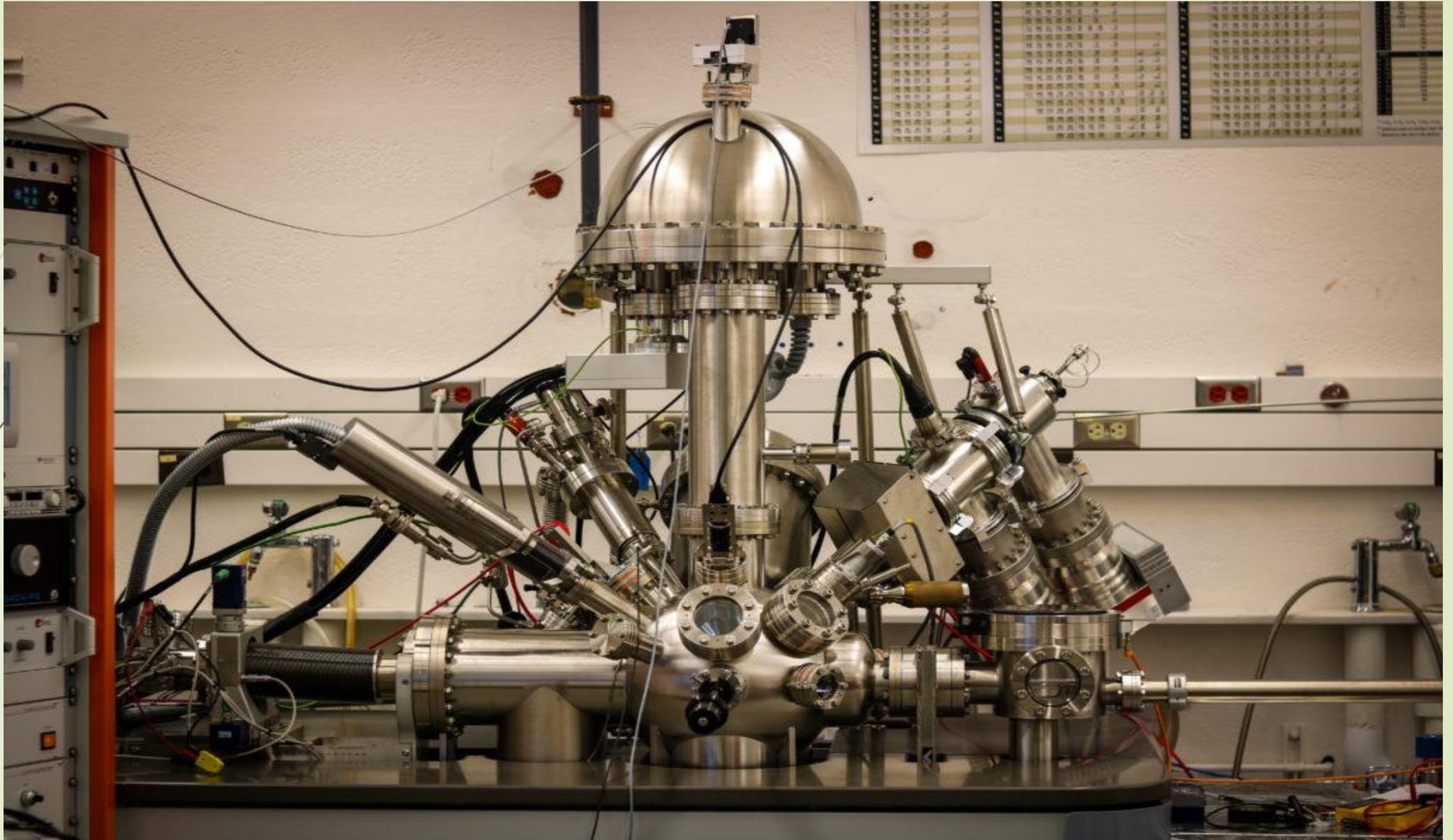


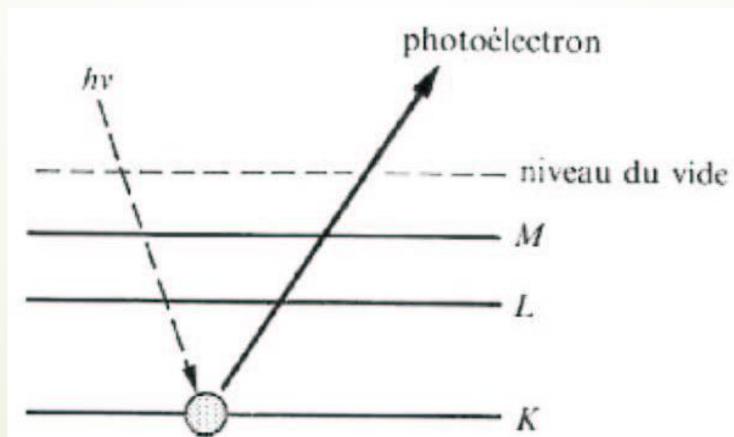
LE XPS



LE XPS

La spectroscopie des photoélectrons XPS (X-ray Photoélectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), exploite l'effet photoélectrique découvert par Einstein. En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron, afin de retrouver son état de stabilité initial.

L'électron ainsi éjecté a pris la totalité de l'énergie du photon incident, pour se libérer de l'atome et acquérir une énergie cinétique. En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 keV. Source fréquemment utilisée, le magnésium émet, par exemple, un rayonnement $K\alpha$ de 1253.6 eV. L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un électron appartenant à couche intérieure de l'atome. La Figure montre un photoélectron éjecté d'une couche K d'un atome isolé



Energie des pics XPS

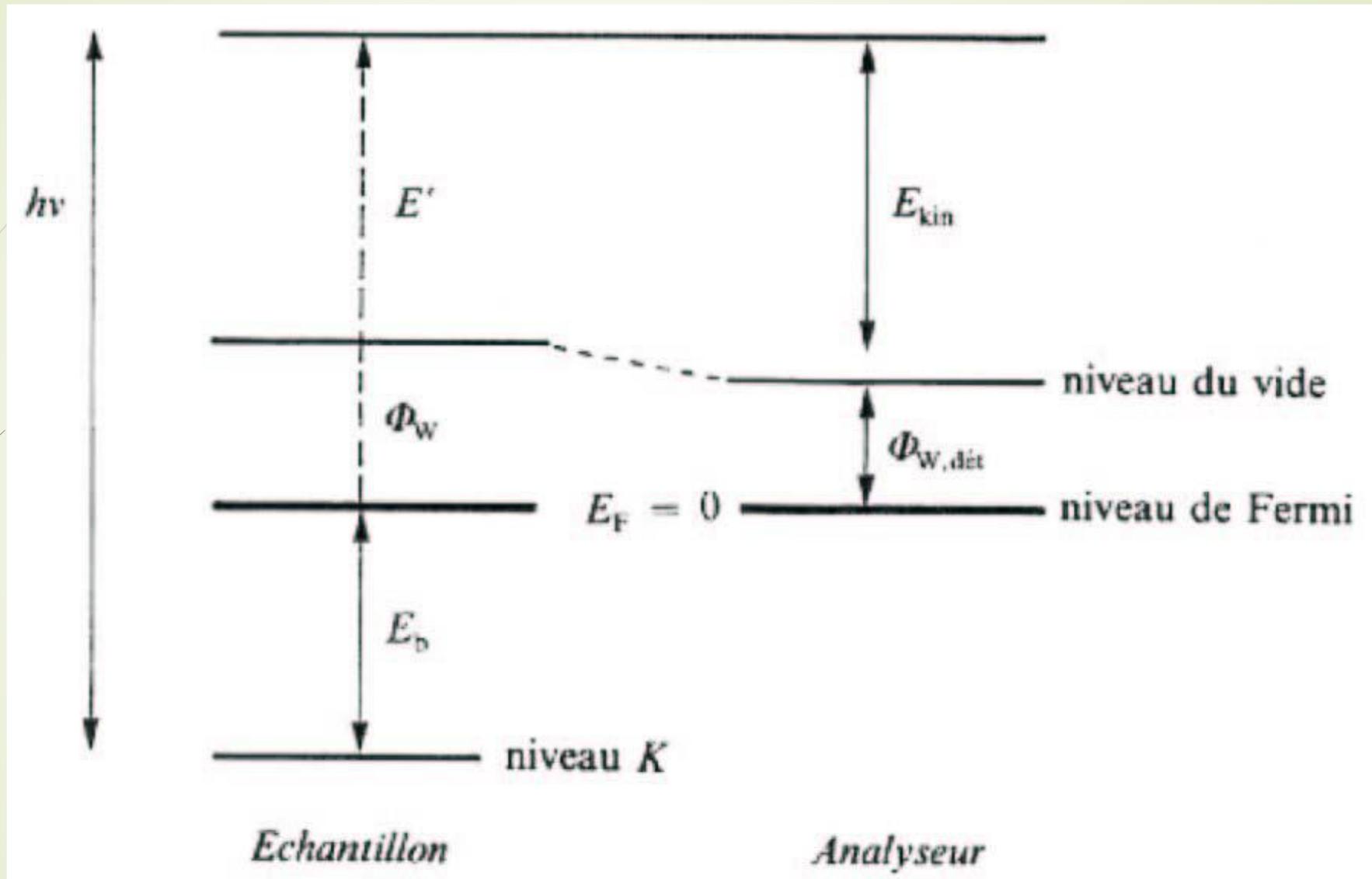
Le spectromètre XPS mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis par l'échantillon E_{kin} . Par ailleurs, le contact électrique entre ce dernier et l'analyseur égalise leur potentiel électrique et, de ce fait, leur niveau de Fermi. On peut donc prendre le niveau de Fermi comme référence de mesure (on pose arbitrairement $E_F = 0$), ce qui permet d'établir un bilan d'énergie

$$E_{cin} = h\nu - E_b - \phi_{W,dét.}$$

où E_b correspond à l'écart entre le niveau de Fermi et l'énergie nécessaire pour extraire le photoélectron. Cette valeur est caractéristique de l'élément qui a émis le photoélectron. Quant au travail de sortie du détecteur $\phi_{W,dét}$ il caractérise la différence entre le niveau de Fermi de l'analyseur et le vide. Mais, dans la pratique, plutôt que de déterminer cette grandeur, on étalonne généralement l'analyseur grâce à des échantillons standards, tel l'or, dont on connaît l'énergie des photoélectrons.

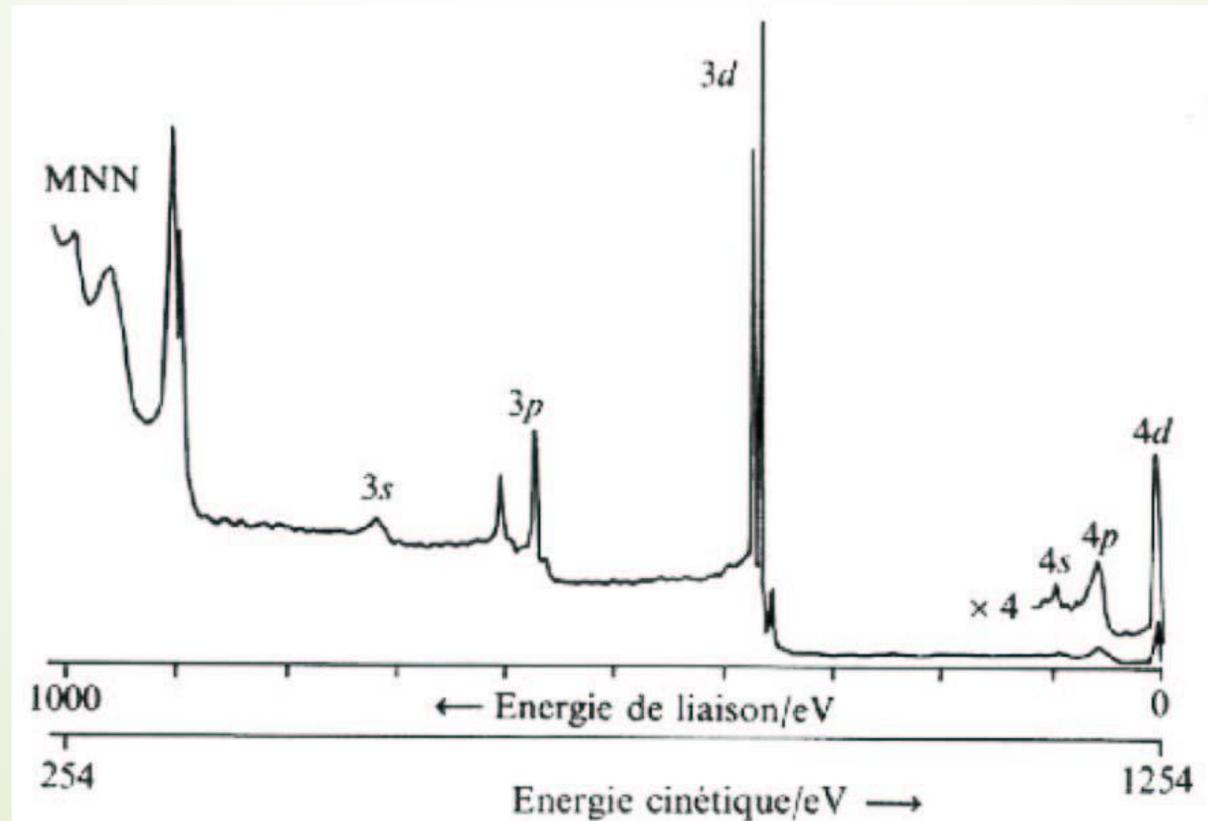
La méthode XPS s'applique aussi aux matériaux non métalliques. Mais, si leur conductivité est insuffisante, les niveaux de Fermi de l'analyseur et de l'échantillon risquent d'être différents, diminuant alors la précision des résultats

LE XPS



Désignation des pics XPS

La Figure montre le spectre XPS de l'argent. Il y a de nombreux pics, car les photoélectrons proviennent de plusieurs niveaux d'énergie dans l'atome. On définit les états quantiques des électrons avec les trois nombres suivants:



LE XPS

le nombre quantique principal $N_p = 1, 2, 3, \dots$, exprimant les couches K, L, M, ...,

le nombre quantique secondaire $N_l = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$, désignant les sous-couches s, p, d, f,

le nombre quantique du spin $N_s = \pm 1/2$. Sur la Figure, le double pic 3d indique que les deux électrons de spin opposé appartenant à cet état ont été éjectés.

Le moment angulaire total de l'électron correspond au nombre $N_j = (N_l + N_s)$. Le système utilisé pour désigner les pics varie suivant les méthodes d'analyses. Le tableau suivant montre la notation employée pour désigner les pics XPS et la nomenclature rayons X.

| N_p | N_l | N_j | Pics XPS | Rayons X |
|-------|-------|-------|----------|----------|
| 1 | 0 | $1/2$ | 1s $1/2$ | K |
| 2 | 0 | $1/2$ | 2s $1/2$ | LI |
| 2 | 1 | $1/2$ | 2P $1/2$ | L2 |
| 2 | 1 | $3/2$ | 2P $3/2$ | L3 |
| 3 | 0 | $1/2$ | 3s $1/2$ | M1 |
| 3 | 1 | $1/2$ | 3p $1/2$ | M2 |
| 3 | 1 | $3/2$ | 3p $3/2$ | M3 |
| 3 | 2 | $3/2$ | 3d $3/2$ | M4 |
| 3 | 2 | $5/2$ | 3d $5/2$ | M5 |

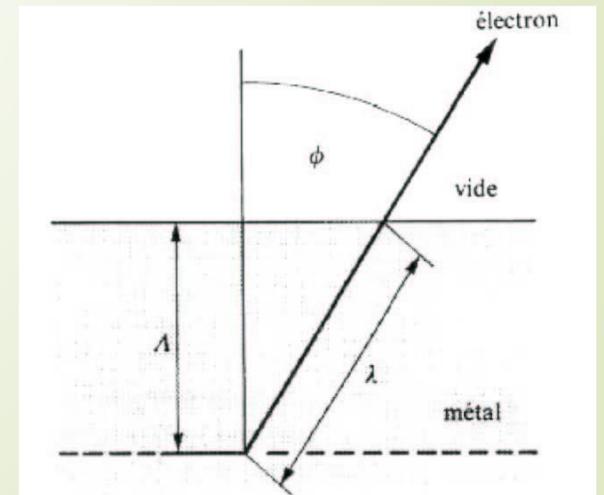
Profondeur d'échappement des électrons:

Un photoélectron peut perdre une partie de son énergie s'il subit des chocs inélastiques avant de sortir de la surface. Dès lors, il n'est plus possible de déterminer son état quantique d'origine par un bilan d'énergie. La distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions, dans un solide, dépend de son énergie. Pour les photoélectrons, cette distance appelée libre parcours moyen λ , vaut environ 0.5 à 1.5 nm.

Cette grandeur et l'angle d'échappement ϕ indiqués sur la figure permettent de déterminer la profondeur d'échappement Λ :

$$\Lambda = \lambda \cos \phi$$

Les photoélectrons qui s'échappent d'une profondeur inférieure à Λ ne heurtent pas les atomes du réseau et contribuent donc aux pics XPS. Les autres photoélectrons forment le bruit de fond



LE XPS

Principe de base:

Énergie cinétique maximum des photoélectrons qui quittent un échantillon:

$$E_{\max} = E_0 - X_x - e\psi$$

$$E_0 = k V_0 \text{ incident}$$

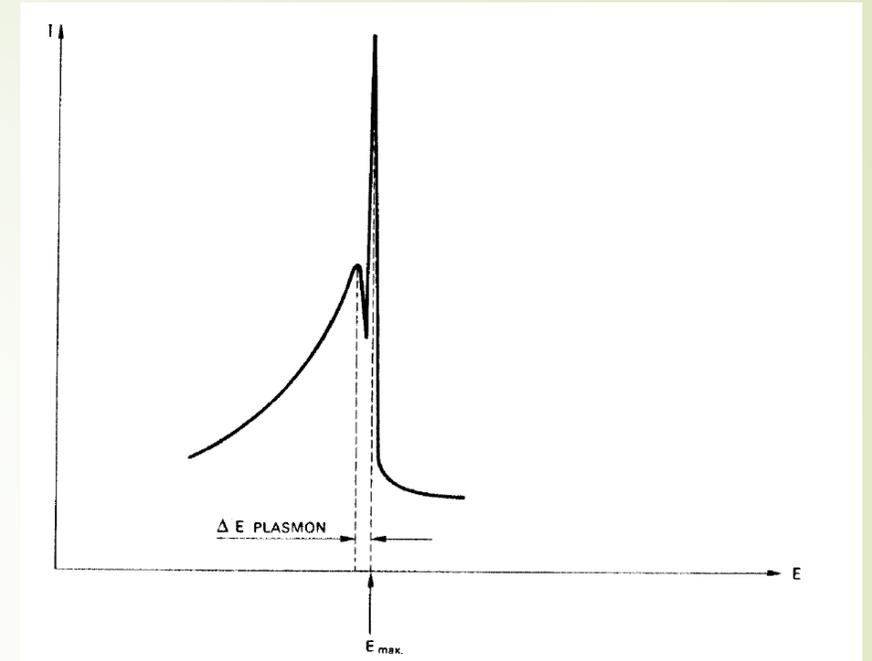
W_x : énergie du niveau électronique d'origine

$e\psi$: travail d'extraction

Le spectre d'énergie des électrons va posséder un pic important à E_{\max}

Si on connaît $e\Phi$ on atteint W_x

=> On peut étudier les liaisons des atomes et identifier les atomes



LE XPS

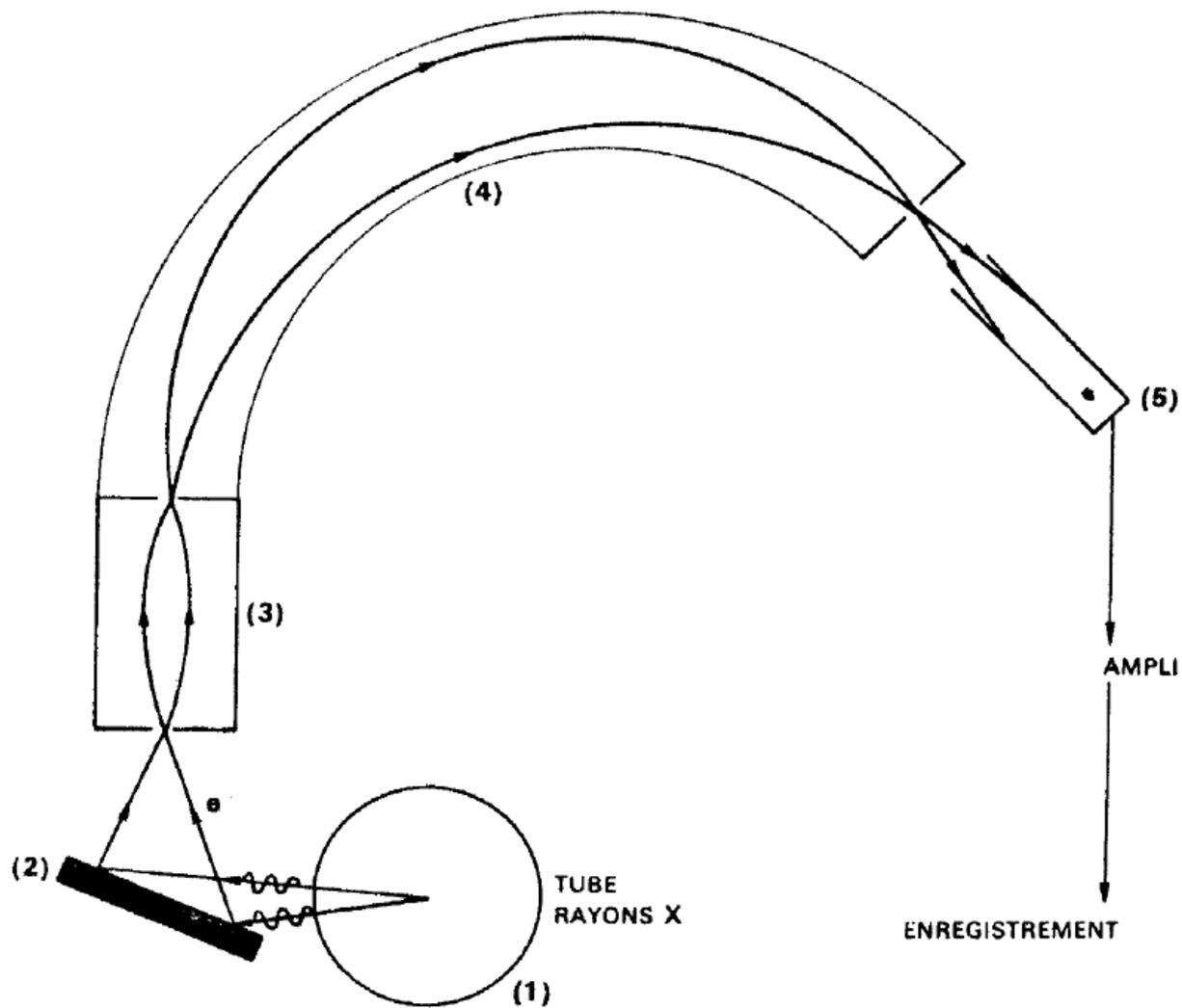


Schéma de principe d'un appareil ESCA.

- (1) tube à rayons X
- (2) échantillon
- (3) lentille électronique
- (4) spectromètre à secteur magnétique
- (5) multiplicateur d'électrons

Élargissement des pics

- largeur propre du niveau à mesurer
- dispersion énergétique du rayonnement excitateur
- limitation de la résolution du spectromètre

Tube à rayon X

Anticathode dépend de l'énergie Xx à étudier. On préfère éléments légers (plus faible largeur naturelle des raies: Mg K α 0.8 eV, Al K α 0.9 eV, Cu K α 3 eV, Mo K α 7 eV) + monochromateur.

Spectromètre

Spectromètre cylindrique ou sphérique avec un rayon de 1 m environ et une résolution relative de 10^{-4} .

Échantillon

Solide, liquide, gaz

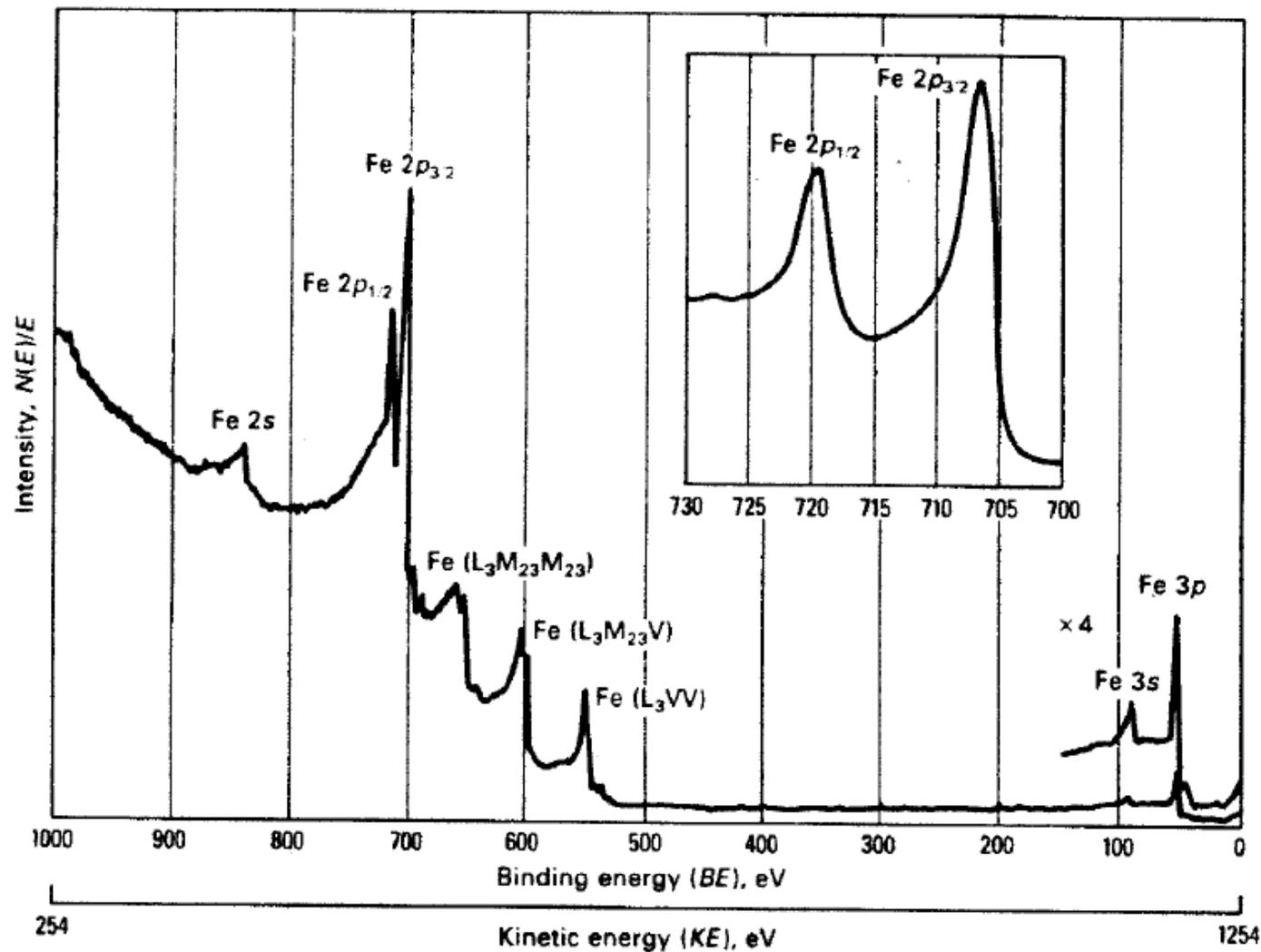
Vide excellent (10^{-7} torr) pour limiter la contamination. Peu de préparation (l'analyse concerne la surface!).

Applications:

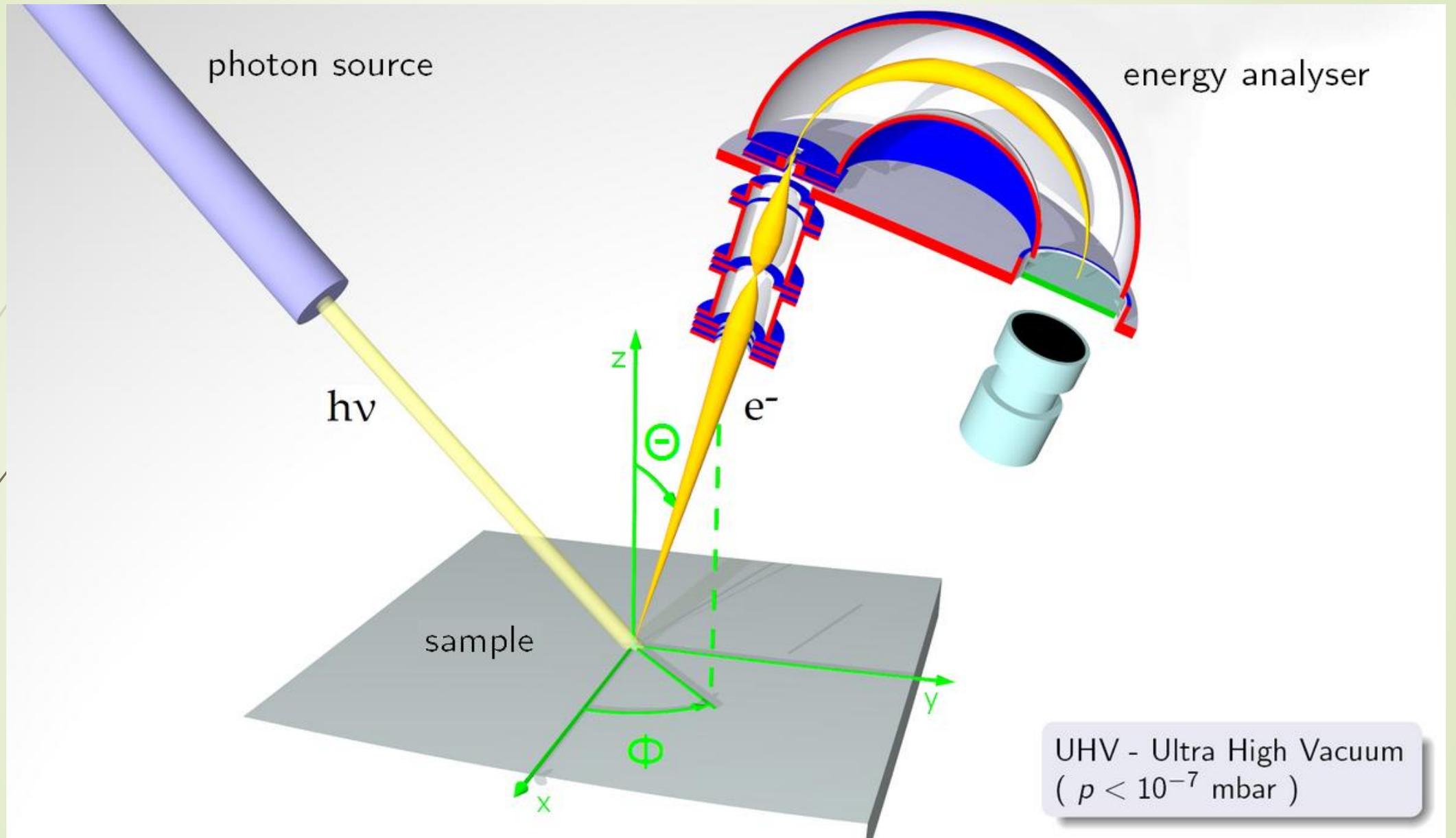
- Mesure des niveaux d'énergie
- Analyse de tous les éléments à partir du lithium
- Mesure du déplacement chimique de façon directe. Exemple de l'oxydation d'un métal: dédoublement de la raie du métal: métal élément + métal lié à l'oxygène + oxygène lié.

A 0- to 1000-eV scan of the photoelectrons emitted from a clean iron surface using the Mg $K\alpha$ line as the source

The inset is a narrow sweep width range on the iron 2p lines (resolution = 0.5 eV). The symbol V indicates that the final vacancies are in valence levels.



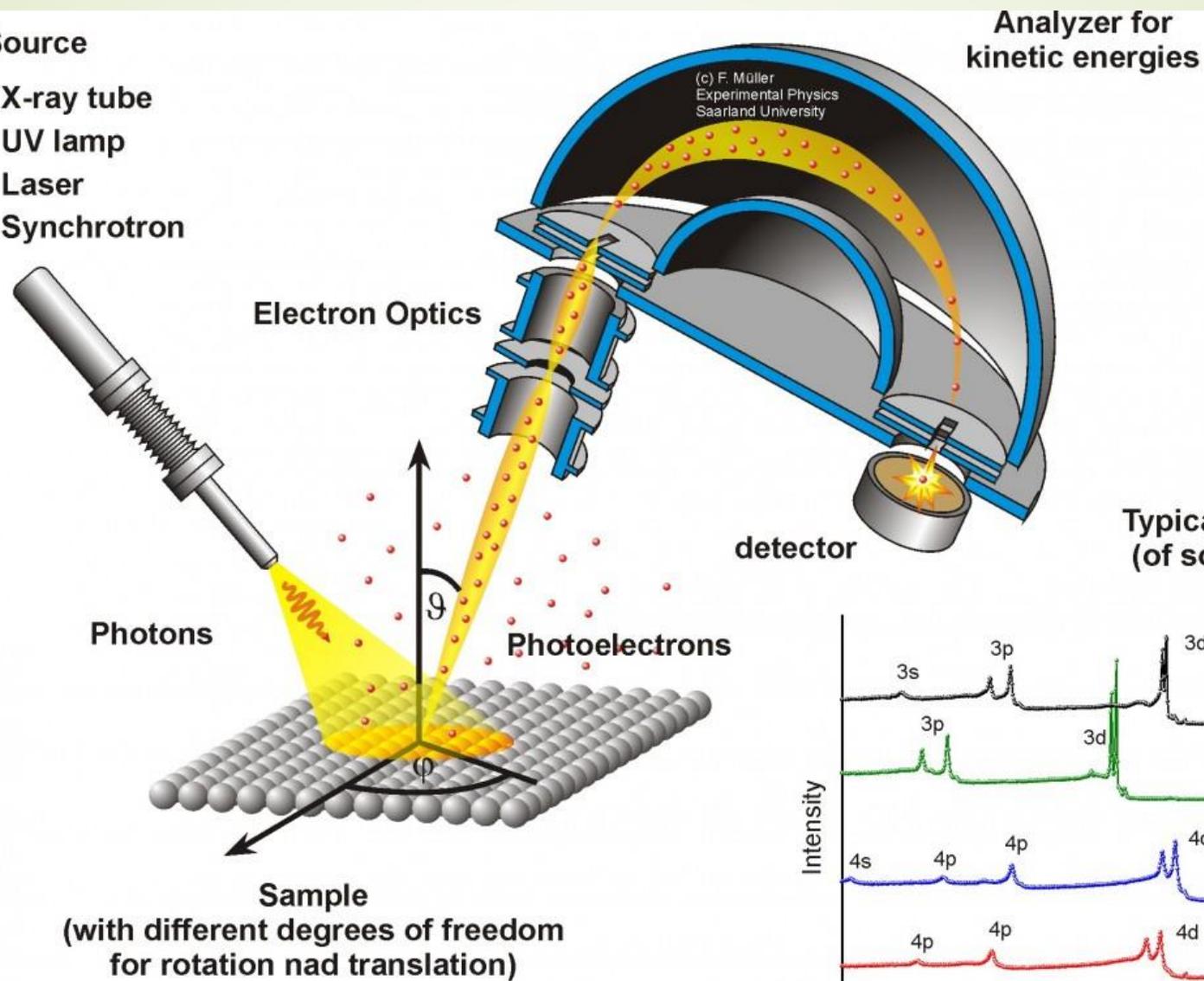
LE XPS



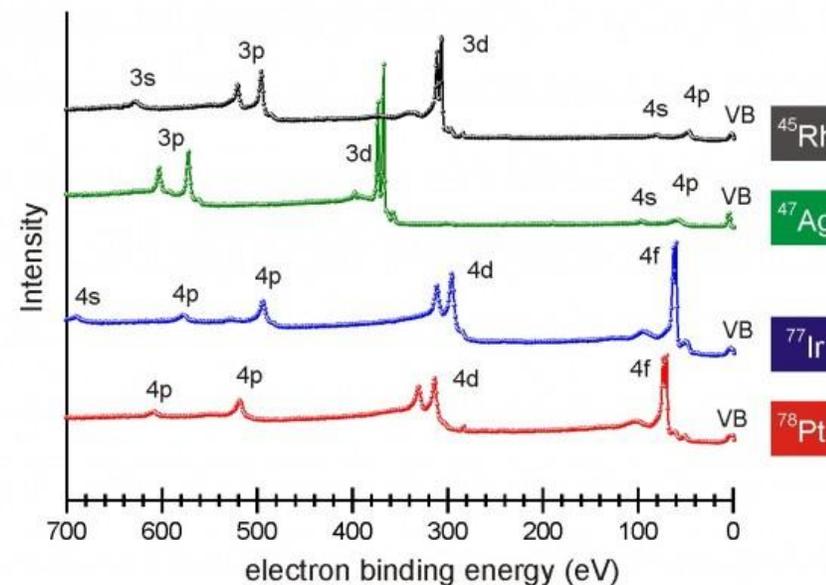
LE XPS

Photon Source

- X-ray tube
- UV lamp
- Laser
- Synchrotron



Typical XPS spectra (of some metals)



LE XPS

Energy Analyzer

Raster Scanned
Micro-Focused
X-ray Beam

Ellipsoidal
Quartz Crystal
Monochromator

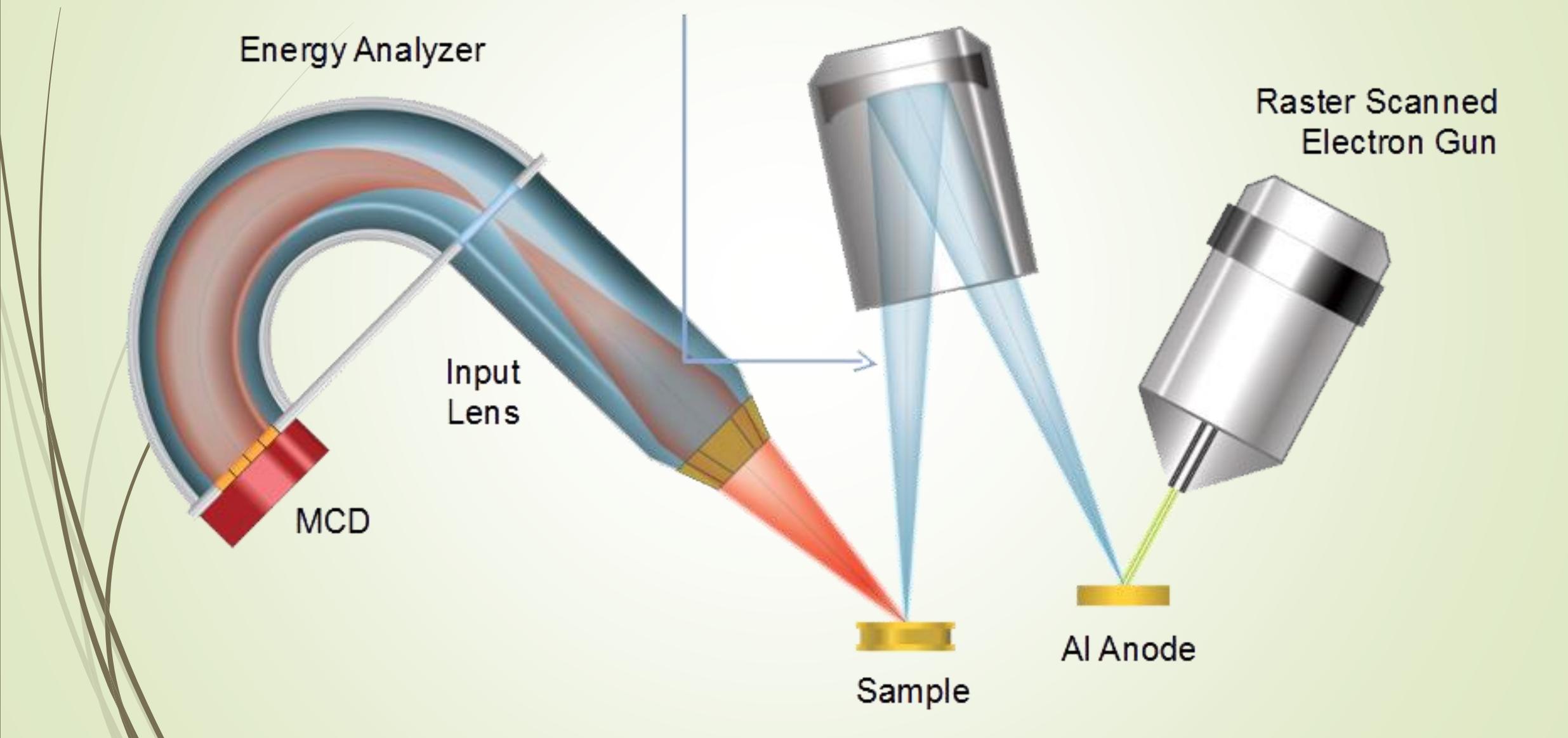
Raster Scanned
Electron Gun

Input
Lens

MCD

Sample

Al Anode



SPECTROMÉTRIE DES ÉLECTRONS AUGER

L'**effet Auger** est un phénomène physique apparaissant lors de la désexcitation d'un atome qui se traduit par l'émission d'un électron dit Auger. Ce phénomène a été étudié par Lise Meitner et Pierre Auger à la même époque, et une discussion a eu lieu sur l'antériorité de la découverte ; une étude sur les publications des deux chercheurs confirme cependant l'attribution à Pierre Auger

Lorsqu'un atome est bombardé par des rayonnements ionisants, un électron peut être retiré d'une couche interne atomique, laissant une place vacante, qu'un électron d'une couche de plus haute énergie peut venir remplir, causant un dégagement d'énergie. Cette énergie peut :

- causer l'émission d'un photon : fluorescence X ;
- être transmise à un électron atomique qui sera éjecté de l'atome : émission d'électron Auger.

Ce phénomène est utilisé pour faire des analyses élémentaires de surface : c'est la « spectrométrie Auger ». Ce phénomène a également été identifié début 2013 comme responsable de la perte d'efficacité des LED à hautes intensités⁵, une partie de l'énergie transmise étant convertie en chaleur et non en lumière

Principe de base

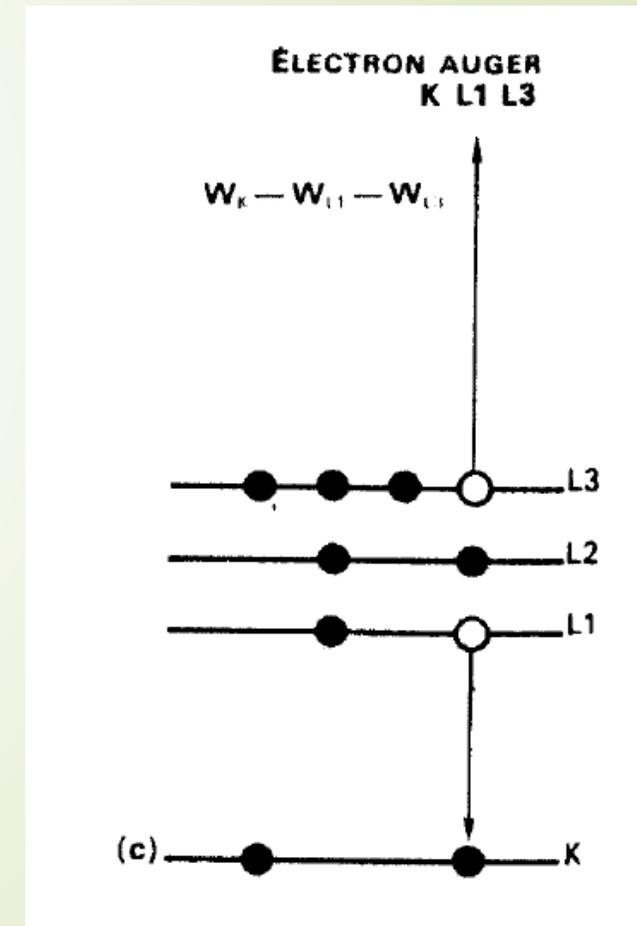
Énergie maximale d'un électron Auger quittant un échantillon

$$E_{\text{max}} = W_x - W_y - W'y' - e\psi$$

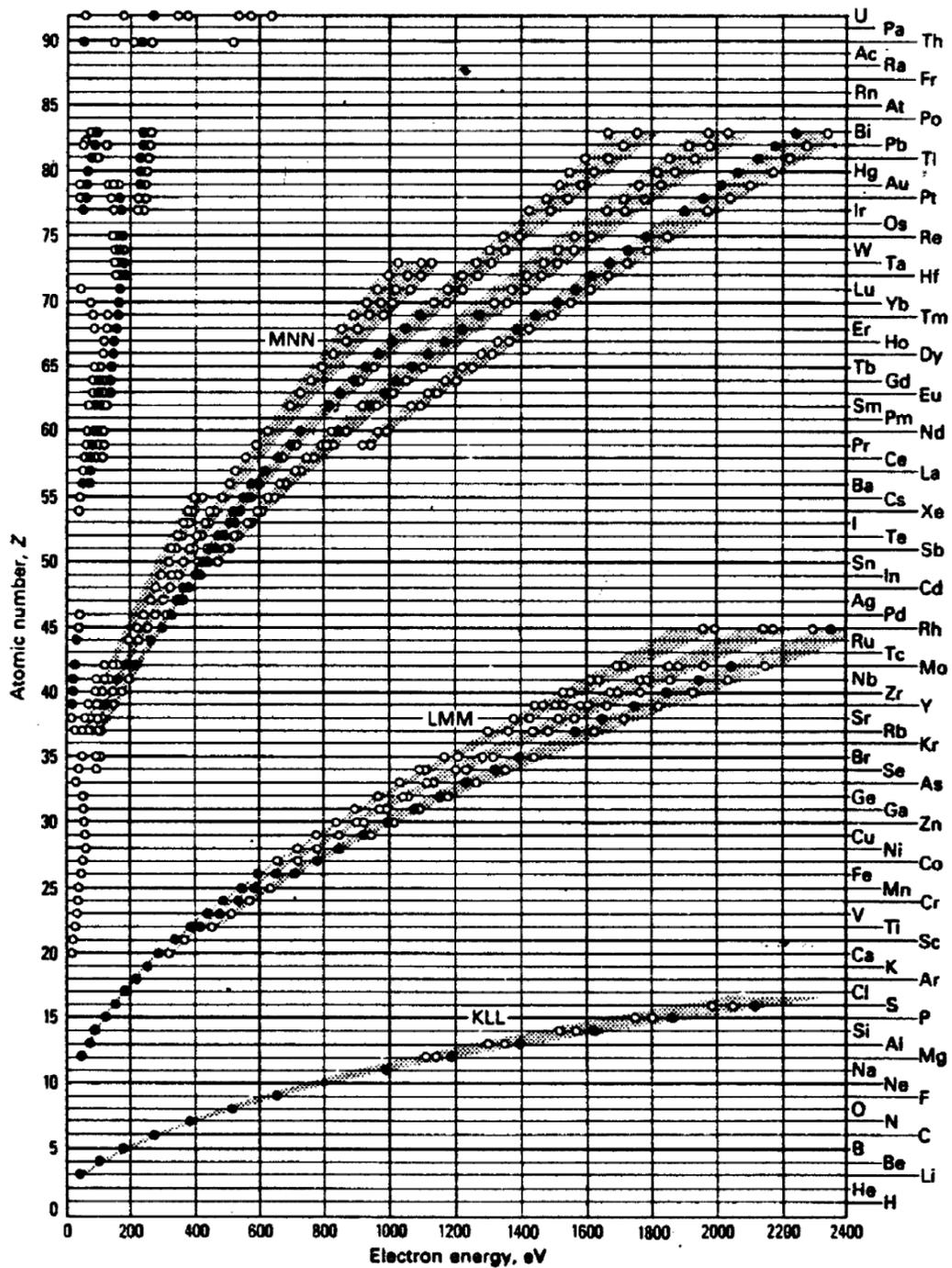
L'énergie des électrons Auger est comprise entre 10 et 1000 eV

- libre parcours moyen: quelques Å
- technique Auger: analyse des surfaces

Condition d'utilisation:
Ultra vide 10^{-9} à 10^{-10} torr
(1 torr = 0,00133322 bar)



LE XPS

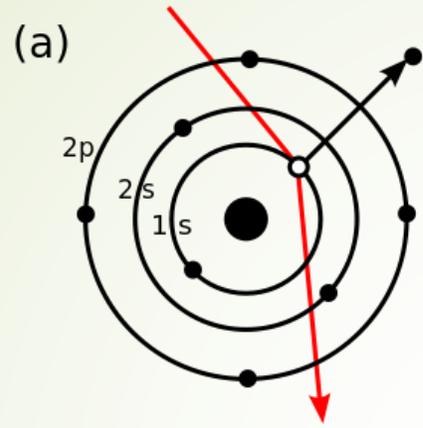


LE XPS

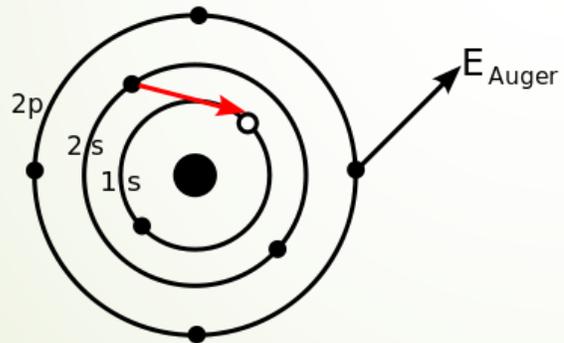
En prenant par exemple le cas où un électron est éjecté de la couche électronique K d'énergie E_K un autre électron présent sur la couche L, d'énergie E_L peut descendre sur la couche K en transmettant son énergie à un troisième électron sur la couche M d'énergie E_M qui va quitter l'atome (c'est l'électron Auger)

L'énergie E de l'électron Auger se calcule par
$$E = \frac{1}{2}mv^2 = (E_L - E_K) - (0 - E_M) = E_L + E_M - E_K$$

LE XPS



Electron collision



Auger electron emission

