

Spectroscopies d'électrons

Rayonnement synchrotron

Sylvie Bourgeois

***Institut Carnot de Bourgogne / Département Nanosciences
UMR 5209 CNRS-Université de Bourgogne,
9 Av. A. Savary, BP 47 870, F-21078 DIJON Cedex, FRANCE***

Spectroscopie - spectrométrie d'électrons

Sens très large : « **toute spectroscopie où l'information mesurée grâce aux modulations ou à la forme du spectre expérimental résulte de l'interaction d'un électron avec l'environnement atomique qu'il traverse ou d'où il est issu** »

(Didier Sébilleau)

- photoémission**,
- spectrométrie d'électrons Auger,
- diffraction de photoélectrons (PED),
- diffraction d'électrons lents (LEED),
- spectroscopie de pertes d'énergies (EELS),
- absorption X (XANES/EXAFS)**,
- diffraction anormale en structure fine (DAFS),
- diffraction de rayons X résonante élastique et inélastique (REXS,RIXS),
- spectroscopies de coïncidence

Principe de base

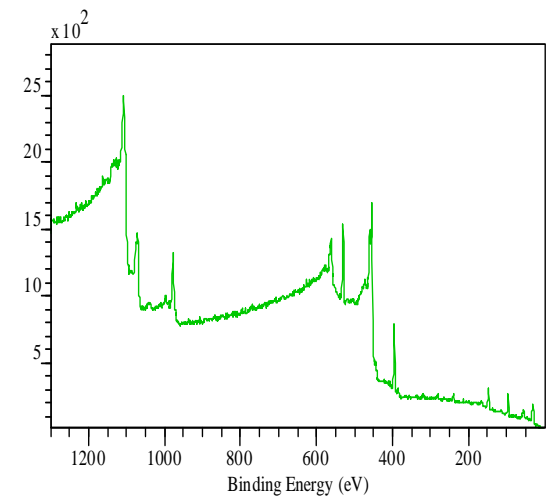
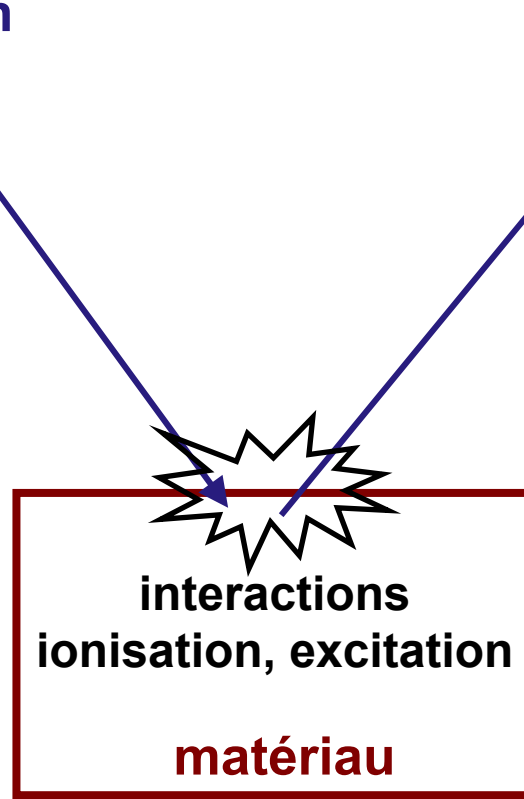
Rayonnement incident
électrons, **photons**, ...

énergie
focalisation
polarisation
....

Rayonnement caractéristique
des atomes constituant le matériau
et de l'environnement atomique

électrons

analyse en énergie
analyse en direction, ...
analyseur, détecteur, ...



Références

Photoemission in Solids, M. Cardona and L. Ley, Springer-Verlag, 1978

X-ray Absorption – Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, D.C. Koningsberger and R. Prins, Wiley – Interscience, 1988

Practical Surface Analysis, - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy-, D. Briggs and M. P. Seah, Wiley, New-York, 1990.

NEXAFS Spectroscopy, J. Stöhr, Springer-Verlag, 1992

L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques, J. Grimblot, Ed. Masson, 1995

Electron Transport in Solids for Quantitative Surface Analysis: a Tutorial Review
W.S.M. Werner, Surf. Interf. Analysis 31, 2001

Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy,
D. Briggs and J. T. Grant - IMP Publications, 2003

Decay of electronic excitations at metal surfaces, P.M. Echenique
Surface Science Reports 52, 2004

.....

Formations

Initiation à la spectroscopie d'absorption X
du 29 mai au 2 juin 2006 à Montpellier

Objectifs de la formation :

Donner les bases théoriques, expérimentales et méthodologiques de l'absorption X

Spectroscopie d'absorption X et techniques associées
du 11 au 17 juin 2006 à Aussois

Objectifs de la formation :

diffuser les potentialités de SOLEIL pour l'étude des matériaux par XAS et dérivés (dichroïsme circulaire magnétique, photoémission résonnante, diffusion inélastique des rayons X, diffusion et diffraction anormale)

FAME+ : Formation en Absorption X
du 22 au 25 mai 2007 à Grenoble

Objectifs de la formation :

Analyse des données et initiation aux calculs de structure de seuil d'absorption X.

Workshops SOLEIL

Surfaces, nano-objets et rayonnement synchrotron **16 janvier 2007**

Spectroscopie d'électrons et synchrotron - plan

Quelques principes de base

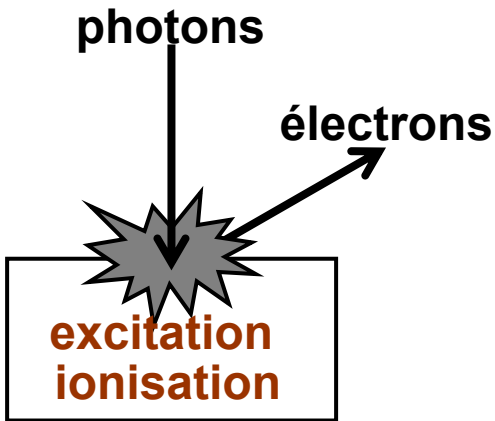
- photoémission
- absorption X (XANES / EXAFS)

Rayonnement synchrotron

- principes de base
- apport

Exemples d'applications dans le domaine « nano »

Principe de base



effet photoélectrique

H. R. Hertz (1887)

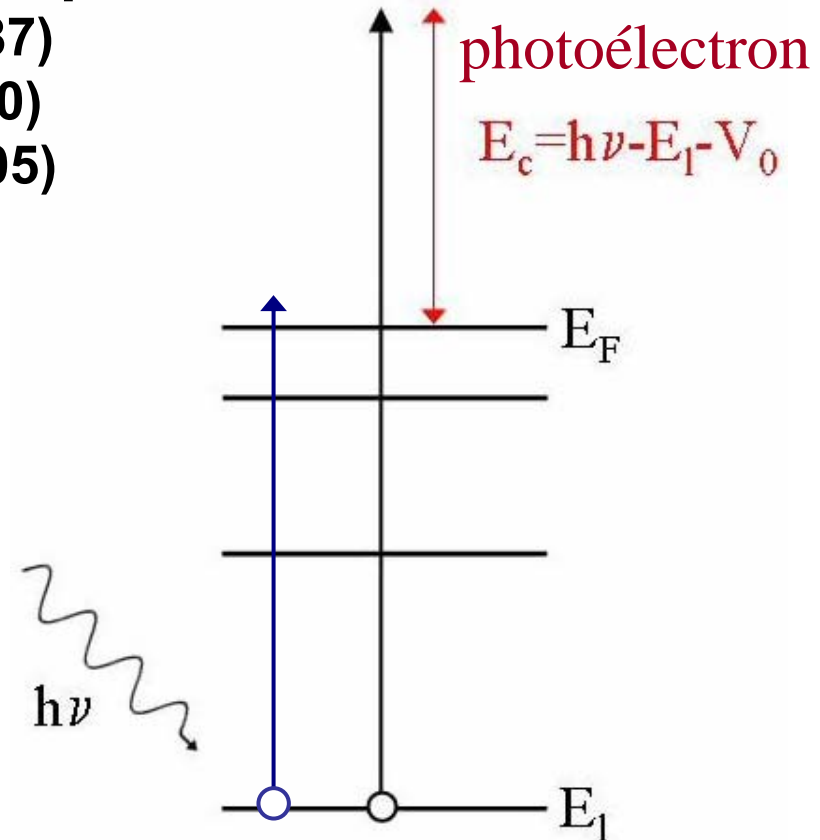
M. Planck (1900)

A. Einstein (1905)

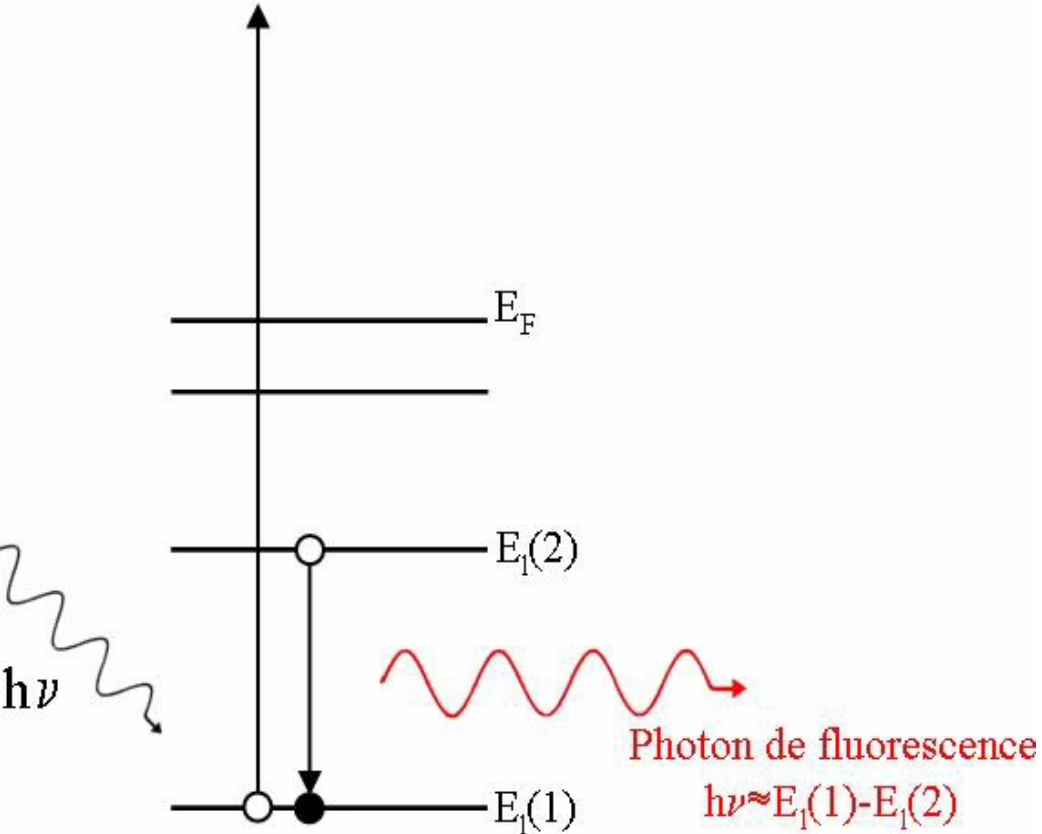
Spectroscopies d'absorption X mesure l'absorption

transition électronique entre un
niveau de cœur (1s ou 2p) et des
niveaux non occupés

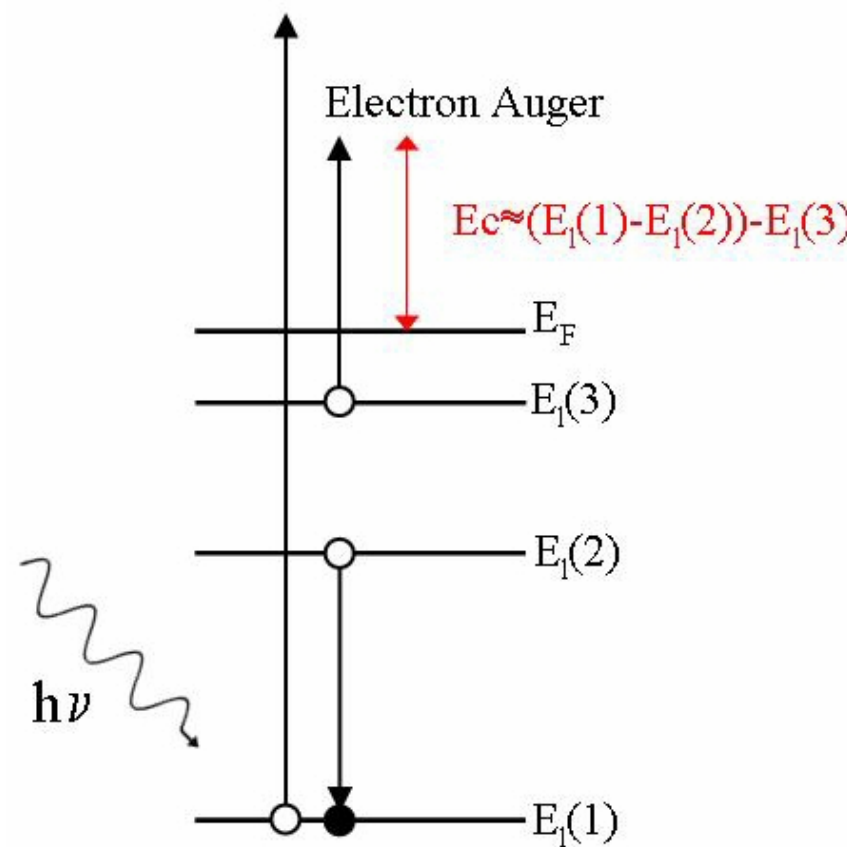
Spectroscopies de photoémission mesure E_c du photoélectron analyse du photoélectron émis



Désexcitation



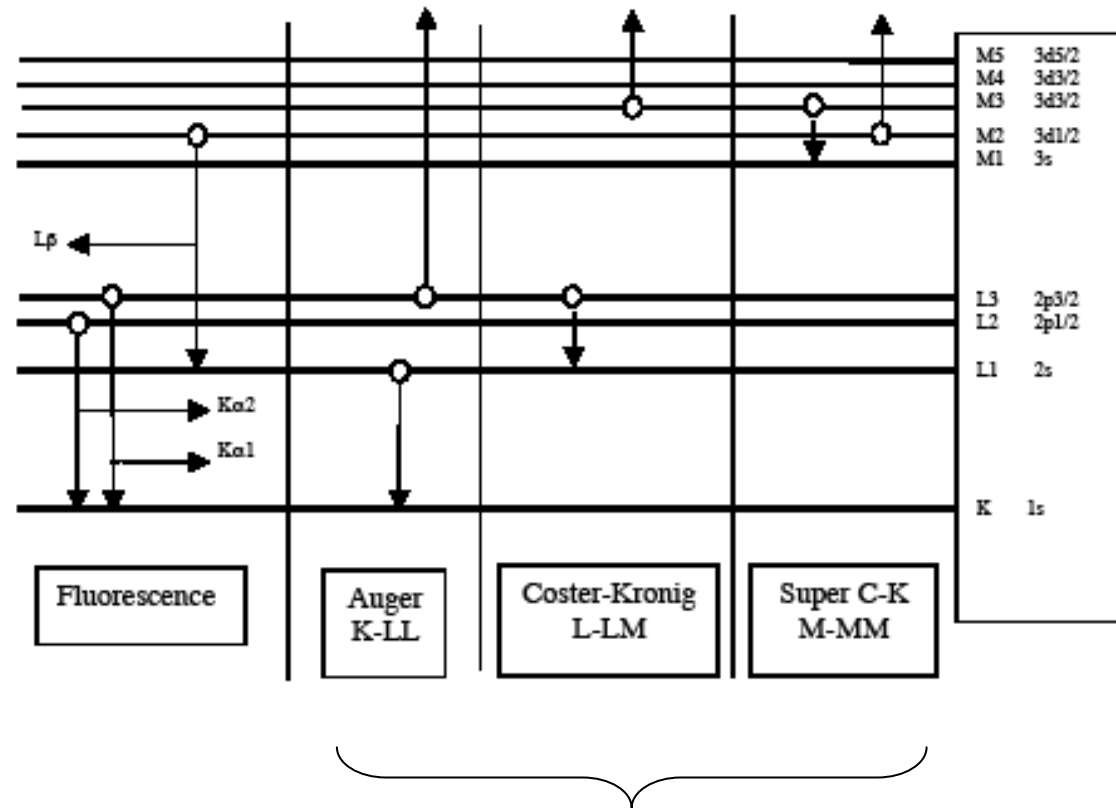
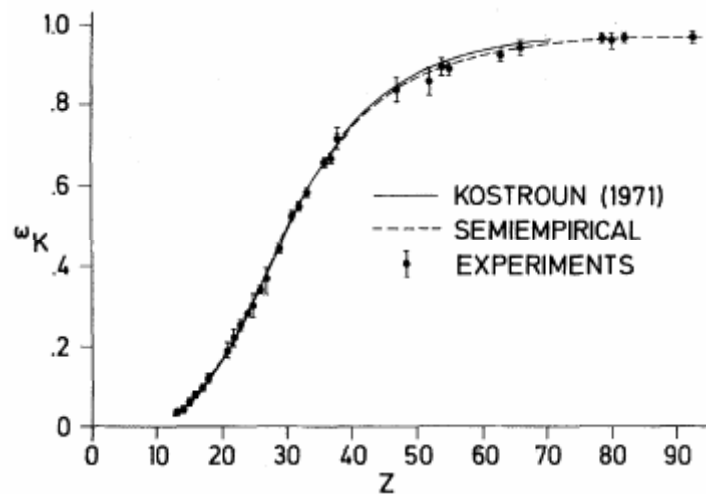
désexcitation par fluorescence



désexcitation Auger

Nomenclature

Probabilité de
désexcitation radiative



fluorescence

désexcitation Auger

Spectroscopie d'électrons et synchrotron - plan

Quelques principes de base

- photoémission
- absorption X (XANES / EXAFS)

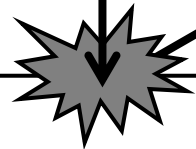
Rayonnement synchrotron

- principes de base
- apport

Exemples d'applications dans le domaine « nano »

Photoémission - instrumentation

photons ($h\nu$)
electrons (E_i , E_c)



ionisation

Rayons X : Mg K_α (1253,6 eV)
ou Al K_α (1486,6 eV)

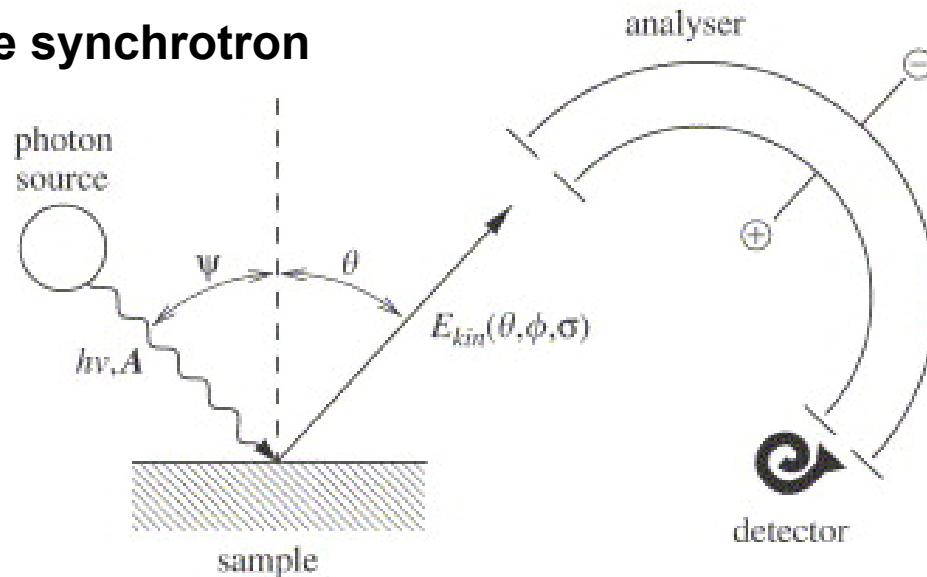
XPS

UV : He I (21,2 eV)
ou He II (40,8 eV)

UPS



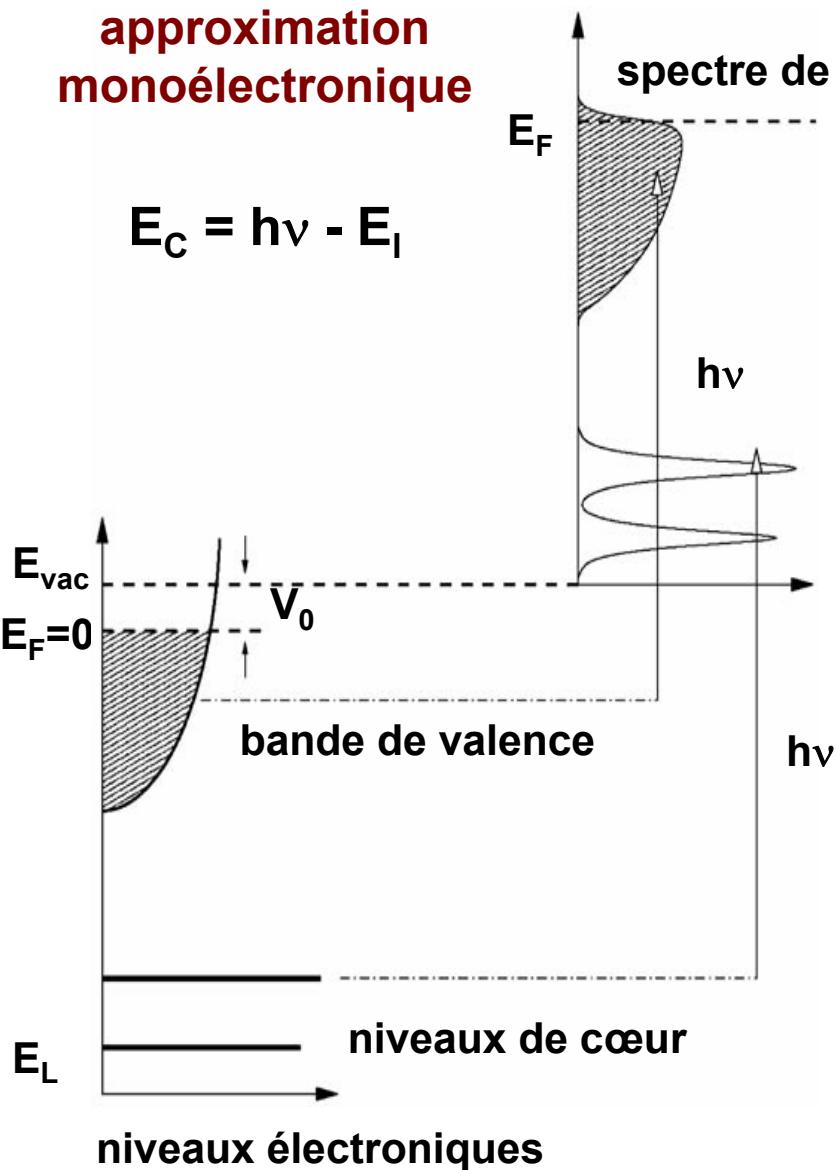
Source synchrotron



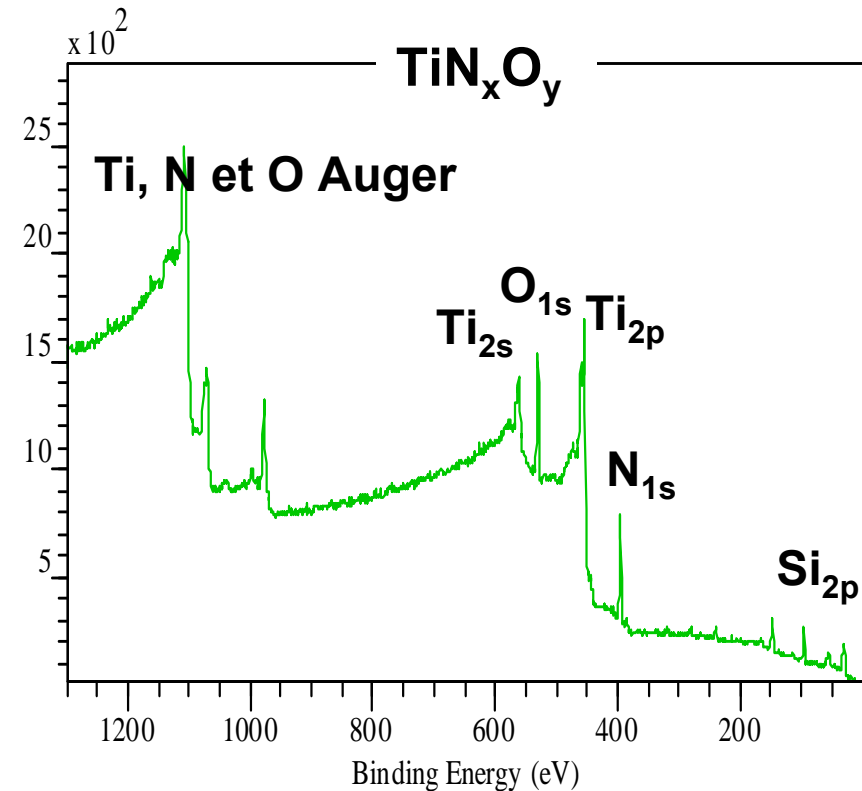
Photoémission - information

approximation
monoélectronique

$$E_C = h\nu - E_I$$



spectre XPS
niveaux de cœur

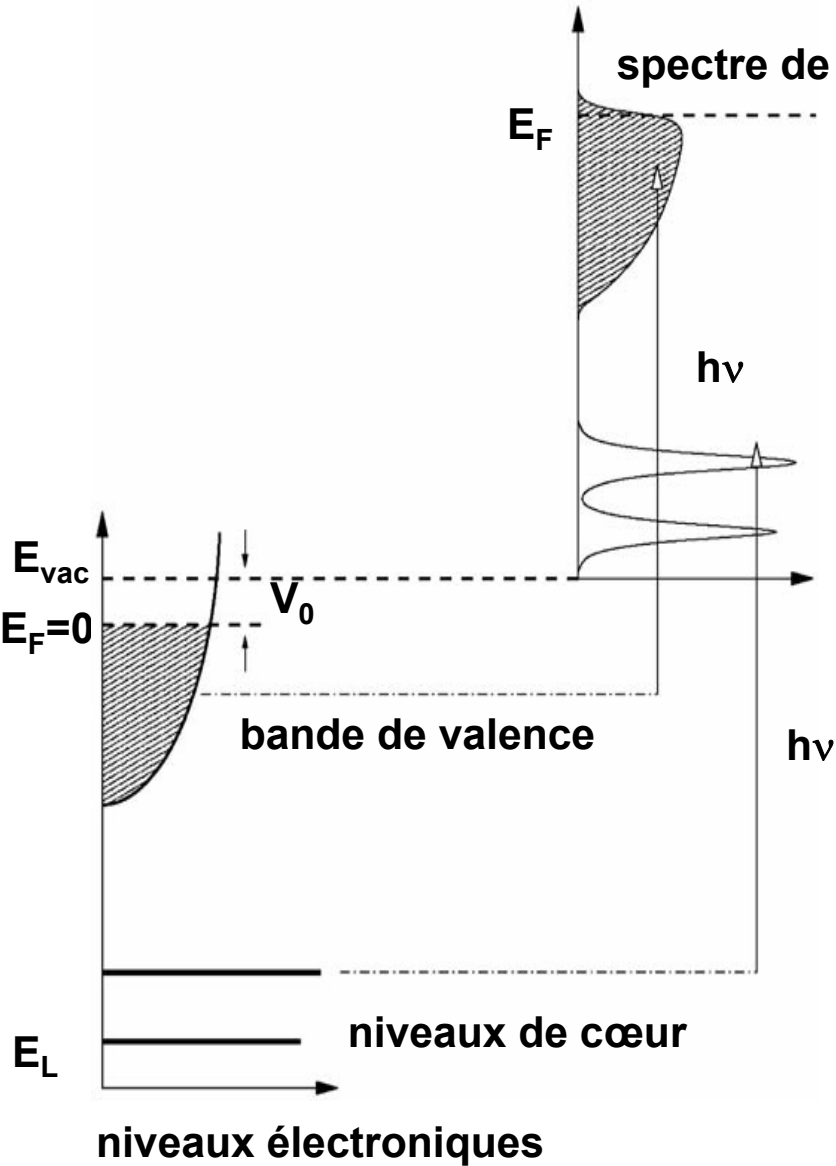


film d'oxynitride de titane sur Si (100)
 $h\nu = 1486,6 \text{ eV (Al K}\alpha\text{)}$

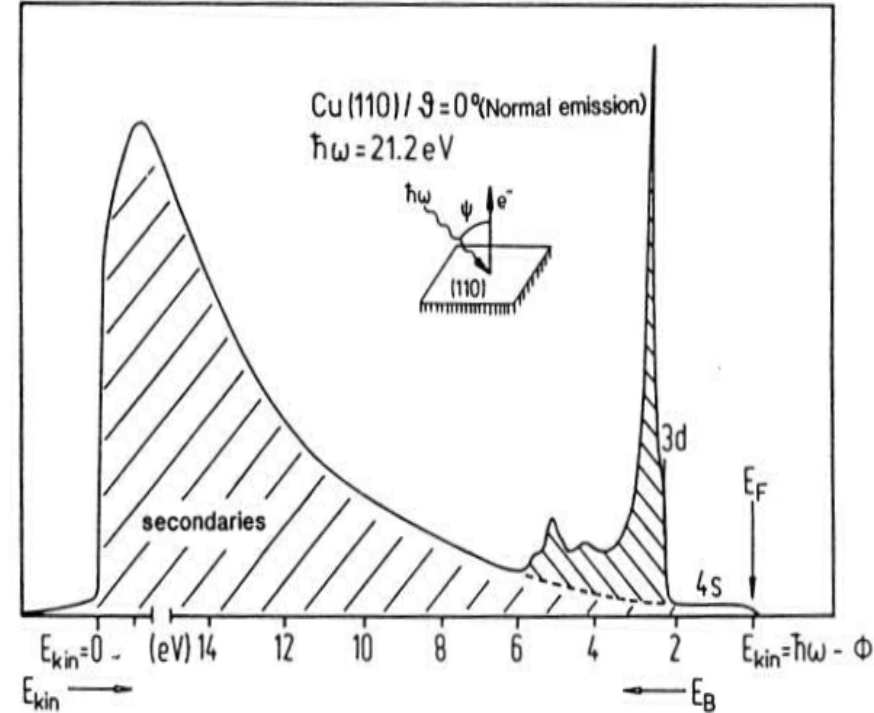


identification
quantification

Photoémission - information



**spectre UPS
bande de valence**



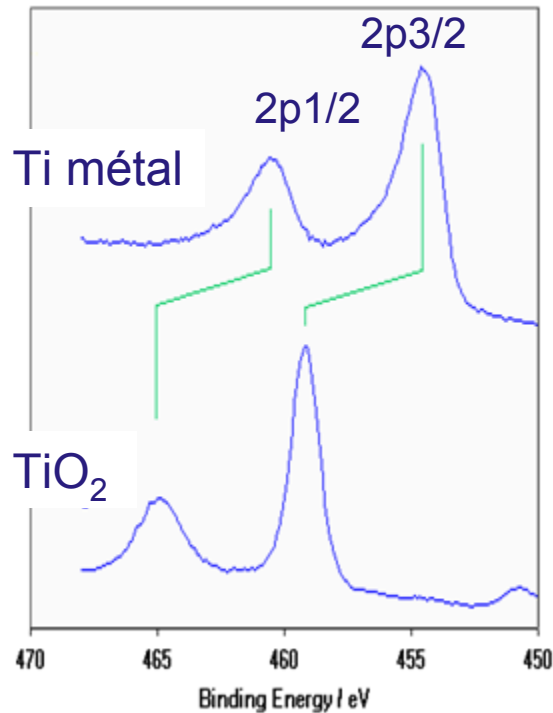
Photoémission résolue en angle (ARPES)



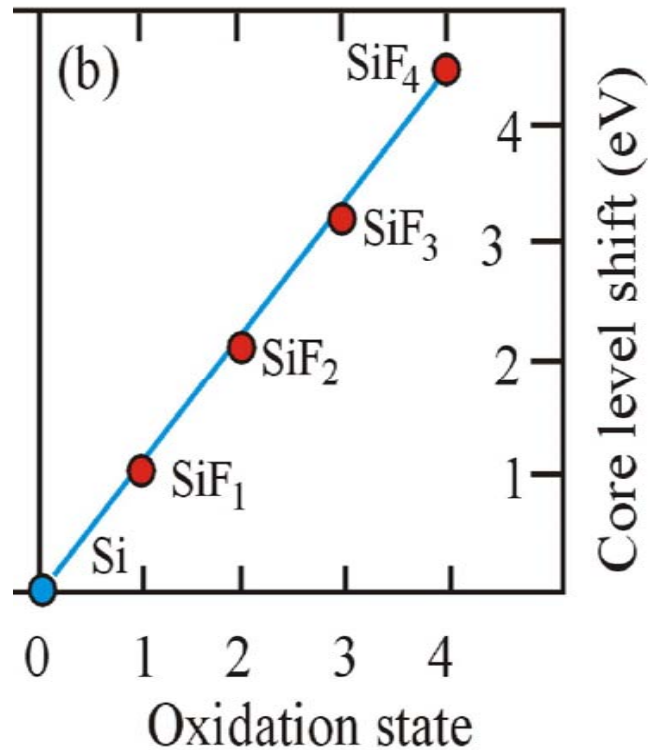
densité d'états

Niveaux de cœur - déplacements chimiques

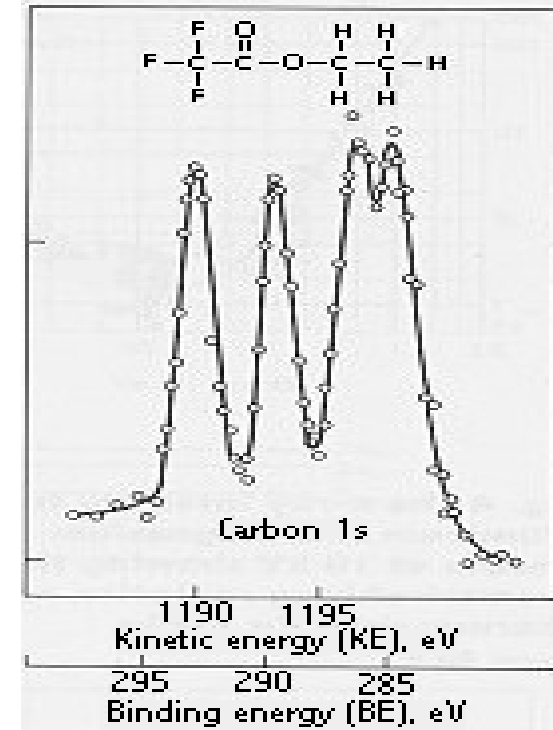
Ti 2p



Si 2p



C 1s



importance de la référence en énergie
largeur des pics
résolution en énergie

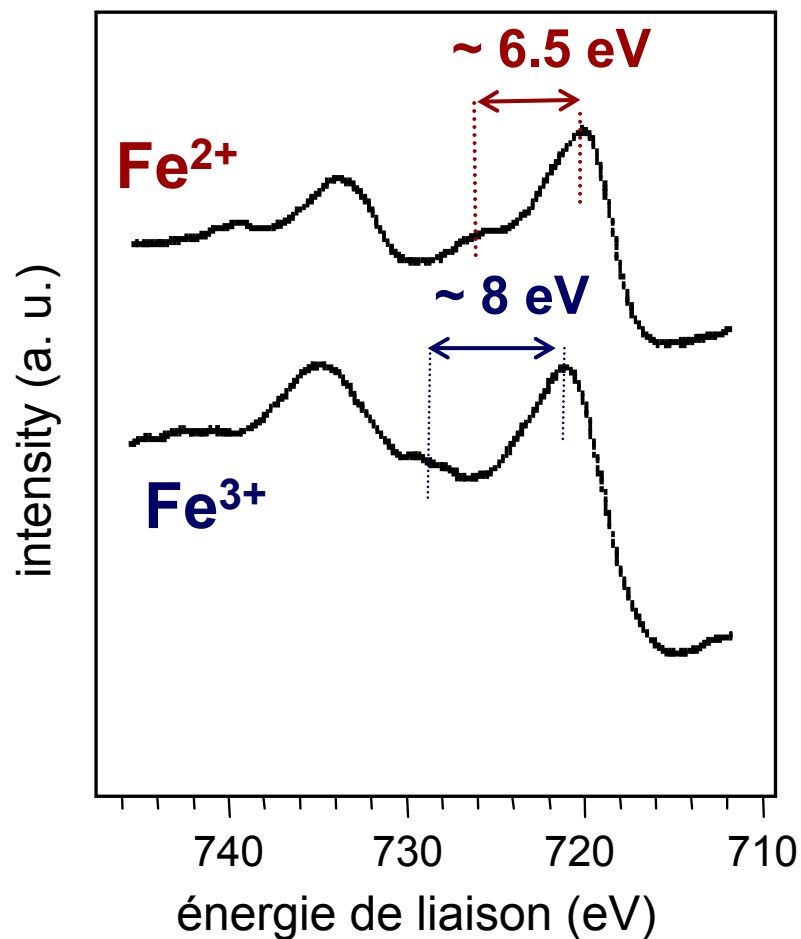


informations chimiques

ESCA

(ethyl trifluoroacetate)

Niveaux de cœur - satellites



shake-up
réorganisation des électrons de valence
excitation vers un état vide
(multiélectronique)

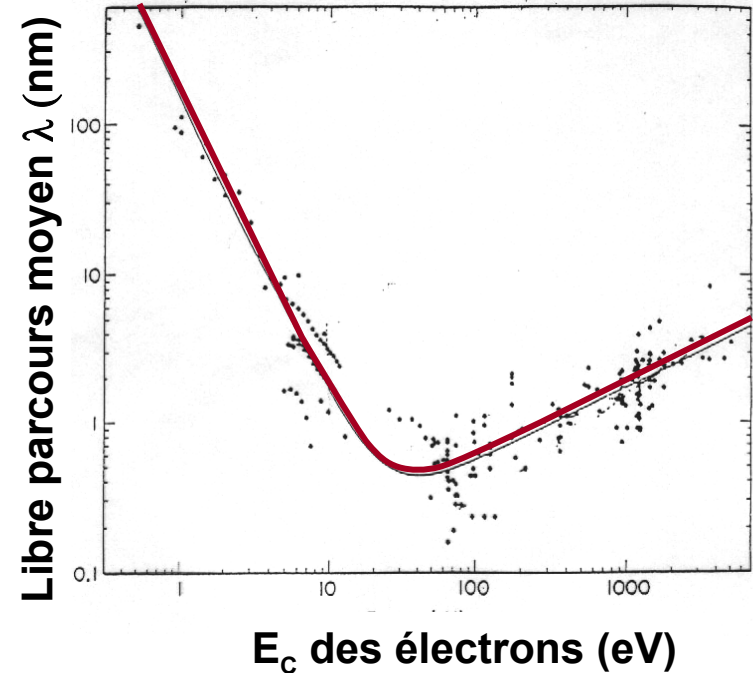
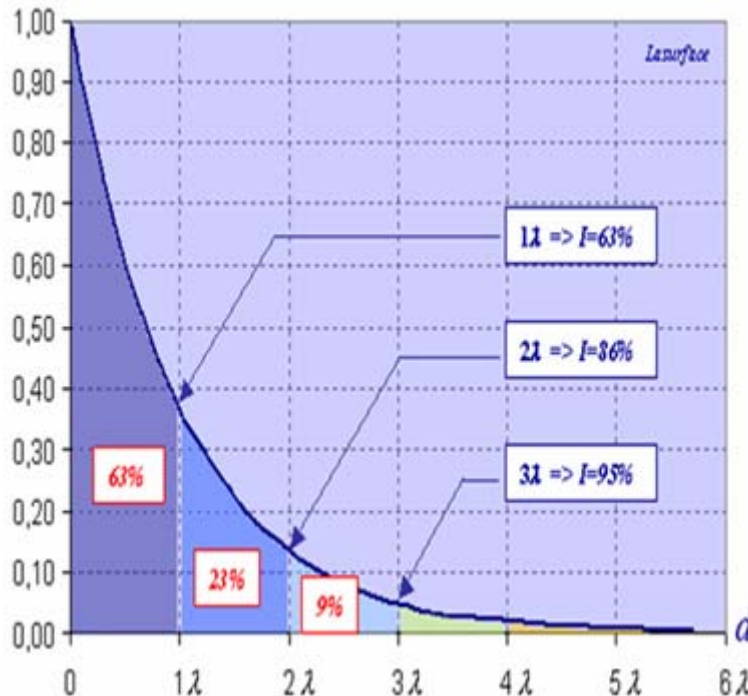
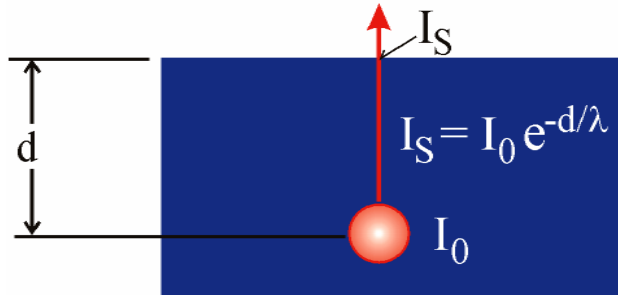
dans les composés
satellites de transfert de charges



informations chimiques

Libre parcours moyen - profondeur d'information

Loi de Beer-Lambert

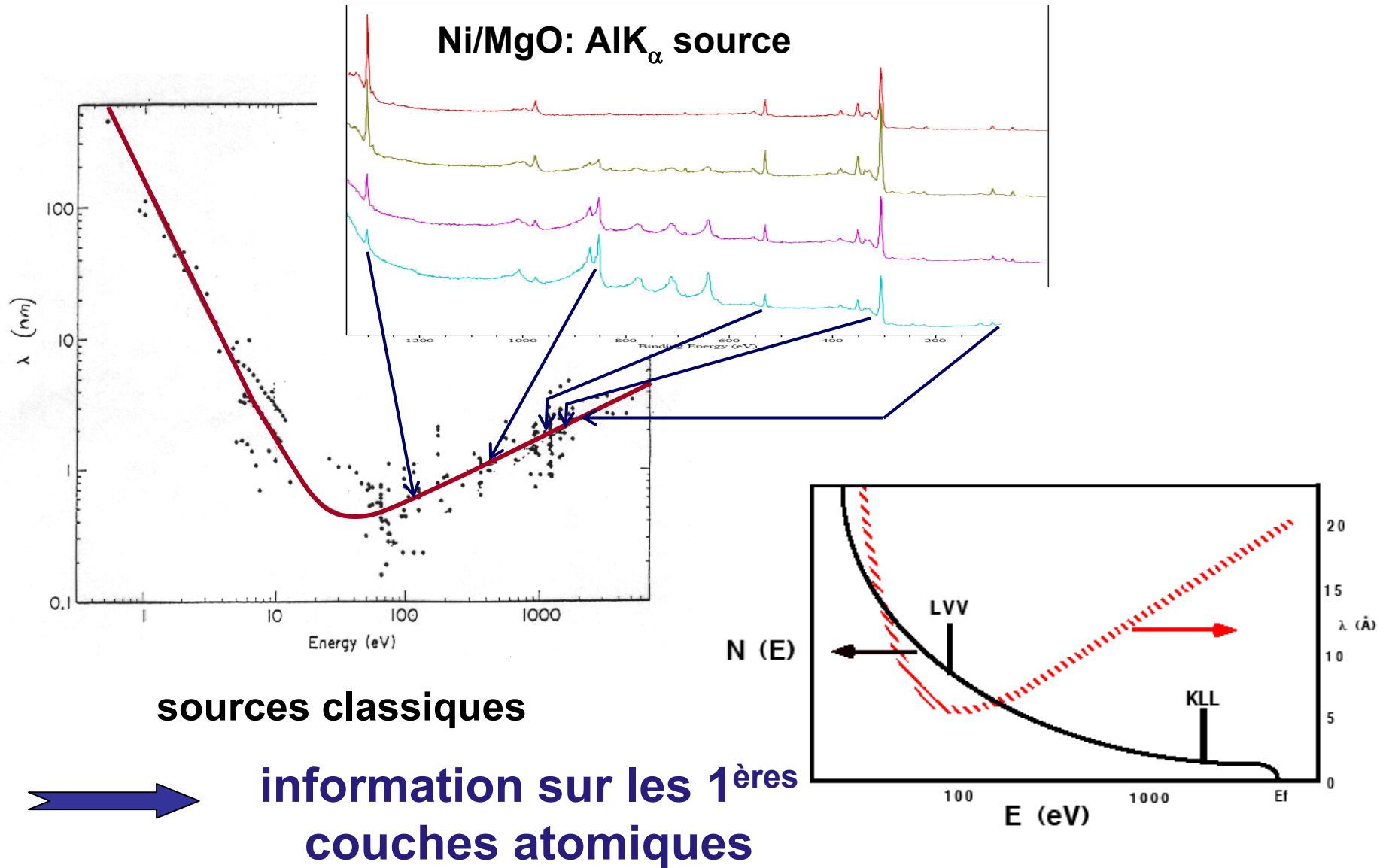


M. P. Seah, *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979) 2

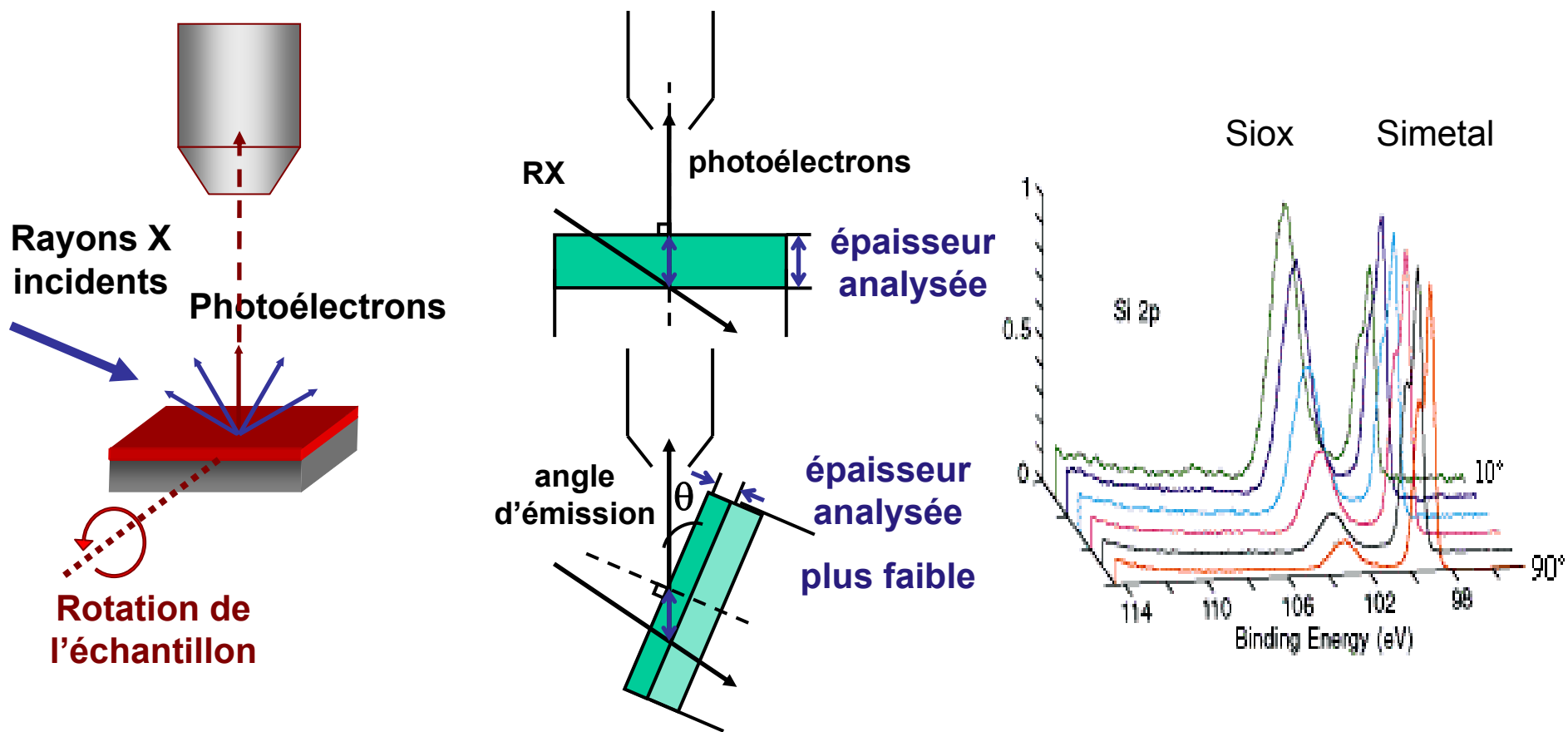
formule TPP $\lambda = f(E_c, \text{élément})$

S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn,
Surf. Interf. Anal. 21 (1993) 165

Libre parcours moyen - profondeur d'information



Application : analyse en profondeur



Variation de l'épaisseur analysée → distribution des espèces

C. S. Fadley, *Prog. Surf. Sci.* 16 (1984) 275



profil de concentration
épaisseur de couches
taux de recouvrement

Spectroscopie d'électrons et synchrotron - plan

Quelques principes de base

- photoémission
- absorption X (XANES / EXAFS)

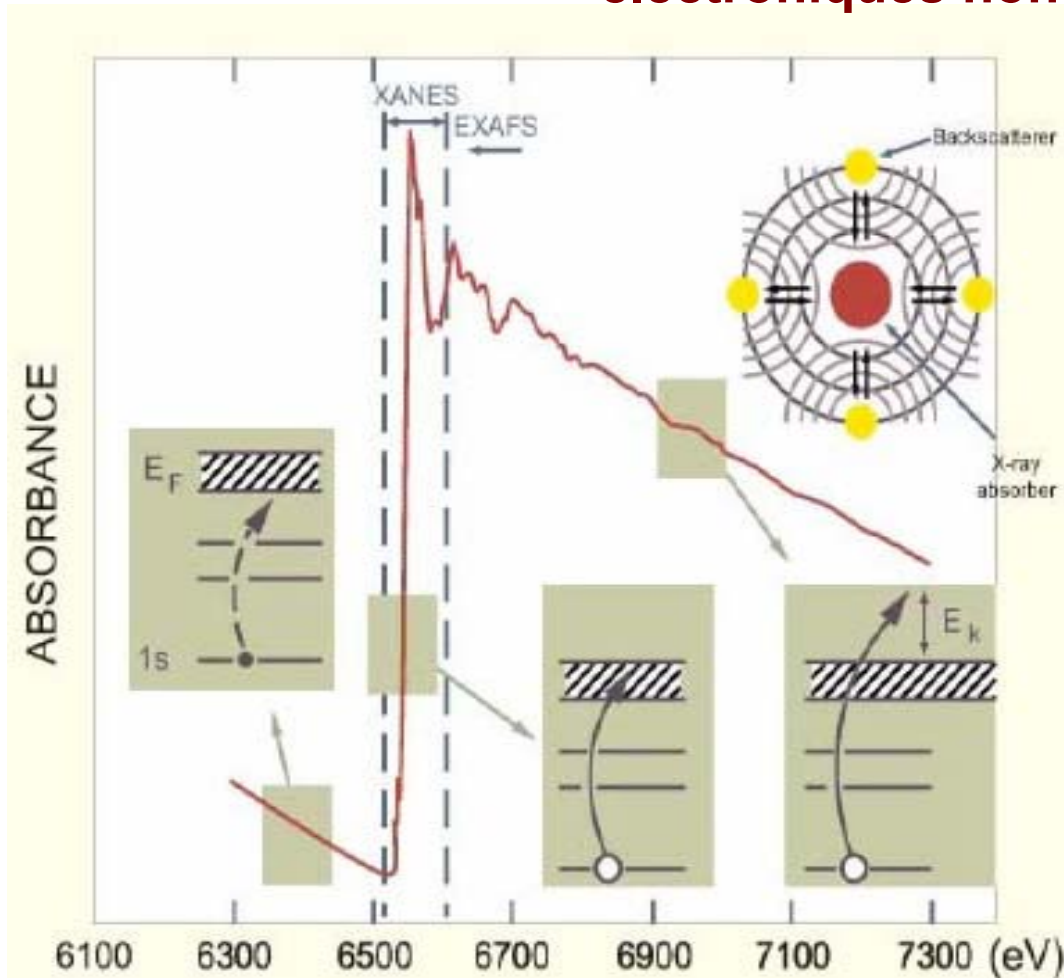
Rayonnement synchrotron

- principes de base
- apport

Exemples d'applications dans le domaine « nano »

Absorption X – principe

transition d'1 électron entre un niveau de cœur et des niveaux électroniques non occupés



XANES (NEXAFS)

EXAFS

informations
structure
électronique
de valence

informations
structurales
(pas besoin d'ordre
à longue distance)

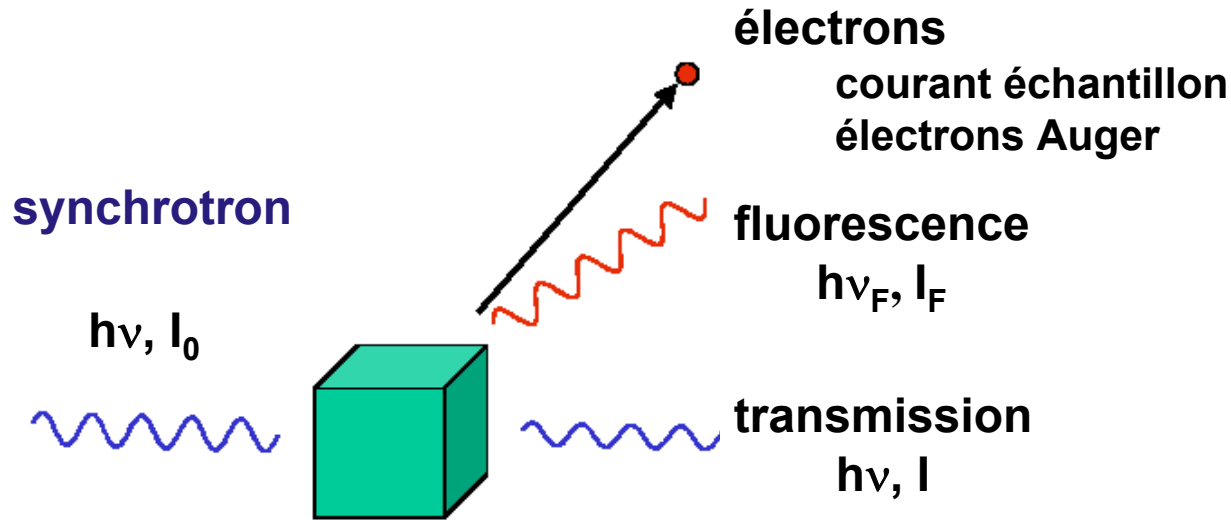
- dépend de l'élément
- de son état chimique
- des distances interatomiques
- du nombre et de la nature des voisins

spectroscopies d'absorption : sondes des états électroniques
localisés autour de l'atome absorbeur

Absorption X – mesure

modes de détection

profondeur analysée



$\approx 10 \text{ nm}$

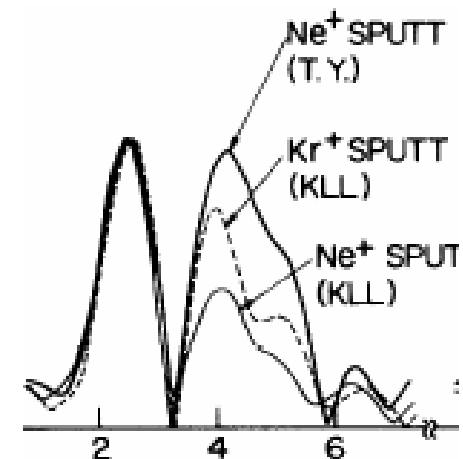
$\approx \text{nm}$

$\approx \mu\text{m}$

volume

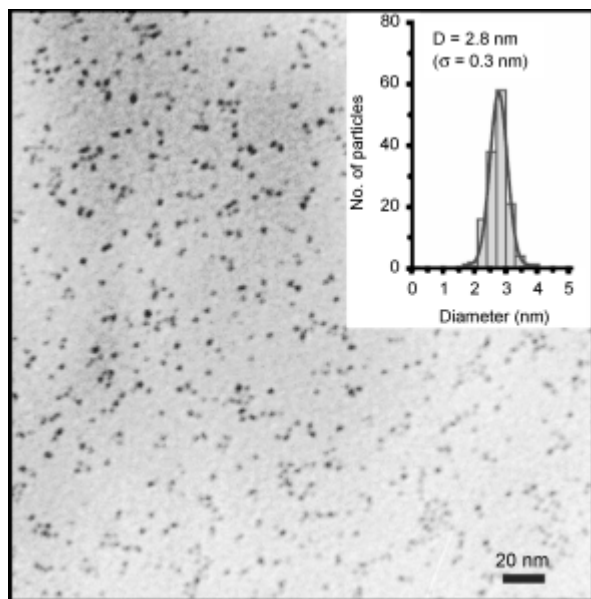
Précision en EXAFS
distance interatomique $\approx 0.02 \text{ \AA}$
coordinnence $\approx 10 \%$

| Si amorphe |
|------------|
| Si crist |



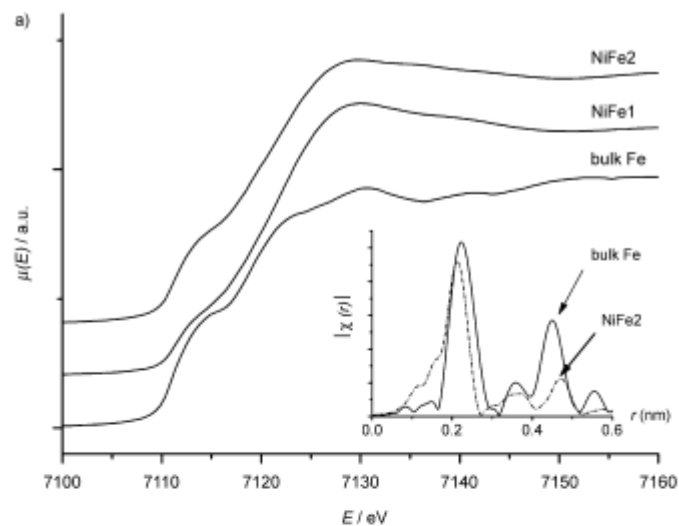
Absorption X – exemple

Nanoparticules Ni-Fe

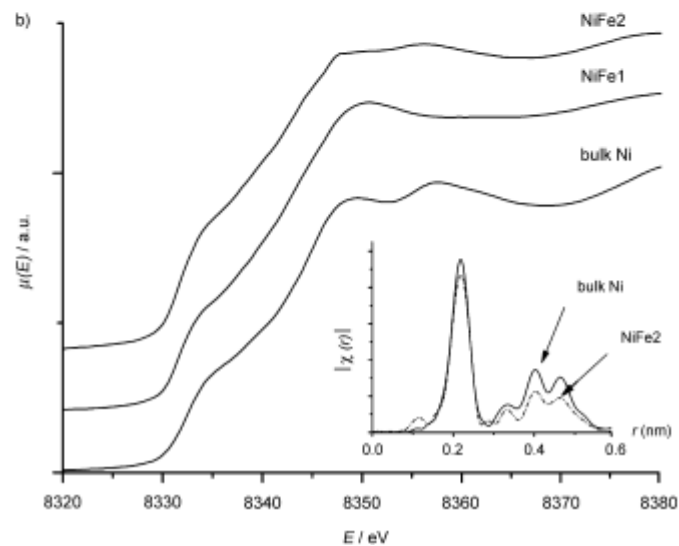


NiFe1
NiFe2 larger (3,8 nm)

O. Margeat, Small 3 (2007) 451



Seuil Fe K



Seuil Ni K

Spectroscopie d'électrons et synchrotron - plan

Quelques principes de base

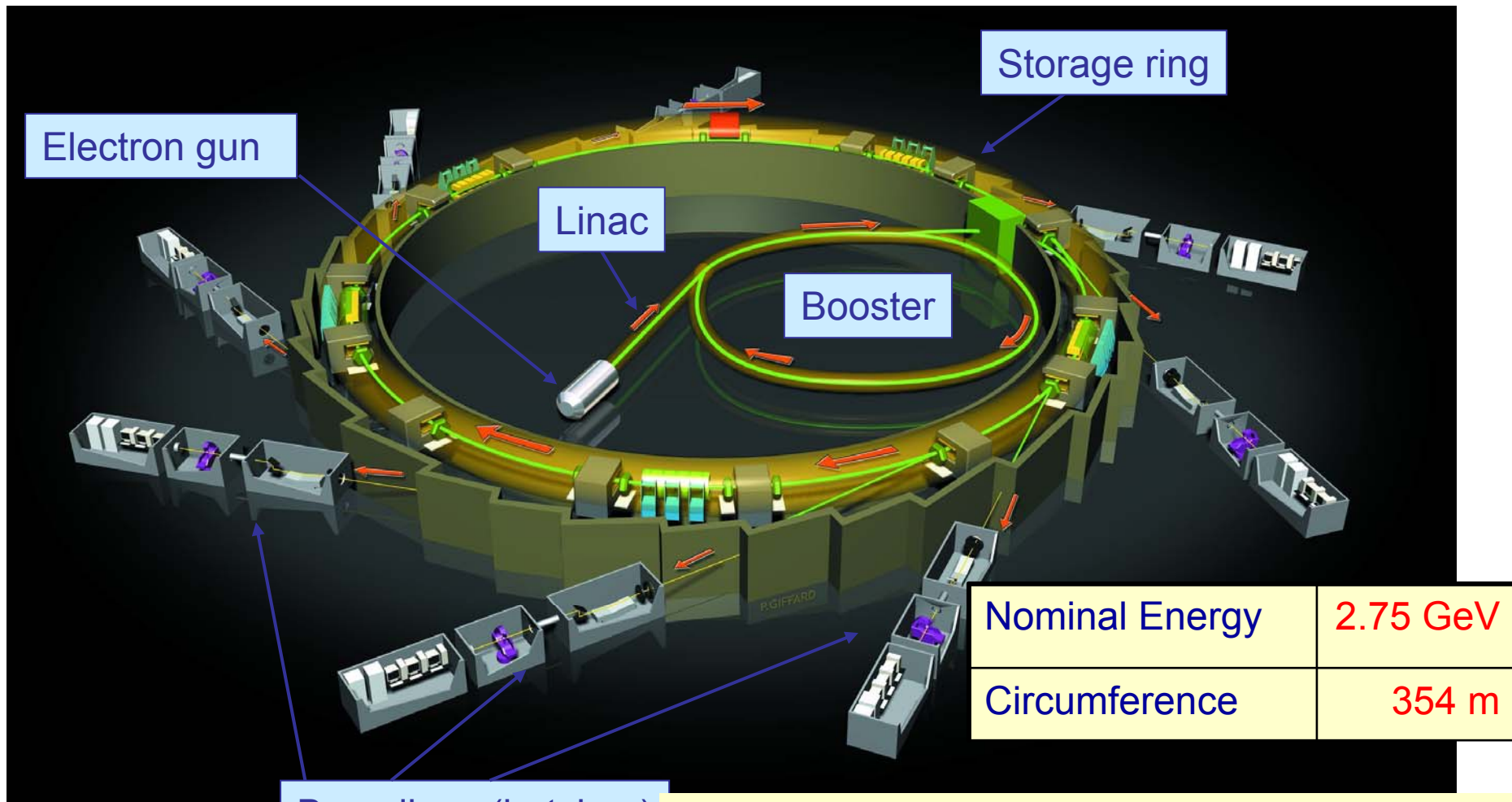
- photoémission
- absorption X (XANES / EXAFS)

Rayonnement synchrotron

- principes de base
- apport

Exemples d'applications dans le domaine « nano »

SOLEIL schéma général

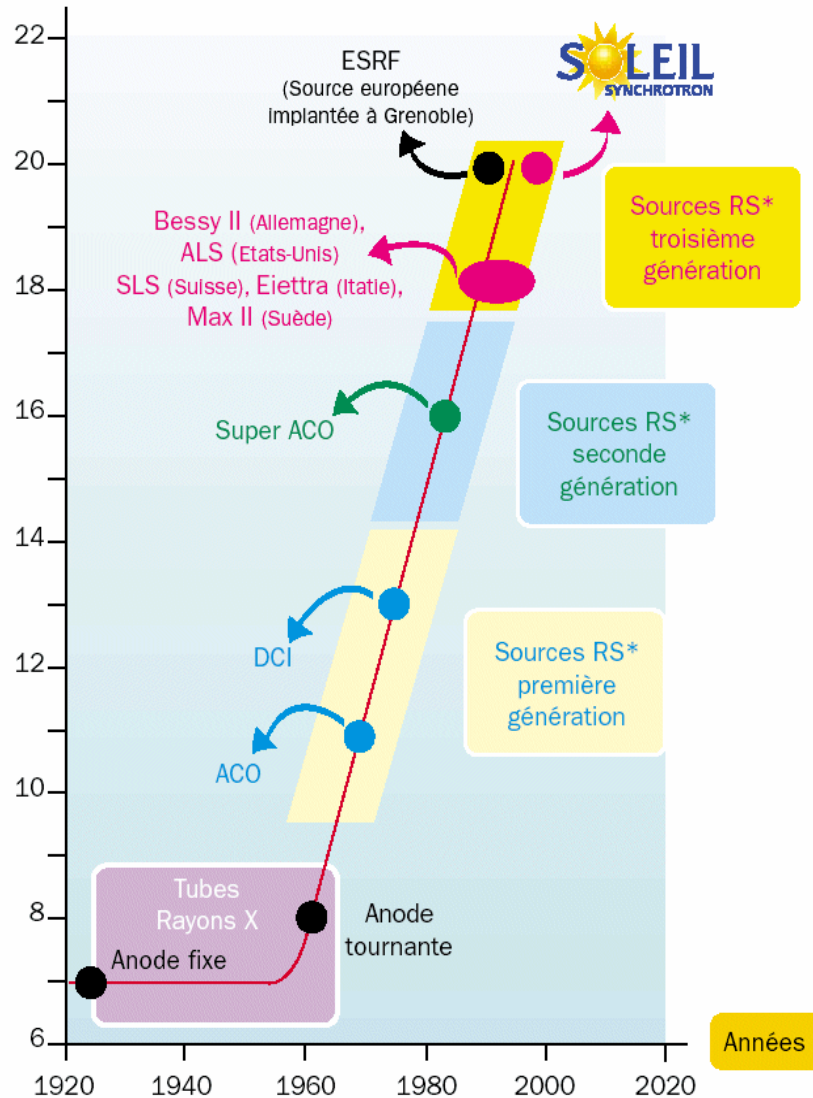


Beamlines (hutches)

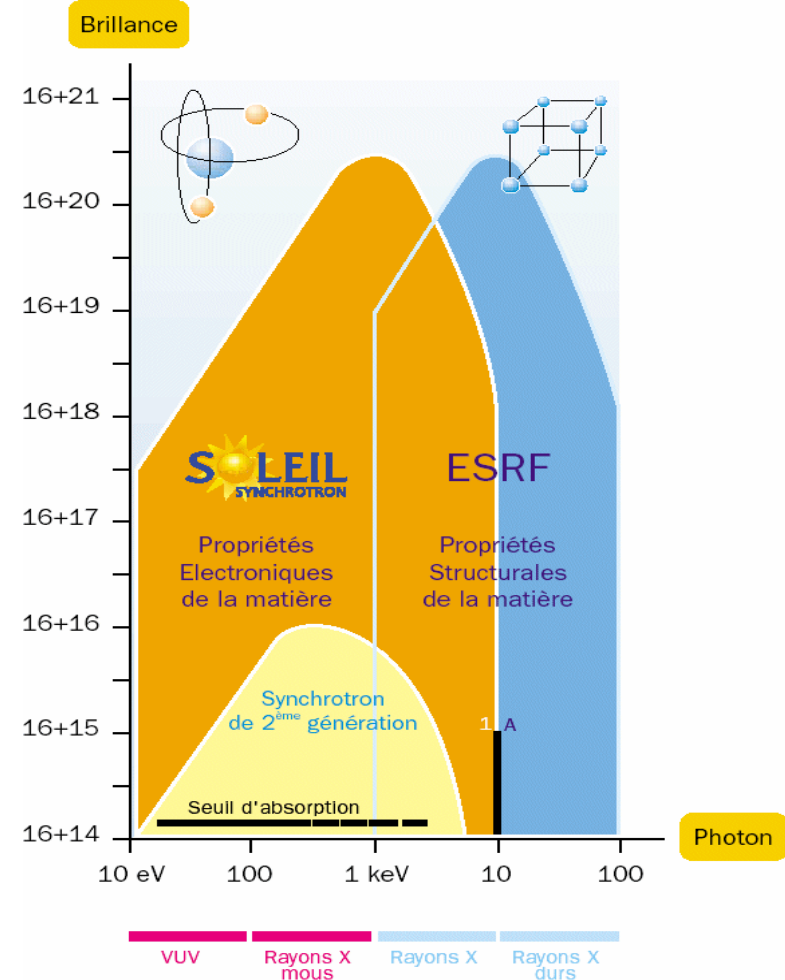
24 lignes en fonctionnement entre 2006 et 2008
8 lignes ont «vu» leurs 1^{ers} photons

Brillance : photons / s / 0.1% bw / mm²/mrad²

Brillance de la source (en logarithme)



Domaine spectral de l'ESRF (6 GeV) et Soleil (2,75 GeV)



Spectroscopie d'électrons et synchrotron - plan

Quelques principes de base

- photoémission
- absorption X (XANES / EXAFS)

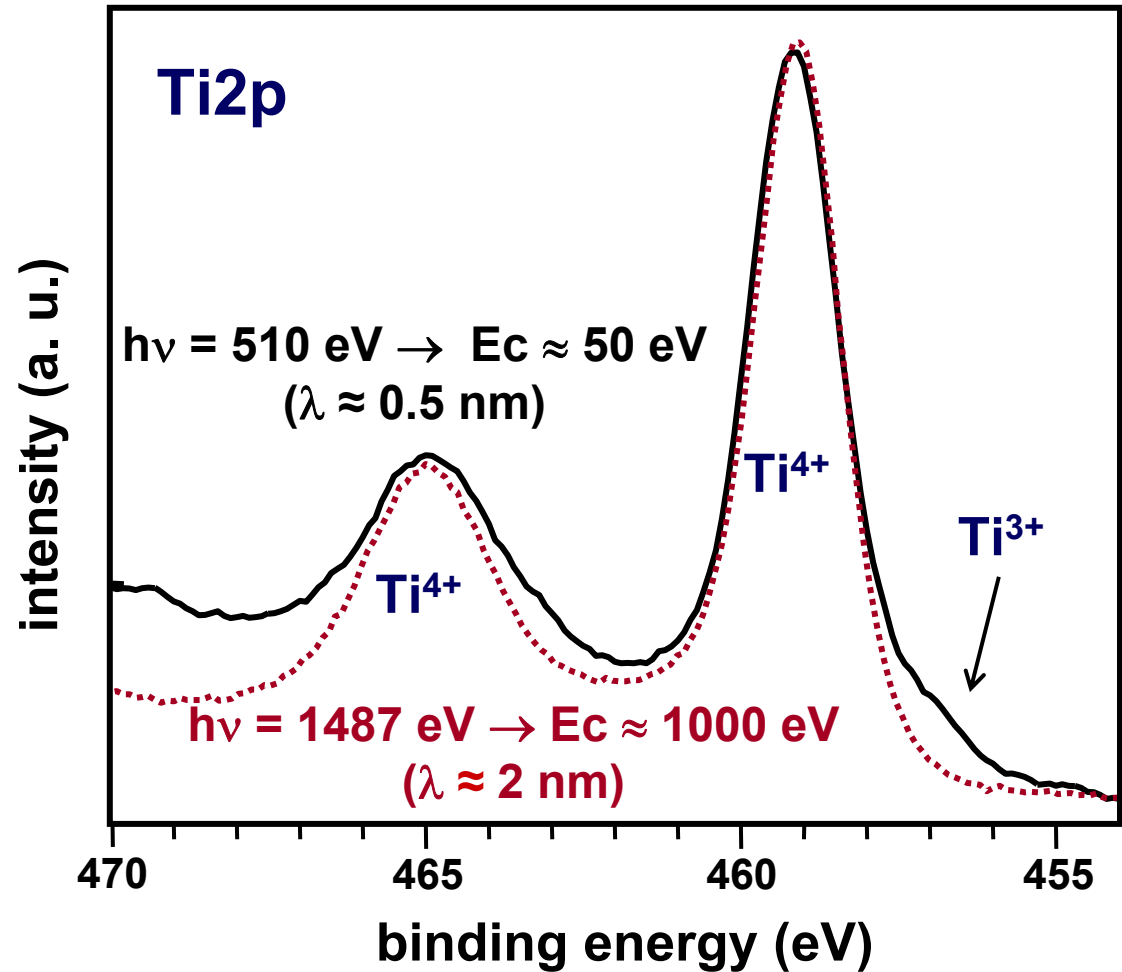
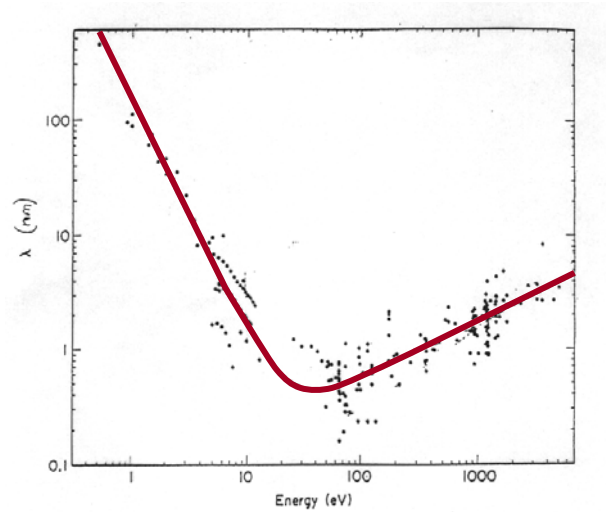
Rayonnement synchrotron

- principes de base
- apport
 - ▶ une énergie variable
 - ▶ haute résolution en énergie
 - ▶ fort flux / petits faisceaux / PEEM
 - ▶ (polarisation / spin, résolution en temps, ...)

Exemples d'applications dans le domaine « nano »

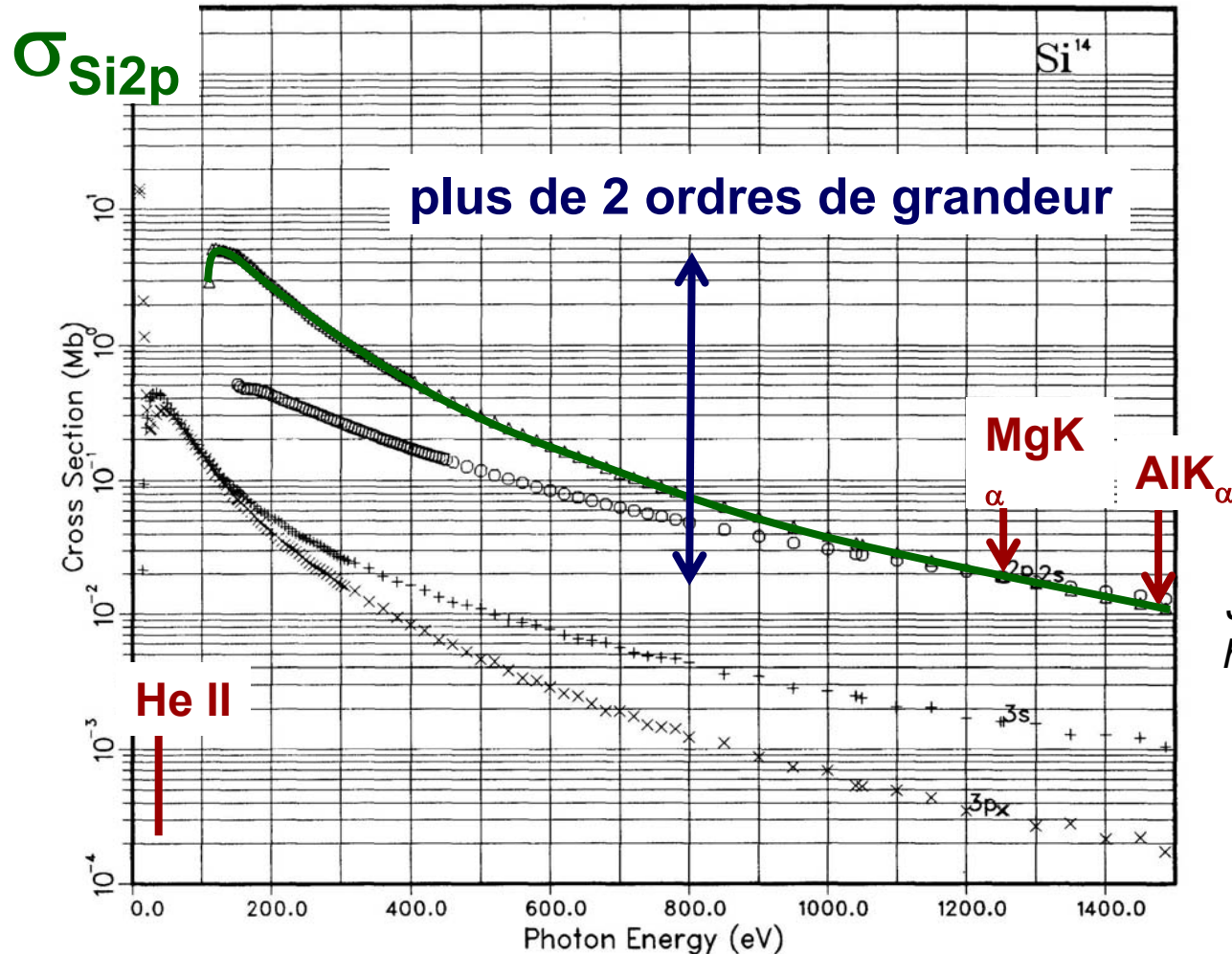
$h\nu$ variable – libre parcours moyen variable

TiO_2 (110)



➡ choix de la profondeur analysée

Section efficace de photoionisation variable



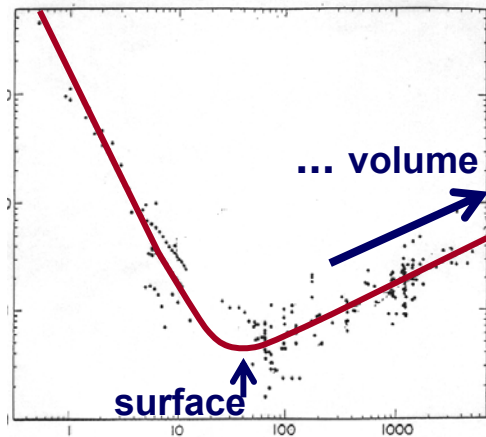
J. J. Yeh, *At. Data Nucl. Data Tables* 32 (1985) 1

J.H. Scofield (1973) available at <http://wwwpat.llnl.gov/Research/scattering/RTAB.html>

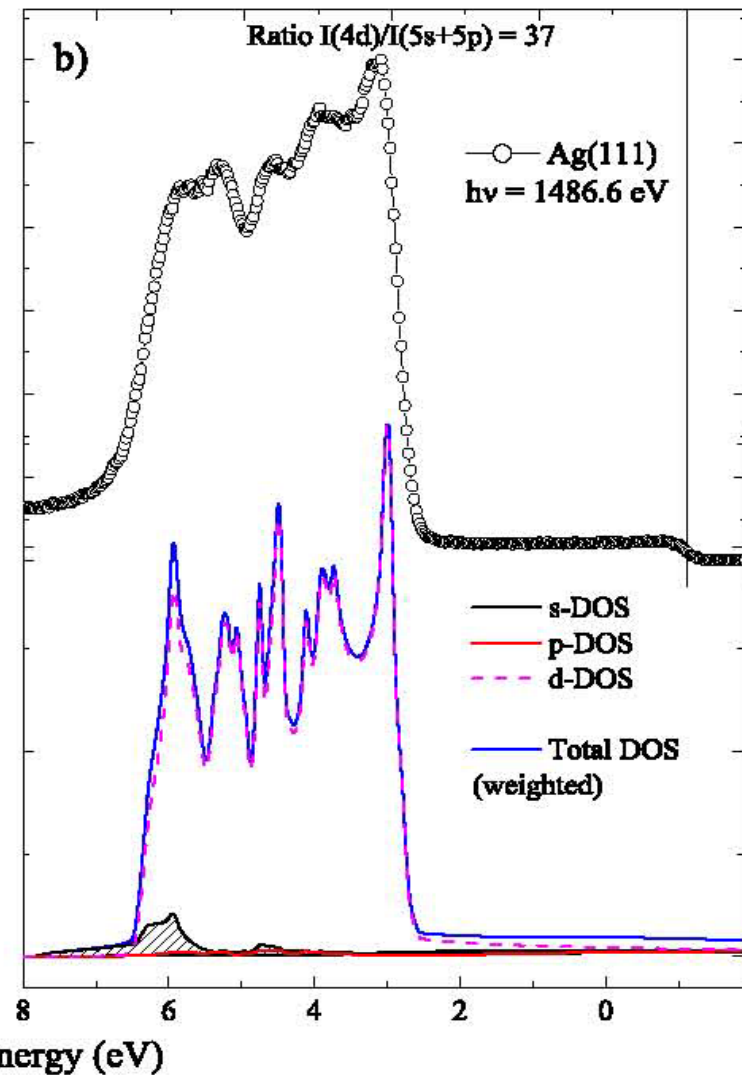
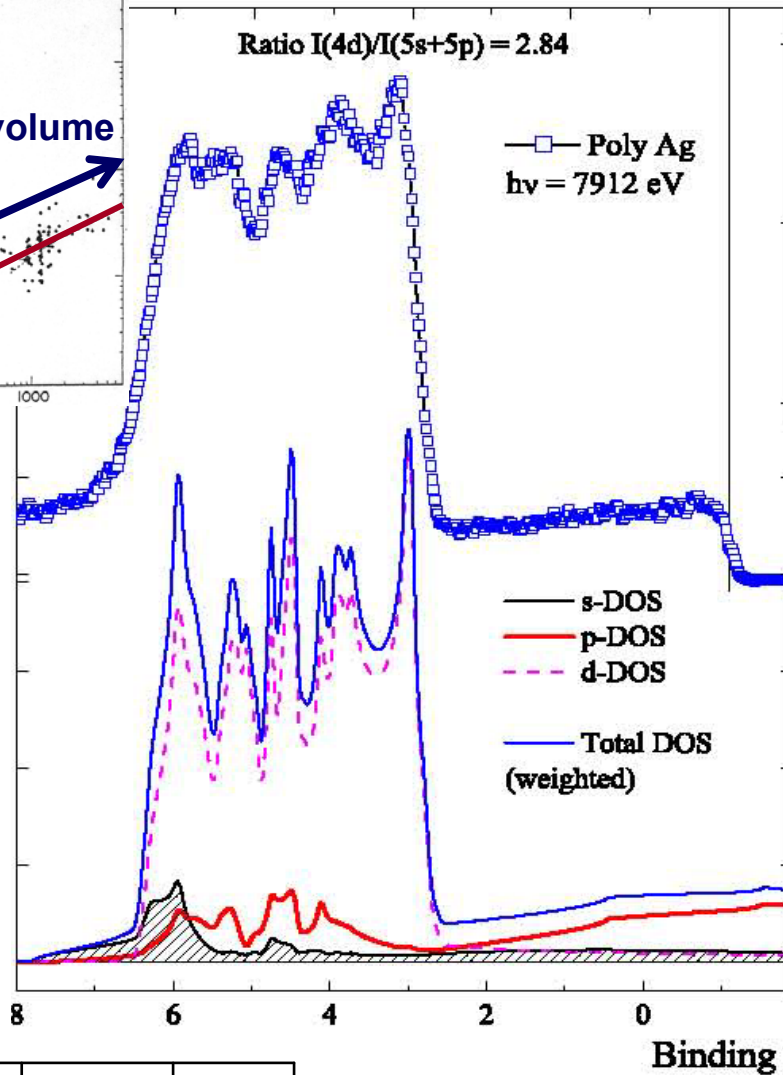


Optimisation de la section efficace

Photoémission haute énergie



VOLPE
HAXPES

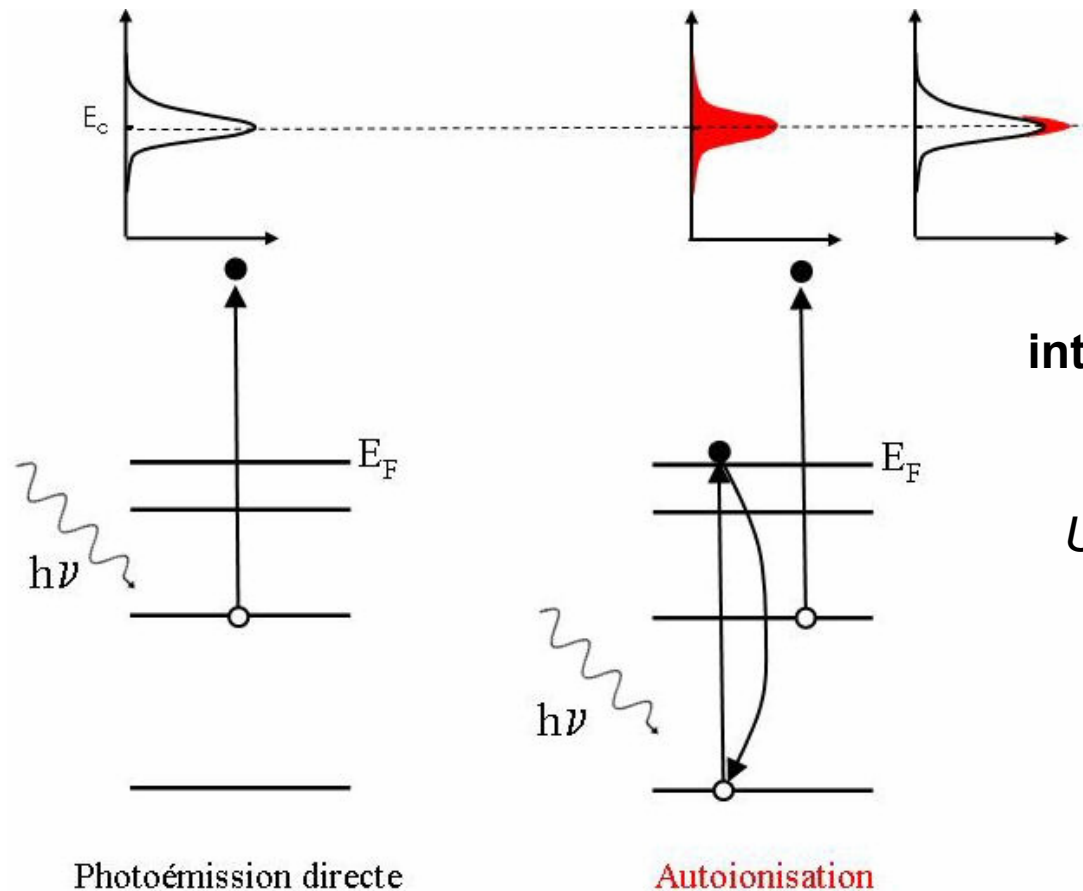


| $h\nu$ (eV) | 25 | 1486,6 | 8000 |
|---------------------------|-----|--------|------|
| $\sigma(4d) / \sigma(5s)$ | 554 | 72 | 7 |

G. Panaccione *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 2671

Photoémission résonante

Schématisation du processus de photoémission résonante



au seuil
interférence entre les deux processus

U. Fano, Phys. Rev. 124 (1961) 1866

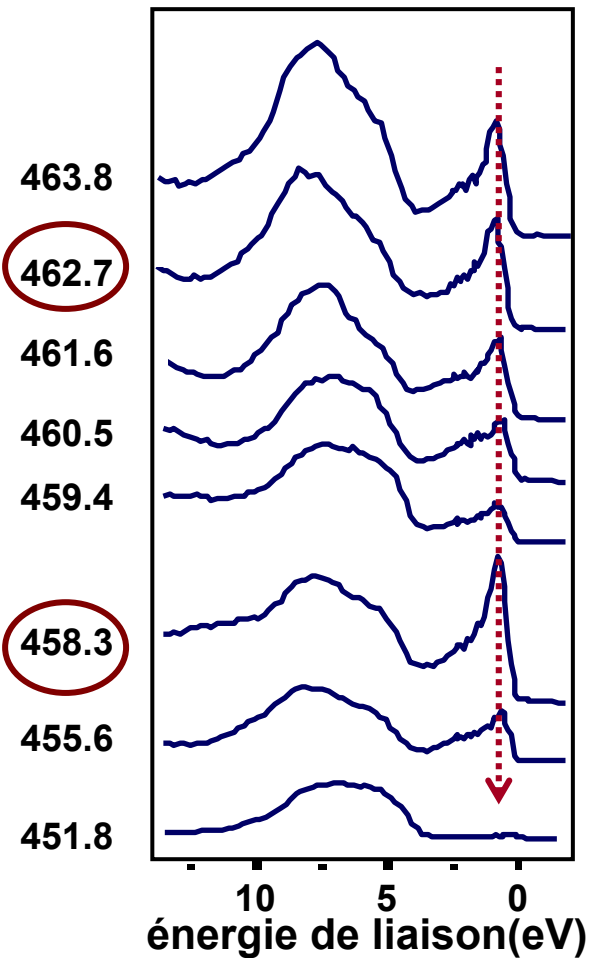
spectroscopies résonantes
sensibilité aux états vides
+sonde liée aux états pleins



amplifie sélectivement les contributions de certains états

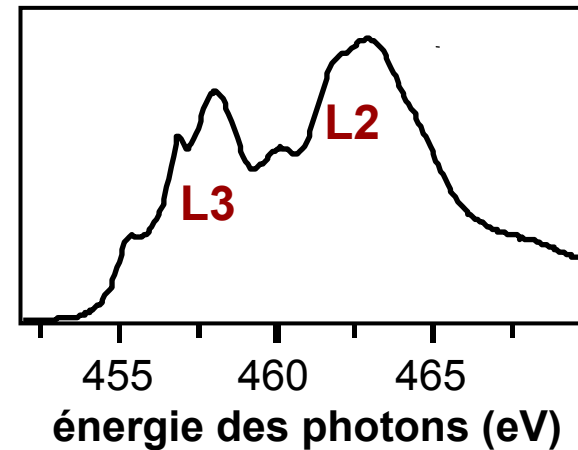
Photoémission résonante

TiO₂ (110)
Seuil 2p - 3d



Synchrotron Elettra

Seuil Ti L_{2,3}



P. Le Fèvre, Phys. Rev. B 69 (2004) 155421

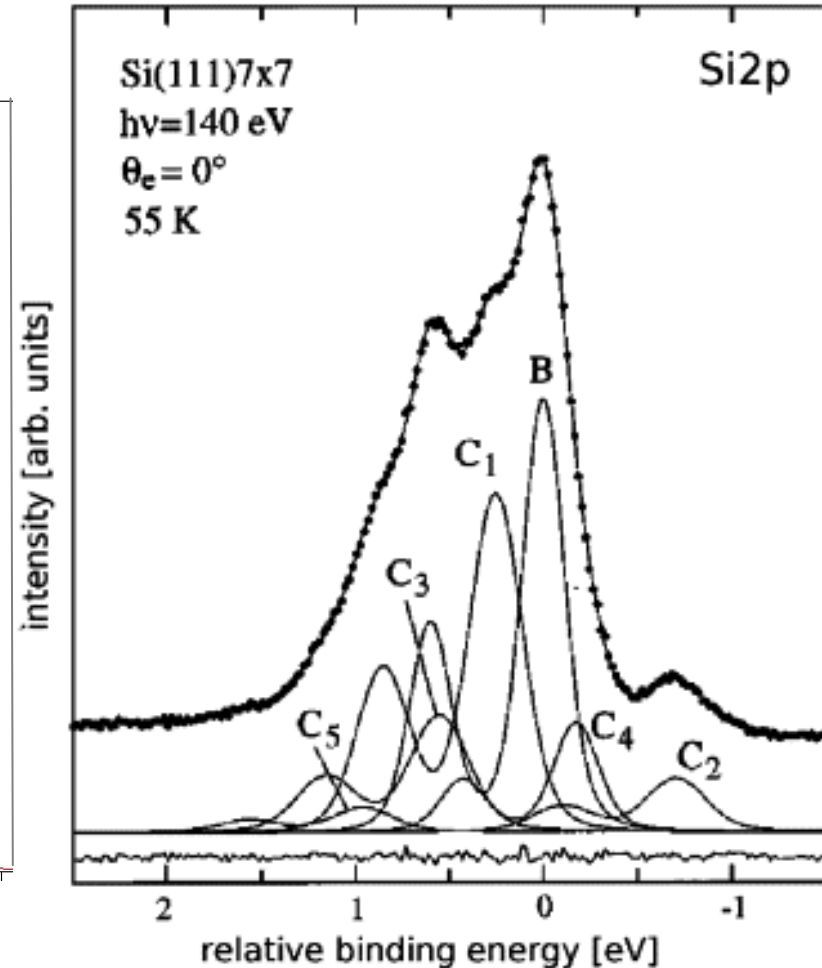
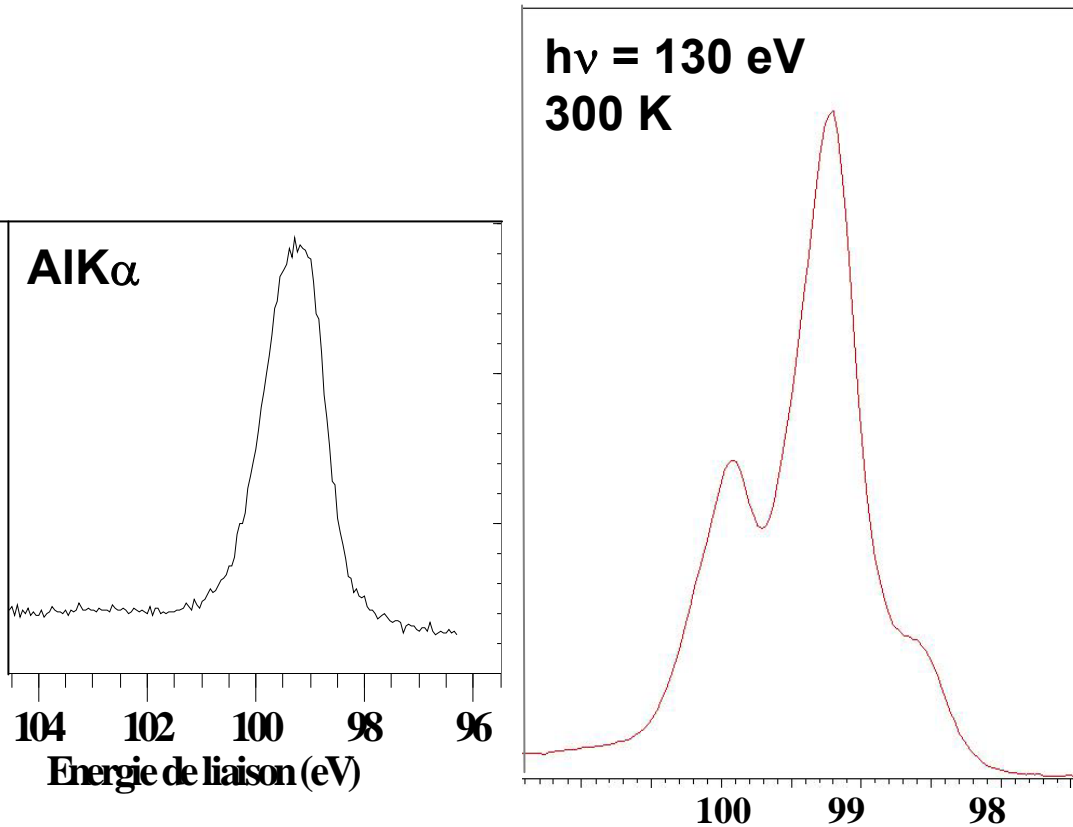


pic de défauts (3d) très amplifié

(diffraction de photoélectrons résonante)

Photoémission – Haute résolution – Si 2p

Si (100)



synchrotron Maxlab

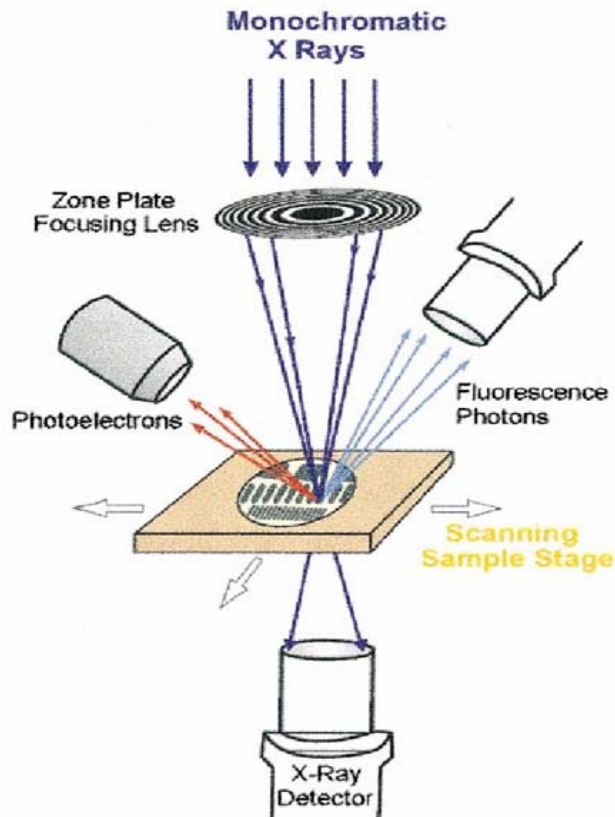
résolution = 80 meV

R.I.G. Uhrberg, Phys. Rev. B 58 (1998), R1730

Forts flux - faisceaux fins - imagerie

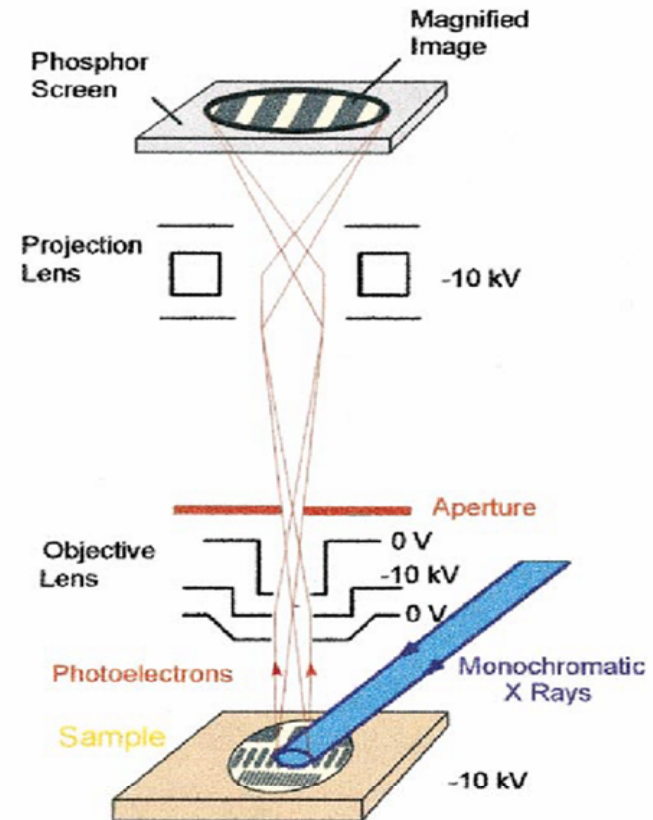
Microscopie X de photoélectrons à balayage SPEM

μ -XRF et μ -XAS



Résolution latérale ≈ 200 nm

Microscopie par imagerie de photoélectrons PEEM (LEEM)



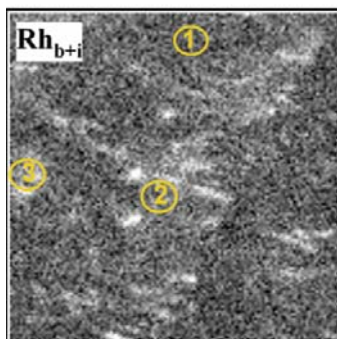
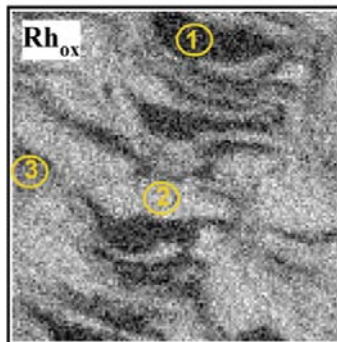
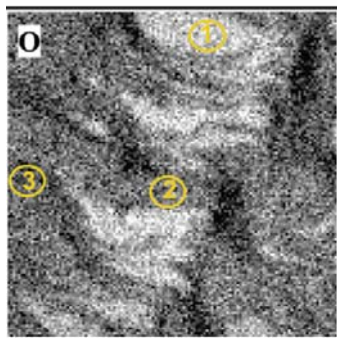
Résolution latérale ≈ 20 nm

Forts flux - faisceaux fins - imagerie

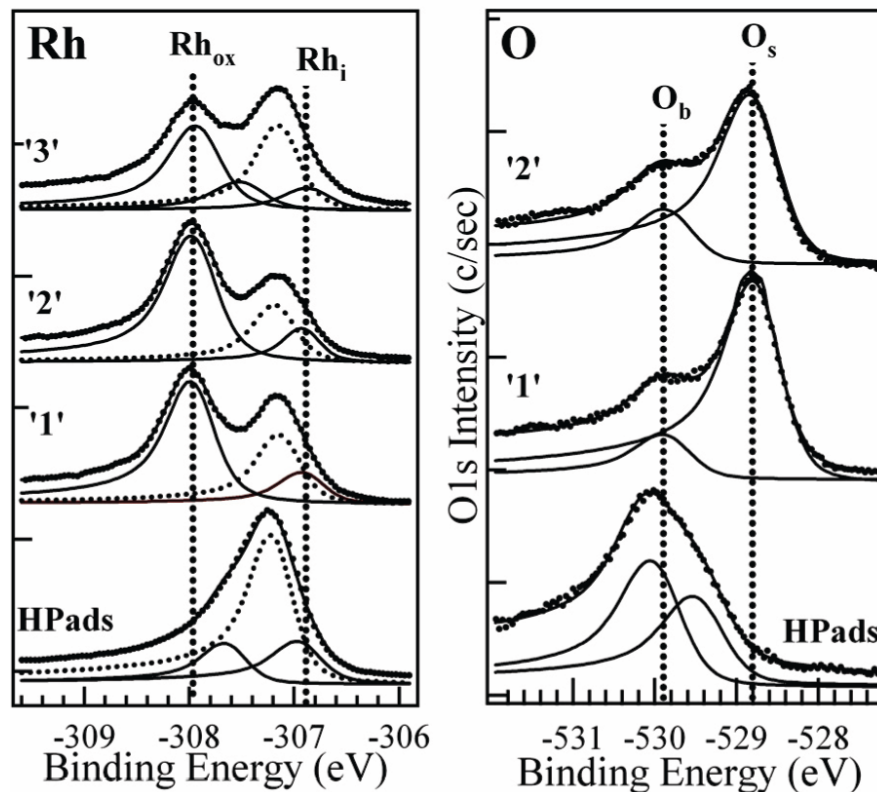
Microscopie X de photoélectrons à balayage

Synchrotron Elettra

Rh(110) + 1,2 10^5 L O₂ à 750 K



12,8 x 12,8 μ m



P. Dudin J. Phys. Chem. B 109 (2005) 13649

Forts flux - faisceaux fins - imagerie

Microscopie par imagerie de photoélectrons

Ge nanoislands on Ga – Si (111)

LEEM

Ge3d

Ga3d

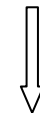
Champ : 5 μm
 $E_C \approx 100 \text{ eV}$

Différents modes de travail

- LEEM
- XPEEM
- XMCD- and XMLD- PEEM
- micro-XPS
- micro-spot LEED and XPD

- Imagerie chimique et magnétique
- Observation directe de processus dynamiques

Synchrotron Elettra



Synchrotron SOLEIL

Th. Schmidt Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 066104

Spectroscopie d'électrons et synchrotron - plan

Quelques principes de base

- photoémission
- absorption X (XANES / EXAFS)

Rayonnement synchrotron

- principes de base
- apport

Exemples d'applications dans le domaine « nano »

Unit Charge on Supported Gold Clusters in Photoemission Final State

G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, and S. E. Youngquist^(a)

AT & T Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974

(Received 6 September 1983)

Positive binding-energy shifts in small metallic clusters supported on poorly conducting substrates are shown to arise from the unit positive charge remaining on the cluster in the photoemission final state.

Valence-Band Photoemission from a Quantum-Dot System

V. L. Colvin and A. P. Alivisatos

Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94720

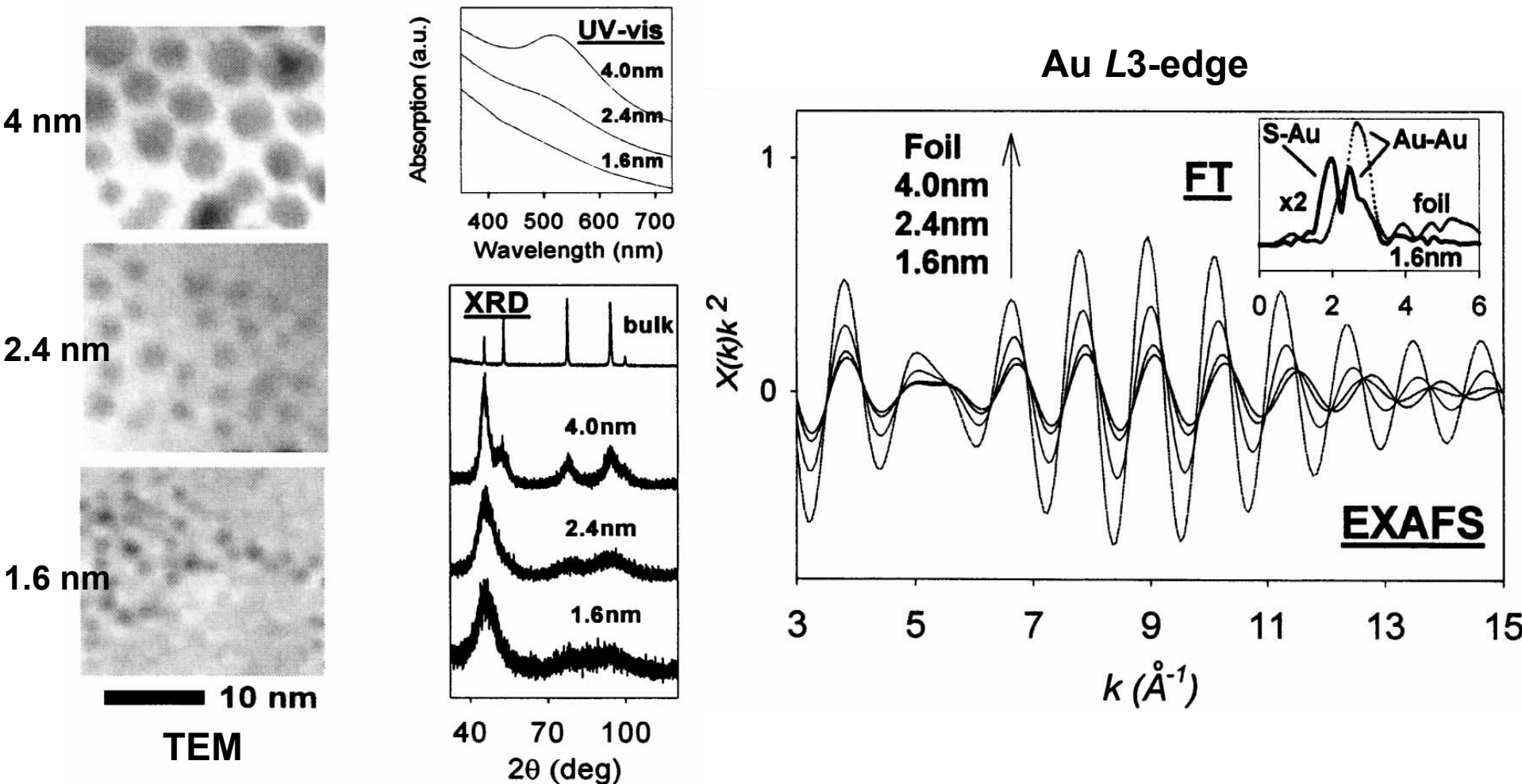
J. G. Tobin

We report the first application of valence-band photoemission to a quantum-dot system. Photoemission spectra of cadmium sulfide quantum dots, ranging in size from 12 to 35 Å radius, were obtained using photon energies of 20 to 70 eV. The spectra are qualitatively similar to those obtained for bulk cadmium sulfide, but show a shift in the valence-band maximum with size

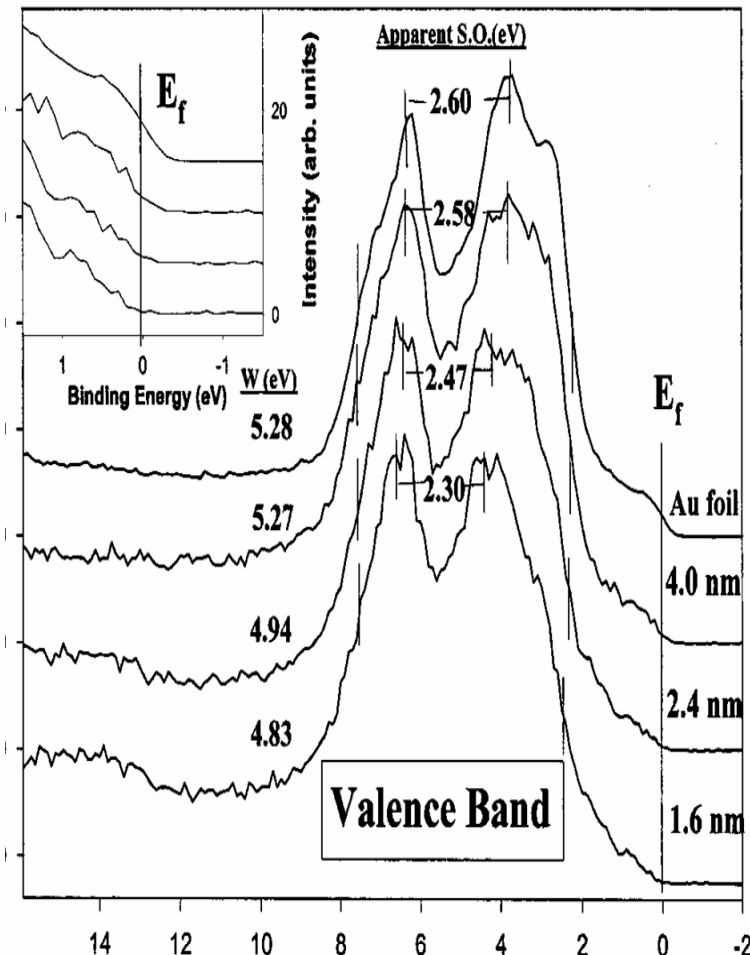
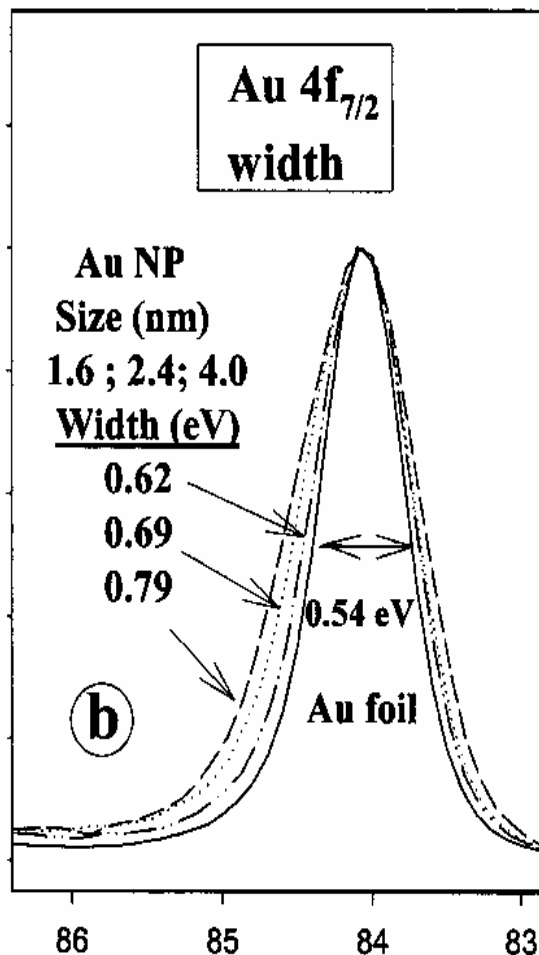
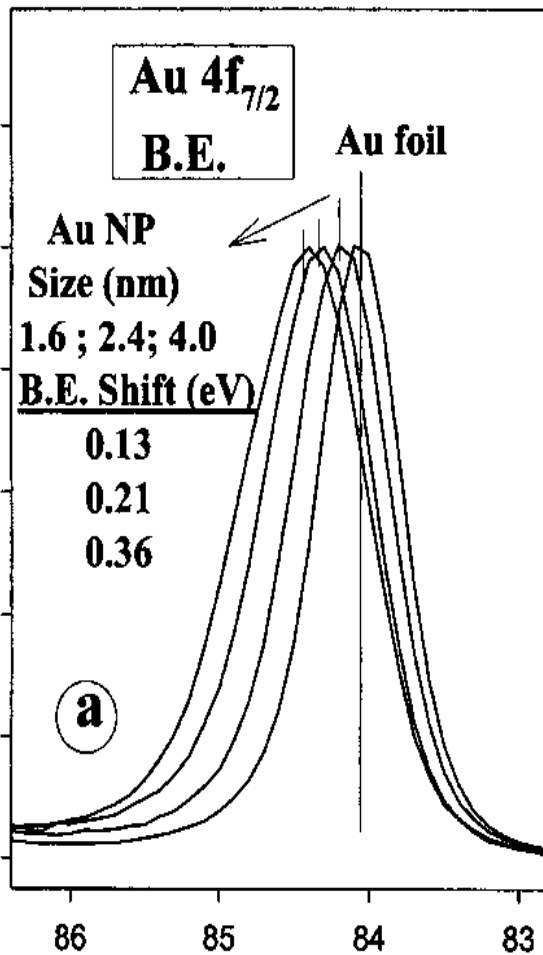
Effet de taille

X-Ray Studies of the Structure and Electronic Behavior of Alkanethiolate-Capped Gold Nanoparticles: The Interplay of Size and Surface Effects

P. Zhang, T.K. Sham, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 245502.



Effet de taille - photoémission



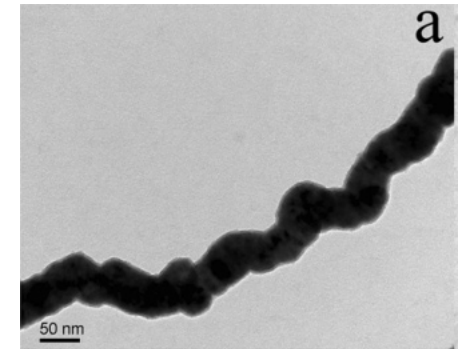
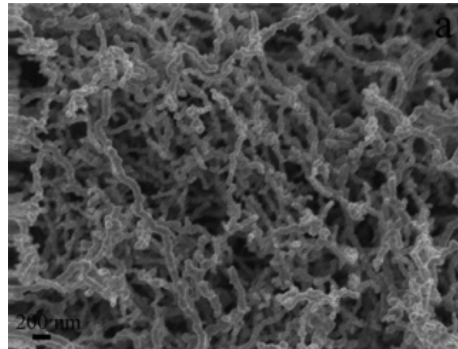
P. Zhang, Phys. Rev. Lett.
90 (2003) 245502

K. Takahiro, J. Appl. Phys. 100 (2006) 084325
Core level and valence band photoemission spectra
of Au clusters embedded in carbon

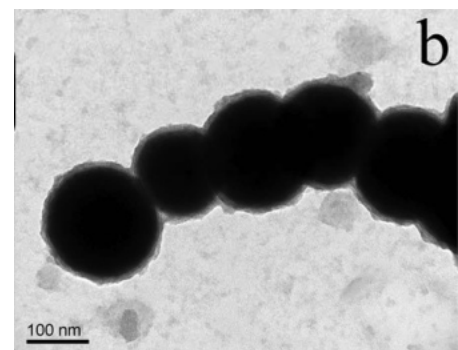
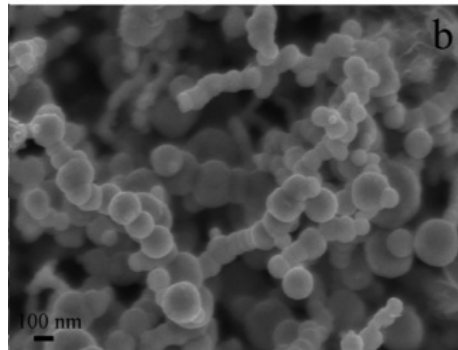
Mécanismes de formation

solution de NaBH_4
ajoutée à une solution
ferrique au taux de :

0,5 mL / s
« nanowires »



0,02 mL / s
« nanonecklaces »



SEM

TEM

L. Lu
Crystal Growth & Design
7 (2007) 459

XRD : fer bcc

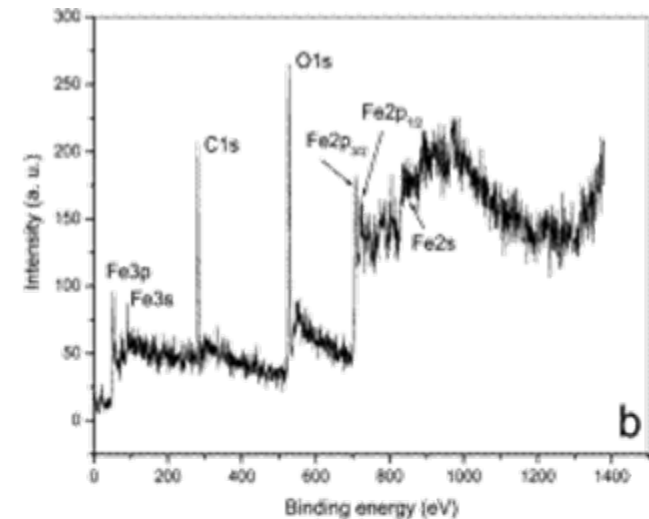
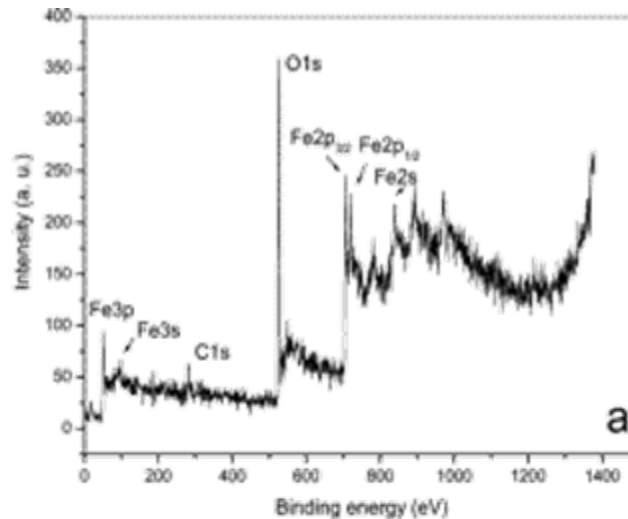
Mécanismes de formation

XPS : source conventionnelle Al K α

Spectre global



identification

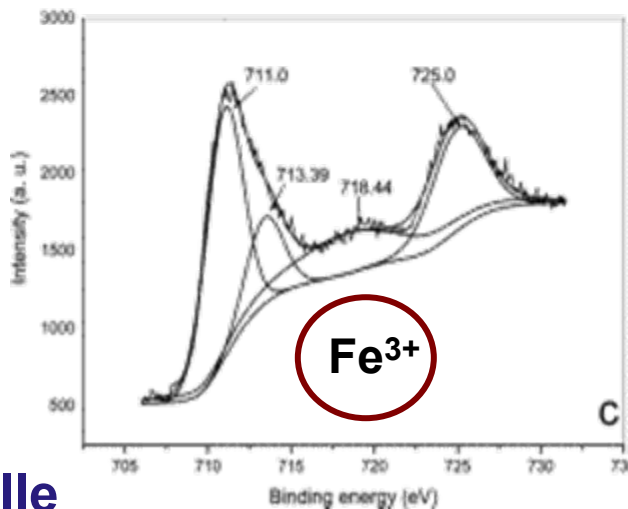


Fenêtres

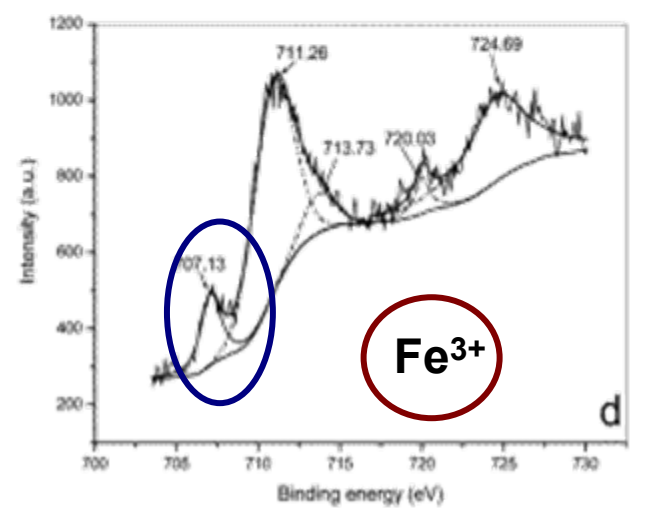
- position en énergie
- satellites



« chimie »



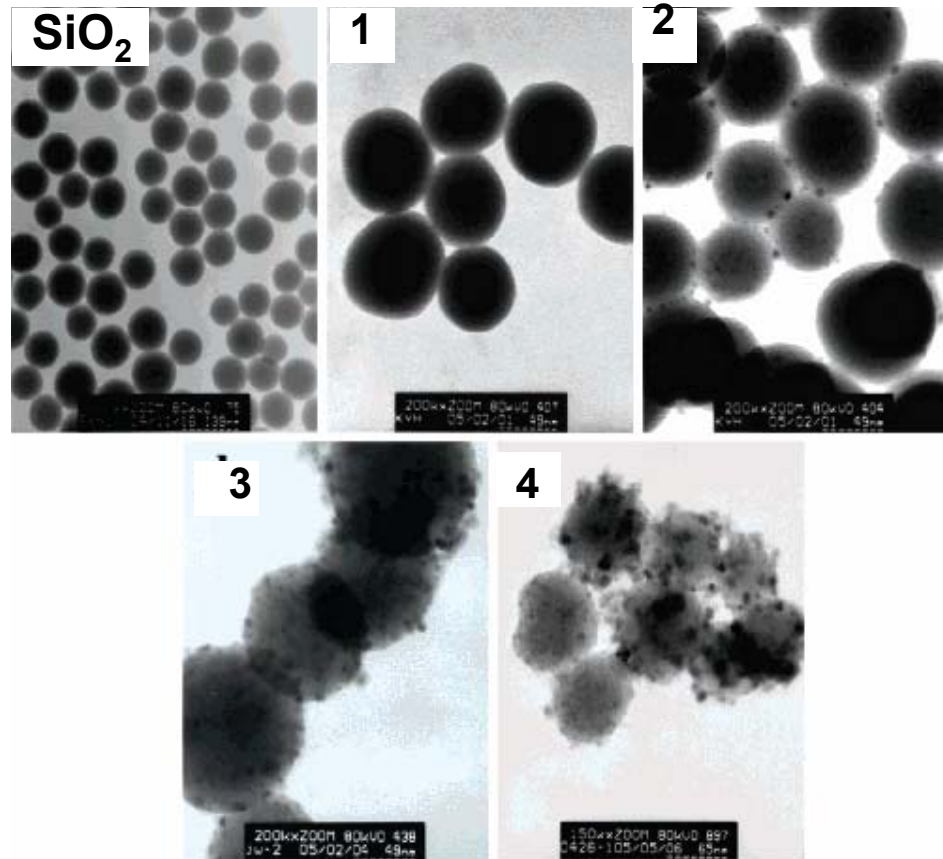
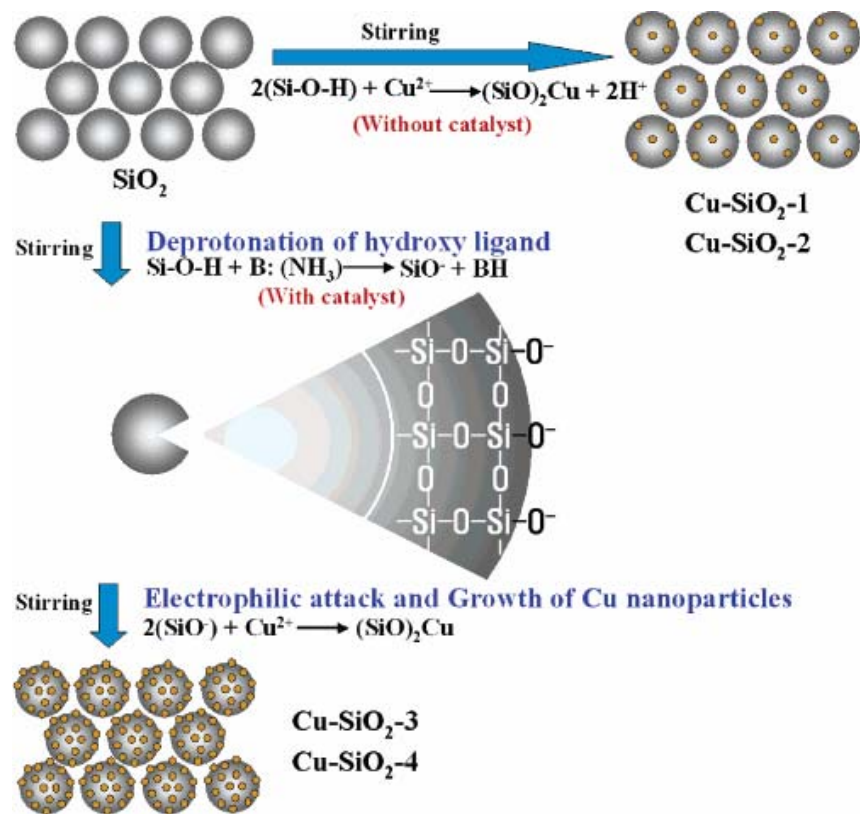
« nanowires »



« nanonecklaces »

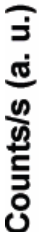
structure cœur coquille
 $\text{Fe} / \text{Fe}_2\text{O}_3$

Mécanismes de formation - nanoparticules de cuivre



Young Hwan Kim
Phys. Chem. B 110 (2006)
24923

Mécanismes de formation - nanoparticules de cuivre



Young Hwan Kim

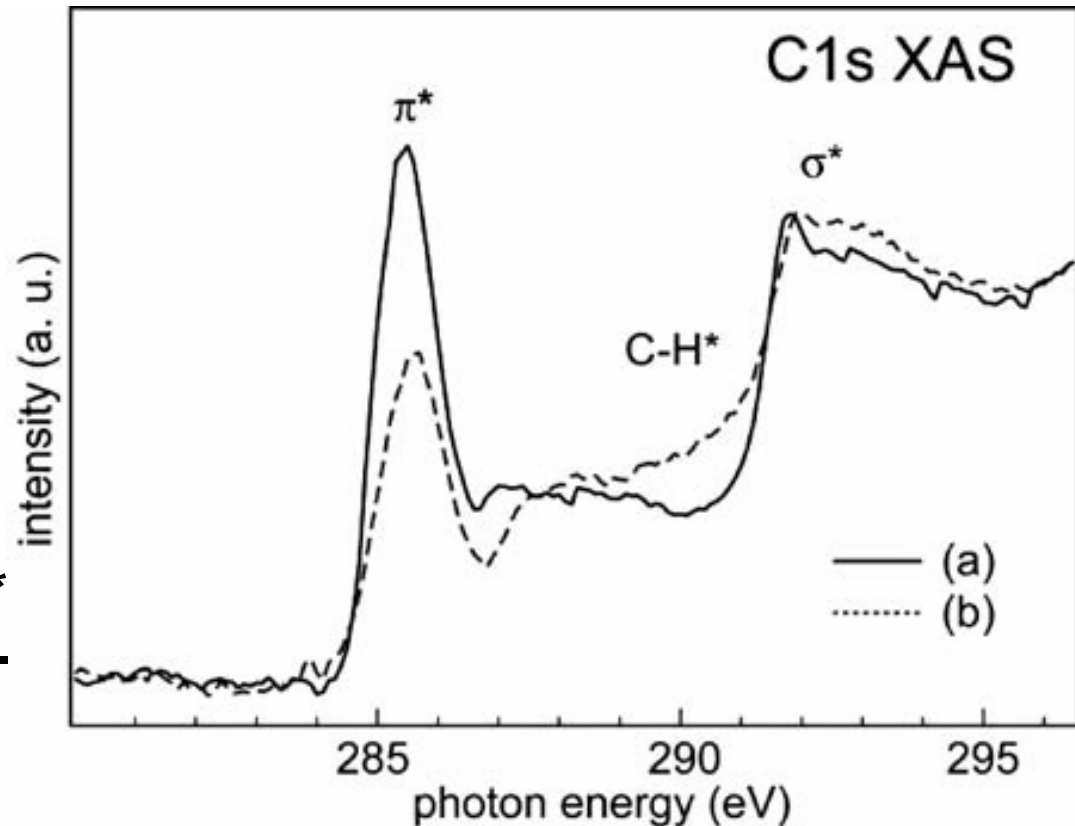
Phys. Chem. B 110 (2006) 24923

Hydrogénation des nanotubes de carbone

A. Nikitin *Phys. Rev. Lett.*
95, 225507 (2005)

Seuil K du carbone
(a) SWCNT propre
(b) SWCNT hydrogéné

Diminution de la résonance π^*
Hydrogénation des liaisons C-
C dans les parois des
SWCNT



**Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy as a tool for
investigating nanomaterials**

Tirandai Hemraj-Benny, ..., Stanislaus S. Wong, Small 2 (2006) 26 – 35

complementary tool to vibrational spectroscopy (nature of the tube electronic
structure and the chemical functional groups, alignment,)