

Application de la spectroscopie E.S.C.A. à l'étude de solides inorganiques*

G. Hollinger et Tran Minh Duc

(Institut de Physique Nucléaire, Université Claude-Bernard Lyon-I et IN 2 P 3, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)



G. Hollinger



Tran Minh Duc

Il ne s'agit pas dans cet article de passer en revue tous les problèmes rencontrés lors d'une étude, par spectroscopie E.S.C.A., de composés solides inorganiques ni d'effectuer une compilation des nombreuses applications possibles de cette technique. Le but poursuivi est d'exposer de façon critique et en les illustrant de quelques exemples, trois points fondamentaux pour toute interprétation de données E.S.C.A. Ils concernent le choix du niveau de référence pour la mesure des énergies de liaison des électrons, les différents processus physiques intervenant dans les déplacements des niveaux électroniques de cœur et enfin certains problèmes expérimentaux liés à la réalisation correcte d'une mesure.

Les questions concernant l'interprétation des structures des bandes de valence, les largeurs et intensités des raies, les effets multisélectro-niques (shake off, shake up, plasmons, transitions Auger), les effets de multiplets sur la structure de niveaux de cœur, et les problèmes liés au caractère de surface ou de volume d'une énergie de liaison ne seront pas abordés.

I. Choix d'un niveau de référence

I.1. Niveau de Fermi

Le choix du niveau de référence lors d'une mesure d'énergie de liaison d'un niveau électronique dans un solide est un problème fondamental, surtout lorsque la mesure est ensuite confrontée à une interprétation théorique. Ce point n'est cependant pas explicitement discuté dans la plupart des travaux. Pour des composés gazeux la question ne comporte pas d'ambiguïté : le niveau de référence naturel est le niveau du vide qui décrit l'état énergétique d'un électron au repos

* Communication présentée lors de la Journée de spectroscopie E.S.C.A. organisée, le 3 octobre 1974 à Orléans, par la Société Chimique de France et le G.A.M.S.

à l'infini. Le principe de la conservation de l'énergie permet alors, en négligeant l'énergie de recul de l'atome ionisé, d'écrire la relation suivante correspondant au processus photoélectrique :

$$h\nu = E_C(\text{spect.}) + E_B^V + C \quad (I)$$

où $h\nu$ est l'énergie de la raie excitatrice, $E_C(\text{spect.})$ l'énergie cinétique de l'électron dans le spectromètre, E_B^V l'énergie de liaison référée au niveau du vide et C une constante caractéristique de l'appareillage. En revanche pour un solide l'énergie cinétique d'un électron caractéristique d'un niveau est perturbée lorsque le photoélectron franchit la surface du solide. Le choix naturel de la référence ne peut plus être automatiquement le niveau du vide.

Le principe de mesure illustré par la figure 1 impose alors pratiquement le choix du niveau de Fermi. En effet si l'échantillon est en contact électrique et en équilibre thermodynamique avec le spectromètre,

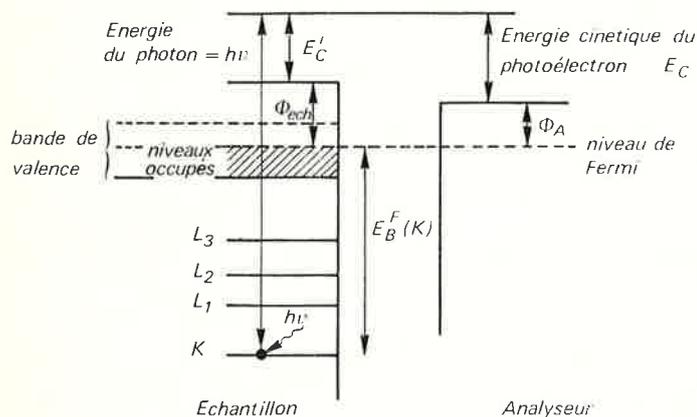


Figure 1. Diagramme d'énergie en E.S.C.A. pour un échantillon conducteur en contact électrique avec l'analyseur.

leurs potentiels électrochimiques (et donc les niveaux de Fermi) s'égalisent par variation des potentiels de Volta. Il est alors facile d'exprimer l'énergie de liaison d'un niveau de l'échantillon par rapport à une référence prise au niveau de Fermi :

$$h\nu = E_C(\text{spect.}) + E_B^F + \Phi_A \quad (II)$$

E_B^F est l'énergie référée au niveau de Fermi et Φ_A le travail d'extraction du spectromètre. Une fois cette constante déterminée, l'obtention de l'énergie de liaison E_B^F est immédiate. Le niveau de Fermi est la référence traditionnellement utilisée dans les études de solides et pratiquement tous les résultats publiés s'y conforment. Cette référence imposée par la technique de mesure ne provient donc pas d'un choix raisonné. Pour les métaux, il n'y a pas de problème fondamental concernant son utilisation, ce n'est plus le cas pour les composés non métalliques. En premier lieu, l'égalisation des niveaux de Fermi de l'échantillon non conducteur et du spectromètre est alors hypothétique. Cette difficulté peut être contournée en utilisant la méthode de calibration discutée plus loin; de plus, la localisation et parfois même la signification du niveau de Fermi dans des semiconducteurs ou isolants ne sont pas toujours bien établies surtout si le composé est irradié par un rayonnement X ou UV (1, 2). Ainsi certains auteurs suggèrent que le très grand nombre de paires électron-trou créées sous irradiation modifie la densité de porteurs de charge et peut déplacer le niveau de Fermi de semiconducteurs faiblement dopés vers sa position intrinsèque. D'autres travaux ont montré que pour certains types de semiconducteurs, le niveau de Fermi de l'échantillon irradié n'est pas au centre de la bande interdite (5, 6). Pour les isolants, le niveau de Fermi peut être positionné au centre de la bande interdite. Des mesures faites sur SiO_2 (6) ont confirmé ce schéma. Cependant, l'importance de l'influence de l'irradiation (position du niveau de Fermi, courbures de bandes) sur les composés non métalliques n'est pas, à l'heure actuelle, bien clarifiée. D'autre part, dans les semiconducteurs, la position du niveau de Fermi à l'intérieur de la bande interdite varie avec la concentration et la nature des dopants. Par exemple, dans le cas d'échantillons de silicium fortement dopés, il a été montré (7) que les énergies de liaison d'électrons $2p$ étaient égales respectivement à 100,0 et 99,0 eV pour des composés de type n et p . Cette variation n'est pas due à des effets d'interactions chimiques mais, simplement, au déplacement du niveau de référence.

Donc, toute variation d'énergie de liaison E_B^F d'un composé à un autre n'est pas forcément liée à un changement des structures et liaisons chimiques. Dans tous les cas, il restera la difficulté de comparer des énergies expérimentales référées au niveau de Fermi et des énergies théoriques absolues. A ce propos, on peut avancer l'argument de Carley et al. (8). Ces auteurs considèrent que l'échantillon, le spectromètre et la terre sont reliés électriquement et que, de ce fait, les énergies sont mesurées par rapport au niveau de Fermi de la terre; elles seraient alors à une constante près des mesures d'énergies absolues.

1.2. Niveau du vide

Par similitude avec les gaz, il est possible d'utiliser pour les solides, le niveau du vide de l'échantillon comme référence. L'énergie de liaison référée à ce niveau, E_B^V , s'exprime alors par la relation :

$$E_B^V = E_B^F + \Phi_{\text{éch.}} \quad (III)$$

où $\Phi_{\text{éch.}}$ est le travail d'extraction de l'échantillon.

Une telle procédure se heurte à plusieurs objections. Il y a, tout d'abord, la difficulté expérimentale d'obtenir une valeur exacte de la fonction d'extraction. Si celle-ci est assez bien connue pour les métaux, il en est autrement pour la plupart des composés non conducteurs. Cet écueil pourrait être contourné en déterminant directement les énergies référées au niveau du vide avec la méthode préconisée par Ascarelli et al. (9) et basée sur la mesure du flux d'électrons secondaires de très basse énergie.

La seconde objection est plus fondamentale. Elle a trait à la variation de la fonction d'extraction de l'échantillon dans certaines conditions sans qu'il y ait de modification chimique. Ainsi, la fonction d'extraction d'un métal varie d'une face cristalline à une autre; de même elle change pendant l'adsorption de gaz inertes sur sa surface. Une énergie de liaison référée au niveau du vide n'est donc pas uniquement caractéristique des liaisons à l'intérieur du solide mais aussi de son état de surface. De ce fait, peu d'auteurs utilisent le niveau du vide comme référence. Citons, cependant, Jorgensen qui donne toutes ses mesures référées au niveau du vide en utilisant une procédure de calibration indirecte (10) et Shevchik et al. (11) qui ont essayé d'interpréter des énergies de composés III-V et II-VI en ajoutant la fonction d'extraction aux énergies mesurées par rapport au niveau de Fermi. Il existe aussi toute une série de travaux récents (12, 13, 14) où, pour comparer les énergies (référées au vide) d'espèces gazeuses bien connues, avec celles de ces mêmes espèces adsorbées sur une surface, on a calculé l'énergie référée au niveau du vide de l'échantillon avec la relation (III).

1.3. Niveaux internes

Un autre niveau de référence a été utilisé par Ley et al. (5) puis Shevchik et al. (11) lors d'études de semiconducteurs de type III-V et II-VI faites respectivement avec une raie X monochromatisée de 1 486,6 eV et une radiation U.V. de 40,8 eV. Il s'agit du sommet de la bande de valence. Les énergies ainsi mesurées sont difficilement interprétables et comparables (11). De telles mesures permettent, néanmoins, de fixer, en utilisant les valeurs référées au niveau de Fermi, la position du niveau de Fermi dans la bande interdite (5, 6).

Une autre approche semble beaucoup plus prometteuse. Elle n'a été appliquée qu'aux métaux mais pourrait se généraliser. Elle est basée sur l'expression de la fonction d'extraction d'un métal démontrée par Lang et Kohn (15) : $\Phi = \chi - \mu$, où χ est le potentiel de surface correspondant à la rupture du potentiel électrostatique du solide à l'interface et μ le potentiel chimique des électrons référés au potentiel électrostatique moyen dans le métal. (μ est une quantité généralement négative, on ne considérera que sa valeur absolue dans la suite du texte). Cette relation est schématisée sur le diagramme d'énergie d'un solide représenté sur la figure 2. Le niveau de Fermi, le niveau

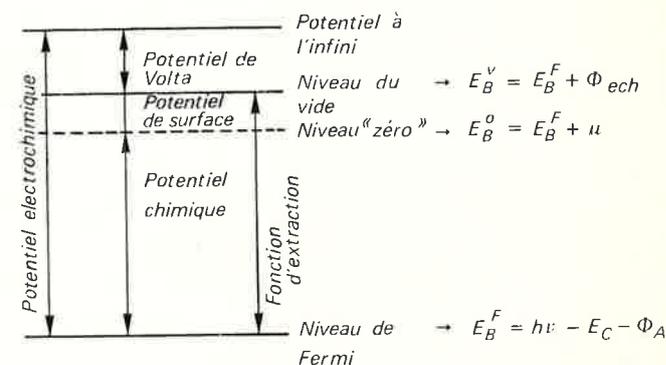


Figure 2. Diagramme d'énergie pour un solide et relations entre les différentes valeurs d'énergie de liaison selon les niveaux pris comme référence.

du vide, le niveau du potentiel à l'infini et les quantités correspondant au potentiel électrochimique, au potentiel de Volta et à la fonction d'extraction y sont définis. Comme le travail d'extraction est fonction de deux quantités, le potentiel de surface caractéristique des dipôles de surface du solide et le potentiel chimique caractéristique des liaisons chimiques intervenant dans celui-ci, il est logique de ne faire intervenir dans un déplacement chimique que l'influence du potentiel chimique référés au potentiel électrostatique moyen interne. Friedman et al. (16) ont alors proposé de considérer ce niveau comme étant le zéro naturel des énergies potentielles dans le solide par rapport auquel il faudrait naturellement mesurer les énergies de liaison. Pour une espèce donnée, le déplacement chimique vrai d'un solide à un

autre serait égal à la somme des variations des énergies référées au niveau de Fermi et des potentiels chimiques :

$$\Delta E_B^0 = \Delta E_B^F + \Delta \mu.$$

L'énergie ainsi obtenue est caractéristique des propriétés du solide et non de celles de sa surface. Cette démarche n'est pas aisée à mettre en œuvre car le potentiel chimique n'est pas une quantité mesurable et il faut avoir recours à des valeurs théoriques connues seulement pour quelques métaux (15). L'extrapolation aux éléments non métalliques n'est donc pas possible actuellement. Friedman et al. (16a) ont pu ainsi interpréter correctement les déplacements chimiques

II. Interprétation d'une mesure

Le but d'une étude E.S.C.A. sur un composé inorganique est souvent de relier les énergies des électrons de cœur aux propriétés ou à la structure du composé. Dans de nombreux cas, il faudra comparer les énergies de liaison mesurées sur différents échantillons et interpréter les déplacements chimiques au moyen d'un modèle théorique permettant de corréler les mesures avec la représentation de grandeurs physiques intéressantes (transfert de charge sur l'atome, distance interatomique, rayon de valence, potentiel cristallin, etc...) et de dégager des informations sur la structure du composé. L'expérience donne des énergies référées au niveau de Fermi et la théorie, des énergies absolues. Les paramètres théoriques calculables par différents modèles le sont très souvent pour des molécules libres. Les modèles faisant intervenir la périodicité du solide se limitent, dans la plupart des cas, aux calculs des énergies des niveaux de valence. Pour résoudre cette difficulté, beaucoup d'auteurs ont admis implicitement que les déplacements chimiques mesurés sur des solides correspondaient à ceux qui existeraient en phase gazeuse, ce qui permet d'utiliser les modèles théoriques de molécules libres. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par Gelius et al. (17) sur une série de composés organiques étudiés sous forme gazeuse, puis solide. En chimie inorganique les systèmes étudiés ont une complexité telle qu'ils ne peuvent pas être décrits dans la plupart des cas avec les modèles de molécules libres conduisant à des calculs de type *ab initio*. Lorsqu'ils considèrent aussi les orbitales immédiatement inférieures à celles constituant la bande de valence, les calculs de densité d'états de solides, les plus puissants donnent des résultats en désaccord avec l'expérience. Par exemple, en se référant au sommet de la bande de valence, Stuckel et al. (18) trouvent une énergie de 12,6 eV pour le niveau 3d du zinc dans ZnSe à l'aide de calculs S.C.O.P.W. (Self-consistent orthogonalized plane wave) alors que Shevchik et al. (19) l'ont mesuré à 10,0 eV.

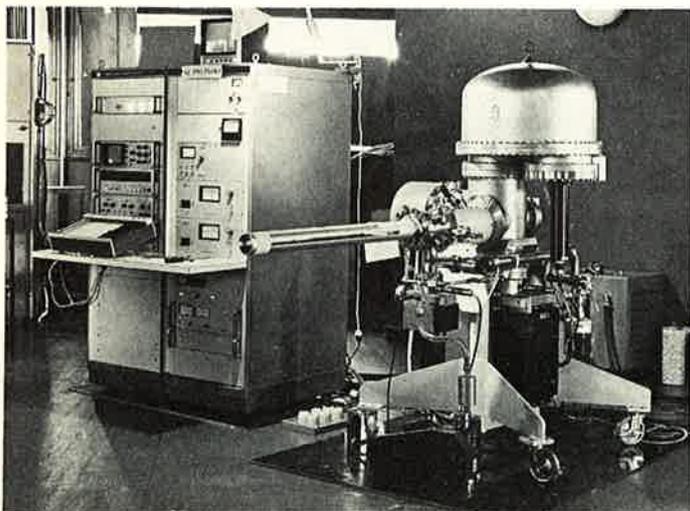
II.1. Énergie de liaison

De ce fait, on a souvent recours aux prédictions du modèle électrostatique à charges ponctuelles qui, bien que très simple, permet souvent de décrire de façon satisfaisante le comportement de certaines familles de composés. Gelius (20) a montré que le modèle à potentiel était relié à l'expression théorique du déplacement chimique exprimé avec les modèles les plus élaborés. L'énergie de liaison d'un électron d'une orbitale donnée est égale, par définition, à la différence des énergies totales du système initial et du système final :

$$E_B = E_{\text{tot}}^f - E_{\text{tot}}^i \quad (IV)$$

Une manière de calculer l'énergie E_B est de l'exprimer sous la forme suivante :

$$E_B = E_{\text{tot}}^{f, HF} - E_{\text{tot}}^{i, HF} + \Delta E^{\text{corr}} + \Delta E^{\text{rel}} \quad (V)$$



Spectromètre E.S.C.A. Hewlett Packard 5950 A.

des niveaux 3d de l'étain lors de la transition de la phase α à la phase β . Dans ce cas précis, le déplacement chimique mesuré, $\Delta E_B^F(3d)$ est égal à 0,3 eV, la variation du potentiel chimique $\Delta \mu$ est de 0,95 eV et donc le déplacement chimique vrai correspond à la valeur de 1,25 eV. Ces auteurs ont aussi traité le cas des alliages or-étain (16b) mais alors, le potentiel chimique $\Delta \mu$, non calculable, a été considéré comme paramètre variable. La généralisation de cette approche est donc liée aux développements des méthodes de calcul des potentiels chimiques dans les solides.

En conclusion de cette discussion, il ressort que le niveau de Fermi est la référence imposée par la technique E.S.C.A. mais que ce choix n'est pas le plus logique surtout s'il s'agit d'étudier des composés non conducteurs.

où E_{tot}^{HF} est l'énergie totale Hartree-Fock non relativiste, ΔE^{corr} la variation de l'énergie de corrélation électron-électron dans l'état initial et dans l'état final et ΔE^{rel} la variation correspondante de l'énergie relativiste (tenant compte en particulier de l'interaction spin-orbite). De tels calculs ont été réalisés pour des atomes ou des molécules simples (21) (de type CH_4 , H_2O , ...).

En appliquant le théorème de Koopmans qui, dans l'approximation soudaine, prend l'énergie de liaison égale à la valeur négative de l'énergie Hartree-Fock ϵ_{HF} de l'orbitale dans l'état fondamental, il faut faire intervenir dans le bilan des énergies une quantité E_R appelée énergie de réorganisation ou de relaxation. Cette grandeur correspond à l'énergie qu'acquiert l'ion final lorsque les orbitales voisines se réarrangent jusqu'à obtenir une énergie minimale; elle sera discutée plus loin. La relation (V) devient :

$$E_B = -\epsilon_{\text{HF}} + E_R + \Delta E^{\text{corr}} + \Delta E^{\text{rel}} \quad (VI)$$

De tels calculs *ab initio* ne peuvent se faire là aussi que pour des atomes, ions ou molécules simples.

II.2. Déplacement chimique

D'après la relation (VI) le déplacement chimique d'une orbitale d'un atome i d'une espèce à une autre s'exprime par :

$$\Delta E_{B_i} = -\Delta \epsilon_{\text{HF}} + \Delta E_R + \Delta^2 E^{\text{corr}} + \Delta^2 E^{\text{rel}} \quad (VII)$$

$\Delta^2 E^{\text{corr}}$ et $\Delta^2 E^{\text{rel}}$ sont des quantités négligeables et le déplacement chimique dépend de deux quantités : $\Delta \epsilon_{\text{HF}}$ caractéristique des propriétés du composé étudié dans son état fondamental et ΔE_R fonction du processus de photoionisation. Généralement la variation d'énergie de relaxation est négligée et la relation (VII) se réduit à :

$$\Delta E_{B_i} = -\Delta \epsilon_{\text{HF}} \quad (VIII)$$

II.3. Modèle à potentiel

Il a été montré (17, 21), à l'aide d'une succession d'approximations, qu'en ne l'appliquant qu'aux électrons de cœur la relation (VIII) devenait :

$$\Delta E_{B_i} = kq_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} + I \quad (IX)$$

où q_i est la charge sur l'atome i , q_j les charges sur les atomes j voisins, r_{ij} les distances entre les atomes i et j et I une constante caractéristique du composé de référence. Cette expression connue sous le nom de modèle à potentiel a été, à l'origine, déduite des lois de l'électrostatique classique. Elle a été appliquée avec succès pour interpréter les déplacements chimiques d'électrons de cœur dans de très nombreux composés moléculaires gazeux et solides (17). Elle a aussi été utilisée dans des études de solides cristallisés en faisant intervenir l'influence de tous les atomes dans le potentiel cristallin V :

$$V = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} = \frac{\Phi q_i}{R_{ij}} \quad (X)$$

où Φ est une constante calculable (22), caractéristique du réseau cristallin, reliée à la constante de Madelung et R_{ij} la distance au plus proche voisin. Le paramètre k est égal théoriquement à l'intégrale de Coulomb de répulsion entre un électron de cœur et un électron de valence. C'est une constante caractéristique de l'atome i , prise comme paramètre ajustable dans les comparaisons entre déplacements chimiques expérimentaux et calculés. Même si une telle procédure est quelquefois contestée, il a été souvent constaté qu'en utilisant ce modèle simple les hypothèses faites sont vérifiées *a posteriori* puisqu'il existe une bonne corrélation entre les énergies expérimentales et calculées. Un exemple en est donné sur la figure 3 qui représente les déplacements chimiques par rapport au magnésium, corrigés ou non du potentiel cristallin, en fonction des charges calculées pour les composés MgF_2 , MgO , Mg_2Si , Mg_2Sn et Mg_2Ge . Les charges ont été calculées à partir de concepts d'électronégativité et de l'échelle de Sanderson. Les mesures sur Mg_2Si , Mg_2Sn et Mg_2Ge sont dues

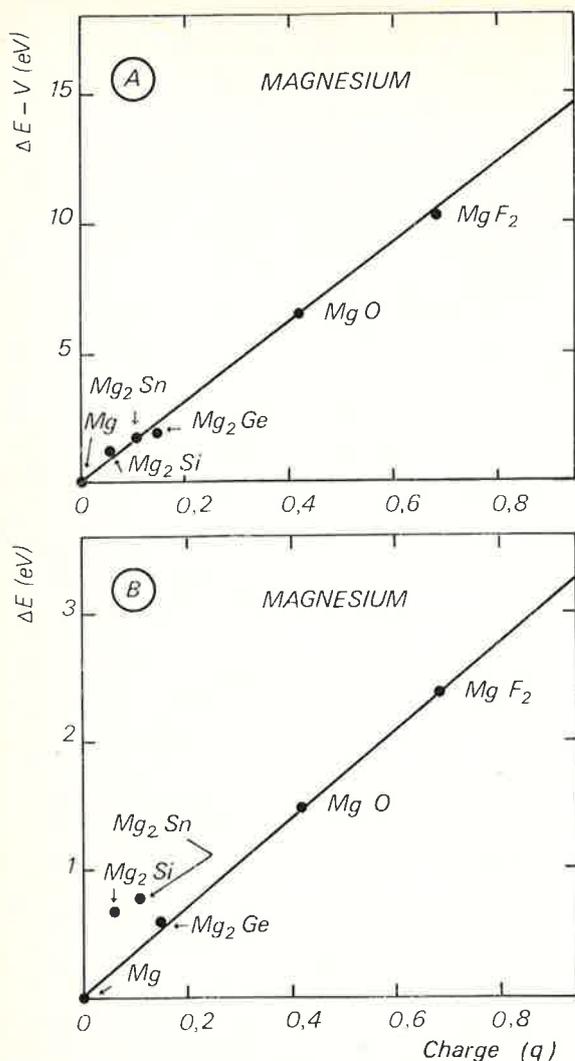


Figure 3. Corrélation entre déplacements chimiques expérimentaux corrigés (A) et non corrigés (B) de l'effet de champ cristallin avec les charges calculées pour une série de composés binaires du magnésium.

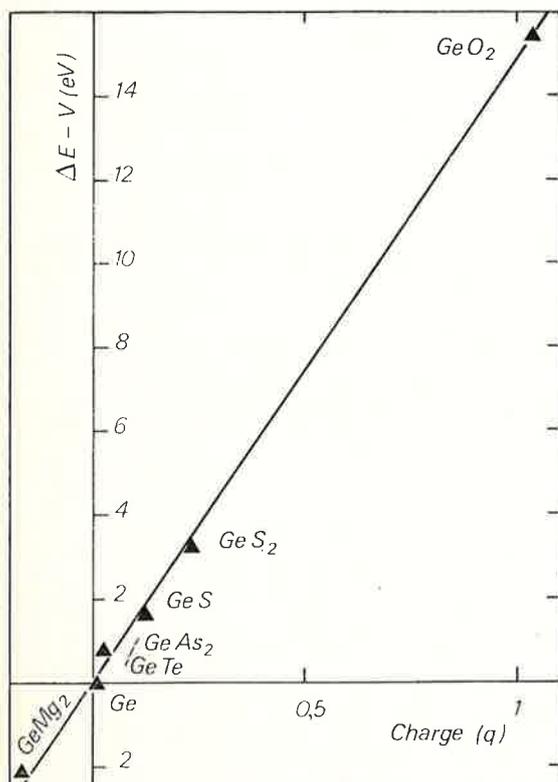


Figure 4. Corrélation entre les déplacements chimiques d'électrons Ge 3d corrigés des effets du potentiel cristallin et les charges calculées à partir de l'échelle d'électronégativité de Pauling pour une série de composés binaires du germanium.

à Tejada et al. (23). En ne corrélant que le déplacement chimique à la charge (Figure 3B) l'accord est mauvais pour les faibles déplacements de charge, par contre, la corrélation est très correcte si l'on fait intervenir le potentiel cristallin. L'influence des charges sur les atomes voisins est donc loin d'être négligeable dans le déplacement chimique. La figure 4 montre aussi une bonne corrélation obtenue sur une série de composés binaires du germanium (24). Une telle relation entre un déplacement chimique mesuré et une charge calculée permet, pour un composé de structure inconnue, de trouver la charge sur un atome en mesurant simplement une énergie de liaison. On pourra alors, dans certains cas, caractériser les liaisons existantes en utilisant le concept du caractère ionique partiel des liaisons. Ainsi, pour une série de verres de type $GeS_{3-x}Te_xAs_2$ les déplacements chimiques mesurés sur le germanium laissent présager l'existence de cellules $Ge(S_{3-x}Te_x)$ et cela en accord avec des conclusions tirées d'une étude des propriétés thermodynamiques et électriques de ces composés (24). Dans ce cas, l'E.S.C.A. a été un des moyens permettant de confirmer que le germanium était lié préférentiellement au soufre et au tellure plutôt qu'à l'arsenic.

II.4. Relaxation

Souvent les prédictions des modèles basés sur les propriétés de l'état initial (relation VIII), le modèle à potentiel en particulier, ne permettent pas de rendre compte du sens et de l'intensité des déplacements chimiques mesurés. Il faut alors faire intervenir les énergies de relaxation (17, 21, 25) (relation VII) pour tenter de les expliquer. L'énergie de relaxation est une grandeur liée à la dynamique du processus de photoionisation et en particulier aux propriétés de l'état final (atome ayant une vacance sur une orbitale). L'énergie de relaxation peut être définie comme étant la différence de l'énergie de liaison Hartree-Fock E_B^{HF} et l'énergie calculée avec le théorème de Koopmans ϵ^{HF} :

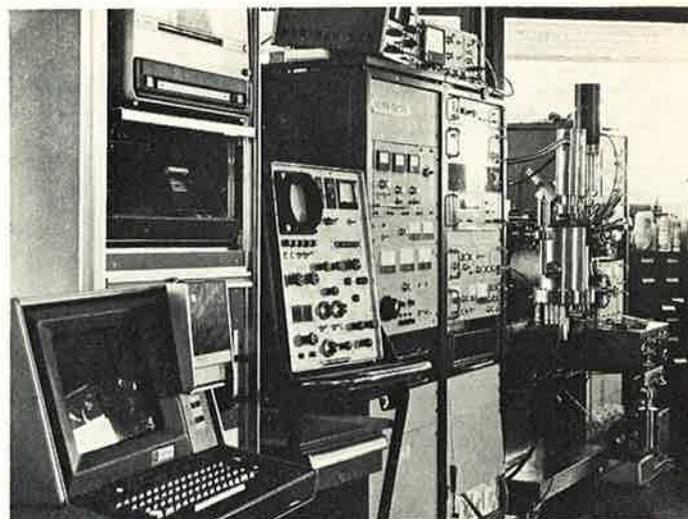
$$E_R = E_B^{HF} + \epsilon^{HF}$$

où

$$E_B^{HF} = E_{tot}^{HF} - E_{i,tot}^{HF}$$

Il a été montré (17) que l'énergie de relaxation peut s'exprimer sous la forme d'une somme d'une contribution atomique et d'une contribution extra atomique. La relaxation atomique correspond à la contraction des orbitales de l'atome ionisé vers son cœur. La relaxation extra atomique est due aux interactions de la vacance avec les orbitales électroniques des atomes voisins. Cette dernière quantité a été longuement discutée par Shirley et al. (21, 25, 26, 27). Elle varie avec les propriétés de la molécule ou du solide et contribue, dans certains cas, de façon non négligeable au déplacement chimique, comme il sera vu à travers quelques exemples.

Davis (28) a calculé pour une série de composés organiques gazeux les énergies de relaxation d'atomes de carbone engagés dans différents types de molécules. Alors que les déplacements chimiques mesurés varient de 0 à 12 eV, les énergies de relaxation trouvées s'étendent sur 7 eV et doivent donc intervenir dans une interprétation de déplacements chimiques. D'autre part, Davis (28) a montré que les énergies de relaxation varient avec les structures moléculaires, en particulier plus la molécule est grosse, plus l'énergie de relaxation augmente. Mais pour une série de molécules de même type, la variation d'énergie de relaxation est très faible, et on peut alors utiliser simplement le modèle à potentiel pour interpréter les mesures. Plus générale-



Spectromètre E.S.C.A. Vacuum Generatas E.S.C.A. III et station terminale d'acquisition et de traitement des données, raccordée au calculateur C.O.C. 1700 de l'I.P.N.

ment Shirley (26) a montré que pour un atome donné, les effets de relaxation entraînent les inégalités :

$$E_B (\text{atome libre}) > E_B (\text{diatomique}) > E_B (\text{solide}).$$

Certains travaux (12, 13, 14, 29) ont montré des différences importantes entre les énergies de liaison référées au niveau du vide d'espèces adsorbées sur des surfaces. Entre les valeurs mesurées pour des molécules de xénon gazeux et celles de xénon physisorbé (13) sur du platine il existe une variation ΔE_B de $-2,3$ eV explicable par des effets de relaxation extra atomique. De même Citrin et Haman (30) ont pu ainsi interpréter les différences entre les énergies de liaison de gaz rares implantés dans différentes matrices métalliques. Il est évident que les effets de relaxation vont être amplifiés dans les cas d'états finals à 2 trous existant lors de processus Auger. Il a été constaté (27, 31) que dans certains cas, les déplacements chimiques d'électrons Auger et de photoélectrons étaient très différents alors que l'on pouvait s'attendre à une similitude. En effet, dans un calcul de déplacement chimique Auger n'intervient en fin de compte que le déplacement d'un seul niveau. Shirley et al. (27) ont montré que les différences mesurées étaient dues à des variations d'énergies de relaxation. Une façon d'illustrer ce phénomène est de calculer les différences d'énergies de relaxation d'électrons Auger et de photoélectrons dans différents composés. Une bonne approximation de cette différence (27) consiste à calculer la variation des différences d'énergies cinétiques d'électrons Auger et de photoélectrons (ou des pseudo-énergies de liaison des Auger et des énergies de liaison des photoélectrons). Par exemple on a constaté (tableau I) une différence de 5,2 eV entre Zn et ZnF₂ et de 1,0 eV entre ZnO et ZnF₂ (mesures de Ley et al. (27)). Nous avons trouvé les mêmes effets sur Mg, MgO et MgF₂.

Tableau I.

Variation des différences d'énergies de relaxation d'électrons Auger et de photoélectrons dans des composés du zinc et du magnésium (en eV).

	$\Delta[E'_b(\text{LMM}) - E_b(\text{M})]$		$\Delta[E'_b(\text{KLL}) - E_b(\text{L})]$
Zn	5,2	Mg	5,5
ZnO	1,0	MgO	2,3
ZnF ₂	(0)	MgF ₂	(0)

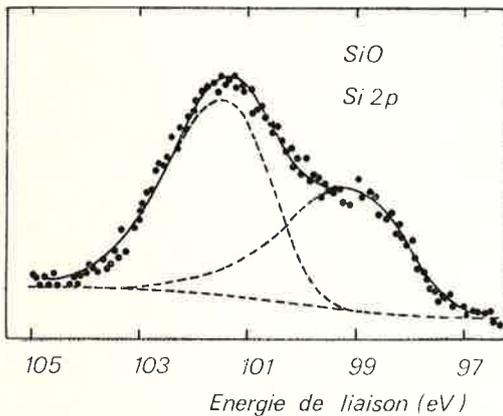


Figure 5. Spectre des électrons Si 2p de SiO déconvolué en deux composantes séparées par 2,2 eV.

II.5. Exemple d'application de l'E.S.C.A. : SiO

De nombreux sujets peuvent être traités par E.S.C.A. sans que la connaissance d'énergies de liaison absolues soit indispensable. La forme des spectres d'électrons de cœur, les dédoublements, leurs intensités et largeurs, l'examen des bandes de valence, amènent certains éléments de réponse à des problèmes particuliers. Le cas du monoxyde de silicium (6) en couche mince préparé par évapo-

III. Problèmes expérimentaux

III.1. Calibration du spectromètre

Pour obtenir des énergies référées au niveau de Fermi, il faut calibrer correctement le spectromètre et donc visualiser le niveau de Fermi en mesurant le spectre de la bande de valence d'un métal. La position du niveau de Fermi correspond alors aux derniers niveaux occupés. Si l'on dispose d'un spectromètre conventionnel, on peut utiliser le palladium qui a une forte densité d'états au niveau de Fermi. Si le spectromètre possède une source X monochromatisée, on peut

utiliser l'or dont l'intensité de la bande de valence est moins intense vers le niveau de Fermi. Dans les deux cas on trouve pour la raie étalon Au 4f_{7/2} une énergie variant de 83,8 eV (34) à 84,0 (5). Il existe, actuellement, une série de niveaux étalons connus à $\pm 0,2$ eV s'étendant sur une gamme de 1 000 eV permettant de vérifier la calibration d'un appareillage (Tableau II). La mesure d'énergies de substances conductrices ne pose alors plus de difficulté; par contre l'analyse de composés non conducteurs est perturbée principalement par l'apparition d'un effet de charge sur l'échantillon.

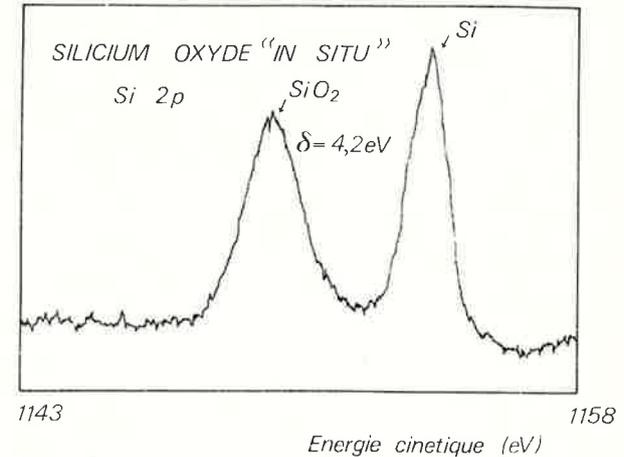


Figure 6. Mise en évidence du déplacement chimique Si — SiO₂ mesuré sur les électrons Si 2p provenant d'un échantillon de silicium oxydé *in situ*.

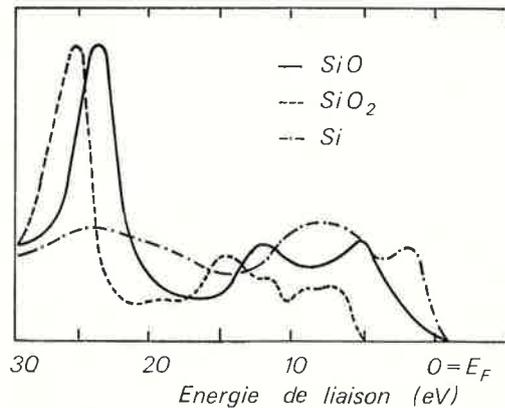


Figure 7. Comparaison entre le spectre de la bande de valence de SiO et des résultats publiés pour SiO₂ (32) et Si (31). Le spectre de SiO₂ a été référé au niveau de Fermi en assignant au niveau 0 2s la valeur de 25,5 eV.

mesuré par Ley et al. (32), celui de SiO₂ obtenu par Di Stefano et Eastman (33) et celui que nous avons mesuré pour SiO. Les trois spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Hewlett-Packard disposant d'une source X monochromatisée. La référence pour les énergies est le niveau de Fermi. On constate que les structures de bandes sont différentes dans les 3 cas. Néanmoins on retrouve dans le spectre de SiO des structures voisines de celles de SiO₂ caractéristiques des orbitales moléculaires construites pour des liaisons Si — O. Les calculs d'orbitales moléculaires font apparaître trois groupes de niveaux d'énergie; l'un, situé à 24 eV pour SiO, a un caractère non liant et essentiellement 0 2s atomique; les deux autres moins intenses correspondent à des orbitales liantes (pour le plus énergétique) à caractère 0 2p, Si 3s et Si 3p et des orbitales antiliantes à caractère 0 2p. Les largeurs des bandes, leurs intensités différentes dans SiO et SiO₂, le fait aussi que l'on ne retrouve pas les niveaux du silicium indiquent que SiO est un composé bien défini où le silicium possède des liaisons Si — O et Si — Si ce qui explique la présence d'au moins 2 sites vus sur les niveaux de cœur.

utiliser l'or dont l'intensité de la bande de valence est moins intense vers le niveau de Fermi. Dans les deux cas on trouve pour la raie étalon Au 4f_{7/2} une énergie variant de 83,8 eV (34) à 84,0 (5). Il existe, actuellement, une série de niveaux étalons connus à $\pm 0,2$ eV s'étendant sur une gamme de 1 000 eV permettant de vérifier la calibration d'un appareillage (Tableau II). La mesure d'énergies de substances conductrices ne pose alors plus de difficulté; par contre l'analyse de composés non conducteurs est perturbée principalement par l'apparition d'un effet de charge sur l'échantillon.

Tableau II.

Pics photoélectriques étalons (en eV).

	Johansson et al. (34) (spectromètres magné- tiques d'Uppsala)	Schön (35) (A.E.I.)	Dianis et al. (36) (A.E.I.)	Shirley et al. (H.P.)	Nos résultats (V.G.)
Pd (niveau de Fermi)	0,0	0,0			0,0
Pd $3d_{5/2}$	335,2	335,2			335,4
Au $4f_{7/2}$	83,8	84,0	84,0	$84,00 \pm 0,01$ (5)	84,0
Ag $5p_{3/2}$	573,0	573,0			573,3
Ag $3d_{5/2}$	368,2	368,2			368,3
Pt $4f_{7/2}$	71,1	71,2	71,2		71,3
C 1s (graphite)	284,3	284,4	284,4	$284,68$ (37)	284,5
Cu 3s	122,9	122,4			122,5
Cu $2p_{3/2}$	932,8	932,2			932,8

III.2. Mesure et atténuation de l'effet de charge

L'existence de l'effet de charge dans les échantillons non conducteurs provient du fait que les vacances créées par photoémission ne sont pas toutes neutralisées par les électrons secondaires et par écoulement de charges. Il y a alors établissement d'un équilibre correspondant à l'existence de charges positives à la surface de l'échantillon. Les charges ralentissent les électrons émis et ce potentiel se traduit par un déplacement des pics de photoélectrons vers les basses énergies cinétiques et un élargissement de ceux-ci dû à l'existence de gradients de charges à la surface. Ces charges pourraient avoir des effets secondaires comme la courbure des niveaux électroniques vers la surface, ce qui perturberait les mesures. L'intensité du potentiel de Volta induit par les charges positives est caractéristique de la résistivité de l'échantillon mais aussi de ses dimensions, du flux de photons et de la géométrie de détection qui conditionne le flux d'électrons secondaires. Il est possible d'agir sur ces facteurs pour diminuer l'effet de charge.

Pour mesurer l'effet de charge, on utilise un étalon, en quantité la plus faible possible pour ne pas perturber le système et mis en contact électrique avec l'échantillon. Le carbone de contamination provenant de l'huile des pompes, utilisé avec succès par le groupe d'Uppsala dans les premiers spectromètres, n'existe pratiquement plus dans les installations actuelles dotées d'un vide propre; les mesures étaient alors relatives. Il est souhaitable d'utiliser un étalon conducteur dont les raies sont bien connues et très peu réactif chimiquement. Les plus utilisés sont l'or et le palladium. Pratiquement, il faut évaporer une faible quantité d'or au centre de l'échantillon. Les îlots (38) créés sont supposés être au même potentiel et en équilibre thermodynamique avec la surface de l'échantillon. La mesure des niveaux de l'or permet de trouver les énergies caractéristiques de l'échantillon. La différence entre les énergies de l'or évaporé sur l'échantillon et celles de l'or massique mesurées préalablement, traduit alors les conséquences de l'effet de charge et, éventuellement, d'un non alignement des niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre.

La figure 8 montre un exemple de calibration des énergies du quartz où les niveaux de l'or évaporé sur l'échantillon se distinguent de ceux du support métallique doré et permettent de visualiser directement l'intensité de l'effet de charge. Cette technique est satisfaisante lorsqu'on a des échantillons massiques dont la surface est propre. Si l'on utilise des échantillons en poudre les résultats sont moins reproductibles. Il faut alors s'assurer, chaque fois, que l'étalon est en bon contact électrique avec l'échantillon. Certains auteurs pré-

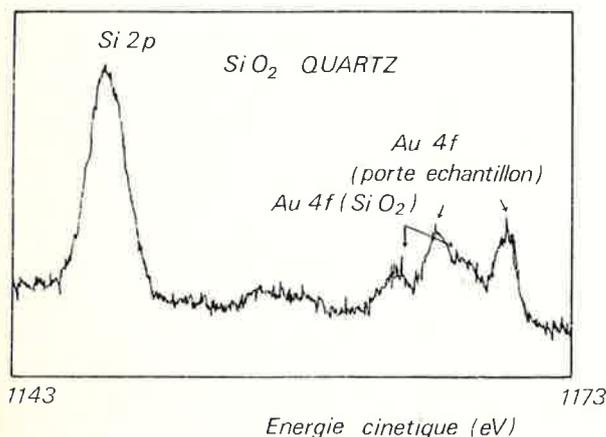


Figure 8. Spectre du niveau Si 2p et des électrons Au 4f correspondant à une faible quantité d'or évaporé sur un échantillon de quartz soumis à un effet de charge. On distingue les électrons Au 4f du porte-échantillon métallique.

conisent alors l'utilisation d'étalons internes mélangés intimement au composé à mesurer (pour une discussion plus détaillée de ces problèmes, voir la référence 34).

Il existe au moins deux techniques pour diminuer l'effet de charge. La première est de préparer l'échantillon sous forme de couche ultra-mince. On peut, par exemple, l'évaporer, s'il se prête à ce traitement, ou bien s'il s'agit d'un oxyde, le faire croître à la surface d'un métal. Sur le tableau III, on a rassemblé les énergies des photoélectrons et des électrons Auger caractéristiques du fluorure de magnésium étudié sous forme de couche mince et de poudre pastillée. Dans le

Tableau III.

Énergies caractéristiques du MgF_2 préparé en couche mince et sous forme de poudre pastillée (en eV).

	Couche mince (effet de charge pratiquement nul)	Poudre pastillée (effet de charge = 4 eV, étalon : palladium)	Énergie moyenne ($\pm 0,3$ eV)
Mg 1s	1 305,9	1 305,5	1 305,7
Mg 2s	90,3	90,6	90,45
Mg 2p	51,7	52,0	51,85
Mg $KL_{23}L_{23}$	1 177,3	1 176,9	1 177,1
F 1s	686,4	686,7	686,55
F 2s	31,0	31,3	31,15
F $KL_{23}L_{23}$	653,2	652,7	653,45

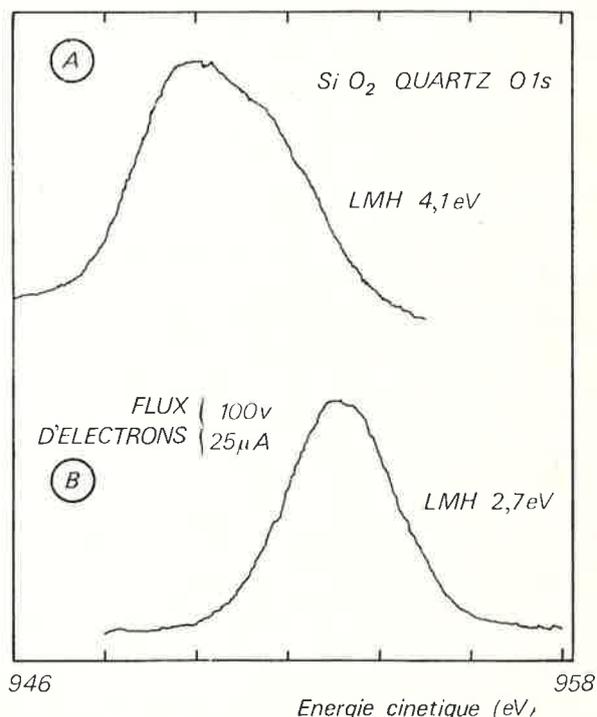


Figure 9. Effet d'un flux d'électrons de faible énergie sur le signal O 1s du quartz.

premier cas, l'effet de charge est nul, dans le second il est évalué à 4 eV, en utilisant le palladium comme étalon. Les énergies absolues concordent à 0,3 eV près, ce qui, compte tenu de l'influence possible du substrat pour la couche mince et des incertitudes amenées par la méthode de calibration pour la poudre, est satisfaisant. Le comportement différent des électrons Mg 1s de faible énergie cinétique est lié à un effet instrumental dû à l'intensité de l'effet de charge.

Une autre technique pour diminuer l'effet de charge, applicable dans tous les cas, consiste à envoyer sur l'échantillon, pendant la mesure, un flux d'électrons de faible énergie. Un réglage approprié du flux et de l'énergie des électrons permet, pratiquement, d'annuler l'effet de charge en réduisant sensiblement la largeur des signaux. Le bon contact entre l'étalon et l'échantillon est en même temps vérifié si leurs pics respectifs subissent les mêmes déplacements. La figure 9 illustre l'effet d'un flux d'électrons sur le signal 0 1s, large et dissymétrique correspondant à un échantillon de quartz caractérisé par un très grand effet de charge obtenu à la suite d'un violent décapage ionique.

III.3. État de surface de l'échantillon

La profondeur d'extraction des électrons analysés est de 10 à 20 Å. Pour avoir les signaux les plus intenses possibles et reflétant le mieux les propriétés de volume de l'échantillon, il faut avoir la surface la plus propre possible. Pour les métaux il n'y a pas de problème, des cycles comprenant oxydation puis réduction, à haute température, décapage avec des ions Ar⁺ et recuit permettent d'avoir une surface propre.

Pour des composés chimiques plus complexes et moins stables, un léger décapage ionique, suivi d'un recuit peut être satisfaisant. Il faut, néanmoins, se méfier des effets du décapage ionique qui n'est pas toujours homogène. De plus, il peut modifier complètement l'état chimique de certains composés peu stables. Il est alors quelquefois préférable de casser l'échantillon ou de l'abraser mécaniquement dans le vide ou sous atmosphère inerte. Si le composé à étudier ne peut se trouver que sous forme de poudre, il est important de lui assurer une pureté maximale. Malgré cela, il se produit souvent des réactions superficielles, observées par E.S.C.A. et non par des méthodes classiques comme par exemple la diffraction X, qui gênent les mesures. De toute manière, les signaux sont moins intenses que dans le cas d'échantillons massiques et l'on ne peut pas toujours s'affranchir des composés oxygénés et carbonés de contamination.

III.4. Traitement des spectres

Il est de plus en plus fait appel aux moyens offerts par les calculateurs pour acquérir les données et surtout pour traiter numériquement les spectres. Il est ainsi possible de lisser les spectres, de séparer les différentes composantes d'un même signal, et aussi d'améliorer artificiellement la résolution en enlevant la contribution de la fonction appareillage. Pour résoudre un pic en plusieurs composantes, nous utilisons une méthode itérative (39) basée sur une procédure de moindres carrés. Elle consiste à fixer le nombre de composantes et les valeurs approximatives des paramètres définissant leurs formes et à faire varier ceux-ci pour obtenir, par itérations successives, le spectre calculé s'ajustant le mieux au spectre expérimental. Le niveau

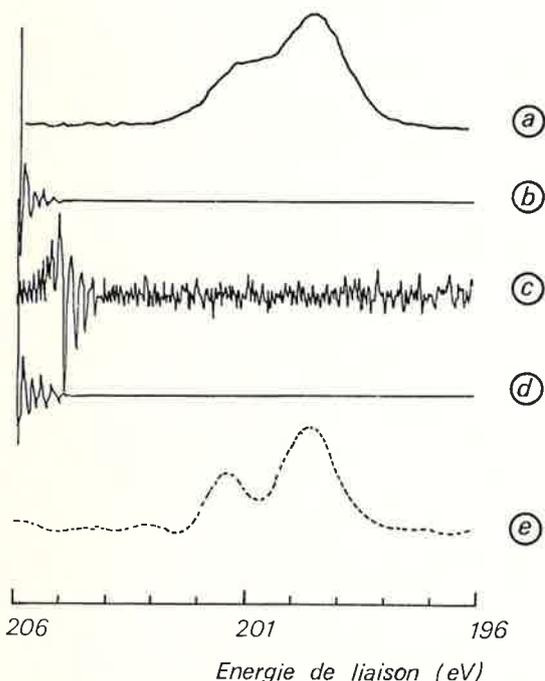


Figure 10. Amélioration de la résolution sur le doublet Cl 2p par déconvolution au moyen de transformées de Fourier (39).

en préparation

ANNUAIRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

édition 1975

La nouvelle édition de l'Annuaire de la Société Chimique de France répond à un besoin certain puisqu'elle nous est réclamée tant par nos sociétaires que par les milieux industriels, universitaires et scientifiques de notre pays. Fondée en 1857, il y a cent dix-huit ans, la Société Chimique de France peut se flatter d'avoir évolué en même temps que la chimie française. Tous les chimistes, en France comme à l'Étranger, connaissent son action, ses manifestations, et ses publications ainsi que son effort de modernisation dans une discipline de plus en plus vaste.

L'Annuaire 1975 de la Société Chimique de France donnera, comme à l'accoutumée, tous les renseignements utiles sur chacun de ses membres. On y trouvera, à la suite des noms et diplômes universitaires, l'adresse personnelle et l'adresse professionnelle complète avec la fonction exercée. Dans la plupart des cas il est également fait mention du domaine de la chimie où le sociétaire situe ses activités principales : chimie organique, stéréochimie, terpènes, etc.

Administration - Rédaction - Publicité
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Téléphone : 033-20-78, 325-20-78

Si $2p$ de SiO (Figure 5) a ainsi été déconvolué en deux gaussiennes non symétriques et un fond non linéaire. Les raies déconvoluées sont alors caractéristiques des propriétés du niveau mesuré mais aussi fonction de l'appareillage.

Il existe au moins deux méthodes de déconvolution pour enlever la contribution de la fonction appareillage d'un spectre expérimental (40). La première est une méthode itérative très simple dans son principe (40). Elle a été utilisée entre autres par Ebel et al. (41) et Wertheim (42) pour traiter des spectres de bandes de valence. La seconde basée sur l'utilisation des propriétés des transformées de Fourier, semble plus puissante mais aussi plus délicate à mettre en œuvre. Un exemple de ses capacités est donné sur la figure 10. Il s'agit de l'amélioration de la résolution sur un spectre $\text{Cl } 2p$ dû à Bremser (42). En (a) on a fait figurer le spectre original, en (b) le même transformé dans le domaine du temps, en (c) on a la fonction appareillage dans le domaine du temps, en (d) le spectre (b) filtré au moyen du spectre (c) et en (e) le spectre (d) transformé dans le domaine des énergies. On constate une amélioration spectaculaire de la résolution. C'est une méthode encore peu employée en E.S.C.A. Son utilisation n'est pas aisée car elle est sensible aux fluctuations statistiques des spectres, de plus, et cela est vrai dans tous les cas, la déconvolution dépend de la forme du fond soustrait et nécessite une bonne connaissance de la fonction appareillage.

Bibliographie

- (1) A. Many, Y. Goldstein et N. B. Grover, *Semiconductor Surfaces*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965.
- (2) J. Bourasseau, Thèse spécialité, Univ. Lyon, 1972.
- (3) C. J. Vesely, D. W. Langer et R. L. Hengehold, *Electron Spectroscopy*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972, p. 535.
- (4) J. Sharma, R. H. Staley, J. D. Rimstidt, H. D. Fair et T. F. Gora, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, 9, 564.
- (5) L. Rey, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk et D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, 1974, B9, 600.
- (6) G. Hollinger, J. Toussot et Tran Minh Duc, *Tetrahedrally Bonded amorphous Semiconductors*, A.I.P. Conference, Proceedings No 20, New York, 1974.
- (7) J. Hedman, Y. Baer, A. Berndtsson, M. Klasson, G. Leonhardt, R. Nilsson et C. Nordling, *J. Electron Spectrosc.*, 1972, 1, 101.
- (8) A. F. Carley, R. W. Joyner et M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 27, 580.
- (9) P. Ascarelli et G. Missoni, *Int. Conference on Electron Spectrosc.*, Namur, 1974 (à publier dans *J. Electron Spectroscopy*).
- (10) K. Jorgensen et H. Berthou, *Matematisk-Fysiske Medd.*, 1972, 38.
- (11) N. J. Shevchik, J. Tejada et M. Cardona, *Phys. Rev.*, 1974, B9, 2627.
- (12) a) J. T. Yates, T. E. Madey et N. E. Erickson, *Surface Sci.*, 1974, 43, 257; b) T. E. Madey, J. T. Yates et N. E. Erickson, *Surf. Science*, 1974, 43, 526; c) J. T. Yates et N. E. Erickson, *Surf. Science*, 1974, 44, 489.
- (13) N. E. Erickson, *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1974, 11, 226.
- (14) P. R. Norton, *Surf. Sci.*, 1974, 44, 624.
- (15) N. D. Lang et W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1971, B3, 1215.
- (16) a) R. M. Friedman, R. E. Watson, J. Hudis et M. L. Perlman, *Phys. Rev.*, 1973, B8, 3569; b) R. M. Friedman, J. Hudis, M. L. Perlman et R. E. Watson, *Phys. Rev.*, 1973, B8, 2433.
- (17) U. Gelius, *Physica Scripta*, 1974, 9, 133.
- (18) D. J. Stuckel, T. C. Collins et R. N. Euwema, *Electron Density of States Nat. Bur. Standards, Special Publication No 323*, Washington, 1971, p. 93.
- (19) N. J. Shevchik, J. Tejada, M. Cardona et D. W. Langer, *Phys. Stat. Sol.*, 1973, B 59, 87.
- (20) U. Gelius, P. F. Heden, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling et K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 1970, 2, 70.
- (21) D. A. Shirley, *Adv. Chem. Phys.*, 1973, 23, 85 et références citées.
- (22) Par exemple, A. G. Picken et W. Van Gool, *J. Mater. Sci.*, 1969, 4, 95.
- (23) J. Tejada, M. Cardona, N. J. Shevchik, D. W. Langer et E. Schönher, *Phys. Stat. Sol.*, 1973, B 58, 189.
- (24) G. Hollinger, P. Kumurdjian, J. M. Mackowski, P. Pertosa, L. Porte et Tran Minh Duc, *Int. Conference on Electron Spectroscopy*, Namur, 1974 (à paraître dans *J. Electron Spectroscopy*).
- (25) L. Ley, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, R. A. Pollak et D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, 1973, B8, 2392.
- (26) D. A. Shirley, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, 16, 220.
- (27) S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely, R. A. Pollak et D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, 1974, B9, 381.
- (28) D. W. Davis, Thèse, Berkeley, 1973.
- (29) J. E. Demuth et D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, 1974, 32, 1123.
- (30) P. H. Citrin et D. R. Hamann, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, 22, 301.
- (31) C. D. Wagner et P. Biloen, *Surf. Sci.*, 1973, 35, 82.
- (32) L. Ley, S. P. Kowalczyk, R. A. Pollak et D. A. Shirley, *Phys. Rev. Lett.*, 1972, 29, 1088.
- (33) T. H. Di Stefano et D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, 1971, 27, 1560.
- (34) G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson et R. Nilsson, *J. Electron Spectroscopy*, 1973, 2, 295.
- (35) G. Schön, *J. Electron Spectrosc.*, 1972, 1, 377.
- (36) W. P. Dianis et J. E. Lester, *Anal. Chem.*, 1973, 45, 1416.
- (37) F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak et D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, 1974, B9, 5268.
- (38) R. W. Pashley, *Adv. Phys.*, 1974, 14, 327.
- (39) R. D. Fraser et E. Suzuki, *Spectral Analysis*, Marcel Dekker Inc., New York, 1970, p. 171.
- (40) A. F. Jones et D. L. Missell, *J. Phys.*, 1970, A 3, 462 et références citées.
- (41) H. Ebel et N. Gurker, *Int. Conference on Electron Spectroscopy*, Namur, 1974 (à paraître dans *J. Electron Spectroscopy*).
- (42) G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, N. V. Smith et M. M. Traum, *Phys. Rev. Lett.*, 1974, 49 A, 191.
- (43) W. Bremser, *Topics in Current Chem.*, 1973, 36, 1.