

L'ANALYSE DE SURFACE DES SOLIDES

par spectroscopies
électroniques et ioniques

avec problèmes résolus

J. GRIMBLLOT

MASSON 

mesures physiques

2-530-109-1

COLLECTION MESURES PHYSIQUES

L'ANALYSE DE SURFACE DES SOLIDES

par spectroscopies
électroniques et ioniques

avec problèmes résolus

J. GRIMBLLOT

Professeur à l'École nationale supérieure de chimie de Lille (ENSCL)

MASSON 

Paris Milan Barcelone

Table des Matières

(see contents page VIII)

TABLE DES MATIERES.....	V
AVANT-PROPOS.....	XI
CHAPITRE I. Introduction.....	1
CHAPITRE II. Abréviations, définitions, symboles et unités.....	5
CHAPITRE III. La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS-ESCA).....	10
I. Généralités.....	10
1. Historique - L'effet photoélectrique.....	10
2. La spectroscopie de photoélectrons.....	12
II. XPS : Spectroscopie atomique.....	16
1. L'énergie de liaison.....	16
2. Les phénomènes de désexcitation.....	20
3. L'effet multiplet.....	22
4. Les structures satellites.....	26
5. Autres structures	29
- Pertes d'énergie discrètes - les plasmons.....	29
- La bande de valence.....	30
III. Le déplacement chimique.....	33
1. Phénoménologie.....	33
2. Polarisation des liaisons et modèle à potentiel.....	34
3. Quelques exemples.....	36
IV. Analyse de surface - Aspects quantitatifs.....	38
1. Equation fondamentale.....	38
2. Les sections efficaces de photoionisation.....	40
3. Le libre parcours moyen des photoélectrons.....	42
4. Aspects quantitatifs.....	44
- Solide "infiniment" épais.....	44

- Solide "infiniment" épais recouvert d'une couche de contamination.....	46
- Solide binaire "infiniment" épais.....	46
V. <i>Considérations pratiques</i>	47
1. Identification des électrons Auger.....	47
2. Energie de référence et effet de charge.....	48
3. Traitements des spectres.....	50
- Le lissage.....	50
- Détermination de la ligne de base.....	51
- Décomposition spectrale.....	51
CHAPITRE IV. Les spectroscopies Auger : AES et XAES	54
I. <i>Principes</i>	54
1. La désexcitation Auger.....	54
2. La spectroscopie AES.....	57
3. La microsonde SAM.....	58
II. <i>Déplacement chimique des raies Auger</i>	60
1. Observations et les phénomènes de relaxation.....	60
2. Le paramètre Auger.....	64
III. <i>Aspects quantitatifs de l'AES</i>	66
CHAPITRE V. La spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS	71
I. <i>Généralités sur l'interaction Ions - Solide</i>	71
1. Les transferts énergétiques et les spectroscopies ISS et SIMS.....	71
2. Conséquences pour le solide - L'érosion ionique.....	74
II. <i>Le SIMS</i>	77
1. Principe.....	77
2. Rendements de pulvérisation.....	81
3. Rendements ioniques.....	83
III. <i>Aspects qualitatifs et quantitatifs</i>	87
1. SIMS dynamique et SIMS statique.....	87
2. Le SIMS moléculaire.....	91
3. SIMS et structure.....	94
CHAPITRE VI. La spectroscopie d'ions rétrodiffusés : ISS	97
I. <i>Rétrodiffusion ionique élastique : l'équation fondamentale</i>	97
II. <i>Aspects quantitatifs</i>	104
1. Intensité des signaux de rétrodiffusion.....	104
2. Section efficace de rétrodiffusion.....	105
3. Probabilité de neutralisation.....	107
4. Effets d'écran.....	108
III. <i>Applications de l'ISS</i>	111
CHAPITRE VII. Applications choisies	117

I. Etude de l'interaction de l'oxygène avec la face (111) du platine.....	118
II. Modèles prédictifs de l'évolution des intensités des signaux de photoélectrons.....	123
III. Caractérisations par ISS de catalyseurs de type $\text{Co}(\text{Ni})\text{O} - \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	133
CHAPITRE VIII. Sélection de problèmes.....	141
I. Etude par ISS de l'adsorption d'hydrogène sur la face (100) du tungstène.....	141
II. Caractérisation par XPS et SIMS de polymères hydrolysables et biodégradables.....	144
III. Etude par ISS de l'adsorption de l'oxygène sur Ni_3Al (001).....	153
IV. Analyse quantitative par AES d'un échantillon d'acier.....	158
V. Effet du bombardement ionique sur des composés du Mo et du Nb.....	161
VI. Modélisation de la morphologie de catalyseurs V_2O_5 - TiO_2	167
VII. Détermination du libre parcours moyen des photoélectrons Si 2p dans SiO_2	170
VIII. Caractérisation d'acides et d'esters organiques et du polyméthacrylate de méthyle modifié par traitements plasma	174
CHAPITRE IX. Annexes.....	182
I. Tableau des énergies de liaison des niveaux atomiques.....	182
II. Tableau des sections efficaces de photoémission.....	189
III. Tableau des sections efficaces de rétrodiffusion	198
IV. Bibliographie.....	202
INDEX.....	214

Contents

CONTENTS	VIII
FOREWORD	XI
CHAPTER I. Introduction	1
CHAPTER II. Abbreviations, definitions, symbols and units	5
CHAPTER III. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS-ESCA)	10
I. <i>General remarks</i>	10
1. Historical background. The photoelectronic effect.....	10
2. Photoelectron spectroscopy.....	12
II. <i>XPS : an atomic spectroscopy</i>	16
1. Binding energy.....	20
3. Multiplet structure.....	22
4. Satellite structures.....	26
5. Other features.....	29
- Plasmons.....	29
- Valence band.....	30
III. <i>The chemical shift</i>	33
1. Description.....	33
2. Polarized chemical bonds.....	34
3. Examples.....	36
IV. <i>Surface analysis</i>	38
1. Basic equation.....	38
2. Photoemission cross-sections.....	40
3. Inelastic electron mean free path.....	42
4. Quantitative analysis.....	44
V. <i>Practical aspects</i>	47
1. Auger electron identification.....	47
2. Binding energy reference, charging effects.....	48
3. Spectra smoothing, background subtraction and decomposition.....	50

CHAPTER IV. Auger Electron Spectroscopy.: AES and XAES.....	54
I. <i>Principles</i>	54
1. The Auger process.....	54
2. AES.....	57
3. Scanning Auger microprobe.....	58
II. <i>Chemical shifts of Auger lines</i>	60
1. The relaxation energy.....	60
2. The Auger parameter.....	64
III. <i>Quantitative analysis</i>	66
CHAPTER V. Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS.....	71
I. <i>Ions-solid interaction</i>	71
1. Energy transfers : ISS and SIMS.....	71
2. Solid modifications by ion etching.....	74
II. <i>SIMS</i>	77
1. Principles.....	77
2. Sputtering yields.....	81
3. Ion yields.....	83
III. <i>Qualitative and quantitative analysis</i>	87
1. Static and dynamic SIMS.....	87
2. Molecular SIMS.....	91
3. Structure investigation.....	94
CHAPTER VI. Ion Scattering Spectroscopy : ISS.....	97
I. <i>Energy of backscattered ions</i>	97
II. <i>Quantitative analysis</i>	104
1. Intensity of ISS lines.....	104
2. Backscattering cross-sections.....	105
3. Neutralization probability.....	107
4. Shadow effects.....	108
III. <i>Applications</i>	111
CHAPTER VII. Selected applications.....	117
I. <i>O₂-Pt (111) interaction</i>	118
II. <i>Model for variation of photoelectron peak intensity</i>	123
III. <i>ISS characterization of Co(Ni)O-MoO₃-Al₂O₃ catalysts</i>	133
CHAPTER VIII. Problems with answers.....	141
I. <i>ISS study of hydrogen adsorption on W (100)</i>	141
II. <i>XPS and SIMS studies of biodegradable suture materials</i>	144
III. <i>ISS study of oxygen adsorption on Ni₃Al (001)</i>	153
IV. <i>Quantitative analysis of a stainless steel by AES</i>	158
V. <i>Consequences of ion bombardement on Mo and Nb compounds</i>	161
VI. <i>Model of morphology of V₂O₅-TiO₂ catalysts</i>	167
VII. <i>Determination of Si 2p electron attenuation lengths in SiO₂</i>	170

VIII. <i>Characterization of carboxylic acids, esters and surface of a polymethylmethacrylate modified by plasma</i>	174
CHAPTER IX. Tables and references	182
I. <i>Binding energy of atomic subshells</i>	182
II. <i>Photoemission cross-sections</i>	189
III. <i>Ion backscattering cross-sections</i>	198
IV. <i>References</i>	202
INDEX.....	214