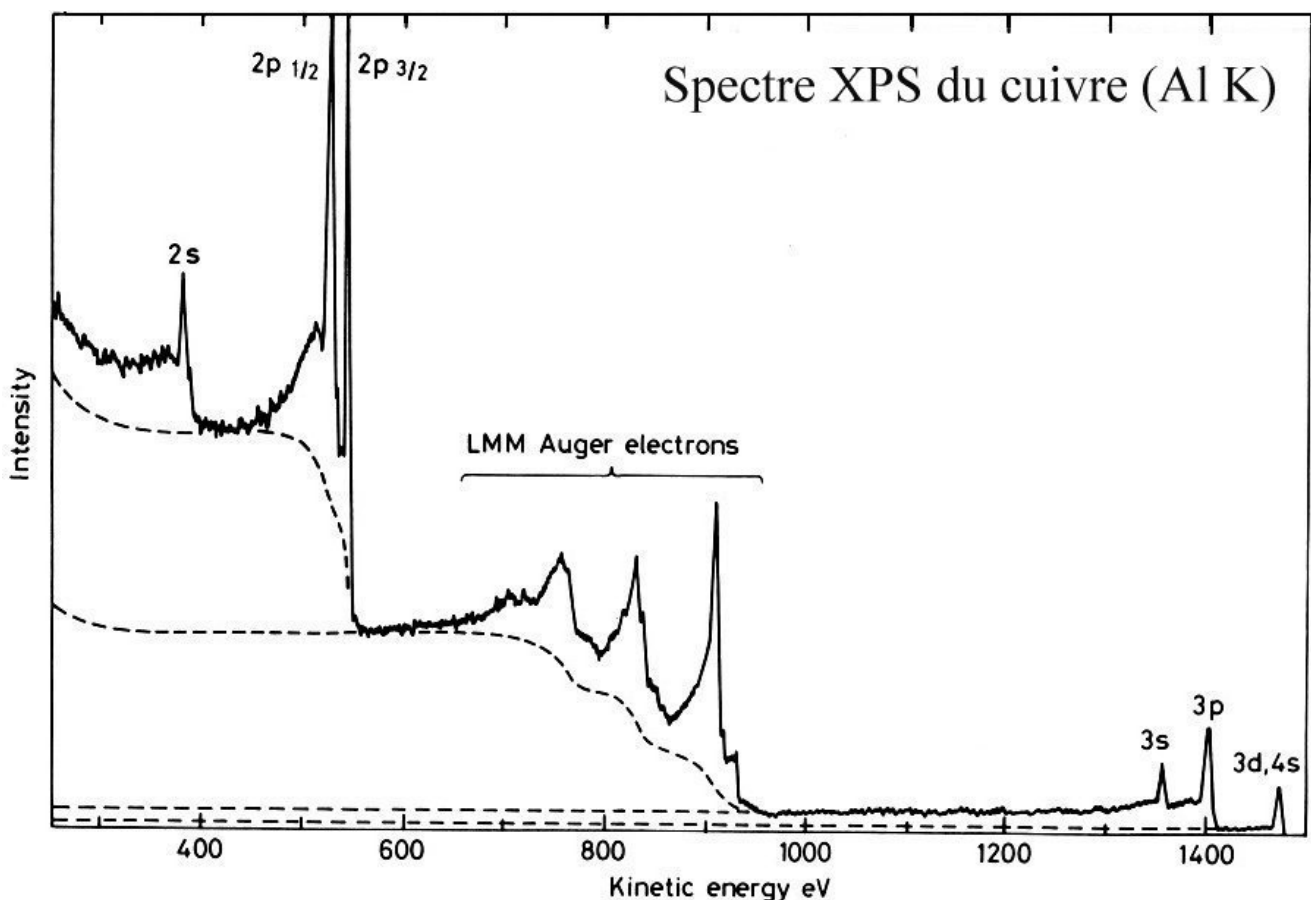
Spectrométrie de photoélectrons.

➤ 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, $\tau(E_{\text{cinétique}}) \propto S(E_{\text{cinétique}}) \cdot T(E_{\text{cinétique}}) \cdot D (E_{\text{Passage}} = \text{Cste}) [\emptyset]$,

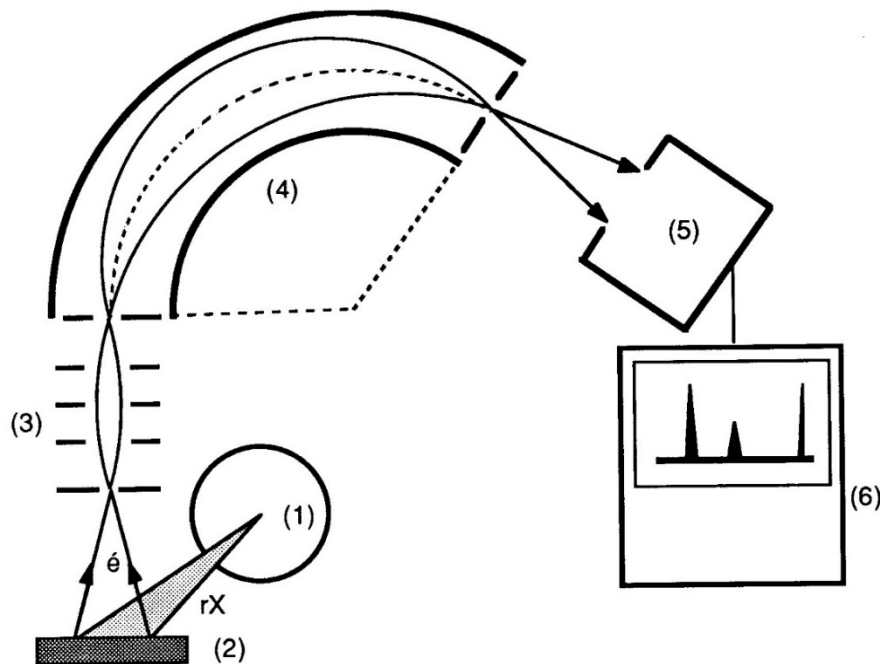
$$I_{\text{Photoélectrons}} \approx I_0 N_A \sigma_n \lambda \tau \quad [\text{nb e}^-/\text{m}^2.\text{s}]$$



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)

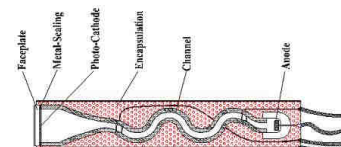
- .tube à rayons X (cathode chaude, rdt $\approx 1\%$) → XPS
Al K_{α} 1486.6 eV, Mg K_{α} 1253.6 eV...
- .lampe à décharge de gaz rares = He, Ne, Ar → UPS
He I 21.2 eV, He II 40.8 eV...
- .source synchrotron de rayonnement X (ESRF, SOLEIL...).

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

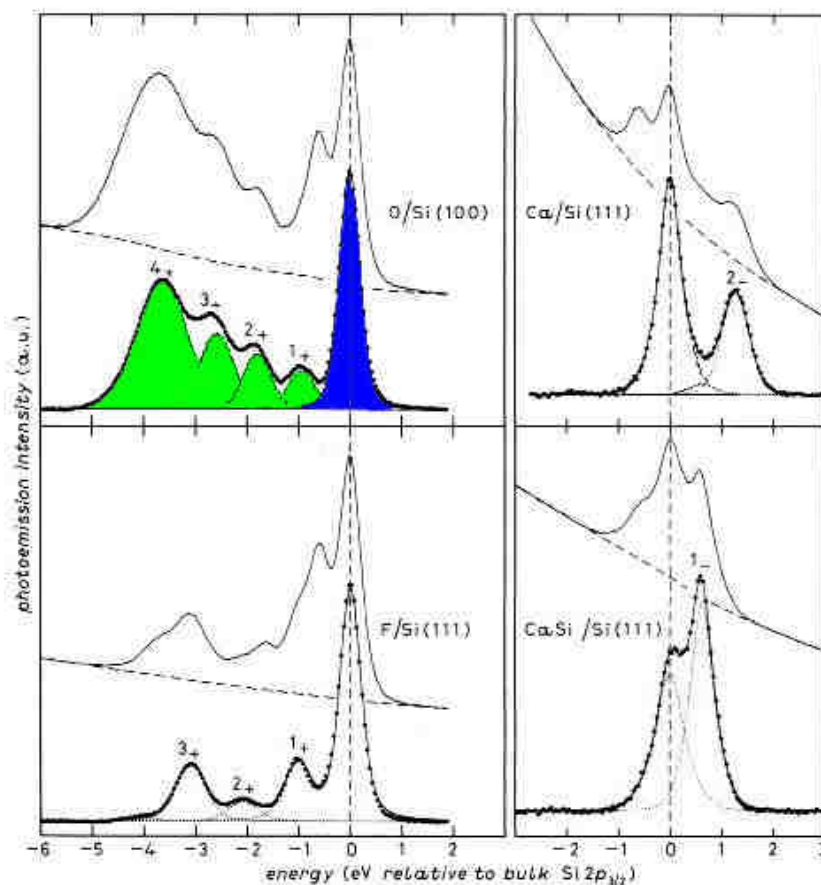
Limites de détection ≈ 0.3 % monocouche (MC).

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

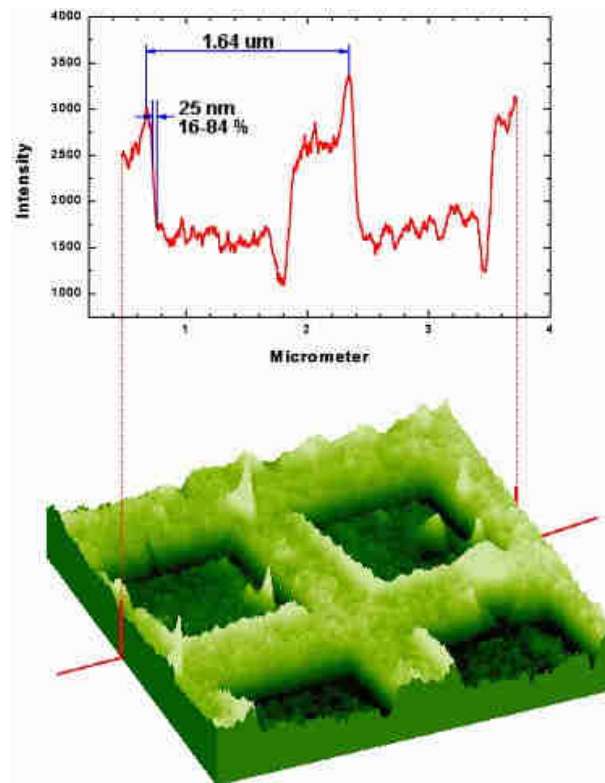
A et B de numéros atomiques voisins ($Z_A \approx Z_B \Rightarrow \lambda_A \approx \lambda_B$ et

$\tau_A \approx \tau_B$)

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

.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.**