

Service 5 de la PAC

Spectroscopie de photoélectrons

Bâtiment Recherche Balard / PAC / Pièce RJPA 32

Contacts

Responsable Technique et Scientifique

Valérie Flaud / valerie.flaud@umontpellier.fr / 04 48 79 21 29 / bureau RPJA 07

Gestionnaire

Jennifer Estrach / jennifer.estrach@umontpellier.fr / 04 48 79 22 13 / bureau RJLG 09

Pour les questions plus générales

balard-pac@umontpellier.fr

Pour le plateau Technique ICGM

benedicte.prelot@umontpellier.fr

La spectroscopie de photoélectrons XPS

Principe

La spectroscopie de photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur la photo émission. Son principe consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photo émis lors de l'irradiation de la **surface** du matériau par un faisceau de photons X.

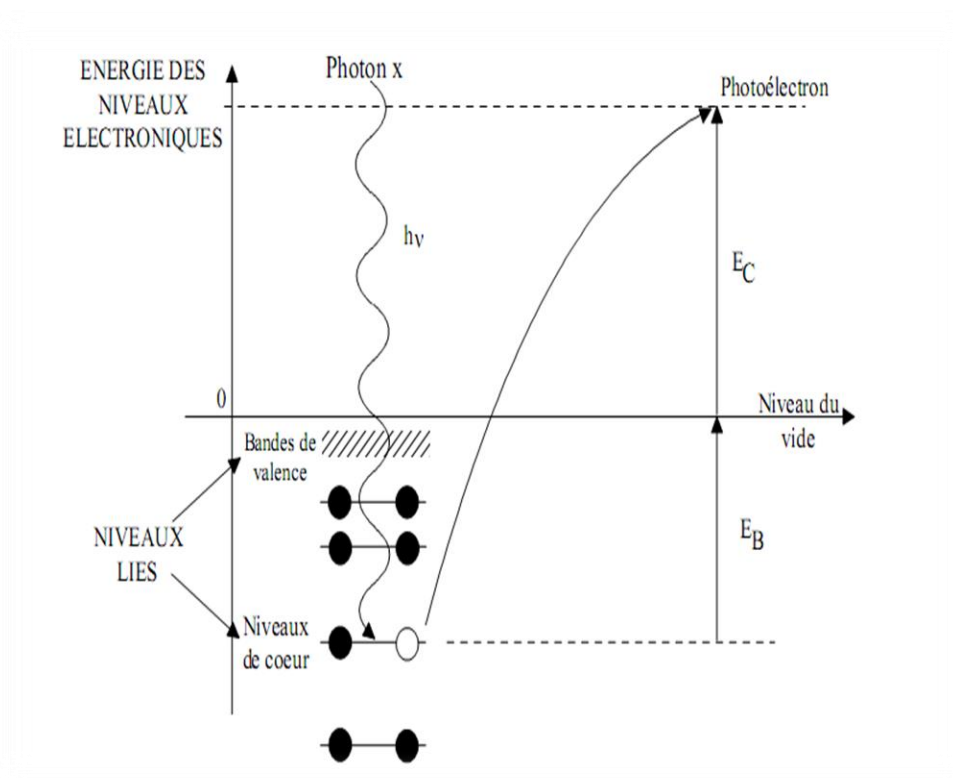


Figure 1. Diagramme énergétique de la photo émission

Le bilan énergétique est le suivant : $h\nu = E_B + E_c + W$, avec $h\nu$ l'énergie du photon X incident, E_B l'énergie de liaison de l'électron avec le noyau, E_c l'énergie cinétique mesurée dans le vide de l'électron éjecté, et W l'énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau/vide (travail de sortie).

Les photoélectrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. W et $h\nu$ étant des constantes, la relation du bilan énergétique permet de calculer les énergies de liaisons E_B . Le spectre des énergies de liaisons des électrons de cœur est spécifique d'un atome ce qui permet de l'identifier et de le quantifier dans un composé donné. **L'XPS est une méthode d'analyse élémentaire.** Sur la figure 2, les pics de photoélectrons S2p et S2s du soufre montrent la présence du polymère dans les nanotubes de carbone.

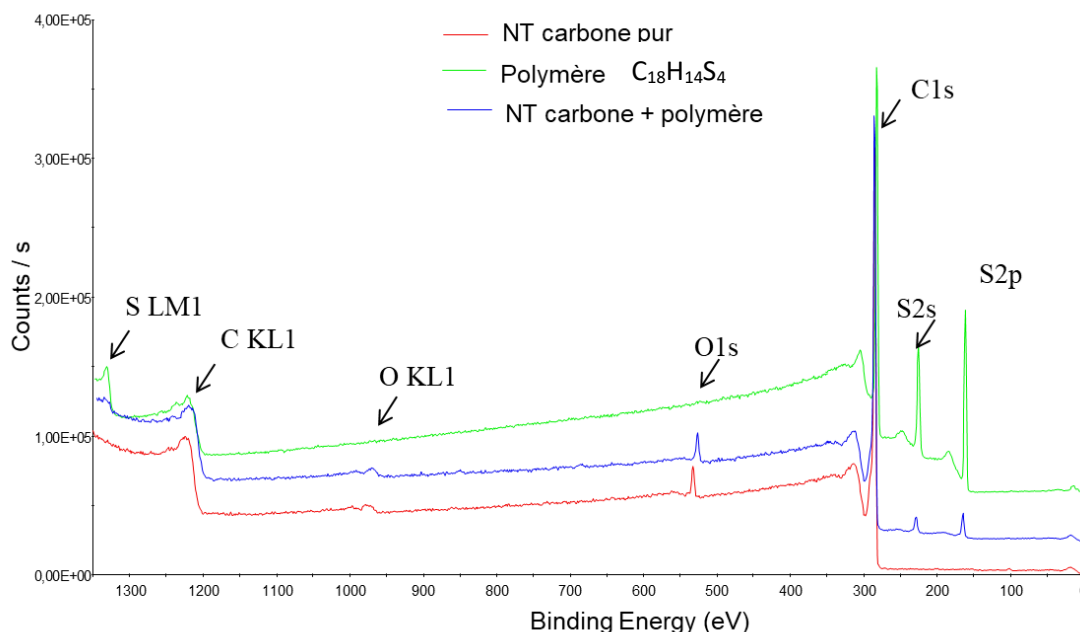


Figure 2. Spectre général XPS

Appareillage

L'équipement disponible à la PAC est un ESCALAB 250 Thermo Electron, avec les caractéristiques suivantes.

- Sources X :
 - **Twin anode Mg** $K\alpha_{1,2}$ (1253.6 eV), **Al** $K\alpha_{1,2}$ (1486.6 eV)
Sans monochromateur (raies satellites, Taille faisceau > 1mm)
 - **Source monochromatisée Al** $K\alpha_1$ (1486.6 eV)
Meilleure résolution spatiale (taille faisceau : 120 à 650 μm), meilleure résolution (largeur à mi-hauteur 0,3 eV), amélioration du rapport signal/bruit, limite de détection plus basse.
- Analyseur hémisphérique : résolution $\pm 0,2$ eV.
- Canon à ion EXO5 monoatomique Ar^+ pour le décapage ionique et profil de concentration.
- Canon à électrons (compensation de charge) pour l'analyse d'isolants.
- Vide limite : $10\text{E}-10$ mbar, pompe turbo moléculaire avec sublimateur Titane.

- Chambre de préparation évolutive : Parking échantillon, connexion de différents dispositifs (cellule gaz, platine chauffante...).
- Chambre d'analyse évolutive : Lampe UV (UPS), Canon e- (Auger)
- Pilotage et traitement – **logiciel Avantage**



Caractéristiques techniques

Afin d'éviter aux électrons d'être diffusés par les molécules de l'atmosphère résiduelle au cours de leur trajet jusqu'au détecteur, **l'XPS nécessite de travailler sous UHV** (10^{-10} mbar). Les matériaux étudiés doivent supporter ce vide. Ils peuvent être sous forme solide, poudre, film...

La surface analysée peut varier de quelques millimètres de côté à quelques micromètres. **L'XPS n'a pas une bonne résolution spatiale.**

La profondeur d'analyse est comprise entre 1 et 10 nanomètres. Cette profondeur est fonction de l'énergie initiale des photons, de la nature du matériau et de l'angle entre le détecteur et la surface de l'échantillon. **L'XPS est une analyse de surface.**

Tous les éléments, sauf l'hydrogène, peuvent être détectés. Les appareils permettent de détecter des éléments ayant une concentration relative inférieure à 0.1 % atomique.

Tous types de surface peuvent être analysés, (comme les isolants grâce à la compensation de charge) : métaux, céramiques, polymères, matériaux composites, semi-conducteurs, ...

Informations obtenues dans ces analyses

- **Analyse élémentaire qualitative et quantitative** de surface (estimation du % atomique, détermination de la stœchiométrie)
 - **Identification de liaisons chimiques** et quantification de celles-ci. Sur la figure 3, la présence de la composante **NEC** sur le pic de photoélectrons N1s met en évidence le greffage de nanoparticules de CuHCF sur les nanotubes de carbone.
 - **Structure électronique locale** (détermination du degré d'oxydation...)
 - **Analyse angulaire.** Elle permet de faire varier la profondeur d'analyse et obtenir une répartition plus précise des espèces à la surface du matériau.

- **Abrasion ionique.** Elle permet un nettoyage de la surface et d'effectuer le profil des éléments en profondeur. Cette méthode d'analyse est destructive et peut modifier la nature de la surface.

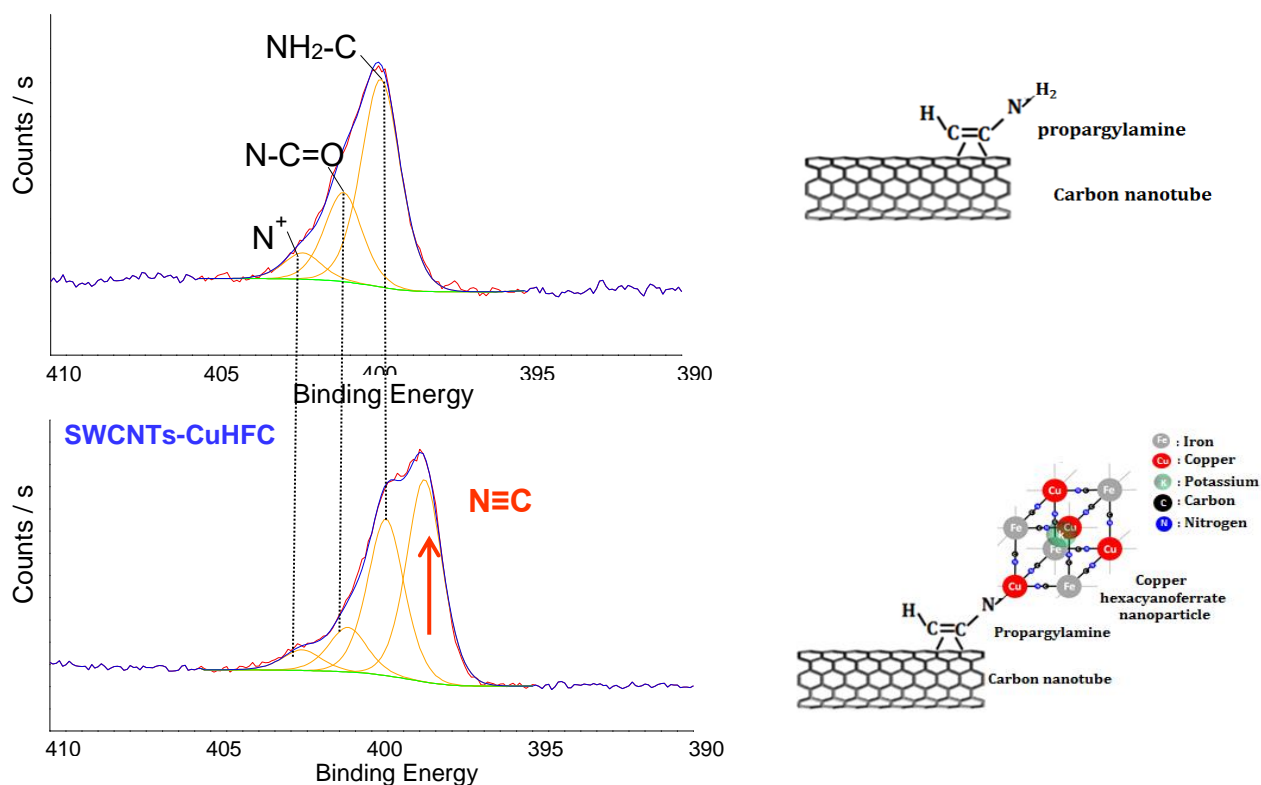


Figure 3. Scan haute résolution / déconvolution du pic de photoélectrons N1s de l'azote

Domaines d'applications

L'XPS, visant un très large spectre de surface de matériaux, est une technique adaptée dans les domaines comme le vieillissement ou l'altération des surfaces, le traitement des surfaces (greffage...), la catalyse, les interfaces des matériaux, ...

Exemples d'études menées

Improved electrochemical conversion of CO_2 to multicarbon products by using molecular doping, H. Wu, J. Li, K. Qi, Y. Zhang, E. Petit, W. Wang, V. Flaud, N. Onofrio, B. Rebiere, L. Huang, C. Salameh, L. Lajaunie, P. Miele and D. Voiry, Nat. Commun., 2021, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27456-5>

Controlled structure and hydrophilic property of polymethylhydrosiloxane thin films attached on silicon support and modified with phosphorylcholine group, T. Thami, L. Tauk, V. Flaud, Thin Solid Films, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138196>

Surface Properties of Alkoxysilane Layers Grafted in Supercritical Carbon Dioxide, S. Sananes Israel, D. Rébiscoul, M. Odorico, V. Flaud, A. Ayrat, Langmuir, 2019, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03826>

Copper hexacyanoferrate functionalized singlewalled carbon nanotubes for selective cesium extraction, H. Draouil, L. Alvarez, J. Causse, V. Flaud, M. Zaïbi *et al*, New Journal of Chemistry, Royal Society of Chemistry, 2017, <https://doi.org/10.1039/C7NJ00879A>

An XPS investigation of $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{CeO}_2)_{2x}(\text{ZrO}_2)_2$ compounds, E. Beche, G. Peraudeau, V. Flaud and D. Perarnau, Surface and Interface Analysis, 2012, <https://doi.org/10.1002/sia.4887>

Pour la prise de rendez-vous et informations complémentaires

Envoyer un mail à l'adresse suivante valerie.flaud@umontpellier.fr en détaillant l'objet de la demande (cadre de l'étude, information recherchée, description du matériau, sous quelle forme se présente l'échantillon, nombre d'échantillons...).