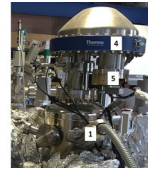
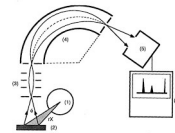


# Chapitre : Spectrométrie des photoélectron X

*Appareillages et techniques de caractérisation*



Dr. Lezzar

# Table des matières



<b>I - Présentation de la spectrométrie des photoélectron X</b>	3
<b>II - Processus de création du photoélectron</b>	4
<b>III - Composition du spectre (XPS)</b>	5
<b>IV - Technique de la spectrométrie des photoélectron X (XPS)</b>	6
<b>V - Constitution de la spectrométrie des photoélectron X (XPS)</b>	7
1. Source de rayon X .....	7
2. Monochromateur .....	8
3. Analyseur .....	8
<b>VI - Comment distinguer un pic XPS d'un pic Auger</b>	10
<b>VII - Déconvolution des pics XPS</b>	11
<b>VIII - Point forts et limites</b>	12

# Présentation de la spectrométrie des photoélectron X

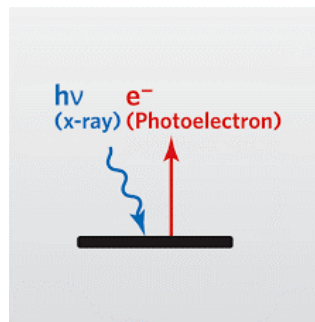
I

La spectroscopie photoélectron est une méthode expérimentale utilisée pour déterminer la structure électronique des atomes et des molécules

## Méthode

---

Une spectromètre photoélectron ionise l'échantillon en le bombardant avec des photons très énergétiques, tel que les rayons X, et détecte le nombre et l'énergie cinétique des électrons qui en sont éjectés.



## Remarque

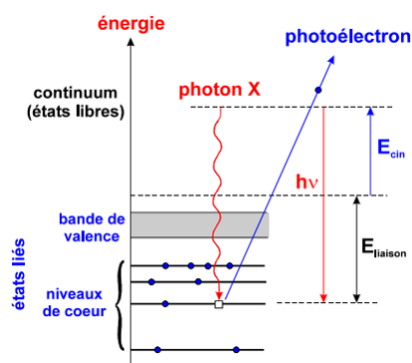
---

Le spectre PES représente le nombre d'électrons en fonction de l'énergie de liaison des électrons.

# Processus de création du photoélectron

II

Les rayons X étant bien plus énergétiques, ils sont susceptibles d'arracher des électrons de cœur d'un échantillon. Les électrons de cœur sont les électrons des couches internes, plus proches du noyau, et qui ont par conséquent besoin de plus d'énergie que les électrons de valence pour être arrachés.



## Remarque

Transport des électrons jusqu' à la surface, seuls les électrons près de la surface atteignent cette dernière.

## Complément

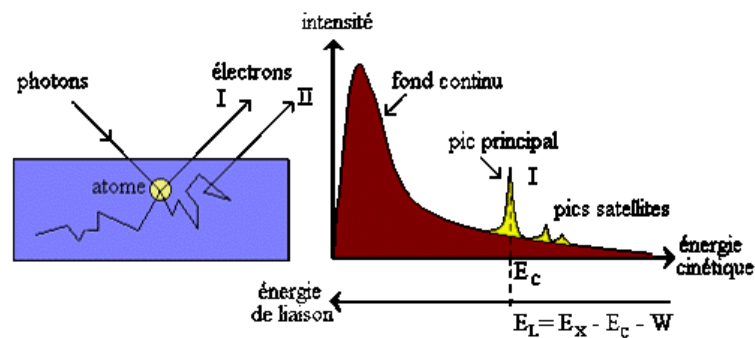
Une fois éjecté, le photoélectron se déplace avec une certaine vitesse, et possède donc une énergie cinétique. Selon la loi de conservation de l'énergie, l'énergie du photon ionisant doit être égale à la somme de l'énergie de liaison et de l'énergie cinétique du photoélectron  $h\nu = E_c + E_L$

# Composition du spectre (XPS)



Un spectre XPS est composé de :

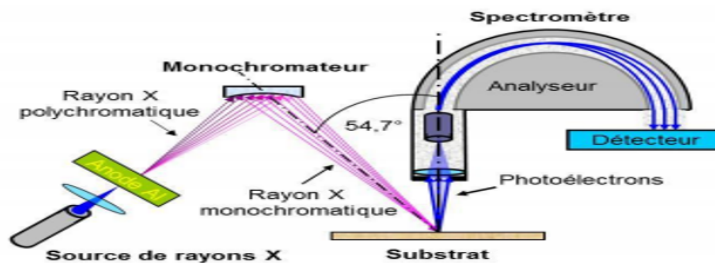
- Un fond continue
- Des pics intenses de photoélectron émis par l'atome
- Des pics Auger
- Des pics satellite à coté de chaque pic principale dus au fait que la source X n'est pas parfaitement monochromatique.



# Technique de la spectrométrie des photoélectron X (XPS)

## IV

Le détecteur du spectromètre permet de collecter et de déterminer le nombre de photoélectrons ayant une énergie cinétique donnée. On appelle ce nombre le nombre de photoélectrons. À partir de ces données, le spectromètre génère un spectre représentant le nombre de photoélectrons en fonction de l'énergie de liaison.



### Remarque

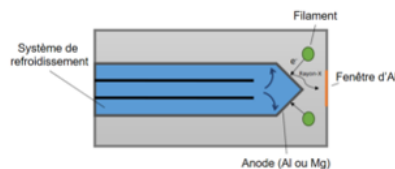
La mesure de l'énergie permet de déterminer la nature de l'élément chimique qui à émis les photoélectrons.

# Constitution de la spectrométrie des photoélectron X (XPS)

V

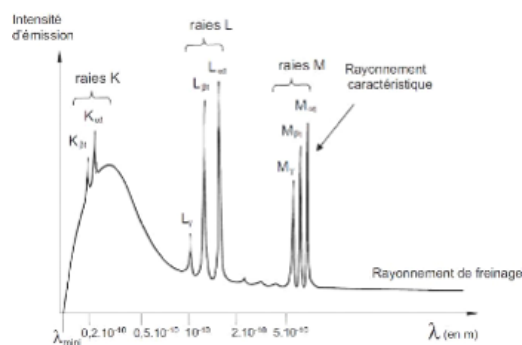
## 1. Source de rayon X

La source consiste en un filament de cuivre entouré d'une mince couche d'aluminium et de magnésium d'une épaisseur d'environ 10  $\mu\text{m}$  chauffé afin de libérer des électrons, le faisceau d'électrons, accéléré par une ddp pouvant atteindre 100 kV, frappe une cible servant d'anode (encore appelée anticathode). Celle-ci devient la source de rayons X primaires



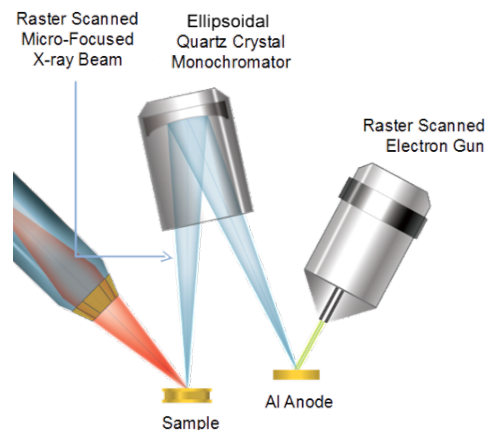
### Remarque

Le spectre d'émission comporte une partie continue (rayonnement blanc, dit de freinage), dû aux électrons ralentis dans la cible et des radiations de fluorescence, très intenses, dont les longueurs d'onde sont caractéristiques du matériau de l'anode.



## 2. Monochromateur

La source est couplée à un monochromateur afin de disperser les différentes composantes du faisceau incident. Celui-ci consiste en un cristal monochromatique, souvent du quartz. Il permet, entre autres, de réduire les effets de rayonnement de freinage qui ont lieu lorsque des électrons de très hautes vitesses perdent subissent une décélération subite due à des collisions atomiques, car cela crée un champ électromagnétique qui interfère dans le signal du spectre XPS obtenu.

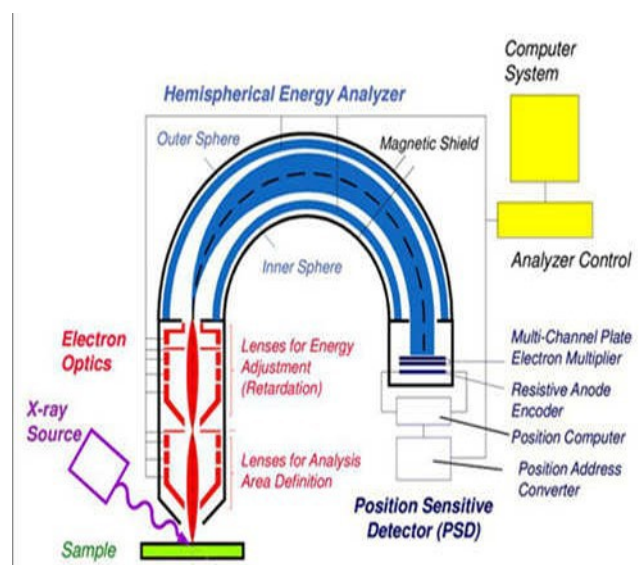


## 3. Analyseur

le but principal d'un analyseur d'électrons est de ralentir les électrons afin d'avoir la meilleure résolution possible dans les spectres obtenus

### Méthode

Il permet une sélection en énergie des photoélectrons, et est constitué de deux électrodes hémisphériques, ayant le même rôle que celui vu en analyseur CMA. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons, Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur





### Complément

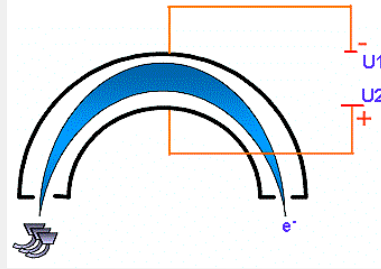
---

A la sortie de l'analyseur se trouve donc un détecteur multiplicateur de type channeltron qui permet de créer des électrons secondaires.

### Attention

---

Les électrons pénètrent dans les hémisphères et n'arrivent à la sortie que les électrons dont l'énergie est supérieure à  $\Delta E$ .

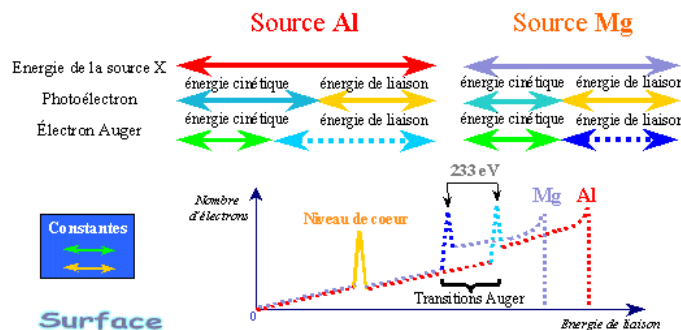


# Comment distinguer un pic XPS d'un pic Auger

VI

L'électron Auger sort de la matière avec la même anergie quelque soit l'énergie de la source par contre le photoélectron sort de la matière avec une anergie cinétique qui dépend de l'énergie de la source.

Par conséquent, il suffit de changer la nature de la source d'excitation pour discerner entre les pics Auger et les pics XPS. On utilise souvent les source suivants: Mg et Al



## Remarque

Lorsqu'on change de source on à:

- L'énergie de liaison des photoélectron ne bouge pas.
- Les pic Auger se remplacent.

## Complément

Dans un repère d'énergie cinétique, quelque soit la source utilisée, l'électron Auger sortait de la matière avec la même énergie. Le photoélectron a lui une énergie qui dépend de celle de la source.

## Attention

En XPS, les spectres sont généralement tracés dans un repère d'énergie de liaison.

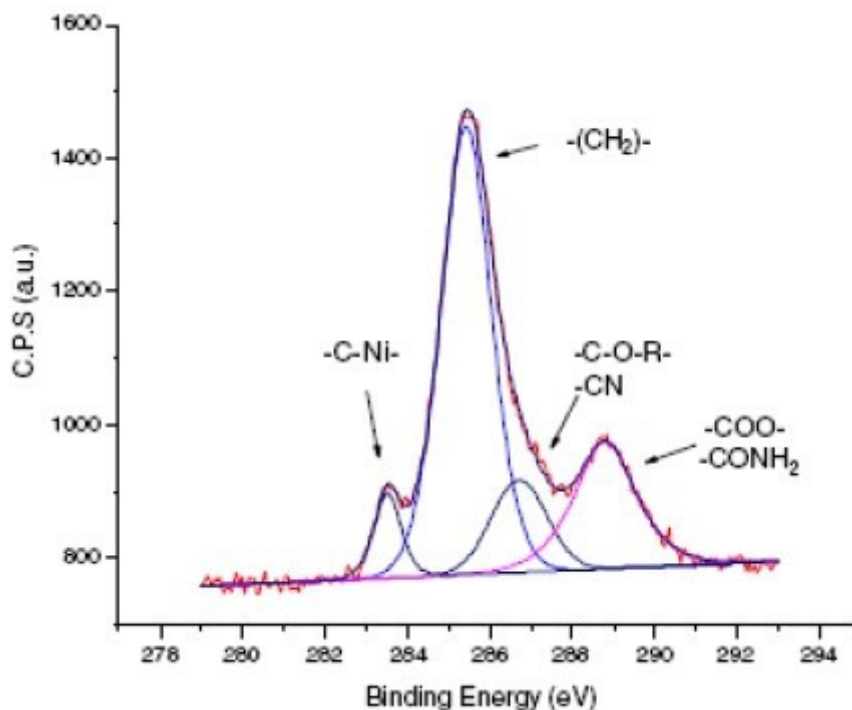
# Déconvolution des pics XPS

## VII

Un pic XPS peut être en fait composé de plusieurs pics correspondant à plusieurs états de l'élément considérés.

En décomposant ce pic en plusieurs pics on peut remonter à la détermination de l'environnement chimique de l'atome.

Identifier la nature de la liaison chimique



# Point forts et limites



## *Point forts*

- Identification de l'état chimique sur les surfaces
- Identification de tous les éléments saufs H et He
- Analyse quantitative, dont les différents états chimiques entre échantillons
- Applicable à une grande quantité de matériaux différents, y compris aux échantillons isolants (papier, plastique et verre)
- Profilage en profondeur avec des concentrations du niveau de la matrice
- Mesure de l'épaisseur d'oxyde

## *Limites*

- Seuils de détection généralement ~ 0.1 à%
- Plus petites zones d'analyse ~10  $\mu\text{m}$  Informations organiques spécifiques limitées
- Compatibilité de l'échantillon avec l'environnement

## *Fondamental*

---

Signal détecté : photoélectrons d'atomes près de la surface

Éléments détectés : Informations sur les liaisons chimiques Li-U