

Principe et applications de la méthode ESCA *

par P. Abélard et V. Gabis,

(Institut de Recherche « Ressources et Matériaux Minéraux », Université d'Orléans)



P. Abélard



V. Gabis

Lorsque la matière est excitée par un rayonnement électromagnétique suffisamment énergétique, on observe l'émission d'électrons. La technique E.S.C.A. permet l'étude du spectre énergétique de ces électrons (Figure 1).

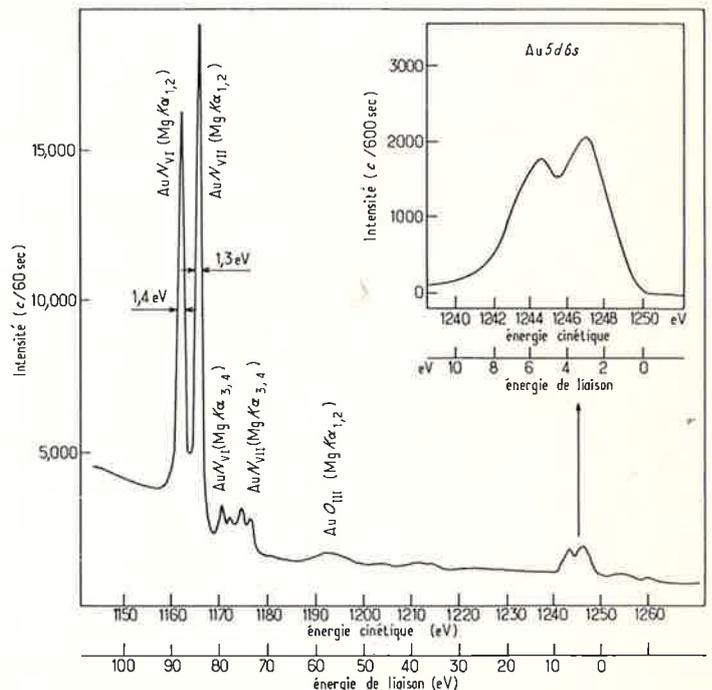


Figure 1.

Spectre d'un échantillon d'or excité par le rayonnement $K\alpha$ du magnésium. On observe les pics N_{VI} , N_{VII} ainsi que la structure de bande (voir encadré) réf. 8.

* Cette série de trois conférences sur l'E.S.C.A., présentées au cours d'une journée d'étude le 3 octobre 1974 à Orléans, complète l'excellent article de J. P. Contour, publié dans *L'actualité chimique* du mois de septembre 1973.

I. Nature des spectres ESCA

Les spectres d'électrons peuvent avoir plusieurs origines :

I.1. Processus photoélectrique

Dans ce processus, un électron d'une couche atomique, absorbant un quantum d'énergie $h\nu$, devient libre, laissant dans l'atome un état inoccupé. On peut ainsi exciter les électrons des niveaux d'énergie compris entre 0 et $h\nu$, (Figure 2).

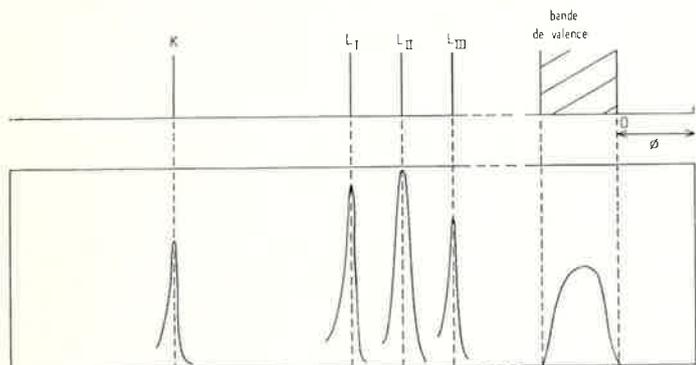


Figure 2.
Interprétation d'un spectre ESCA.

Ainsi les radiations U.V. permettent essentiellement l'étude des niveaux de valence. On parle alors de U.P.S. (U.V. photoelectron Spectroscopy) ou de Posos (Photoelectron Spectroscopy of Outer Shells) car l'énergie $h\nu$ est limitée à 40 eV.

Le rayonnement X permet l'étude de tous les niveaux atomiques; on parle alors de X.P.S. (X Ray Photoelectron Spectroscopy) ou de P.E.S.I.S. (Photoelectron Spectroscopy of Inner Shells).

I.2. Processus Auger

L'atome étant excité, il existe deux processus de desexcitation (Figure 3) : le processus de fluorescence X; le processus Auger. Dans ce dernier processus, le surplus d'énergie de l'atome excité permet l'excitation d'un deuxième électron avec retour de l'atome

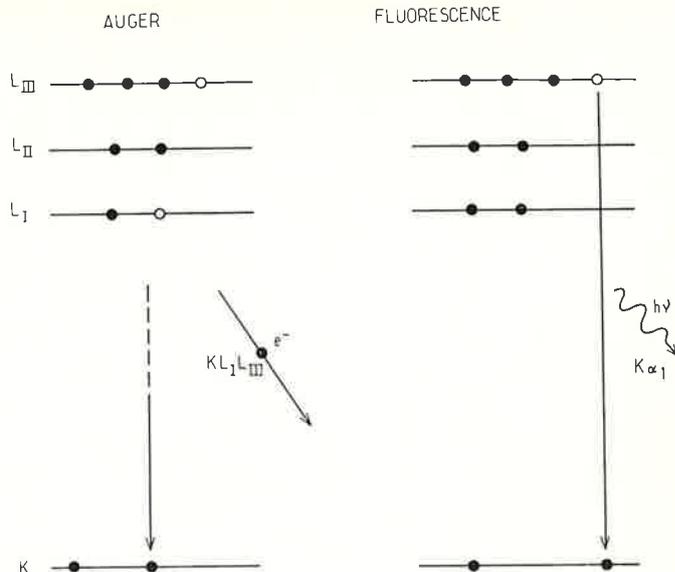


Figure 3.
Processus de desexcitation.

dans un état stable. Ce processus ne dépend donc pas de l'énergie de la radiation incidente. L'importance relative des deux processus dépend du numéro atomique de l'élément considéré (Figure 4). En ce sens, spectroscopie Auger et fluorescence X sont complémentaires.

Au total, la technique E.S.C.A. permet de mesurer l'énergie des différents niveaux atomiques.

Chaque atome peut ainsi être identifié à partir de l'ensemble de ses niveaux. L'E.S.C.A. est donc une technique d'analyse.

Il est aussi possible d'étudier le déplacement des niveaux dû à l'environnement de l'atome et ainsi de mieux connaître la nature des liaisons dans une molécule, un liquide, un solide.

Enfin, l'E.S.C.A. est une méthode d'analyse de la surface car les électrons émis, proviennent essentiellement de la surface de l'échantillon

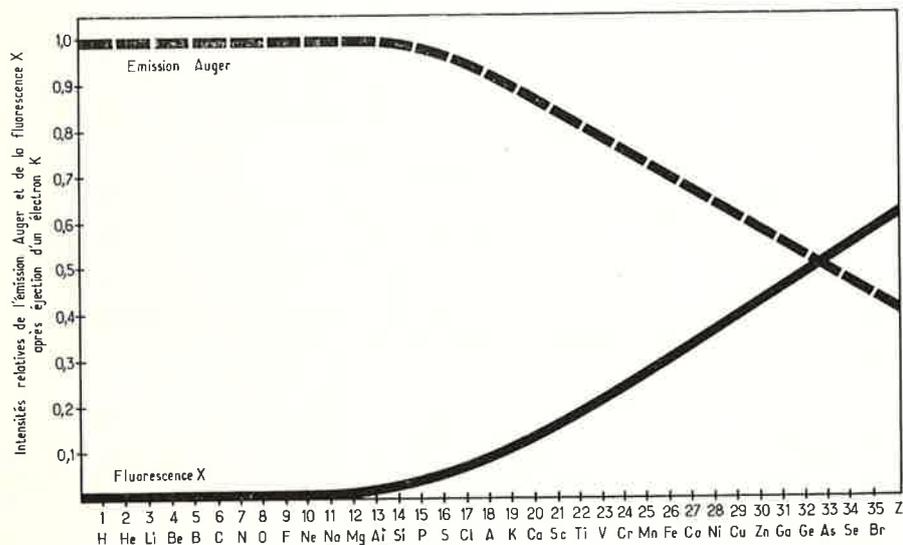


Figure 4.
Intensités respectives des rayonnements de fluorescence et de l'émission Auger. Réf. 9.

II. La technique E.S.C.A.

Un appareil E.S.C.A. se compose de trois parties (Figure 5) :
une source excitatrice,
une chambre où est introduit l'échantillon,
un système d'analyse et de comptage des électrons émis. Afin que le libre parcours moyen de l'électron soit suffisamment grand, la pression dans l'appareil doit être inférieure à 10^{-6} torr.

II.1. La source excitatrice

Actuellement, deux types de sources sont couramment utilisées :
a. les sources U.V. (0-40 eV). Le gaz est en général de l'hélium. L'hélium excité émet deux radiations d'énergie respective 21.2 eV et 40.8 eV. La résolution est alors très bonne et permet ainsi l'étude de la structure fine des niveaux de valence (Réf. 10).

b. les sources de rayonnement $XK\alpha$. L'utilisation très fréquente d'anticathode en aluminium ou en magnésium résulte d'un compromis : le rayonnement émis est suffisamment énergétique pour étudier de nombreux niveaux (l'énergie est une fonction croissante du numéro atomique) et la largeur à mi-hauteur du rayonnement est encore acceptable (0.8 eV).
Le tableau 1 récapitule les principales sources utilisées.

II.2. L'échantillon

L'échantillon étudié l'est en général sous forme solide ou gazeuse. Les quantités de produits analysés sont faibles : volume de gaz de l'ordre du cm^3 , surface de l'échantillon solide de 10 à 50 mm^2 . Il est en général facile de porter l'échantillon à basse température (tempé-

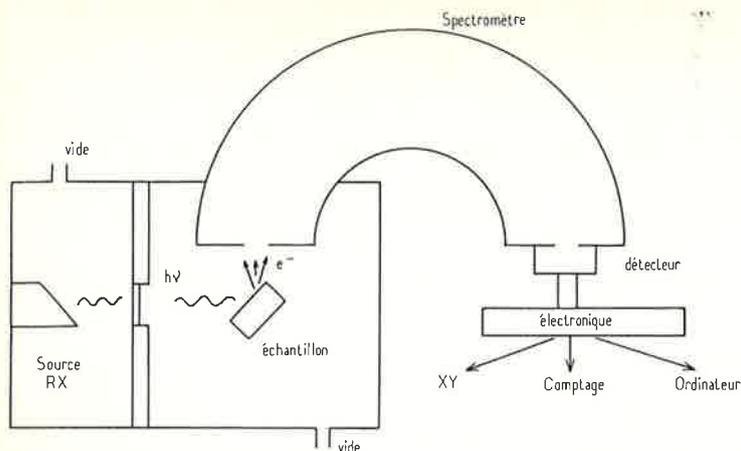


Figure 5.
Schéma d'une installation ESCA.

Tableau 1.

Sources X	Énergie (eV)
Mg K α	1253,6
Al K α	1486,6
Na K α	1041,0
Ag K α	22,162,9
Cu K α	8048
Cr K α	5415
Mo K α	17,479,3
Sources V.U.V.	
He(I)	21,2
He(II)	40,8
Lyman α	10,2
Ne(I)	16,65-16,83 (doublet)
Ar(I)	11,62-11,83 (doublet)
Xe(I)	9,55- 8,42 (doublet)
Kr(I)	10,02-10,63 (doublet)

rature de l'azote liquide par exemple) ou moyenne température (200-400 °C).

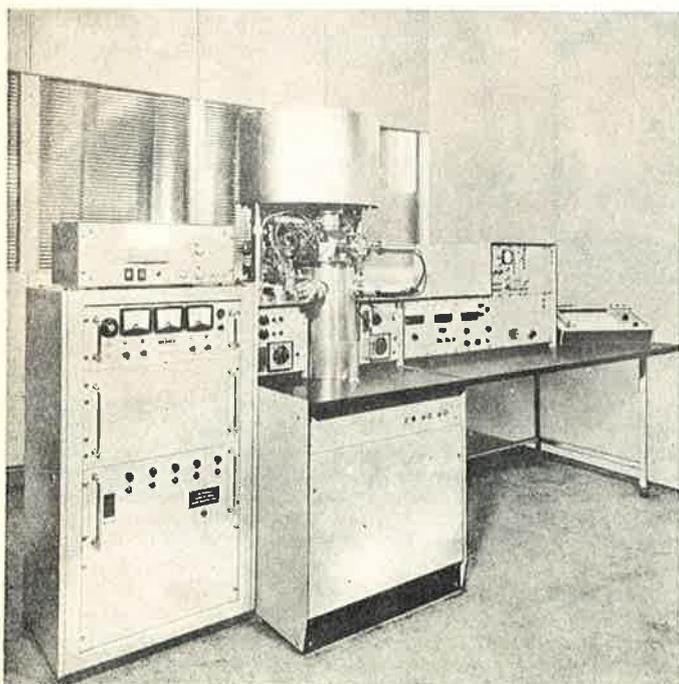
II.2.1. L'échantillon est gazeux

Un système de pompage différentiel permet de maintenir la pression du gaz à 10^{-2} torr.

Le niveau zéro d'énergie est alors celui du vide (ou encore de l'électron libre au repos).

$$h\nu = E_c + E_l^v$$

où E_c est l'énergie cinétique de l'électron et E_l^v son énergie de liaison dans l'atome. C'est ce même niveau zéro qui est utilisé dans des calculs théoriques.



Appareillage ESCA.

II.2.2. L'échantillon est solide

Un ultravide (U.H.V.) est souvent nécessaire afin d'éviter toute contamination de la surface (Tableau 2).

Tableau 2.

Pression (torr)	Temps de contamination
10^{-8} - 10^{-6}	1 seconde
10^{-6} - 10^{-8}	1 minute
$< 10^{-9}$	1 heure

L'échantillon est porté à un potentiel fixe pendant la mesure en connectant échantillon et spectromètre à la masse. Il faut alors distinguer entre échantillons conducteurs et isolants.

Dans le premier cas, il y a égalisation des niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre, le niveau de Fermi étant le niveau d'énergie occupé par des électrons, le plus élevé. Celui-ci est alors choisi comme niveau zéro (Figure 6). Le travail de sortie de l'électron, de l'échantillon est différent de celui du spectromètre. Cela se traduit par une accélération de l'électron lorsqu'il passe de la surface de l'échantillon dans le spectromètre. Son énergie cinétique initiale E_c^i devient

$$E_c = E_c^i + \phi_{\text{éch}} - \phi_{\text{spec}}$$

où ϕ est le travail de sortie. L'équation de conservation de l'énergie devient :

$$h\nu = E_c + E_l^f(k) + \phi_{\text{spec}}$$

ϕ_{spec} est une constante de l'appareil. Par ailleurs

$$E_l^v = E_l^f + \phi_{\text{éch}}$$

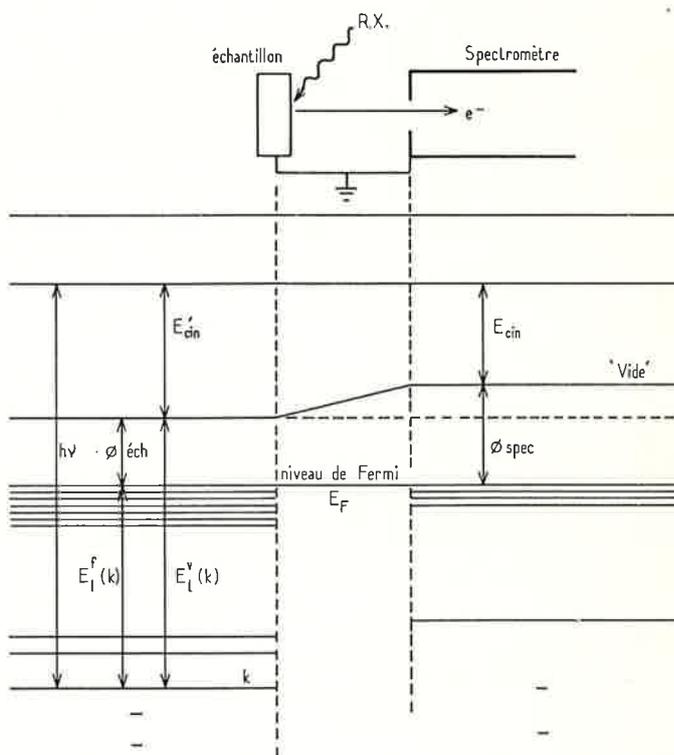


Figure 6.

Diagramme des niveaux d'énergie d'un solide métallique relié à la masse du spectromètre.

Malheureusement $\phi_{\text{éch}}$ dépend beaucoup de l'état de surface et est en général inconnu.

Dans le cas d'isolants, l'émission d'un grand nombre d'électrons charge la surface de l'échantillon positivement. Des mesures absolues sont alors difficiles à effectuer et l'emploi d'un étalon est nécessaire (évaporation d'or en surface ou utilisation du carbone de contamination). Souvent on procède à des mesures relatives sur une série de corps aux propriétés voisines.

II.2.3. Profondeur d'extraction

L'épaisseur de la région irradiée par le rayonnement X est importante, de l'ordre de quelques milliers d'Angströms. Les électrons libérés dans

la profondeur de l'échantillon subissent de nombreux chocs inélastiques dans la matière et ne contribuent donc pas à l'intensité des pics. Les électrons « efficaces » proviennent au maximum des cent premiers Angströms de l'échantillon comme l'ont montré de nombreuses

III. Applications

Elles sont très nombreuses; en voici quelques-unes :

III.1. Analyse élémentaire

Il est possible de montrer que l'intensité d'un pic E.S.C.A. est proportionnelle à n : densité d'atomes émetteurs, τ : section efficace du processus d'émission, et λ : parcours moyen de l'électron dans la matière. En général, il s'agit d'une analyse de surface. Une analyse de volume est toutefois possible, à condition que la surface soit suffisamment représentative du volume de l'échantillon (λ grand). Avec une sensibilité de l'ordre de 0.1 % l'E.S.C.A. ne permet pas la mesure d'éléments en trace. Par ailleurs, l'E.S.C.A. présente deux avantages :

l'E.S.C.A. est sensible pratiquement à tous les éléments du tableau périodique.

l'E.S.C.A. donne des indications sur l'état chimique de l'élément considéré (état de valence par exemple). A ce titre, citons l'étude faite sur un mélange d'oxydes du molybdène $\text{MoO}_2 - \text{MoO}_3$ (Figure 7).

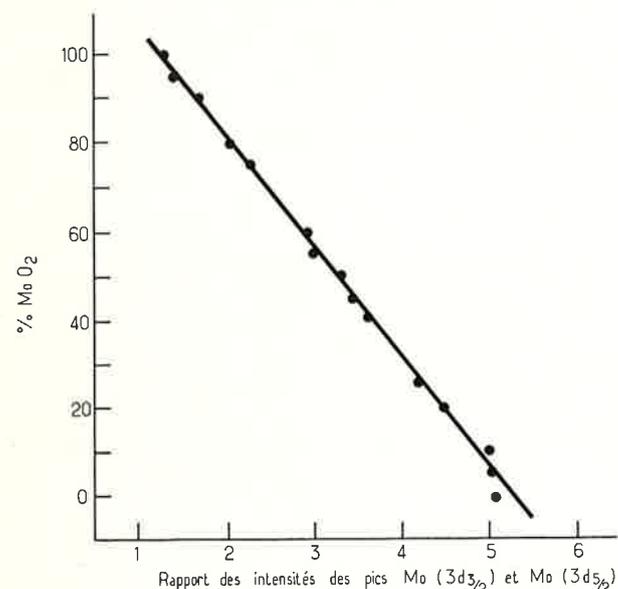


Figure 7.

Courbe d'étalonnage permettant de mesurer la concentration en Mo^{IV} dans un mélange $\text{MoO}_2 - \text{MoO}_3$. (En abscisse est porté le rapport des intensités de 2 pics du Molybdène distants de 4,7 eV.) Réf. 11.

III.2. Calculs quantiques

La mesure des énergies des différents niveaux atomiques ou moléculaires (corps à l'état gazeux) permet de tester différents modèles, différentes approximations quantiques. Dans le tableau 3 sont comparés résultats théoriques et expérimentaux pour le néon et le méthane ; ϵ_{1s} représente l'énergie du niveau 1s calculée à partir du théorème de Koopmann; E_r est l'énergie de relaxation de l'atome ionisé après émission d'un électron; E_c et E_r sont des corrections dues aux effets de corrélation et à l'effet relativiste.

Tableau 3 (unités eV).

	Ne Réf. 17	CH 4 Réf. 18
ϵ_{1s}	891,7	305,0
E_r	— 23,1	— 14,1
ΔE_C	0,6	— 0,1
ΔE_R	0,8	0,1
Total	870,2	290,9 — 0,2 (vibrations)
Mesure Exp	870,1-870,2	290,6-290,7

III.3. Cristalochimie

L'E.S.C.A. permet de distinguer entre les différentes liaisons d'un certain élément dans une molécule ou un solide. En général est étudiée

mesures. La profondeur d'extraction de ces électrons efficaces dépend à la fois de l'élément considéré et de leur énergie cinétique. De façon générale, des électrons rapides extraits d'éléments de numéro atomique peu élevé reflètent les propriétés de volume ou de semi-surface.

une série de composés voisins ayant en commun un même élément. Ainsi ont été mesurés les déplacements des niveaux 1s du carbone et $2p_{3/2}$ du chlore dans des dérivés chlorés CCl_3X du méthane (Figure 8).

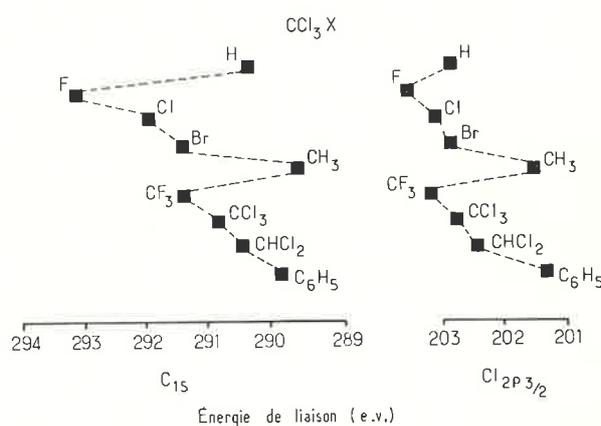


Figure 8.

Déplacements des pics C_{1s} et $\text{Cl}_{2p_{3/2}}$ dans les composés CCl_3X . Réf. 12.

Il est alors intéressant de corréler les déplacements observés avec une autre grandeur caractéristique de la liaison chimique. Plusieurs corrélations sont possibles.

III.3.1. Corrélations empiriques.

Ainsi, on a pu observer la corrélation suivante :

$$E_i(\text{C}1s) - E_i(\text{C}1s \text{ dans } \text{CH}_4) = \text{cte} \sum (X_i - X_H)$$

où X_i est l'électronégativité du li^{ème} ligand, X_H , l'électronégativité de l'hydrogène (Figure 9).

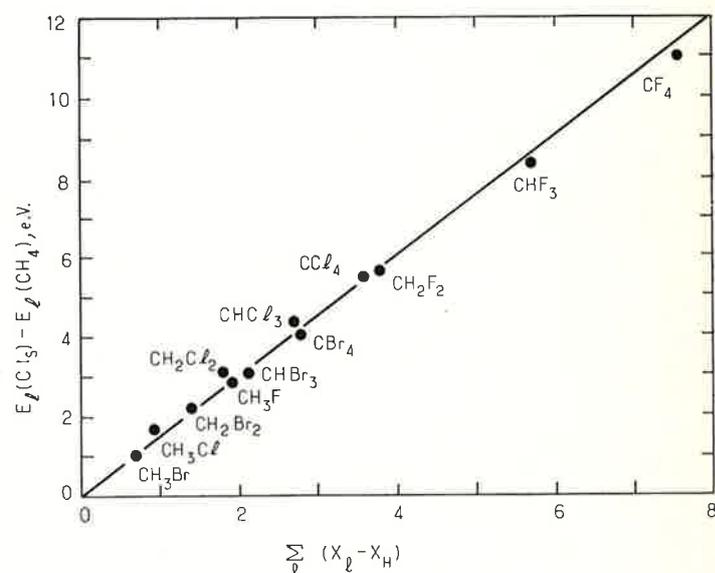


Figure 9.

Corrélation empirique (voir texte et Réf. 13, Réf. 14).

Citons encore l'étude de Urch et Murphy portant sur les aluminosilicates. Ils ont établi une corrélation entre la longueur de la liaison $\text{Al}-\text{O}$ et le déplacement du pic $\text{Al}2p$ (Figure 10).

Le déplacement des pics dépend aussi du nombre de coordination de l'élément considéré. Ceci a été mis à profit pour déterminer la coordinance de l'aluminium (16) et du magnésium (17) dans un certain nombre de minéraux.

III.3.2. Charge formelle

Le concept d'électronégativité en général ne permet pas une bonne corrélation. On préfère associer à l'élément étudié une charge formelle qui dépend de ses liaisons avec les différents ligands. On démontre

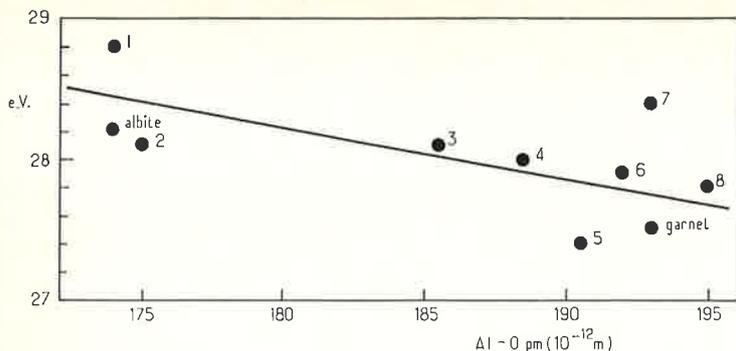


Figure 10.
Différence d'énergie entre les pics Si_{2p} et Al_{2p} en fonction de la longueur de la liaison Al — O.

(1 microcline; 2 anorthite; 3 sillimanite; 4 pyrope; 5 disthène; 6 α -alumine; 7 spinelle; 8 grossulaire). Réf. 15.

alors que le déplacement en énergie du niveau k de l'élément A est donné par :

$$\Delta E_p^k = C_A q_A + \frac{\sum q_B}{R_{AB}} + E_0$$

C_A est une constante proportionnelle à l'intégrale d'échange entre l'électron k et les électrons de valence. Les charges q_A , q_B peuvent être calculées théoriquement (M.O., S.C.F., C.N.D.O. : Molecular Orbital, Self Consistent Field, with Complete Neglect of Differential Overlap) (Figure 11) ou déterminées de façon self consistant à partir d'un nombre suffisant de composés.

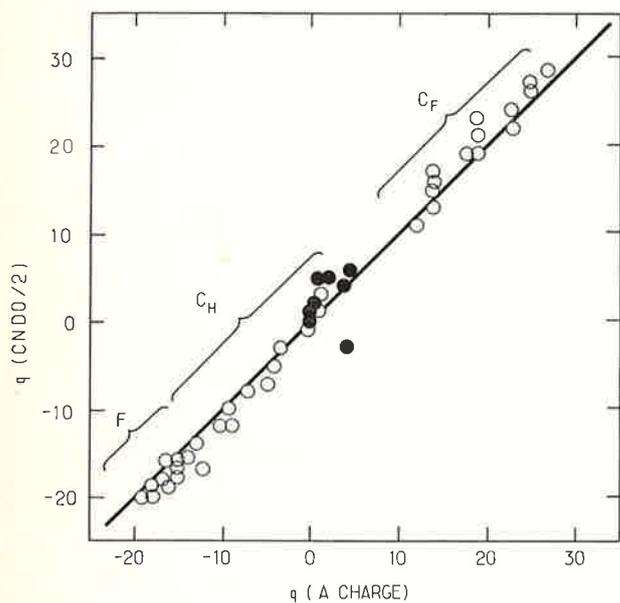


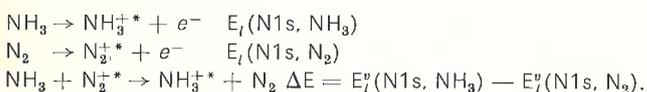
Figure 11.
Charges atomiques calculés et mesurés (q (ACHARGE)) pour différents benzènes fluorés; Réf. 18.

III.3.3. Approche thermodynamique.

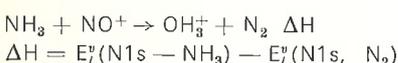
Une approche thermodynamique est aussi possible à condition de faire l'hypothèse suivante :

Un atome de charge atomique Z , ayant émis un électron interne se comporte pour ce qui est de ses liaisons chimiques comme un atome de charge $(Z + 1)$.

On indiquera par un astérisque qu'un électron 1s a été émis. Considérant des composés de l'azote par exemple, on peut écrire les réactions chimiques suivantes :



Supposant que N^{6+} se comporte comme O^{6+} , la dernière équation devient :



Cette relation est bien vérifiée (Figure 12).

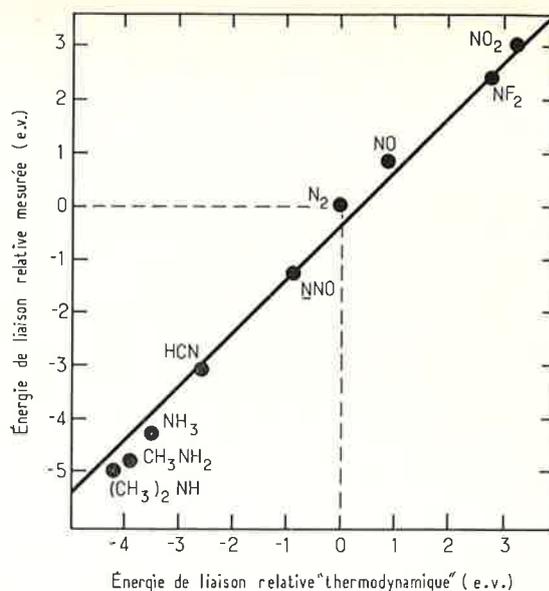


Figure 12.
Interprétation thermodynamique pour un certain nombre de composés de l'azote. (L'énergie du pic de l'azote 1s est repérée par rapport au pic de l'azote 1s dans N_2). Réf. 19.

On peut donc penser utiliser l'E.S.C.A. pour obtenir certaines données thermodynamiques.

III.4. Bande de valence

Il est possible aussi de mesurer la densité d'états $\rho(E)$ dans la bande de valence (Figure 13). L'interprétation est particulièrement simple si l'on utilise les R.X. comme source excitatrice. L'intensité du rayonnement est alors donnée par

$$I(E) \sim \int \rho(E') L(E - E') dE'$$

$L(E)$ est une fonction d'élargissement des raies déterminée expérimentalement.

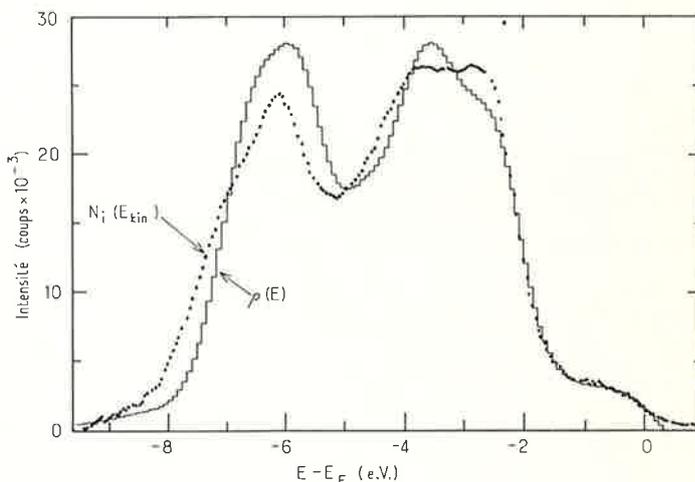


Figure 13.
Spectre de la bande de valence de l'or obtenu en utilisant un monochromateur. La courbe $\rho(E)$ est une courbe théorique. Réf. 20.

III.5. Étude des surfaces

Comme on l'a vu, la majorité des atomes émetteurs sont situés en surface. L'E.S.C.A. est donc une technique d'analyse des surfaces très sensible. Ainsi moins de 0,2 % d'une couche monoatomique d'atomes lourds a été détecté soit de l'ordre de 10^{12} atomes. De plus l'étude des déplacements des pics permet là encore de connaître l'état de liaison de l'atome considéré.

III.5.1. Étude de gaz adsorbés

L'étude à l'E.S.C.A. de gaz adsorbés, le plus souvent à la surface de métaux, permet d'étudier, d'une part la distribution semi-quantitative des atomes adsorbés en fonction de la profondeur, d'autre part, de suivre l'évolution des liaisons chimiques des atomes adsorbés au fur et à mesure de l'adsorption. Ainsi après adsorption de sept couches monoatomiques d'oxygène à la surface du molybdène, on observe la formation de MoO_3 (Figure 14).

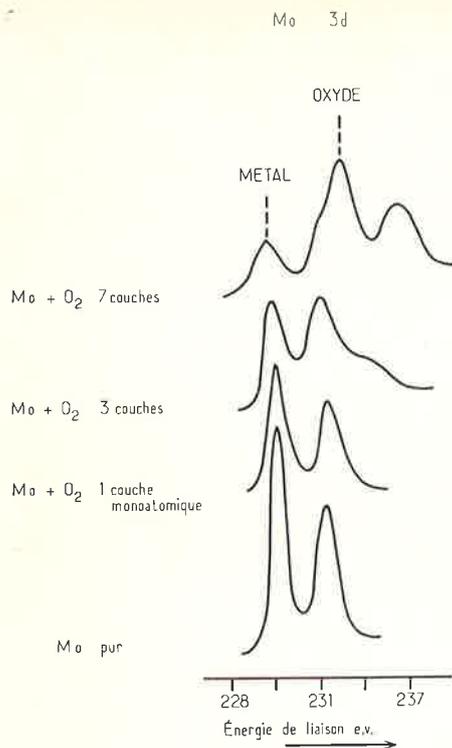


Figure 14. Évolution du pic 3d du Molybdène après adsorption de couches monoatomiques d'oxygène en surface. Réf. 21.

III.5.2. Étude de surfaces métalliques oxydées

L'épaisseur de la couche étudiée est en général plus grande que la profondeur d'extraction des électrons. Il est alors très intéressant d'utiliser le décapage ionique pour obtenir un profil quantitatif de la concentration d'oxyde en fonction de la profondeur. On observe le plus souvent que le décapage par argon s'accompagne d'une réduction de l'oxyde étudié. L'emploi d'oxygène en place de

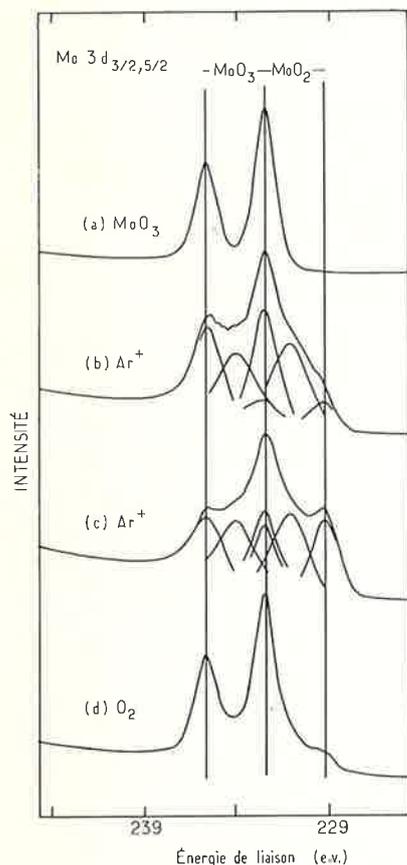


Figure 15. a) Évolution des pics $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ du Molybdène après décapage ionique. b) 400 eV Ar^+ (2 A, 5 mn). c) 400 eV Ar^+ (5 A, 5 mn). d) O_2 in situ (100 torr, 5 mn) Réf. 22.

l'argon élimine cet effet. Ainsi dans une étude du molybdène, on observe la réduction de MoO_3 en MoO_2 . Plus précisément, on observe tout d'abord une série d'oxydes intermédiaires MoO_x (x entre 2 et 3) donnant naissance à un large pic E.S.C.A. (Tableau 4 et Figure 15). On note la présence de ces mêmes oxydes MoO_x à la surface de molybdène commercial.

Tableau 4.

	Mo	MoO_2	MoO_x	MoO_3
Énergie de liaison (eV)				
Mo $3d_{5/2}$	228	229,3	231,2	231,2
Mo $3d_{3/2}$	231,2	232,4	234,3	235,5
O 1 s		530,7	~ 530,7	530,3
Largeur à mi-hauteur (pics Mo 3d)	$1,3 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$

III.5.3. La catalyse

Nous en donnerons brièvement un exemple (23). Il s'agit d'un catalyseur de désulfuration des pétroles. Un substrat d'alumine est imprégné de sels de cobalt et de molybdène (catalyseur N : 3,3 % CoO , 11,2 % MoO_3 , pourcentages en masse) puis calciné à une température de l'ordre de 500 °C. L'étude à l'E.S.C.A. de ce catalyseur a permis de montrer que les liaisons chimiques du molybdène et du cobalt en surface sont celles du molybdène et du cobalt dans les oxydes MoO_3 et $CoAl_2O_4$. En laboratoire, la désulfuration est simulée par le passage d'un courant $H_2S - H_2$ dans les proportions 15-85. On constate alors que le pic du molybdène se déplace dans une zone caractéristique de MoS_2 (Figure 16, a, b) ; par contre une partie seulement du cobalt est sulfurisée. Cette forme sulfurée est d'ailleurs peu stable et facilement réoxydable à l'air (Figure 16, c). Les auteurs concluent qu'au cours de la calcination une partie du cobalt a effectivement formé une phase $CoAl_2O_4$, phase qui assure la stabilité de ce catalyseur

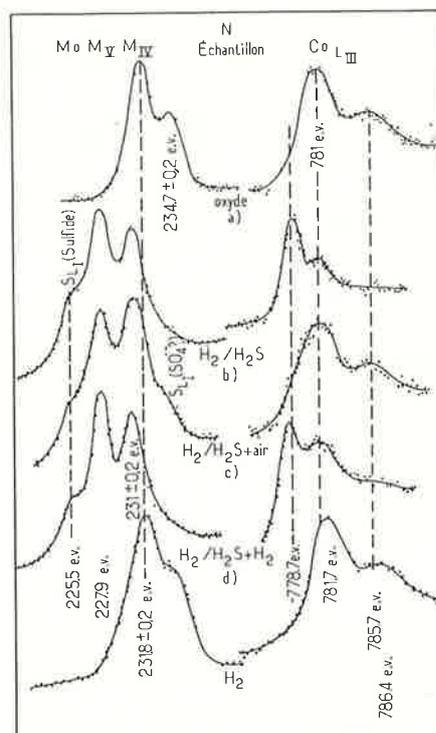


Figure 16. Évolution des pics M ($3d_{3/2}$) et M ($3d_{5/2}$) du Molybdène et L du Cobalt après différents traitements [a) oxyde avant traitement ; b) réaction à 400 °C dans une atmosphère H_2/H_2S ; c) mêmes conditions qu'en (b) suivi d'un passage à l'air humide ; d) mêmes conditions qu'en (b) suivi d'un passage en atmosphère d'hydrogène. Réf. 23].

III.6. Applications industrielles

Elles sont très nombreuses. L'E.S.C.A. en particulier donne rapidement des résultats qualitatifs. Les domaines d'applications sont variés : la catalyse, l'analyse élémentaire d'éléments en surface, la corrosion, la structure de bandes des semi-conducteurs, l'étude de la lubrification de pièces métalliques, l'étude des surfaces de fractures effectuées in situ par exemple.

Dans cette revue sommaire, nous avons surtout cité des travaux d'auteurs utilisant le rayonnement X comme source excitatrice. La matière peut aussi être excitée par un rayonnement U.V. ou par un bombardement d'électrons.

De même, il est possible d'étudier non seulement les pics de photo-électrons mais aussi les pics Auger et de nombreux effets secondaires (multiplets, shake up, shake off, plasmons). Pour plus de détails, on peut se référer à différents ouvrages généraux cités en référence.

Bibliographie

- (1) E.S.C.A. atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy, K. Siegbahn *et al.*, Upsala 1967.
- (2) E.S.C.A. applied to free molecules, K. Siegbahn *et al.*, North Holland publish Comp., Amsterdam.
- (3) Photoelectron Spectroscopy, A. D. Baker, D. Betteridge, 1972, Pergamon Press Oxford.
- (4) Electron emission spectroscopy, *Proced. of N.A.T.O. Summer Institute held at the University of Gent, Belgium*, W. Dekeyser *et al.*, 1973, D. Reidel Publish. Comp. Dordrecht, Holland.
- (5) X Ray spectroscopy, S. B. M. Magström *et al.*, chap. 8, X Ray photo-electron spectroscopy, 1974, McGraw-Hill, New York.
- (6) Electron spectroscopy, *Proceed. of an Intern. Conf. held at*

Asilomar Pacific Grove Calif. 1972, North Holland. Publish comp., Amsterdam.

- (7) Electron spectroscopy, *Proceed. of an Inter. Conf. held at Namur Belgium 1974*, Elsevier, Amsterdam.
- (8) K. Siegbahn, 1967, Réf. 1, p. 15.
- (9) K. Siegbahn, 1967, Réf. 1, p. 36.
- (10) K. Siegbahn, 1974, Réf. 7, p. 3.
- (11) W. E. Swarth and D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 1774.
- (12) D. T. Clark, 1972, Réf. 4, p. 411.
- (13) D. A. Shirley, *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 23 (ed. par I. Prigogine et S. A. Rice).
- (14) T. D. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4184.
- (15) D. S. Urch et S. Murphy, 1974, Réf. 7, p. 167.
- (16) D. E. Day, *Nature*, 1963, **200**, 649.
- (17) F. Freund et M. Hamich, *Z. Anorg. All Chemie*, 1971, **385**, 209.
- (18) D. W. Davis, D. A. Shirley et T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 671.
- (19) W. L. Jolly, 1972, Réf. 6, p. 629.
- (20) D. A. Shirley, 1972, Réf. 6, p. 603.
- (21) C. R. Brundle, 1974, Réf. 7, p. 291.
- (22) K. S. Kim *et al.*, 1974, Réf. 7, p. 351.
- (23) R. M. Friedman *et al.*, 1974, Réf. 7, p. 437.
- (24) C. M. Moser *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **12**, 230.
- (25) W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 1017.

Édition française des règles de nomenclature pour la chimie inorganique

Un numéro spécial de 64 pages du « Bulletin », édité par la Société Chimique de France, présentant les règles formulées, en 1970, par la Commission de nomenclature en chimie inorganique de l'I.U.P.A.C.

Prix : 30 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Il ne sera pas délivré de facture.