

Suivi *in situ* des réactions de surface par spectroscopie de photoémission induite par rayons X

François Rochet, Jean-Jacques Gallet, Fabrice Bournel et Fausto Sirotti

- Résumé** Cet article présente les avancées récentes de la spectroscopie de photoémission induite par rayons X (XPS) dans le suivi des réactions de surface en temps réel à une échelle sub-seconde, et en présence d'une phase gazeuse, jusqu'à des pressions proches de l'ambiante. Ces progrès sont illustrés par des exemples tirés d'expériences récemment réalisées auprès de sources de lumière synchrotron, en soulignant les perspectives nouvelles qui s'ouvrent en catalyse et en chimie environnementale.
- Mots-clés** **Réactivité, surface, rayonnement synchrotron, spectroscopies électroniques, mesures *in situ*, temps réel, pression proche de l'ambiante.**
- Abstract** ***In situ* study of surface reactions by X-ray photoemission spectroscopy**
Recent advances in X-ray photoemission spectroscopy (XPS) in the monitoring of surface reactions in real time on a sub-second scale and in the presence of a gas phase, up to pressures close to the ambient, are presented in this article. These developments are illustrated with examples from recent experiments conducted with synchrotron light sources, and underline the new prospects in catalysis and environmental chemistry.
- Keywords** **Reactivity, surface, synchrotron radiation, electron spectroscopies, *in situ* measurements, real time, near ambient pressure.**

Les nouvelles frontières de la spectroscopie de photoémission induite par rayons X

La science des surfaces est une discipline en renouvellement constant. Si elle est déjà mobilisée pour traiter un grand nombre de questions posées par la science des matériaux, la physique et la chimie, elle aborde aujourd'hui des domaines de recherche inédits dans les sciences de l'environnement et dans les sciences du vivant. Dans l'arsenal des techniques de surface, la spectroscopie de photoémission induite par rayons X (« X-ray photoelectron spectroscopy », XPS) occupe une place de choix [1]. Il s'agit d'une technique « photon entrant-électron sortant » : un photon incident d'énergie $h\nu$ arrache de la matière un électron d'énergie de liaison E_B . L'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un atome donné (synonyme d'énergie d'ionisation si l'énergie de référence est le niveau du vide) est simplement la différence entre l'énergie de l'état ionisé de cœur et celle de l'atome dans l'état fondamental. La conservation de l'énergie impose que $E_B = h\nu - E_K$, où E_K est l'énergie cinétique de l'électron sortant⁽¹⁾, mesurée par un analyseur électrostatique. L'énergie de liaison E_B d'un niveau de cœur est caractéristique d'un élément et sensible à son environnement chimique⁽²⁾. La XPS est aussi, et avant tout, une technique de surface. En effet, la probabilité qu'un photoélectron émis à une profondeur d puisse atteindre la surface sans subir de chocs inélastiques est égale à $e^{-d/\lambda}$, où λ est le libre parcours moyen inélastique des électrons dans le solide étudié. La valeur de λ conditionne la sensibilité à la surface : plus λ est petit, plus la sensibilité à la surface est grande (95 % des photoélectrons proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ). Or λ est une

fonction de E_K : pour E_K variant entre 30 et 1 400 eV, λ varie entre $\sim 0,4$ nm (valeur minimum) et $\sim 2,1$ nm dans un matériau comme le silicium. Pour un niveau atomique d'énergie de liaison E_B donnée, il suffit de changer l'énergie excitatrice $h\nu$ (ce qui est possible avec des sources synchrotron) pour faire varier E_K ($E_K = h\nu - E_B$) et adopter la valeur de λ la plus pertinente pour l'expérience envisagée.

Dans le cadre d'un redéploiement de la science des surfaces vers de nouveaux objets, qu'attend-on de la XPS ? La « feuille de route » des spectroscopies électroniques a été définie dès 1998 par un groupe de prospective scientifique de « l'Advanced Light Source », la machine synchrotron de Berkeley. L'un des thèmes privilégiés était la spectroscopie à haute pression et à des échelles de temps courtes (« spectroscopy at higher pressures and shorter time scales »). « *It is clearly necessary to develop methods for carrying out both photon-in/photon-out and photon-in/electron-out spectroscopies at the highest possible in-situ pressures (from 1 Torr to 1 atm), and on the fastest time scales (1 sec down to picoseconds).* »

Dans la dernière décennie, la spectroscopie XPS a su répondre (du moins partiellement) aux défis posés par la « feuille de route » de l'Advanced Light Source, et ce, essentiellement dans le contexte de l'utilisation du rayonnement synchrotron. Cet article présente spécifiquement les développements récents de photoémission résolue en temps (mesures de cinétiques dans la gamme sub-seconde), réalisés dans le contexte d'une ligne de lumière synchrotron opérant dans la gamme des X-mous (la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL). Il donne aussi une description de la future machine XPS fonctionnant à pression proche de l'ambiante (20 mbar), prochainement installée sur TEMPO.

Photoémission *in situ* résolue en temps : suivi de cinétiques réactionnelles

Dans ce type d'expérience, on cherche à suivre les modifications d'un pic de photoémission d'un niveau de cœur donné lors d'une expérience où l'état de la surface se modifie dans le temps. Il peut s'agir d'une réaction de la surface avec un gaz, ou encore d'une expérience de désorption programmée thermiquement.

Commençons par examiner les aspects temporels. L'acquisition rapide de spectres de cœur nécessaires pour le suivi *in situ* des réactions chimiques implique l'utilisation de hauts flux de photons, ce qui peut être obtenu sur site synchrotron⁽³⁾. Il faut aussi des spectromètres lumineux. Les spectromètres d'électrons modernes, de type hémisphérique, sont équipés d'une détection multicanaux. Ne présentant pas de fente de sortie, ils exploitent la dispersion en énergie des photoélectrons. En mode fixe (*i.e.* sans balayage de tension des lentilles accélératrices/retardatrices placées en avant de l'analyseur hémisphérique), les spectres apparaissent dans une fenêtre énergétique proportionnelle à l'énergie de passage (typiquement 10 % de l'énergie de passage). Cette fenêtre est révélée par un détecteur de type « multi-channel plate » (MCP), suivi d'une caméra CCD [2] ou d'un révélateur à ligne à retard (« delay line detector », DLD [3]). De tels appareils permettent d'obtenir des spectres à une échelle de temps de l'ordre de 10 s, en utilisant les logiciels d'acquisition standards fournis par les constructeurs (l'étape limitante est essentiellement l'écriture des fichiers de spectres).

Examinons maintenant une expérience type d'interaction gaz/surface réalisée avec un spectromètre de photoémission « classique », pour lequel la pression maximale d'utilisation ne peut dépasser 10^{-7} mbar pour des raisons de protection du matériel (le cas particulier des spectromètres conçus spécialement pour fonctionner à des pressions « proches de l'ambiante » sera traité plus loin). À une pression de 10^{-8} mbar, il faut environ 100 s pour saturer la surface lorsque la probabilité de collage est proche de 1⁽⁴⁾. Pour ces vitesses, une fréquence d'acquisition des spectres de photoémission de l'ordre de 0,1 Hz (un spectre toutes les 10 s) est suffisante pour suivre l'évolution d'une réaction chimique.

La *figure 1* montre une expérience de XPS en temps réel visant à suivre l'adsorption d'une amine tertiaire, la triéthylamine (TEA), à la surface du silicium propre reconstruite Si(001)-2x1. La pression est de 10^{-8} mbar et la température du substrat de 300 K. Le spectre de la *figure 1a* (obtenu après une exposition de 1 320 s) présente deux pics de photoémission, l'un centré à 401,6 eV (caractéristique d'une adsorption moléculaire par liaison dative), l'autre à 399 eV (caractéristique d'un mode dissocié résultant de la rupture d'une liaison N-C). On mesure les spectres en mode fixe (énergie de passage de 200 eV, fenêtre de 12 eV), à une fréquence d'acquisition d'un spectre toutes les dix secondes, en utilisant le logiciel d'acquisition du constructeur de l'appareil. Puis on intègre les intensités de photoémission dans la fenêtre d'énergie correspondant aux modes « liaison dative » et « dissocié ». On peut alors tracer les cinétiques de chacun de ces modes d'adsorption en fonction du temps (*figure 1b*). On voit clairement que dans le régime initial d'adsorption, la molécule préfère le mode non dissocié (liaison dative), mais que lorsque l'on s'approche de la saturation, les modes non dissociés et dissociés ont sensiblement le même poids. Ce qui est remarquable, c'est

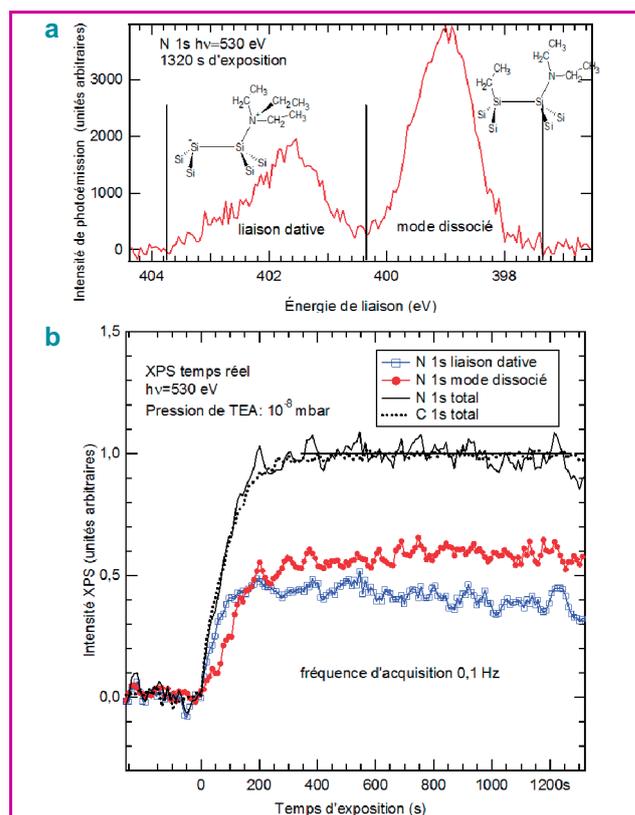


Figure 1 - (a) Spectre de photoémission N 1s de la triéthylamine (TEA). (b) Intensité N 1s intégrée dans les fenêtres 403,8-400,4 eV (mode dative), 400,4-397,4 eV (mode dissocié), intensité totale, comparaison avec l'intensité C 1s totale.

que le mode dissocié augmente au dépend du mode non dissocié alors que la saturation a été atteinte. Cette transformation n'a été observée qu'en présence de la phase gazeuse. Seule une expérience *in situ* en temps réel peut mettre en évidence ce phénomène.

Toutefois, d'autres applications de la technique nécessitent d'acquérir des spectres à des fréquences plus élevées que 0,1 Hz. L'enregistrement de spectres à des échelles de temps sub-seconde nécessite une détection de type DLD, une électronique et des logiciels d'acquisition *ad hoc* [4]. C'est le cas des expériences de photoémission programmées thermiquement (« thermally programmed X-ray photoemission spectroscopy », TP-XPS) pour lesquelles les rampes de température \dot{T} doivent varier de plusieurs ordres de grandeur, de façon à extraire les énergies d'activation des phénomènes étudiés en fonction du taux de recouvrement de la surface par les adsorbats (méthode de Taylor-Weinberg [5]). Nous ne discuterons pas ici en détail des aspects énergétiques, mais nous nous concentrerons surtout sur les aspects liés à la mesure.

Sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL, nous avons récemment examiné la désorption thermique d'une couche ultramince d'oxyde de silicium (deux monocouches d'oxygène) formée à la surface Si(111) : la surface perd son oxygène par formation de SiO volatil. Avec des rampes \dot{T} comprises entre ~ 4 °C/s et ~ 100 °C/s, la disparition de l'oxyde se déroule sur des temps caractéristiques compris entre ~ 10 et $\sim 0,5$ s. Nous avons mesuré en mode fixe (énergie de passage de 100 eV, fenêtre d'énergie cinétique de 6,27 eV, 306 canaux d'énergie, soit un pas en énergie de ~ 20 meV) des spectres Si 2p avec un temps d'acquisition de 25 ms par spectre et une fréquence de 20 Hz (un spectre est

mesuré toutes les 50 ms). La courbe continue rouge de la *figure 2* est le spectre Si 2p d'une surface de silicium Si(111)-7×7 propre, mesuré avec un temps d'acquisition de 25 ms, mais ramené à 102 canaux d'énergie (pas en énergie de 61 meV). La statistique est suffisante pour identifier clairement le pic correspondant au silicium élément. Toutefois, si l'on souhaite avoir des spectres ayant une meilleure statistique, par exemple pour les analyser par une procédure d'ajustement, il convient de les sommer par « paquets ». Dans la pratique, il faudra faire un compromis entre la durée d'acquisition par spectre et l'exploitabilité de l'information chimique.

Les courbes en points rouges de la *figure 2* montrent l'évolution de la surface soumise à une rampe de température $\dot{T} \sim 20^\circ\text{C/s}$. Les spectres, obtenus en mode fixe, sont présentés sur 102 canaux. Dans le souci d'améliorer la statistique, chaque courbe est la somme de dix spectres acquis chacun pendant 25 ms (le temps total d'acquisition par courbe est donc de 0,25 s). Si l'on s'était contenté d'intégrer les intensités dans les fenêtres Si^{4+} , sous-oxydes (Si^{n+} ($n < 4$)) [6] et Si substrat (Si^0), on aurait pu conserver la fréquence de prise de spectre de 20 Hz et tracer les intensités en fonction du temps avec un pas temporel de 50 ms. On voit que la surface est nettoyée de son oxyde en moins de 3 s. L'information cruciale contenue dans ces spectres est que la répartition relative des états d'oxydation Si^{1+} à Si^{4+} ne change pas, même si leur poids spectral diminue : les sous-oxydes et l'état d'oxydation Si^{4+} (SiO_2)

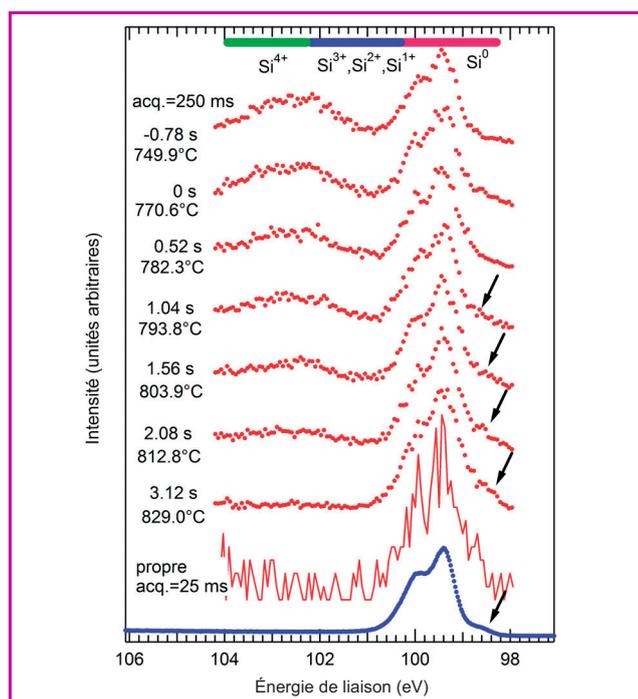


Figure 2 - Les courbes tracées en points rouge sont les spectres Si 2p de la surface Si(111) oxydée (deux monocouches d'oxygène) soumise à une rampe de température $\dot{T} \sim 20^\circ\text{C/s}$ (mode fixe, fenêtre d'énergie de 6,27 eV, nombre de canaux égal à 102 ; chaque courbe est la somme de dix spectres acquis chacun pendant 25 ms, soit un temps total d'acquisition de 250 ms). Les composantes de l'oxyde (Si^{4+}) et des sous-oxydes (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+}) et du silicium élément (substrat, Si^0) sont situées dans les fenêtres d'énergie de liaison indiquées. La flèche indique la position des états de surface (« restatons ») du silicium propre reconstruit 7×7. La courbe continue rouge correspond au spectre de la surface propre acquis en mode fixe en 25 ms. La courbe en points bleus est celle obtenue en mode « balayage des lentilles d'entrée ». Dans tous les cas, l'énergie des photons est égale à 210 eV et l'angle de sortie des photoélectrons est de 45° .

disparaissent en même temps, alors que les calculs théoriques montrent que l'énergie de désorption des sous-oxydes Si^{1+} et Si^{2+} est très inférieure à celle de Si^{4+} [7]. On voit aussi l'apparition d'états de surface (flèche) (attribués aux « restatons » [6]), prouvant ainsi que le départ de l'oxygène permet à la surface de se reconstruire 7×7.

XPS à pression proche de l'ambiante

La spectroscopie de photoémission a été jusqu'à une date récente une technique mise en œuvre essentiellement dans des conditions d'ultra haut vide (pressions inférieures à 10^{-10} mbar). Le but recherché était en fait de maintenir les surfaces *aussi propres que possible* pour étudier leurs propriétés structurales (reconstructions) et électroniques.

Toutefois, la XPS est un remarquable outil pour suivre la réactivité chimique d'une surface. Jusqu'à une époque récente, les étapes élémentaires des réactions de surface ont été étudiées grâce à des expériences effectuées à très basse pression (10^{-7} - 10^{-10} mbar). Or l'une des motivations principales des études des réactions gaz-surface est l'importance industrielle de la catalyse hétérogène, qui s'effectue à pression ambiante ou à des pressions supérieures. Il est clair que la présence d'une phase gazeuse surmontant la surface étudiée modifie la donne d'un point de vue thermodynamique⁽⁵⁾. En outre, la température de l'échantillon dans une expérience à basse pression doit être très faible, si le taux de couverture moléculaire doit rester le même que celui obtenu à haute pression. Bien qu'un haut taux de couverture (comparable à celui obtenu à pression ambiante) puisse être obtenu à basse pression en abaissant la température, les structures formées peuvent être différentes dans les deux cas. En effet, à pression et température élevées, les structures formées sont en équilibre avec la phase gazeuse, tandis qu'à basse température, les structures peuvent se retrouver cinétiquement « congelées ». La question du *fossé de pression* (doublée du *fossé de température*) a donc motivé la construction d'appareillages de photoémission pouvant fonctionner à des pressions proches de l'ambiante (« near ambient pressure XPS », NAP-XPS). Le but à atteindre était une pression maximale de travail de l'ordre de 25 mbar. Cette valeur correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau à $\sim 20^\circ\text{C}$ (humidité relative de 100 %), d'où la terminologie souvent employée de *photoémission en conditions environnementales*, ou même de *photoémission environnementale*.

Examinons maintenant les problèmes posés par la présence d'une phase gazeuse surmontant la surface. Un problème crucial est la diffusion inélastique par la phase gaz des photoélectrons provenant du solide. Typiquement, dans l'oxygène à une pression de 1 mbar, le libre parcours moyen inélastique Λ_g est égal à 0,04 cm (0,4 cm) pour des photoélectrons d'énergie cinétique E_K de 50 eV (1 000 eV). Sachant que dans une expérience classique de photoémission, la distance surface-analyseur est de l'ordre de 15 mm, le coefficient de transmission de la phase gaz est de 5×10^{-17} pour $\Lambda_g = 0,04$ cm et de 0,02 pour $\Lambda_g = 0,4$ cm. Comme Λ_g varie de façon inversement proportionnelle à la pression, il est facile de voir que dans les géométries classiques, la pression maximale autorisée permettant l'extraction de photoélectrons d'énergie $E_K \sim 1\,000$ eV est de l'ordre de 10^{-1} mbar ($\Lambda_g \sim 4$ cm). Toutefois, cette valeur ne tient pas compte de la nécessaire protection de l'analyseur et du détecteur d'électrons, qui limitent de fait la pression maximale d'utilisation à environ 10^{-6} mbar.

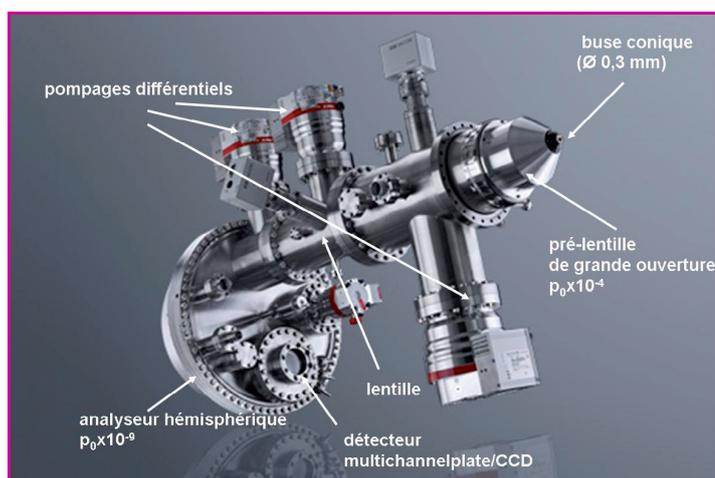


Figure 3 - Le spectromètre PHOIBOS 150 NAP de SPECS (Berlin). p_0 est la pression dans la chambre de réaction.

Pour pouvoir travailler à des pressions de l'ordre de la dizaine de mbar, il faudra donc (i) pomper efficacement le spectromètre et sa détection et (ii) rapprocher la surface de l'échantillon de l'entrée de l'analyseur d'électrons à des distances de l'ordre du mm (de l'ordre de Λ_g).

La solution adoptée par les constructeurs [8-9] est présentée dans la figure 3. Une buse conique percée d'un orifice de diamètre 0,3 mm plonge dans la chambre de réaction/analyse où règne une pression p_0 . Cette buse est suivie d'une pré-lentille de grande ouverture angulaire (destinée à recueillir le maximum d'électrons provenant de la surface) associée à un premier pompage différentiel, d'une lentille d'entrée et d'un analyseur hémisphérique classique, associés à un pompage différentiel efficace. La buse d'entrée et le pompage de la pré-lentille permettent de diviser la pression de travail p_0 par un facteur 10^4 , ce qui assure une bonne extraction des électrons. La pression au niveau de la détection est de neuf ordres de grandeur plus petite que la pression p_0 dans la chambre d'analyse (10^{-8} lorsque la pression de travail p_0 est de 10 mbar), ce qui garantit la durabilité du détecteur.

Le fait que les électrons soient extraits à travers un orifice de 0,3 mm placé à moins d'un mm de la surface impose que la tache X sur la surface soit très petite. Sur les lignes synchrotron, la source excitatrice est focalisée sur l'échantillon avec un diamètre de l'ordre de la centaine de μm ($< 100 \mu\text{m}$ sur la ligne TEMPO de SOLEIL). Ces petites taches permettent de profiter à plein de la grande ouverture angulaire du spectromètre. Le système d'introduction du faisceau synchrotron doit être lui-même associé à un pompage différentiel (et/ou à une fenêtre) pour conserver les conditions d'ultra haut vide dans la ligne de lumière.

Les applications des appareils de NAP-XPS (déjà présents sur différents sites synchrotron à Berkeley, Berlin, Lund) sont nombreuses. On peut citer : des études de réactions catalytiques ; des études de chimie environnementale – par exemple de surfaces d'halogénures alcalins et d'oxydes en conditions humides, ou de surfaces de glaces fondantes ; des études de surfaces de liquides ; des études relatives aux réactions chimiques conduisant à la croissance de couches minces (oxydation, dépôts CVD). Des articles de revue font le point des aspects instrumentaux et montrent l'intérêt de la méthode dans divers champs d'applications [10-13].

L'étude de la réaction catalytique d'un mélange $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2$ à la surface du cuivre (publiée en 2004 par

l'équipe de Robert Schlögl (Fritz Haber Institut, Berlin), pionnière dans le domaine de la NAP-XPS [14]) est paradigmatique de la technique. La figure 4 présente les spectres XPS O 1s, mesurés à $h\nu = 72 \text{ eV}$ (soit $E_K = 190 \text{ eV}$), dans des conditions dites « sensibles à la surface » (la valeur de E_K impose un λ de quelques \AA). Les énergies de liaison sont référencées par rapport au niveau de Fermi. On distingue clairement l'oxygène du substrat de l'oxygène de la phase gazeuse (marqués par l'indice *g*). Les composantes correspondant aux molécules de la phase gazeuse sont situées à une énergie de liaison plus grande que celles des atomes de la phase solide (le déplacement est d'au moins 2 eV). L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'une molécule de la phase solide est en effet plus petite que celle d'un même atome dans la phase gazeuse (l'énergie de relaxation d'un trou de cœur est plus grande en phase solide qu'en phase diluée). Il est remarquable que les produits de réaction de la phase gazeuse présents entre la surface et l'orifice de la buse puissent être identifiés (CO_2 , H_2O , CH_2O). Leur énergie de liaison varie en fonction de l'état de la surface de l'échantillon. En effet, le niveau du vide (référence énergétique « naturelle » de la phase diluée) est situé entre le niveau du vide du spectromètre, qui reste fixe, et celui de l'échantillon, qui varie en fonction de l'état de la surface (lui-même dépendant du rapport $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2$). En outre, en raison de la faible valeur de λ dans le solide, on distingue trois composantes O 1s, associées respectivement à l'oxygène de surface, à l'oxygène de la phase Cu_2O et à l'oxygène inséré sous la surface, dont la répartition varie en fonction de la composition du mélange.

Le dernier exemple d'application de la NAP-XPS que nous présentons concerne la formation de l'interface eau/ $\text{Cu}(110)$ à une pression de 1,33 mbar, entre 275 et 453 K, étudiée récemment par Andersson *et coll.* [15] (figure 5). Ces derniers montrent que sur cette surface, l'eau se dissocie pour former une couche d'hydroxydes (OH). À 453 K, seule cette couche se forme (composante « OH_{pure} »). À plus basse température (348 K), une couche d'eau moléculaire se condense et interagit avec la couche d'hydroxydes (par liaison hydrogène). Bien que cette interaction soit faible, elle provoque un déplacement chimique de près de 0,4 eV sur la composante des hydroxydes (« OH_{wmix} »). Nous interprétons ce déplacement vers les énergies de liaison plus fortes en

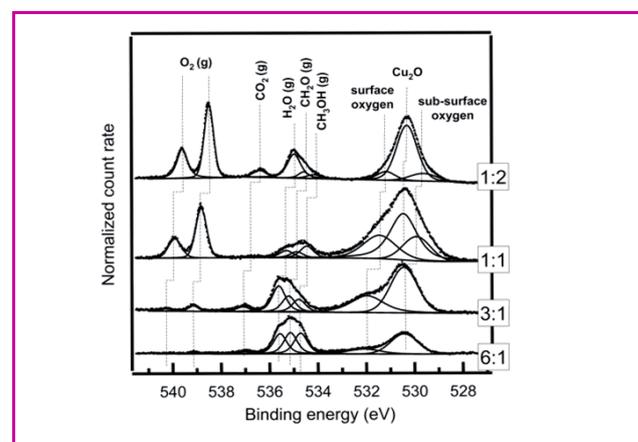


Figure 4 - Spectres de photoémission O 1s mesurés à $h\nu = 720 \text{ eV}$ du mélange $\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2$ (1 mbar) réagissant à la surface du cuivre à $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Reprinted with permission, d'après [14]. © 2004, American Chemical Society.

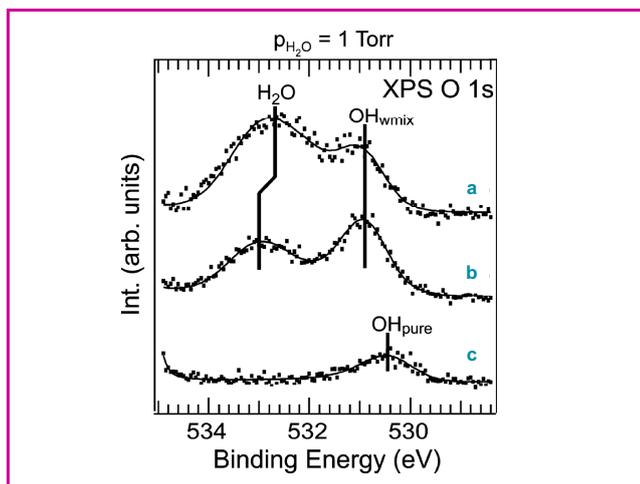


Figure 5 - Spectre de photoémission O 1s de la surface Cu(110) exposée à 1 Torr (1,33 mbar) de H₂O à (a) 275 K, (b) 348 K, et (c) 453 K.

Les deux composantes spectrales OH_{wmix} et OH_{pure} correspondent respectivement à des hydroxyles en interaction hydrogène avec H₂O et à des hydroxyles isolés. Les spectres sont normalisés par rapport au taux de couverture. Le pic H₂O (phase gaz), qui apparaît au-dessus de 535 eV, n'est pas montré. L'énergie des photons est de 735 eV, et la résolution totale en énergie est de 350 meV.

Reprinted with permission, d'après [15]. © 2008, American Chemical Society.

faisant l'hypothèse que les OH de surface acceptent les protons des molécules d'eau avec lesquelles ils sont directement en contact [16]. Le pic marqué « H₂O » correspond aux couches d'eau qui ne sont pas en contact avec les hydroxyles.

Un appareil de NAP-XPS (20 mbar) sera prochainement installé (courant 2012) auprès de la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL. Cette expérience, cofinancée par l'Agence Nationale de la Recherche, la Région Île-de-France et l'Université Pierre et Marie Curie, sera placée sous la responsabilité de l'équipe « Surfaces fonctionnalisées » du Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement. Une chambre de préparation ultra haut vide sera connectée à la chambre de réaction, ce qui permettra de réaliser des études sur des surfaces de monocristaux parfaitement définies. Grâce au système d'acquisition (type MCP/révéléateur ligne à retard), les utilisateurs pourront mener des expériences résolues en temps (études cinétiques à une échelle sub-seconde) et dynamiques (expériences pompe (laser)-sonde (impulsion X synchrotron) à l'échelle picoseconde [4]). Après les phases de tests, la NAP-XPS sera ouverte aux utilisateurs externes qui soumettront leurs projets aux comités de programme du synchrotron SOLEIL.

Conclusion

Nous avons présenté dans cet article des résultats récents de photoémission temps réel effectués sur la ligne TEMPO du synchrotron SOLEIL et montré qu'il est possible de suivre des réactions chimiques de surface à une échelle de temps sub-seconde avec des spectromètres de photoémissions équipés de détecteurs modernes.

Nous avons ensuite présenté la technique de photoémission à pression proche de l'ambiante (NAP-XPS) – qui étend le domaine d'utilisation de la XPS jusqu'à des pressions de l'ordre de 20 mbar –, en illustrant ses apports à travers deux études de cas tirés de la littérature, et présenté la future expérience qui sera installée sur le site du

synchrotron SOLEIL. Nous espérons qu'elle suscitera un grand intérêt au sein de la communauté des chimistes, s'intéressant à des questions de catalyse et de chimie environnementale.

Notes et références

- (1) E_K est mesuré habituellement par rapport au niveau du vide (matière diluée) et au niveau de Fermi (solides).
- (2) La spectroscopie XPS est aussi appelée « electron spectroscopy for chemical analysis » (ESCA).
- (3) La ligne TEMPO de SOLEIL est une ligne typique « X-mous » d'un synchrotron de troisième génération. Utilisant un onduleur (voir Rochet F., Carniato S., *L'Act. Chim.*, **2005**, 287, p. 8) comme source de photons, elle fournit un « débit de 10^{13} photons/s/0,1 % de bande passante sur l'échantillon. Ainsi pour une énergie de photons $h\nu$ de 600 eV et une résolution $\Delta h\nu$ de 60 meV, le « débit de dose » est de 10^{12} photons/s sur l'échantillon.
- (4) Une dose (flux x temps) de 1 langmuir (10^{-6} Torr.s) correspond approximativement à la saturation d'une surface (soit $\sim 10^{15}$ sites atomiques/cm²). 1 mbar = 0,75 Torr.
- (5) D'un point de vue thermodynamique, il faut considérer la contribution entropique à l'énergie de Gibbs, égale à $kT \log P$. Une excursion en pression P de l'ultra haut vide (10^{-10} mbar) à la pression atmosphérique correspond à une variation d'énergie de 0,3 eV. Une telle variation peut conduire à des changements notables dans la structure et la stabilité des surfaces. La possibilité de monter en pression permet à la spectroscopie de photoémission d'étudier des parties des diagrammes de phases jusque-là hors d'atteinte des outils traditionnels.
- [1] *Photoemission in solids*, M. Cardona, L. Ley (eds), Springer-Verlag, **1978-1979**.
- [2] www.vgscienta.com/_resources/File/Data%20Sheets/SSI/Detection_system_upgrade%20web.pdf (consulté le 09/09/2011).
- [3] www.specs.de/cms/upload/PDFs/ProdInfo/2D-DelaylineDetector_ProductInfo_v7_201107.pdf (consulté le 09/09/2011).
- [4] Bergard N., Silly M., Krizmancic D., Chauvet C., Guzzo M., Ricaud J., Izquierdo M., Stebel L., Pittana P., Sergio R., Cautero G., Dufour G., Rochet F., Sirotti F., Time-resolved photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation time structure. *J. Synchrotron Rad.*, **2011**, 18, p. 245.
- [5] Taylor J.L., Weinberg W.H., A method for assessing the coverage dependence of kinetic parameters: Application to carbon monoxide desorption from iridium (110). *Surf. Sci.*, **1978**, 78, p. 259.
- [6] Himpfel F.J., McFeely F.R., Taleb-Ibrahimi A., Yarmoff J.A., Hollinger G., Microscopic structure of the SiO₂/Si interface. *Phys. Rev. B*, **1988**, 38, p. 6084.
- [7] Hemeryck A., Richard N., Estève A., Djafari-Rouhani M., Active oxidation: Silicon etching and oxide decomposition basic mechanisms using density functional theory. *Surf. Sci.*, **2007**, 601, p. 2082.
- [8] www.specs.de/cms/front_content.php?idcat=269 (consulté le 09/09/2011).
- [9] www.vgscienta.com/_resources/File/R4000%20HIP%20data%20sheet%20v1.2%20web.pdf (consulté le 09/09/2011).
- [10] Ogletree D.F., Bluhm H., Lebedev G., Fadley C.S., Hussain Z., Salmeron M., A differentially pumped electrostatic lens system for photoemission studies in the millibar range. *Rev. Sci. Instr.*, **2002**, 73, p. 3872.
- [11] Salmeron M., Schlögl R., Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology. *Surf. Sci. Rep.*, **2008**, 63, p. 169.
- [12] Ogletree, D.F., Bluhm H., Hebenstreit E.D., Salmeron M., Photoelectron spectroscopy under ambient pressure and temperature conditions. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, **2009**, 601, p. 151.
- [13] Bluhm H., Photoelectron spectroscopy of surfaces under humid conditions. *J. Electron. Spectr. Rel. Phenom.*, **2010**, 177, p. 71.
- [14] Bluhm H., Havecker M., Kleimenov E., Schlögl R., Teschner D., Bukhtiyarov V.I., Ogletree D.F., Salmeron M., Methanol oxidation on a copper catalyst investigated using *in situ* X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, p. 14340.
- [15] Andersson K., Ketteler G., Bluhm H., Yamamoto S., Ogasawara H., Pettersson L.G.M., Salmeron M., Nilsson A., Autocatalytic water dissociation on Cu(110) at near ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 2793.
- [16] Carniato S., Gallet J.-J., Rochet F., Dufour G., Boumel F., Rangan S., Verdini A., Floreano L., Characterization of hydroxyl groups on water-reacted Si(001)-2x1 using synchrotron radiation O 1s core-level spectroscopies and core-excited state density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, **2007**, 76, p. 085321.



F. Rochet



J.-J. Gallet



F. Bournel



F. Sirotti

François Rochet (auteur correspondant) est professeur, **Jean-Jacques Gallet** et **Fabrice Bournel**, maîtres de conférences, dans l'équipe « Surfaces fonctionnalisées », Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement, Université Pierre et Marie Curie*.

Fausto Sirotti est directeur de recherche CNRS au Synchrotron SOLEIL**.

* Équipe « Surfaces fonctionnalisées », Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement (UMR 7614 CNRS), Université Pierre et Marie Curie, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriels : francois.rochet@upmc.fr, jean-jacques.gallet@upmc.fr, fabrice.bournel@upmc.fr

** Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.
Courriel : fausto.sirotti@synchrotron-soleil.fr