

N° d'ordre : 599

50376
1983
21

50376
1983
21

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Juan MENDIALDUA

**ETUDE X.P.S. DES OXYDES DE VANADIUM V_2O_5 ,
 V_6O_{13} , VO_2 et V_2O_3 MASSIQUES. APPLICATION
AUX CATALYSEURS V_2O_5/TiO_2**



Soutenu le 17 octobre 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

R.	FOURET	Président
J.P.	BONNELLE	Rapporteur
B.	GRZYBOWSKA	Rapporteur
L.	FIERMANS	Rapporteur
	TRAN MINH DUC	Rapporteur
J.	VEDRINE	Examineur



DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKÉ Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SŁIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie Infrarouge et Raman
Chimie Inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, E.R.A. C.N.R.S. n° 458, de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Agradezco al Sr. R. FOURET, Profesor de la Universidad de Ciencias y Técnicas de LILLE, el honor que me ha hecho al presidir el Jurado.

Agradezco al Sr. TRAN MINH DUC, Profesor de la Universidad de LYON I, el interés mostrado por este trabajo al aceptar realizar un informe detallado sobre el mismo.

Agradezco al Sr. J. VEDRINE, Maître de Recherche en el Instituto de Investigación de Catálisis de VILLEURBANNE, el haber aceptado examinar este trabajo.

Agradezco al Sr. L. FIERMANS, Profesor de la Universidad de GAND (Bélgica), por el interés demostrado al aceptar realizar un informe así como por la ayuda prestada con las discusiones tenidas al inicio de este trabajo.

Agradezco al Sr. J.P. BONNELLE, Profesor de la Universidad de Ciencias y Técnicas de LILLE, por haberme acogido en su laboratorio y por la ayuda y colaboración prestadas durante mi estancia en el mismo.

Agradezco a la Sra. B. GRZYBOWSKA, Profesora de Academia de Ciencias de CRACOVIA (Polonia), por el interés mostrado al realizar el informe, así como por la ayuda prestada durante la elaboración de este trabajo con las numerosas discusiones tenidas, y especialmente por la amistad que me ha manifestado.

Quiero también expresar mi agradecimiento especial a la Sra. Y. BARBAUX por las numerosas discusiones tenidas durante estos años de compartir el mismo despacho, por su colaboración inestimable en mis problemas con la sintaxis y la gramática francesas, y especialmente por la amistad que me ha brindado.

Agradezco al Sr. J.C. MARCHAL por la colaboración prestada en todo lo concerniente al tratamiento numérico de señales, así como al Sr. M. CLEMENT por la fabricación de los portamuestras.

Agradezco a la Sra. N. STRATMAINS por el cuidado y dedicación manifestados al mecanografiar esta memoria.

Agradezco a la Sra. L. SAINLEGER por el trabajo de reproducción de esta memoria.

Quiero también manifestar mi agradecimiento a los compañeros de laboratorio que con su amistad y estima han contribuido a una agradable estancia en el mismo.

En igual forma agradezco muy especialmente a todas las personas que me ayudaron de una u otra forma en el momento de mi llegada a Francia y durante mi permanencia en ella, y cuyos nombres y servicios sería muy largo enumerar.

TABLE DES MATIERES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Page

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : TECHNIQUE X.P.S.

CHAPITRE I : RAPPELS THEORIQUES

I - PRINCIPES DE BASE.....	1
II - PRINCIPAUX MODELES ET APPROXIMATIONS.....	3
III - STRUCTURES SATELLITES.....	5
III.1. Structures intrinsèques.....	5
III.2. Structures extrinsèques.....	9
III.3. Pics Auger.....	9

CHAPITRE II : DESCRIPTION DE L'APPAREIL..... 11

CHAPITRE III : EXTRACTION DE L'INFORMATION

I - INFORMATIONS DIRECTE ET INDIRECTE.....	14
II - DIFFICULTES PRATIQUES POUR L'OBTENTION DE L'INFORMATION.....	15
III - AMELIORATION DE L'ACQUISITION DES SPECTRES.....	16
IV - ASPECTS QUANTITATIFS.....	16
IV.1. Facteurs intervenant dans l'expression de l'intensité. Approximations.....	16
*** IV.2. Différents modes d'utilisation des expressions d'intensité.....	24
IV.3 Estimation des aires des pics.....	31
*** V - NIVEAU DE REFERENCE DE L'ENERGIE.....	34
V.1. Métaux.....	37
V.2. Semiconducteurs.....	39

.../...

**** VI - TRAITEMENT NUMERIQUE DES SPECTRES.....	42
VI.1. Nécessité d'effectuer le traitement.....	42
VI.2. Soustraction du fond.....	44
VI.3 Transformée de Fourier.....	44
VI.4. Filtrage.....	46
VI.5. Déconvolution.....	51
VI.6. Méthode Van Cittert.....	55

DEUXIEME PARTIE : APPLICATIONS

CHAPITRE I : OXYDES DE VANADIUM

I - PARTIE EXPERIMENTALE.....	57
I.1. Echantillons.....	57
I.2. Etude gravimétrique.....	58
I.3. Conditionnement des échantillons.....	58
I.4. Conditions opératoires.....	59
II - BREF RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE.....	60
III - CHOIX DU NIVEAU DE REFERENCE - EFFET DE CHARGE..	62
III.1. Référence C_{1s}	64
III.2. Référence $Au_{4f7/2}$	64
III.3. Référence O_{1s}	64
IV - CALCUL DES CONCENTRATIONS.....	67
V - ETUDE DE L'ETAT D'OXYDATION ET DE REDUCTION.....	71
V.1. Résultats.....	71
V.2. Comparaison avec les valeurs de la littérature.....	72
V.3. Largeurs des pics.....	73
V.4. Interprétation et discussion.....	75
VI - ETUDE DES STRUCTURES SATELLITES.....	77
VI.1. Satellites anioniques.....	77
VI.2. Satellites cationiques.....	79
VII - INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LES OXYDES.	82
VII.1. Temps d'irradiation.....	82
VII.2. Influence des impuretés en surface.....	83
VIII - CONCLUSION.....	84

.../...

CHAPITRE II : SYSTEME V_2O_5/TiO_2

I - BREFS RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	87
I.1. Propriétés catalytiques.....	87
I.2. Propriétés structurales.....	87
I.3. Propriétés électroniques.....	88
II - PREPARATION ET CARACTERISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE DES CATALYSEURS.....	88
II.1. Préparation et structure des catalyseurs....	88
II.2. Etat chimique du vanadium dans la phase oxyde supporté.....	89
III - ETUDE X.P.S.....	89
III.1. Partie Expérimentale.....	89
III.2. Choix du niveau de référence - Effet de charge.....	90
III.3. Etat d'oxydation et de réduction.....	92
III.4. Analyse des échantillons.....	94
IV - CORRELATION ENTRE LES RESULTATS X.P.S. ET LES RESULTATS DE LA LITTERATURE.....	99
CONCLUSION GENERALE.....	102
BIBLIOGRAPHIE.....	106

INTRODUCTION

--0000000--

La catalyse hétérogène étant un phénomène de surface, il est donc très important de préciser l'état de la surface du catalyseur. Le pentoxyde de vanadium est largement utilisé industriellement dans différentes réactions catalytiques^(65,71,85,93,88). Un long débat est ouvert sur la caractérisation du catalyseur : s'agit-il de V_2O_5 ou bien d'un oxyde inférieur formé à la surface de V_2O_5 , notamment V_6O_{13} ?

Il peut arriver également qu'un oxyde, dont la stoechiométrie en volume correspond à V_2O_5 soit réduit à la surface et, inversement que, ayant en volume la stoechiométrie de V_6O_{13} ou VO_2 , il présente à la surface un état d'oxydation supérieur.

La technique X.P.S. est typiquement une technique de surface. Dans le cas des oxydes de vanadium, la profondeur analysée est de l'ordre de 40 Å pour des électrons d'énergie cinétique ≈ 1000 eV. Les variations du rapport oxygène/vanadium dans les réactions : $V_2O_5 \rightarrow V_3O_2 \rightarrow V_4O_9 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow VO_2$ sont respectivement 6,6%, 3,5%, 3,7% et 7,7%. Ces faibles variations nous ont conduits à mettre au point des traitements numériques qui améliorent le rapport signal/bruit (filtrage) et la résolution de l'appareil (déconvolution) pour suivre avec le plus de fiabilité possible l'évolution de ce rapport O/V.

Nous avons, par la suite, étudié les oxydes de vanadium massiques en essayant de trouver des paramètres X.P.S. pouvant servir à les identifier. Dans ce cadre nous avons été amenés à revoir les problèmes de niveaux de référence dans la technique X.P.S. et à aborder le problème du niveau de Fermi dans les semiconducteurs.

Finalement, en utilisant les résultats obtenus avec la technique X.P.S. et les oxydes massiques, nous avons étudié le système V_2O_5 supporté sur TiO_2 rutil et anatase.

Pour une question de cohérence de la présentation, nous avons jugé opportun d'insérer nos propres contributions aux différents aspects de la technique, dans l'ensemble de la synthèse bibliographique en les différenciant au moyen d'une étoile dans la table des matières.

PREMIERE PARTIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

TECHNIQUE X.P.S.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

I. - PRINCIPES DE BASE -

La technique X.P.S. (X-ray Photoelectron Spectroscopy) consiste à exposer un échantillon à un faisceau de rayons X quasi-monoénergétique, dont l'énergie moyenne est $h\nu$. Les atomes irradiés peuvent être ionisés et les électrons éjectés, analysés. Deux grands principes régissent cette interaction matière-rayonnement :

- conservation de l'énergie
- conservation de la quantité de mouvement.

En suivant Ch. FADLEY⁽¹⁾, il en résulte deux équations dans le cas d'un atome ou d'une molécule :

Energie totale initiale = Energie totale finale

$$h\nu + E^i = E_{\text{cin}} + E^f(k)' \quad (1-1)$$

avec $h\nu$ = énergie du photon ; E^i = énergie initiale totale de l'atome ou la molécule ; E_{cin} = énergie cinétique de l'électron éjecté ; $E^f(k)'$ = énergie totale finale de l'atome ou molécule après expulsion d'un électron de l'orbitale k . $E^f(k)'$ inclut aussi les énergies de vibration, rotation et translation.

Quantité de mouvement initiale = Quantité de mouvement finale

$$\vec{P}_{\text{ph}} = \vec{P}_e + \vec{P}_r \quad (1-2)$$

avec \vec{P}_{ph} = quantité de mouvement du photon incident ; \vec{P}_e = quantité de mouvement du photoélectron ; \vec{P}_r = quantité de mouvement de recul de l'atome ou molécule.

Dans la méthode X.P.S., les vitesses normales des photoélectrons émis restent dans le domaine non relativiste. De plus, pour les électrons de valence $P_{\text{ph}} \approx \frac{v}{2c} P_e$, et donc $P_{\text{ph}} \ll P_e$ et $\vec{P}_e \approx -\vec{P}_r$; ceci pour des énergies pas trop faibles.

On peut de cette façon écrire $E^f(k)$ comme la somme de l'énergie de recul E_r et de l'énergie correspondant à toutes les autres formes de mouvement :

$$E^f(k)' = E^f(k) + E_r \quad (1-3)$$

Sauf dans le cas de H et Li, l'énergie de recul E_r est environ dix fois plus faible que la largeur des raies introduite par l'instrument (0,5 - 1 eV). On peut donc écrire :

$$h\nu + E^i = E_{\text{cin}} + E^f(k) \quad (1-4)$$

expression dans laquelle $E^f(k)$ ne contient pas d'énergie de translation, mais peut contenir plusieurs types d'énergie d'excitation par rapport à l'état fondamental.

Si on définit l'énergie de liaison d'un électron ($E_1(k)$) comme l'énergie positive nécessaire pour amener l'électron à l'infini avec une énergie cinétique nulle, on aura par définition :

$$E_1(k) \equiv E^f(k) - E^i \quad (1-5)$$

et

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_1(k) \quad (1-6)$$

L'équation (1-1) reste valable pour les solides, à condition toutefois que E^i et $E^f(k)$ représentent respectivement les énergies initiale et finale totales du solide. Dans ces conditions, on arrive également à l'équation (1-6), qui utilise, de façon implicite, comme niveau de référence celui défini par un point à l'infini où l'énergie cinétique serait nulle. Ce problème du niveau de référence est l'objet de beaucoup de confusion dans la littérature et la source de nombreuses erreurs de concept ; il fera donc l'objet d'une discussion approfondie dans le paragraphe III de ce chapitre.

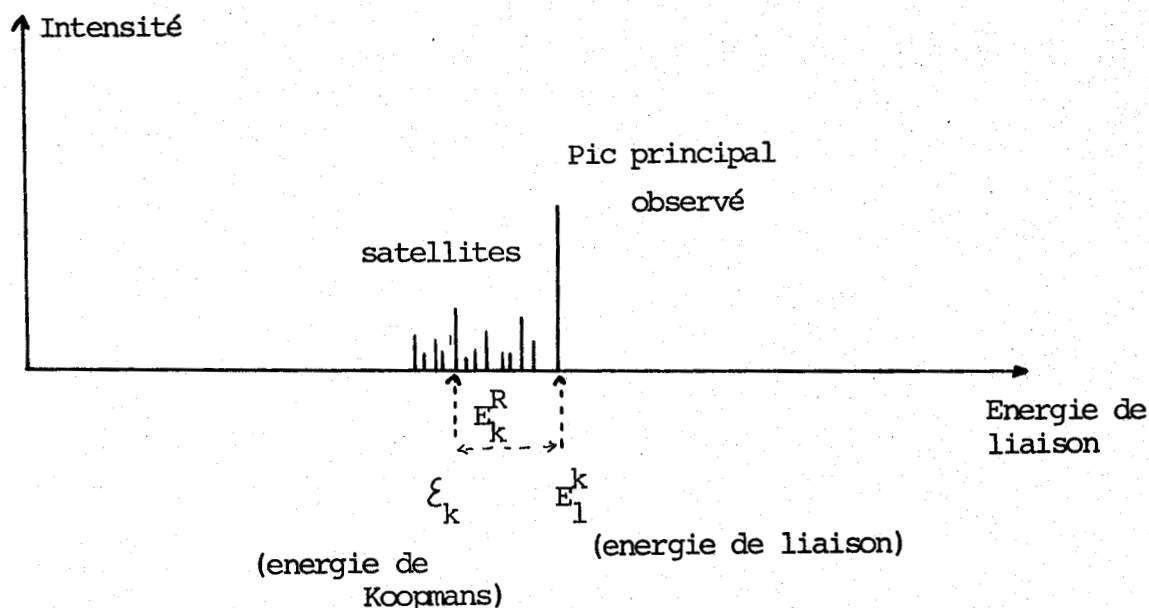
II - PRINCIPAUX MODELES ET APPROXIMATIONS -

L'importance que représente la spectroscopie X.P.S. en tant que technique analytique fait que, habituellement, la plus grande attention est portée sur l'énergie de liaison. D'après sa définition donnée par l'équation (1-5), on voit que, pour comparer la théorie et l'expérience, il faut être capable de calculer l'énergie totale finale du système. C'est ainsi que le problème de la relaxation est posé. Le potentiel qu'on doit introduire dans le hamiltonien du système dans l'état final sera différent de celui qui intervient dans l'état initial, puisque les orbitales autres que l'orbitale ionisée se modifient pour stabiliser le système avec le trou. De la même façon, dans le cas d'un solide, les atomes voisins vont se polariser en réponse à l'excès de charge positive, et dans le cas des métaux, les électrons de conduction feront un écran à cette charge positive. Ce phénomène de relaxation sera plus ou moins important suivant le solide considéré et l'orbitale ionisée.

Si les calculs théoriques sont effectués en considérant que les orbitales restent inchangées, on a ce qu'on appelle "l'approximation soudaine" ; si on tient compte de la relaxation du système, on a "l'approximation adiabatique". La différence entre les énergies de liaison calculées et mesurées expérimentalement est connue sous le nom d'énergie de relaxation. Sa grandeur dépendra du modèle choisi pour le traitement du phénomène de photo-ionisation. On dispose pour cela de deux modèles principaux : le modèle à un électron et celui à n-électrons.

Dans le modèle à un électron on détermine les fonctions d'onde et leurs valeurs propres par la méthode HARTREE-FOCK. Dans ce cas "l'approximation soudaine" reçoit le nom d'approximation de KOOPMANS et la valeur propre de l'énergie correspondant à une orbitale k , ϵ_k , diffère de la valeur mesurée de l'énergie de liaison E_1^k d'une quantité E_R^k , nommée énergie de relaxation. [Figure (1.1)].

FIGURE 1-1



L'énergie de relaxation est habituellement décomposée en deux parties :

- Partie correspondant aux orbitales de l'atome ionisé (relaxation intraatomique).
- Partie correspondant aux autres atomes (relaxation extra-atomique).

Dans les solides métalliques cette distinction est difficile à admettre compte-tenu de la présence des électrons de conduction.

Dans les modèles à n-électrons, les fonctions d'onde sont des fonctions représentatives d'un système à n-électrons et l'énergie de relaxation a une valeur différente de celle donnée par le modèle à un électron. A ce niveau, il est important de bien différencier le phénomène physique de la description du phénomène.

Dans le phénomène de photo-ionisation, un système, décrit par une fonction à n-électrons, est transformé en un état décrit par une autre fonction à n-électrons. La façon de décrire le système, ou une partie du système, par des modèles à un électron ou à n-électrons, est plus ou moins arbitraire. Le fait que, parfois, la théorie à un électron ne suffit pas pour expliquer un fait expérimental, ne signifie pas qu'un nouveau processus physique a eu lieu.

III - STRUCTURES SATELLITES -

D'après la définition de l'énergie de liaison donnée par l'équation (1.5.), nous constatons que, dans le cas où il y a plusieurs états finals accessibles au système soumis à la radiation on aura des valeurs différentes selon ces états. Ces valeurs peuvent parfois se présenter sous la forme de pics secondaires, nommés pics satellites. Leur origine est toujours la même : la nature intrinsèque d'un phénomène à n-corps du processus de photoionisation. L'interprétation de ces pics satellites fait tantôt appel aux théories à n-électrons, tantôt à la théorie à un électron. A ce niveau on distingue trois étapes dans le processus de photoionisation :

- 1° - Absorption d'un photon par un atome et émission d'un électron.
- 2° - Parcours de l'électron dans le solide.
- 3° - Sortie du solide.

Les pertes d'énergie que subira l'électron lors de son parcours à travers le solide pourront se présenter sous la forme de pics satellites qu'on appelle satellites extrinsèques. Les structures dues à la première étape, absorption-émission, s'appelleront satellites intrinsèques.

III.1. Structures intrinsèques :

Parmi ces structures on distingue celles dues :

- 1° - Au dédoublement spin-orbite.
- 2° - Au dédoublement multiplet.
- 3° - A l'interaction de configuration.
- 4° - Aux "shake-up" et "shake-off".

III.1.1. Dédoublement spin-orbite :

L'interaction spin-orbite a lieu si l'éjection d'un électron produit un ion avec un trou dans une orbitale autre qu'une orbitale s. Par exemple, l'éjection d'un électron 2p du vanadium donnera lieu à deux états $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ dont l'énergie sera différente et par conséquent

deux pics apparaîtront. En général, l'écart entre les énergies de deux pics sera d'autant plus grand que les électrons seront plus localisés et donc, que l'interaction spin-orbite sera plus forte.

III.1.2. Dédoublément multiplet :

C'est le résultat de l'interaction du spin d'un électron célibataire produit par la photoionisation et ceux du(des) autre(s) électron(s) célibataire(s) dans le système. Ce phénomène est courant dans le cas des métaux de transition qui possèdent des électrons d célibataires. Le cas le plus connu est celui de Mn^{2+} dont la configuration est $3s^2 3p^6 3d^5$ (6S). Par éjection d'un électron $3s$, la configuration devient $3s^1 3p^6 3d^5$ (5S ou 7S) selon l'état de spin parallèle ou antiparallèle de l'électron $3s$ restante et les 5 électrons d célibataires. Ces deux états se manifestent par l'apparition de deux pics dont l'écart est donné par l'intégrale d'échange. Qualitativement on peut dire que le dédoublément des raies est d'autant plus marqué que l'intégrale est grande. Ainsi, tout effet diminuant la densité des électrons d aura pour conséquence la diminution du dédoublément. On voit donc que la séparation de deux pics dépendra de l'environnement de l'atome considéré au même titre que le déplacement chimique, mais avec l'avantage de ne pas avoir besoin de connaître les énergies de liaison absolues, mais seulement l'écart entre deux pics d'un même spectre.

Dans le modèle à un électron, la probabilité par unité de temps de passage d'un état initial à un état final par photoionisation est proportionnelle au carré de l'élément de matrice dipolaire entre l'état initial et l'état final, ce qui entraîne les règles de sélection dipolaires :

$$\Delta S = \frac{1}{2}$$

$$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$$

Ceci indique que, si le trou est placé dans une couche S et que la couche externe a un moment $L = 0$ (cas du Mn^{2+}), on aura deux états S de spin $S' = S \pm \frac{1}{2}$. Si le trou est placé dans une couche S et que la couche externe a un moment $L \neq 0$, on aura deux états de même moment angulaire orbital que l'état initial et dont le spin est $S \pm \frac{1}{2}$.

Si le trou est placé dans une couche p et que la couche externe a $L = 0$ (ex. : Mn^{2+} , 6S), on a pour un spectre $3p$ deux états 7P

et 5P ; l'état 7P ne peut être obtenu qu'en couplant l'état $s = \frac{1}{2} l = 1$ à l'état 6S de la couche $3d^5$. Par contre, l'état 5P peut aussi être obtenu par couplage de l'état $s = \frac{1}{2} l = 1$ avec les états 4P et 4D de la couche $3d^5$; on aura donc quatre états d'énergies différentes.

Si le trou est placé dans une couche p et que la couche extérieure a $L \neq 0$, le nombre des états possibles devient très grand. Par exemple pour $V^{4+}(^2D)$, le spectre $3p$ devrait donner les états 3P , 1P , 3F , 1F , 3D et 1D .

III.1.3. Interaction de configuration :

Il existe des cas où plusieurs configurations sont possibles pour l'état final. L'interaction entre-elles donne lieu aux satellites correspondants. En général cette situation n'est seulement valable que pour une couche atomique précise, à la différence des satellites "shake-up" et "shake-off" valables pour tous les niveaux. Les satellites d'interaction de configuration sont dus à un état final avec deux trous et avec un électron dans une orbitale d normalement vide. Cet état doit avoir la même symétrie que l'état final donnant lieu au pic principal. Par exemple, dans le cas de l'ion K^+ , le pic $3s$ correspondant à l'état final $3s^1 3p^6 ^2S$, présente un satellite qui correspond à l'état final $3s^2 3p^4 3d ^2S$. Le satellite a une intensité appréciable si l'énergie de l'état final avec deux trous est proche de celle de l'état final qui donne lieu au pic principal. C'est ainsi que ce type de satellite peut être présent pour les pics $3s$ de la première série des métaux de transition.

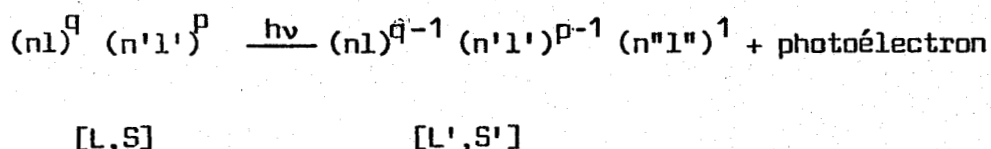
Les calculs théoriques⁽⁴¹⁾ montrent que les satellites correspondant à une configuration, dans laquelle un électron est excité dans une couche de nombre quantique principal plus grand que celle qui contient les deux trous, sont peu probables. Par exemple, dans le cas de K^+ , la configuration $3s 3p^4 4s ^2S$ a une probabilité plus faible que la configuration $3s^2 3p^4 3d ^2S$, ceci malgré le fait qu'elles ont une même symétrie.

III.1.4. "Shake-up" et "Shake-off" :

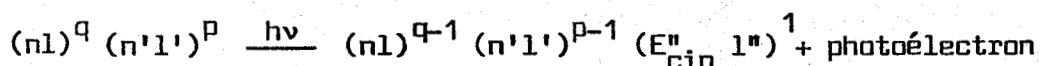
Les pics satellites "shake-up" apparaissent lorsque le processus de photoionisation s'accompagne de l'excitation d'un autre électron dans un état lié. Si la photoionisation s'accompagne de l'excitation d'un autre électron à un état libre, on aura une structure

"shake-off". On peut représenter⁽¹⁾ ces processus suivant le schéma :

"Shake-up" :



"Shake-off" :



où $(n'l')^p$ représente une sous-couche externe à partir de laquelle un deuxième électron est excité soit à l'état n'' , l'' lié ou à l'état libre E_{cin}'' , l'' . Ces deux processus exigent de l'énergie. Ce fait se traduira donc par une diminution de l'énergie cinétique du photoélectron faisant apparaître des satellites du côté des basses énergies cinétiques du pic principal.

La probabilité du processus "shake-off" croît avec l'énergie du photon incident. Elle est nulle lorsque $h\nu$ est égal à l'énergie de liaison et elle atteint une valeur constante lorsque $h\nu$ est plusieurs fois plus grand que l'énergie de liaison. Ainsi, pour $h\nu = 1,5 \text{ KeV}$, l'effet maximum du processus "shake-off" sera atteint pour les énergies de liaison inférieures à 500 eV ; ceci signifie que la partie du spectre d'énergie cinétique comprise entre 1000 eV et 1500 eV présentera un apport constant dû au phénomène "shake-off".

Les satellites "shake-up" sont présents en principe dans tous les niveaux, sauf dans la couche de valence. En effet, l'intensité de ce type de satellite dépend de la grandeur de l'énergie de relaxation, qui diminue dès que le trou produit par la photoionisation se trouve près de la couche de valence et prend une valeur presque constante lorsque le trou est suffisamment profond.

Les interprétations théoriques du "shake-up" se font dans le cadre de l'approximation soudaine, ce qui implique des règles de sélection monopolaires. Bien que la compréhension du "shake-up" reste encore

un problème ouvert, dans le cas des métaux de transition, il y a une interprétation qui semble s'imposer. Elle consiste à prendre en compte des transitions monopolaires de transfert de charge du ligande vers la couche 3d du métal⁽⁴²⁾ ou des niveaux à dominance ligande vers des niveaux à dominance métal⁽⁴³⁾.

III.1.5. Excitations des plasmons :

L'interaction entre le trou produit par la photoionisation et les électrons de valence ou de conduction du solide peut se manifester par la création de plasmons. Dans ce cas, l'électron éjecté perdra l'énergie correspondante $n(h\omega_p)$; avec n égal au nombre de plasmons excités. Ceci se manifeste dans le spectre par l'apparition d'un pic satellite ; c'est ce qu'on appelle habituellement excitation intrinsèque des plasmons. Cette contribution aux raies satellites diminue rapidement dès que le nombre n de plasmons augmente.

III.2. Structures extrinsèques :

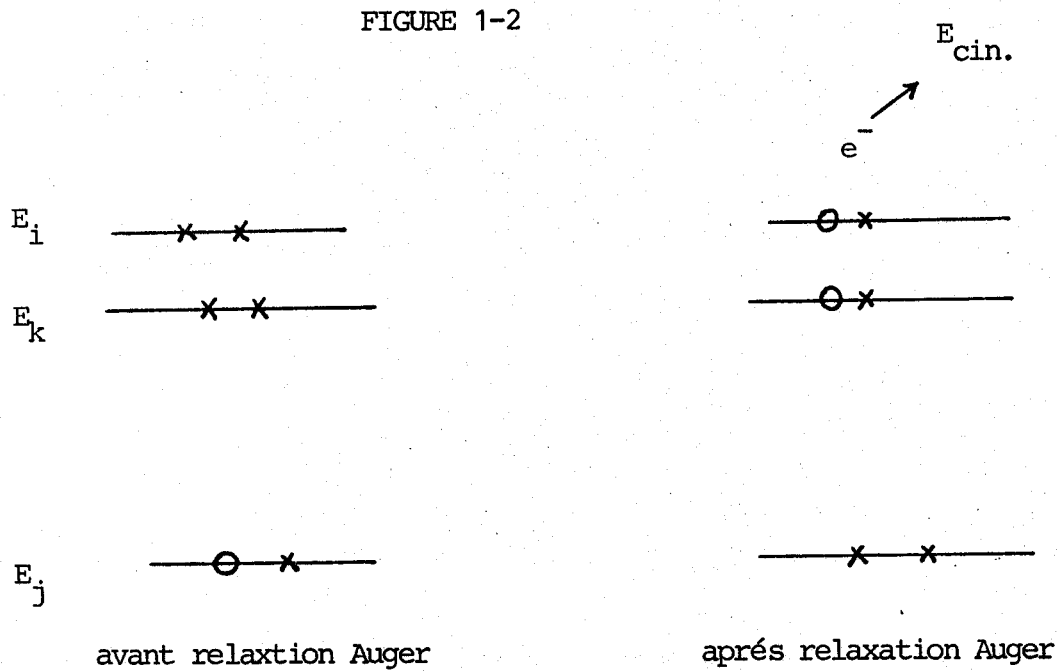
Les structures produites pendant le parcours du photoélectron dans le solide sont dues aux interactions électron-phonon et électron-plasmon. L'interaction électron-plasmon donne lieu à l'excitation extrinsèque des plasmons et c'est le facteur important dans la détermination du libre parcours moyen des photoélectrons dans le solide. Cette contribution aux satellites de type plasmon diminue moins rapidement que la partie intrinsèque lorsque le nombre de plasmons excités (n), augmente.

III.3. Pics Auger :

En plus des structures traitées précédemment, qui montrent la complexité des spectres XPS, on doit signaler un autre type de structures dont l'origine est le phénomène Auger. Il est dû essentiellement au remplissage d'un trou par un électron d'un niveau supérieur ; l'énergie disponible par cette relaxation servant à éjecter un autre électron. Le phénomène se manifeste ainsi de deux façons dans le spectre : d'une part par la diminution de la durée de vie moyenne du trou, ce qui produit un élargissement du pic principal et de ses satellites et, d'autre part, par l'apparition d'un pic Auger dont l'énergie cinétique ne dépend pas de l'énergie du photon $h\nu$, mais de la différence d'énergie entre les niveaux impliqués. L'équation équivalente à celle des photoélectrons sera :

$$(E_j - E_k) = E_i + E_{cin} + \phi_{sp}$$

où la signification des termes est donnée dans la figure (1.2.) :



Lorsque k et j appartiennent à la même couche (même nombre quantique principal), le phénomène est appelé processus Koster-Kroning. Dès qu'il est possible, sa probabilité d'occurrence est plus importante que celle du processus Auger normal⁽⁴⁴⁾. C'est pourquoi la largeur des pics 2s est plus grande que celle des pics $2p_{1/2}$ eux-mêmes plus larges que les pics $2p_{3/2}$.

--00000000--

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

On peut distinguer quatre composantes dans tout appareil X.P.S. :

- une source de radiation,
- un analyseur d'énergie
- un système de détection des électrons et un système de vide.

Les conditions de vide souhaitables varient selon les objectifs de l'expérience. Dans le cas des solides, elles sont imposées par la nécessité de garder la surface de l'échantillon la plus propre possible en limitant au maximum l'adsorption d'éléments étrangers pendant le temps de mesure.

A titre indicatif, on peut signaler que, à température ambiante et pour un solide de densité moyenne, un atome du solide sera frappé par un atome de gaz une fois par jour si le vide est de l'ordre de $2,15 \cdot 10^{-10}$ torr, une fois par heure pour un vide de $5 \cdot 10^{-8}$ torr, une fois par minute pour un vide de $3,1 \cdot 10^{-7}$ torr et une fois par seconde si le vide est de l'ordre de $1,8 \times 10^{-5}$ torr.

Dans l'appareil A.E.I. ES 200 que nous avons utilisé, le vide a toujours été meilleur que 10^{-7} torr. Mais les temps de mesure ont été parfois assez longs. Le système d'introduction de l'échantillon nécessite environ 30 secondes pour passer du vide primaire au vide secondaire. Ceci fait que, dès le départ, il y a une couche de contamination qui augmente, ensuite, progressivement, pendant le temps de mesure ; elle est due principalement aux hydrocarbures provenant de l'huile des pompes.

Dans l'appareil Leybold-Heraeus le vide a été toujours meilleur que 10^{-10} torr. L'introduction de l'échantillon et le passage du vide primaire au vide secondaire dure environ 15 secondes. Le vide secondaire est assuré par des pompes turbomoléculaires qui n'entraînent pas de contamination.

Les deux appareils utilisés disposent d'un analyseur dispersif (déflexion du faisceau électronique avant analyse) électrostatique de type hémisphérique avec système préretardateur. Il est bien établi⁽¹¹⁾

que l'effet retardateur augmente la luminosité de l'analyseur $L \propto (\Delta E_0/E_0)^2$, expression dans laquelle E_0 est l'énergie de traversée de l'analyseur et ΔE_0 la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la distribution des énergies à la sortie de l'analyseur quand on envoie un faisceau monoénergétique (E_0) à l'entrée. L'effet retardateur diminue, en outre, la brillance $B \propto E_0$, ce qui a pour conséquence l'augmentation de l'intensité transmise proportionnelle à $1/E_0$.

Le pouvoir de résolution d'un appareil est défini⁽¹²⁾ par :

$$R = \frac{E_0}{\Delta E_0}$$

C'est une quantité fixée par les caractéristiques géométriques de l'analyseur. Elle est reliée à la luminosité maximale.

Dans le spectromètre Leybold-Heraeus, l'analyseur peut fonctionner de deux façons :

- 1° - à énergie de traversée de l'analyseur constante (CAE).
- 2° - à rapport de retard constant (CRR).

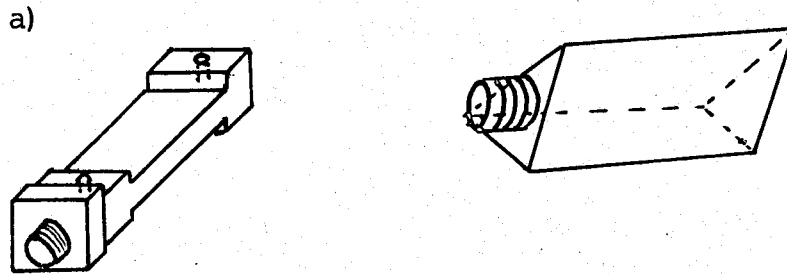
Dans le premier mode (souvent indiqué mode $\Delta E = \text{cte}$), l'énergie des électrons dans l'analyseur, E_0 , reste la même pendant la prise d'un spectre ; la résolution ΔE_0 est donc constante pour toutes les énergies analysées.

Dans le deuxième mode (souvent indiqué mode $\Delta E/E = \text{cte}$), l'énergie de traversée des électrons dans l'analyseur, E_0 , varie mais le rapport entre l'énergie des électrons à la sortie de l'échantillon E et l'énergie dans l'analyseur E_0 reste constante ($E_0/E = \text{cte}$). Compte-tenu du fait que $E_0 = R \Delta E_0$, on peut donc exprimer ce mode comme $\Delta E_0/E = \text{cte}$. On voit donc que, comme E varie, les différentes énergies sont analysées avec différentes résolutions ΔE_0 .

Le spectromètre A.E.I. ES 200 fonctionne seulement sous le mode $\Delta E_0/E = \text{cte}$. La majeure partie de nos spectres a été prise dans cet appareil⁽⁴⁵⁾ auquel on a couplé un système microprocesseur⁽⁴⁵⁾ qui permet la prise des spectres en accumulation du temps de comptage et son traitement numérique ultérieur. Nous avons un système pour le repérage des variations angulaires entre la direction de sortie des électrons et la normale à la surface de l'échantillon. Les porte-

échantillons que nous avons utilisés sont en acier inoxydable. Leurs formes sont reproduites sur la figure (2-1a et 2-1b).

FIGURE 2-1



Ces porte-échantillons nous ont permis de placer deux ou trois échantillons simultanément et pouvoir ainsi utiliser l'un d'entre eux comme référence.

--oooOooo--

CHAPITRE III

EXTRACTION DE L'INFORMATION

Un spectre X.P.S. est un ensemble d'informations qui consiste en l'analyse du nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie. De cette analyse on peut tirer deux types d'information, une que nous appelons directe et l'autre indirecte. La fiabilité de cette deuxième information, la plus intéressante comme nous le verrons par la suite, dépend de la fiabilité de l'information directe.

I - INFORMATIONS DIRECTE ET INDIRECTE -

L'information directe fournie par un spectre X.P.S. se réduit à quatre grandeurs caractéristiques des pics :

- a) La position des pics selon l'axe des énergies.
- b) La largeur de ces pics.
- c) Leur forme
- d) Leur intensité.

L'information indirecte se compose de toutes les déductions possibles obtenues à partir de ces quatre éléments, sur le système étudié. Pour faire ces déductions on devra faire appel aux informations tirées d'autres techniques ou de modèles théoriques. En principe, et dans des circonstances favorables, la technique X.P.S. permet d'obtenir des renseignements sur :

- l'épaisseur des différentes couches dans le solide
- la composition élémentaire de l'échantillon
- l'état chimique de ces éléments
- l'uniformité de la distribution des éléments
- la structure électronique de bande
- les transitions de phase dans le solide
- l'évolution des échantillons soumis à certains traitements
- etc...

On constate donc que cette information indirecte est de loin la plus intéressante et qu'elle constitue l'objectif principal d'étude de systèmes par la technique X.P.S..

II - DIFFICULTES PRATIQUES POUR L'OBTENTION DE L'INFORMATION -

Il existe des difficultés au niveau de l'obtention de l'information indirecte dont l'origine peut être le manque d'informations suffisantes, l'inadéquation des modèles existants ou l'impossibilité de se placer dans des conditions adéquates pour l'étude désirée. Nous ne parlerons pas de ces difficultés.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'information indirecte susceptible d'être obtenue dépend de la qualité de l'information directe. Cette qualité elle-même dépend de plusieurs facteurs :

- La radiation excitatrice n'est pas toujours parfaitement monochromatique (elle ne l'est quelquefois pas du tout). Ce fait affecte la résolution de l'appareil empêchant de bien distinguer des pics d'énergies voisines ; il influence aussi la forme, la largeur et l'intensité des pics. Dans le cas où il n'y a pas de monochromateur, le spectre contient des satellites dus aux raies satellites de la radiation excitatrice (ce problème sera traité dans la suite du travail).
- L'analyseur introduit lui aussi un élargissement des pics.
- Outre ces difficultés, la traversée du solide par les électrons produit, dans la détection, un fond dû aux électrons qui ont perdu de l'énergie d'une façon presque continue.
- Certains pics peuvent se superposer à d'autres ou à des structures satellites correspondant à d'autres éléments.
- Dans les semiconducteurs et les isolants, la présence d'un effet de charge à la surface, produit par l'éjection des électrons hors du solide, entraîne des problèmes dans la fixation de la position des raies et peut aussi altérer la forme des pics.
- La fluctuation statistique du comptage dans le détecteur se manifeste par la présence d'un bruit aléatoire qui a pour conséquence de rendre difficile, voire impossible, l'observation des pics de faible intensité.

Ces différents points montrent la difficulté de la détermination de l'intensité réelle d'un pic, de sa forme, sa largeur et sa position sur l'axe des énergies.

III - AMELIORATION DE L'ACQUISITION DES SPECTRES -

Compte tenu des difficultés présentées dans le paragraphe précédent, la première chose à rechercher est l'optimisation des spectres acquis.

L'utilisation d'une radiation excitatrice la plus monochromatique possible (présence d'un monochromateur) sans toutefois avoir une perte d'intensité du flux de radiation permet, d'une part de supprimer les pics satellites produits par les raies $K\alpha_3, \alpha_4$, et d'autre part d'améliorer la résolution, permettant ainsi une plus grande différenciation des pics.

L'amélioration des conditions de vide permet d'obtenir une surface la plus propre possible avec diminution de la couche de contamination et par conséquent des altérations possibles de l'échantillon. Ceci pourra se manifester par un rétrécissement de quelques pics améliorant ainsi leur définition.

Le couplage de l'appareil à un système d'accumulation du comptage permet d'étudier des pics de faible intensité en améliorant le rapport signal/bruit statistique. Pour utiliser ce système, il faut être certain que l'échantillon n'évolue pas sous le rayonnement, surtout du point de vue de sa position sur l'axe des énergies, par la présence d'un effet de charge par exemple.

L'utilisation de plus en plus répandue de la radiation excitatrice synchrotron, puissante et monochromatique, résout la plupart des problèmes.

IV - ASPECTS QUANTITATIFS -

IV.1. Facteurs intervenant dans l'expression de l'intensité.

Approximations :

On sous-entend généralement par "analyse quantitative", l'exploitation des mesures des intensités enregistrées dans un spectre.

Le processus de mesure de l'intensité commence par l'envoi d'un flux de photons sur l'échantillon. L'émetteur des photons a une certaine

FIGURE 3-2

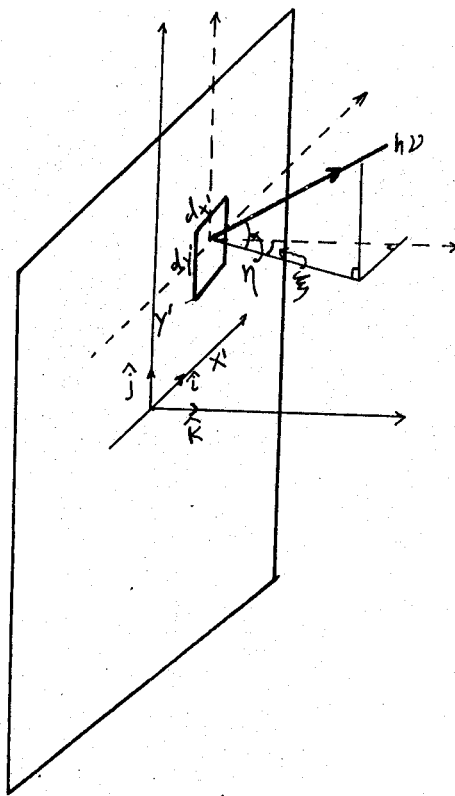
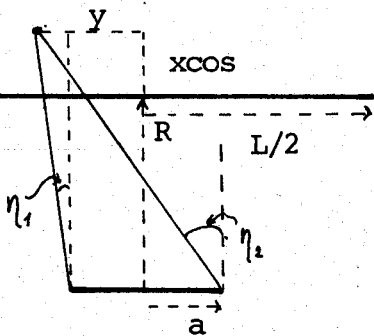


FIGURE 3-3

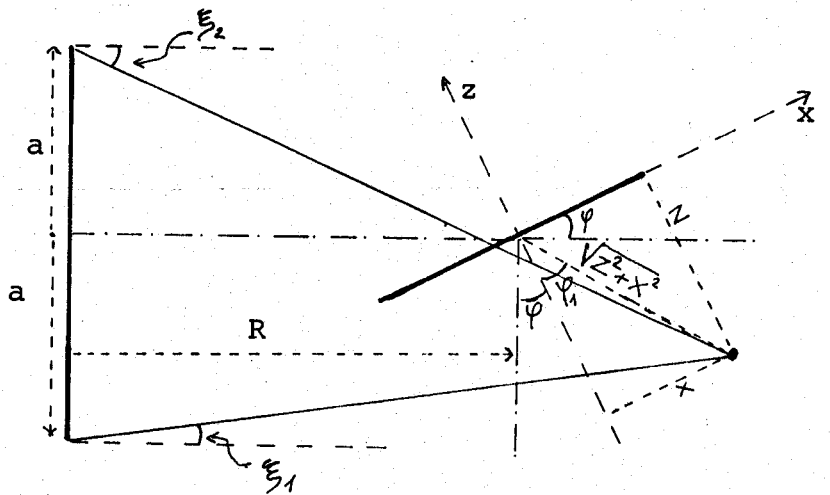
a)



$$\eta_1 = \text{artg} \frac{R + x \cos \varphi}{y - a}$$

$$\eta_2 = \text{artg} \frac{R + x \cos \varphi}{y + a}$$

b)



$$\varphi_1 = \text{artg}(x/z)$$

$$\xi_1 = \text{artg} \frac{a - \sqrt{z^2 + x^2} \cos(\varphi_1 + \varphi)}{R + \sqrt{z^2 + x^2} \sin(\varphi_1 + \varphi)}$$

$$\xi_2 = \text{artg} \frac{a + \sqrt{z^2 + x^2} \cos(\varphi_1 + \varphi)}{R + \sqrt{z^2 + x^2} \sin(\varphi_1 + \varphi)}$$



surface [Figure (3.2.)]. Soit $\Phi_1(X',Y')$, le nombre de photons qui sortent de l'émetteur par unité de temps et par unité de surface émettrice dans un angle solide $d\eta d\xi$. Le nombre total de photons arrivant sur un élément de surface dA de l'échantillon est égal à l'intégrale de $\Phi_1(X',Y')$ sur toute la surface émettrice et sur les angles η et ξ définis par l'angle solide sous-tendu par la surface émettrice à partir de l'élément dA de l'échantillon. C'est-à-dire que les limites de variation des angles η et ξ sont fixées par l'arrangement géométrique et les dimensions de l'émetteur [Figure (3.3.)]. Cette quantité dépend en général de X et Y , coordonnées dans le plan de surface de l'échantillon par l'intermédiaire des limites d'intégration :

$$\Phi(X,Y) = \iiint \Phi_1(X',Y') dX' dY' d\eta d\xi$$

Les photons qui arrivent à la surface de l'échantillon sont absorbés au fur et à mesure qu'ils traversent le solide. Soit $\Lambda(h\nu)$ le libre parcours moyen des photons dans l'échantillon. Le nombre de photons qui arrivent sur l'élément de l'échantillon de surface dA , d'épaisseur dZ , placé à une distance Z de la surface, est donc :

$$\Phi(X,Y) e^{-\frac{Z}{\Lambda(h\nu)}}$$

Ces photons ont une probabilité d'éjecter des électrons à partir des atomes enfermés dans le volume $dV = dA dZ$. Le nombre d'électrons émis dans un angle solide $d\Omega$ est égal au nombre de photons multiplié par la probabilité par unité d'angle solide, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, qu'a un atome d'émettre un électron multiplié par l'angle solide Ω et par le nombre d'atomes contenus dans le volume dV . Si $N(X,Y,Z)$ est le nombre d'atomes par unité de volume, le nombre d'électrons émis à partir d'une sous-couche atomique de nombre quantique principal n , et de nombre quantique secondaire l , est :

$$[\Phi(X,Y) e^{-\frac{Z}{\Lambda(h\nu)}}] \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{nl} d\Omega \cdot dZ \cdot dA \cdot N(X,Y,Z)$$

Les électrons émis dans l'élément de volume dV peuvent subir des pertes d'énergie dans leur traversée vers la surface de l'échantillon. Soit $\lambda(E_k)$ le libre parcours moyen inélastique des électrons dans l'échantillon, le nombre d'électrons émis dans dV et arrivant à la surface est :

$$[\Phi(X,Y) e^{-\frac{Z}{\Lambda(h\nu)}}] \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{nl} d\Omega \cdot dZ \cdot dA \cdot N(X,Y,Z) e^{-\frac{d_1}{\lambda(E_k)}}$$

d_1 est la distance parcourue par les électrons avant de sortir. Ces électrons doivent pénétrer dans l'analyseur par la fente d'entrée. Ceci est défini par le système prérétardateur, s'il existe, et par la dimension de la fente de l'analyseur. Les électrons doivent ensuite traverser l'analyseur et sortir pour arriver au détecteur. L'opération d'acceptation et de transmission de l'analyseur est représentée par la fonction $T(X, Y, \theta, E_p)$ et la probabilité de détection par $D(E_p)$.

Le nombre d'électrons provenant de dV et détecté est donné par : (3.1.)

$$\Phi(X, Y) e^{-\frac{Z}{\Lambda(h\nu)}} \left[\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{nl} d\Omega \cdot dZ \frac{dA}{\cos\theta} N(X, Y, Z) e^{-\frac{d_1}{\lambda(E_k)}} \right] T(X, Y, \theta, E_p) D(E_p)$$

expression dans laquelle θ est l'angle formé par la direction des électrons sortants et la normale à la surface [Figure (3.4)]. E_p est l'énergie de traversée de l'analyseur.

Jusqu'ici, nous avons considéré une surface propre. S'il existe une couche de contamination d'épaisseur moyenne \underline{d} , où le libre parcours moyen inélastique est $\lambda'(E_k)$, nous devons multiplier (3.1.) par $e^{-\frac{\underline{d}}{\lambda'(E_k)}}$.

Il a été établi⁽¹⁴⁾ que :

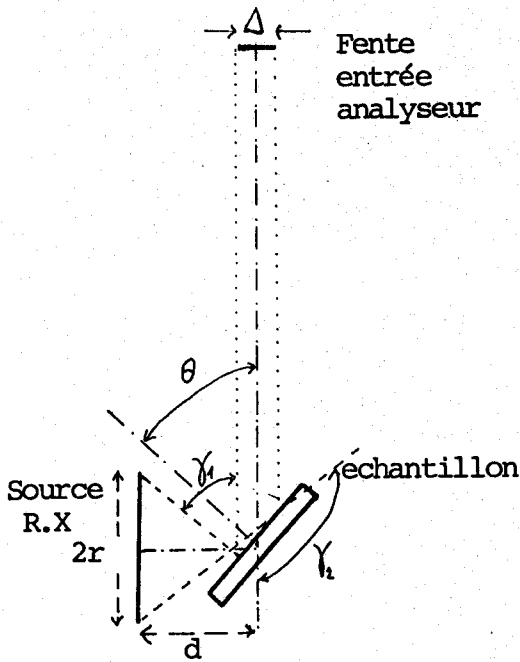
$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{nl} = \sigma_{nl} \frac{1 - \frac{1}{2} \beta + \frac{3}{4} \beta \sin^2 \gamma}{4 \pi} \quad (3.2.)$$

où :

- σ_{nl} est la section efficace totale de la sous-couche \underline{l} de nombre quantique principal \underline{n} .
- β est le paramètre d'asymétrie qui dépend de n et l .
- γ est l'angle formé par le photon incident et l'électron sortant [Figure (3.4.)] ; γ dépend de $d\Omega$.

En introduisant (3.2.) dans (3.1.), nous pouvons exprimer le nombre d'électrons de la couche atomique n, l provenant des atomes contenus dans l'élément de volume dV placé à une profondeur Z , qui traversent une couche de contamination d'épaisseur \underline{d} et qui sont transmis et détectés par unité de temps par :

FIGURE 3-4



$$\gamma_1 = \text{artg} \frac{d - \Delta/2}{r + (\Delta/2) \text{tg} \theta}$$

$$\gamma_2 = \text{artg} \frac{r + (\Delta/2) \text{tg} \theta}{d + \Delta/2}$$

$$dI_{nl} = [\Phi(X, Y) e^{-\frac{Z}{\Lambda(h\nu)}}] [\sigma_{nl} L(\gamma) d\Omega \cdot dZ \frac{dA}{\cos \theta} N(X, Y, Z) e^{-\frac{Z}{\lambda(E_k) \cos \theta}}] \times T(X, Y, \theta, E_p) D(E_p) e^{-\frac{d}{\lambda'(E_k) \cos \theta}} \quad (3.3.)$$

où on a posé :

$$L(\gamma) = \frac{1}{4\pi} [1 - \frac{1}{2} \beta + \frac{3}{4} \beta \sin^2 \gamma]$$

L'expression (3.3) ne contient aucune approximation et l'intensité totale est donc :

$$I_{nl} = \iiint [\Phi(X, Y) e^{-\frac{Z}{\Lambda(h\nu)}}] [\sigma_{nl} L(\gamma) \frac{1}{\cos \theta} N(X, Y, Z) e^{-\frac{Z}{\lambda(E_k) \cos \theta}}] T(X, Y, \theta, E_p) \times D(E_p) e^{-\frac{d}{\lambda'(E_k) \cos \theta}} d\Omega \cdot dX \cdot dY \cdot dZ \quad (3.4)$$

L'intégration de cette expression nécessite une série d'approximations.

BUS
LILLE

Il est bien connu⁽¹³⁾ que $\Lambda(h\nu) \gg \lambda(E_k)$. L'atténuation du flux des photons est très faible dans la région du solide capable d'émettre des électrons ayant une chance de sortir ; ceci peut se traduire par l'approximation : $e^{-\frac{Z}{\Lambda(h\nu)}} = 1$.

La surface de l'échantillon réellement examinée est fixée par le facteur géométrique contenu dans le terme $T(X, Y, \theta, E_p)$ qui, pour un appareil donné, pourra être considéré comme constant si l'ouverture des fentes n'est pas modifiée. Cette surface examinée restant généralement petite, on peut considérer que le flux de photons $\Phi(X, Y)$ est indépendant de X et Y . Ceci permet de sortir le terme de l'intégrale (3.4.). Il restera une dépendance du flux de photons avec le temps à cause des variations de puissance électrique et de l'usure de l'anticathode. Si on suppose en outre que $N(X, Y, Z)$ est au moins indépendant de X et Y , l'expression (3.4.) devient :

$$I_{nl} = g \Phi \sigma_{nl} D(E_p) T_1(E_p) \frac{1}{\cos\theta} e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E_k) \cos\theta}} \int L(\gamma) d\Omega \times \int N(Z) e^{-\frac{Z}{\lambda(E_k) \cos\theta}} dZ \quad (3.5.)$$

expression dans laquelle g est une constante qui contient le facteur géométrique provenant de l'aire et du terme $T(X, Y, \theta, E_p)$; $T_1(E_p)$ représente la partie de ce terme qui dépend seulement de l'énergie.

La plupart des appareils commerciaux travaillent avec un angle γ fixe, et $L(\gamma)$ peut être sorti de l'intégrale. Pour le A.E.I. ES 200 on prend habituellement⁽¹⁹⁾ : $\gamma = 90^\circ$. L'expression (3.2.) devient dans ce cas :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{nl} = \sigma_{nl} \frac{1 + \frac{1}{4} \beta_{nl}}{4\pi} \quad (3.6.)$$

Cette approximation ne tient pas compte du fait que la surface de la source émettrice et sa distance à la surface de l'échantillon fait varier γ [Figure (3.4.)] dans un intervalle γ_1, γ_2 . Pour des valeurs typiques :

$$d = 10 \text{ mm} ; r = 5 \text{ mm} \\ \Delta = 0,2 \text{ mm} ; \theta = 65^\circ$$



On obtient : $\gamma_1 = 62^\circ$ et $\gamma_2 = 117^\circ$

et :

$$\int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \left[1 + \frac{\beta_{nl}}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right) \right] d\gamma = 1,22 + 0,2 \beta_{nl} \quad (3.7.)$$

Ceci peut introduire des variations de $\approx 10\%$ dans les mesures absolues et de $\approx 3\%$ dans les mesures relatives. Le paramètre d'asymétrie β est une constante pour une sous-couche atomique donnée, pour un atome donné et pour une énergie du photon $h\nu$ donnée. Les différentes valeurs de β ont été calculées par REILMAN et coll.⁽¹⁵⁾ pour les sources de R.X. les plus courantes et sont données par la couche 2p, 3p dans la figure (3.5.) prise dans la réf.⁽¹⁵⁾.

On peut donc écrire :

$$I_{nl} = g' \cdot \phi \cdot \sigma_{nl} \left(1 + \frac{\beta_{nl}}{2} \left[\frac{3}{2} \sin^2 \gamma - 1 \right] T(E_p) D(E_p) e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E_k) \cos \theta}} \right) \frac{1}{\cos \theta} \times \int N(Z) e^{-\frac{Z}{\lambda(E_k) \cos \theta}} dZ \quad (3.8.)$$

Dans le cas de l'appareil A.E.I. ES 200, $D(E_p) = \text{cte}$ pour des énergies supérieures à 250 eV⁽¹⁶⁾. L'analyseur opère dans le mode $\frac{\Delta E}{E} = \text{cte}$ et on a⁽¹⁶⁾, par conséquent :

$$T(E_p) \propto E_p$$

ce qui nous permet, en substituant (3.6) en (3.8), d'écrire :

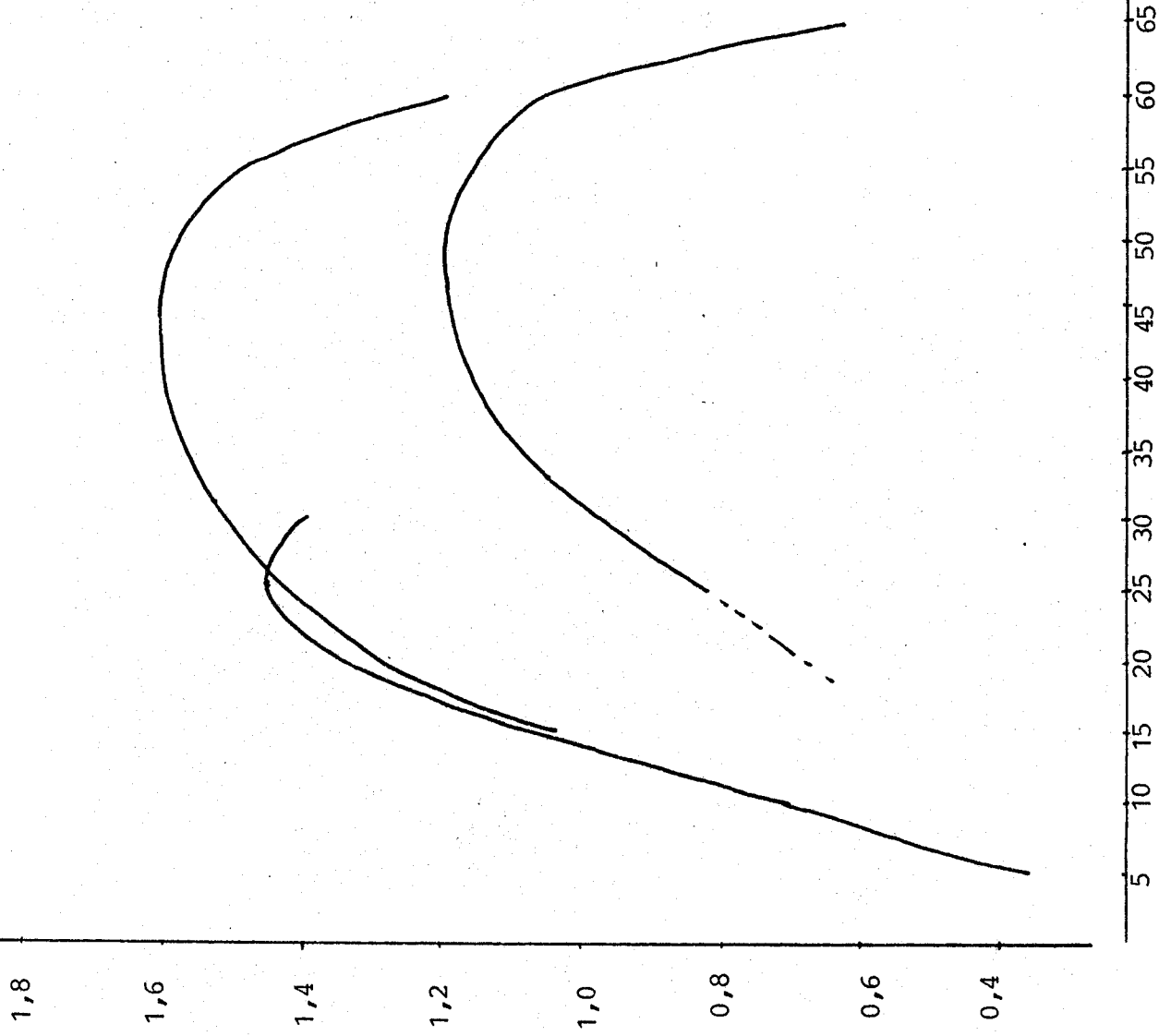
$$(3.9) \quad I_{nl} = K \phi \sigma_{nl} \left(1 + \frac{\beta_{nl}}{4} \right) \frac{1}{\cos \theta} E e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E) \cos \theta}} \int N(Z) e^{-\frac{Z}{\lambda(E_k) \cos \theta}} dZ$$

avec $K = \text{cte}$.

Si on admet que le nombre d'atomes par unité de volume N est indépendant de Z (hypothèse du corps homogène) et que la surface est plate, l'intégrale dans 3.9 devient $N \lambda(E_k) \cos \theta$ et on a :

FIGURE 3-5

Parametre d'asymetrie pour Al_k (1486,6 eV

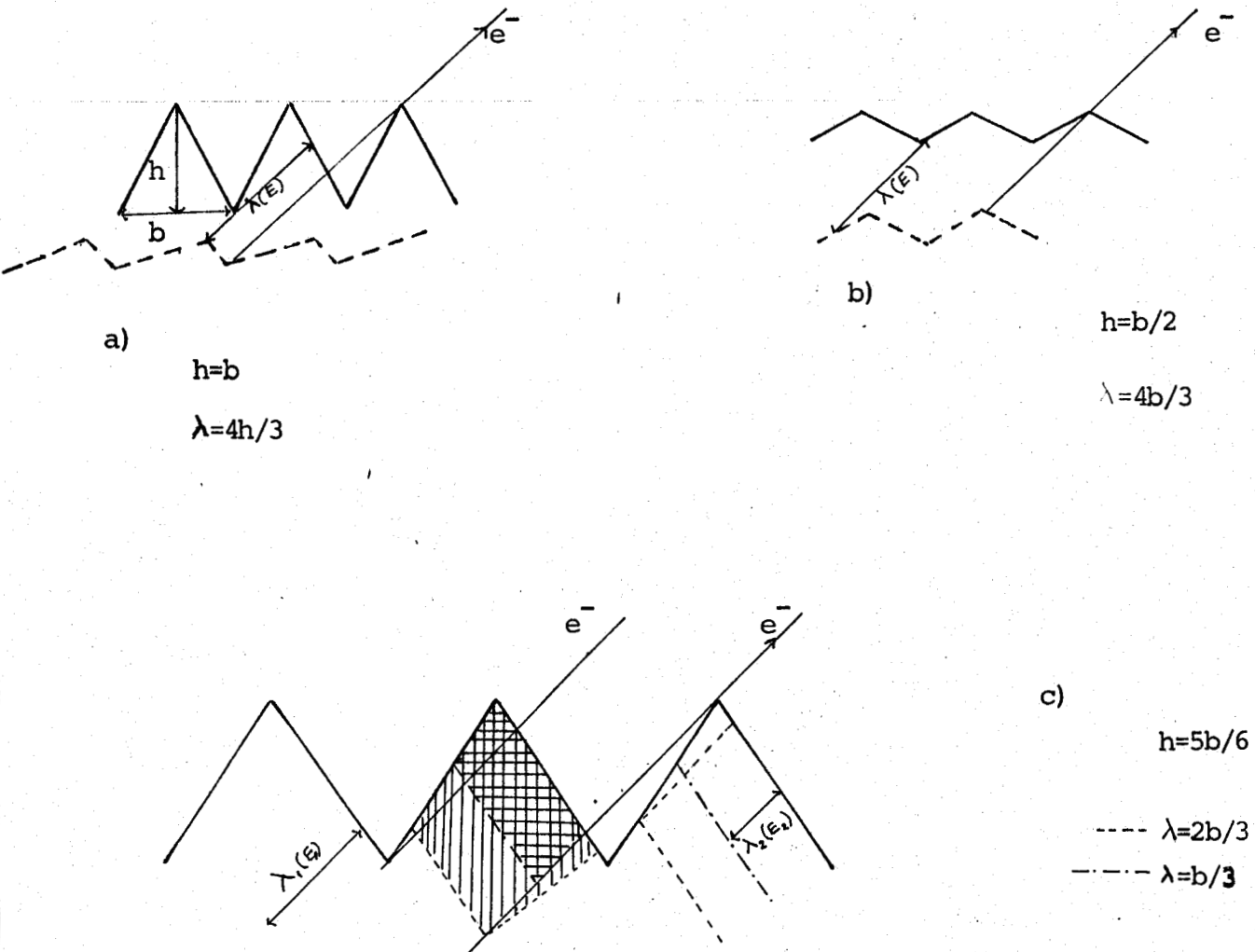


BUS
LILLE

$$I_{nl} = K \Phi \sigma_{nl} \left(1 + \frac{\beta_{nl}}{4}\right) E N \lambda(E) e^{-\frac{d_1}{\lambda(E) \cos \theta}} \quad (3.10.)$$

Dans le cas où la surface n'est pas plate, il faut ajouter un facteur R de rugosité provenant du fait que l'origine de la coordonnée Z est différente en chaque point de la surface. A part dans quelques études^(16,17), la prise en compte de ce facteur de rugosité n'est pas générale dans la littérature. Il faut noter également que les auteurs qui en tiennent compte ne se sont pas souciés de sa dépendance avec l'énergie, ceci dans le cas où les dimensions des rugosités sont plus grandes que le libre parcours moyen inélastique. On peut observer dans la figure (3.6.) que la partie cachée par la rugosité devient plus importante lorsque λ diminue, c'est-à-dire quand les énergies cinétiques diminuent. Dans cette figure on a pris comme modèle une rugosité de forme triangulaire pour différents rapports entre la base, la hauteur et le libre parcours moyen, en gardant la même valeur de θ . Il faut aussi indiquer que l'influence de la rugosité, par rapport à une surface plate, est d'autant plus importante que θ est grand⁽¹⁷⁾.

FIGURE 3-6



L'exploitation d'une formule du type de celle donnée par l'expression (3.10.) nécessite de connaître la quantité $\lambda(E)$. Le libre parcours moyen inélastique dépend de l'énergie et des propriétés du solide. Les approches généralement utilisées sont soit le calcul théorique^(18,19), soit l'emploi d'une expression empirique⁽²⁰⁾.

Les calculs théoriques supposent l'expression :

$$\lambda(E) = \frac{E}{a(\ln E + b)} \quad (3.10bis)$$

où a et b sont des paramètres dépendant de la concentration des électrons. L'expression (3.10bis) est obtenue par D. PENN pour des matériaux dans lesquels on peut faire l'approximation de l'électron libre, mais cet auteur affirme⁽¹⁸⁾ que le résultat est applicable à tous les matériaux y compris les métaux de transition, les métaux nobles et les terres rares.

Comme expressions empiriques on peut souligner celle donnée par EBEL⁽²¹⁾ établie à partir des résultats de D. PENN :

$$\lambda(E) = a E^{0,77}$$

où a est une constante qui dépend du matériau.

On peut également citer les travaux de SEAH et DENCH⁽²⁰⁾ qui établissent différentes formules pour les éléments, les composés organiques et les composés inorganiques :

$$\text{Eléments} \quad \lambda_m = \frac{538}{E^2} + 0,41(a E)^{1/2} \quad \text{monocouches}$$

$$\text{Composés organiques} \quad \lambda_m = \frac{2170}{E^2} + 0,72(a E)^{1/2} \quad \text{monocouches}$$

expressions dans lesquelles a est l'épaisseur de la monocouche en nanomètres.

Pour des valeurs de la section efficace σ_{nl} , on utilise généralement les calculs théoriques de SCOFIELD⁽²²⁾, mais on dispose aussi de valeurs expérimentales^(23,24). SZAJMAN et coll., ainsi que EVANS et coll., ont également tenu compte de la présence possible de couches de contamination lors de leurs mesures.

SZAJMAN et coll. partent de l'expression :

$$I_{nl} = \sigma_{nl} N \lambda(E) (\beta_{nl} + 5,05) R'(X)$$

où la valeur 5,05 est donnée par les caractéristiques géométriques de leur appareil (analyseur cylindrique), et $R'(X)$ tient compte de l'atténuation due à une couche contaminante d'épaisseur \underline{d} avec $X = \frac{d}{\lambda'(E)}$

EVANS et coll. partent de l'expression :

$$I = K \sigma N E^{\frac{1}{2}} e^{-C E^{-\frac{1}{2}}}$$

avec I déjà corrigée du fait qu'ils utilisent un appareil A.E.I. ES 200.

Arrivés à ce point, nous avons tous les éléments pour faire une étude des différents modes d'utilisation de la formule (3.10.), mais en incluant le facteur de rugosité $R(E)$:

$$I_{nl} = K \sigma_{nl} \left(1 + \frac{\beta_{nl}}{4}\right) E N \lambda(E) e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E) \cos \theta}} R(E) \quad (3.11.)$$

IV.2. Différents modes d'utilisation des expressions d'intensité :

IV.2.1. Mesures faites sur un même appareil :

a) Comparaison des éléments différents d'un même composé : Dans ce cas, tous les facteurs géométriques qui ne dépendent pas de l'énergie se simplifient et on obtient :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{\left(1 + \frac{\beta_A}{4}\right)}{\left(1 + \frac{\beta_B}{4}\right)} \frac{E_A}{E_B} \frac{N_A}{N_B} \frac{\lambda(E_A)}{\lambda(E_B)} \frac{R(E_A)}{R(E_B)} \frac{e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E_A) \cos \theta}}}{e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E_B) \cos \theta}}} \quad (3.12)$$

Si E_A et E_B ne sont pas trop différents, on peut considérer que les effets de la rugosité et de la contamination sont les mêmes pour les deux pics.

On a donc :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{(1 + \frac{\beta_A}{4})}{(1 + \frac{\beta_B}{4})} \frac{E_A}{E_B} \frac{\lambda(E_A)}{\lambda(E_B)} \frac{N_A}{N_B} \quad (3.13.)$$

et même à la limite :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{(1 + \frac{\beta_A}{4})}{(1 + \frac{\beta_B}{4})} \frac{N_A}{N_B} \quad (3.14.)$$

ce qui permettra de faire des calculs de concentration relative ou de section efficace relative si on connaît la composition. Ceci est aussi valable pour l'expression (3.13.), à condition de choisir une valeur théorique ou empirique, pour $\lambda(E)$.

Il faut signaler que, dans ces cas, les mesures ne sont faussées ni par la rugosité ni par la contamination.

Si E_A et E_B sont bien différents (cas $|E_A - E_B| \gg 0$), on ne peut pas employer les relations (3.13.) et (3.14.) car on risque d'introduire des erreurs importantes pouvant aller jusqu'à 100%⁽²¹⁾. On doit alors essayer de calculer l'épaisseur réduite, ($d_1 / \lambda'(E)$), de la couche contaminante et l'influence de la rugosité. On a vu [Figure (3.6.)] que la rugosité n'a pratiquement pas d'influence pour les petites valeurs de l'angle θ . Pour ces valeurs, la principale source d'erreur sera la fluctuation statistique de comptage⁽²⁵⁾. Ceci a permis⁽²⁵⁾ de définir une méthode pour utiliser l'expression (3.11.) avec le minimum d'erreur.

La méthode consiste à prendre une série de mesures $I_A(\theta)$ en faisant varier l'angle θ dans l'intervalle $[0, \pi/2]$. On peut écrire (3.11.) sous la forme :

$$I_A = S_A e^{-\frac{Z_A}{\cos\theta}} \quad (3.15.)$$

soit

$$\ln I_A = \ln S_A - \frac{Z_A}{\cos\theta} \quad (3.16.)$$

On peut tracer $\ln I_A$ en fonction de $1/\cos\theta$. Le calcul, par régression linéaire du coefficient de corrélation r donnera une valeur r maximale correspondant à un angle θ_M , à partir duquel ($\theta_M < \theta < \pi/2$) la déviation de (3.16.) par rapport à une ligne droite, due à l'influence de la rugosité, sera importante. La pente de la droite correspondant à $\theta = \theta_M$ donne la valeur Z_A et l'ordonnée à l'origine donne la valeur S_A qui, du point de vue physique, représente l'intensité en absence de couche contaminante.

En adoptant pour $\lambda'(E)$ une expression théorique ou empirique, on obtient à partir de Z_A la valeur de Z_B . Ces quantités étant connues, si on fait une mesure de I_B pour un angle $\theta < \theta_M$ (petite influence de la rugosité), on aura :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{S_A}{S_B} \frac{e^{-\frac{Z_A}{\cos\theta}}}{e^{-\frac{Z_B}{\cos\theta}}}$$

soit

$$S_B = \frac{I_B}{I_A} S_A e^{-\frac{Z_A}{\cos\theta} + \frac{Z_B}{\cos\theta}}$$

et sachant que $S = K\phi\sigma(1 + \beta/4) E N\lambda R$ et que pour l'angle θ choisi $KR_A \approx KR_B$ on obtiendra :

$$\frac{N_B \lambda(E_B) \left(1 + \frac{\beta_B}{4}\right) \sigma_B E_B}{N_A \lambda(E_A) \left(1 + \frac{\beta_A}{4}\right) \sigma_A E_A} = \frac{S_A}{S_B} \quad (3.17.)$$

Cette expression est similaire à (3.13.). Elle pourra être utilisée pour les mêmes objectifs. La précision des résultats pourra être augmentée en mesurant plusieurs fois I_B et en introduisant la moyenne statistique dans le calcul.

Il faut souligner que cette méthode est longue. Elle s'avère, par conséquent, inadéquate si l'échantillon évolue ou si la couche de contamination augmente considérablement pendant le temps de mesure. On dispose, dans ce cas, d'une autre méthode⁽²⁵⁾ de calcul de l'épaisseur réduite (d/λ). On mesure deux pics différents n et n' du même élément A et on établit le rapport des intensités données par l'expression (3.11.) :

$$\frac{I_n}{I_{n'}} = \frac{\sigma_n}{\sigma_{n'}} \frac{1 + \frac{\beta_n}{4}}{1 + \frac{\beta_{n'}}{4}} \frac{\lambda(E_n) E_n R(E_n)}{\lambda(E_{n'}) E_{n'} R(E_{n'})} \frac{e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E_n)\cos\theta}}}{e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E_{n'})\cos\theta}}}$$

en adoptant une expression par $\lambda(E)$ (ex. : $\lambda \propto E^{1/2}$) on peut exprimer :

$$\frac{d_1}{\lambda'(E_n)\cos\theta} = [1 - (\frac{E_n}{E_{n'}})^{1/2}]^{-1} \left\{ \ln\left(\frac{n(1 + \frac{\beta_n}{4}) \lambda(E_n) E_n}{n'(1 + \frac{\beta_{n'}}{4}) \lambda(E_{n'}) E_{n'}}\right) - \ln\left(\frac{I_n}{I_{n'}}\right) \right\} \quad (3.17bis)$$

expression dans laquelle on a supposé que l'angle θ est tel qu'il permet de négliger l'influence de la rugosité.

Cette méthode amène naturellement des erreurs plus importantes que la méthode de variation de l'angle θ exposée précédemment.

Dans tout ce qui précède, on a fait l'hypothèse que le flux de photons ne variait pas dans le temps de façon importante. On a pu ainsi écarter la présence des erreurs systématiques et on a tenu compte des petites fluctuations dans l'erreur statistique. On est resté également dans le cadre de l'hypothèse d'une concentration indépendante de la profondeur z .

b) Comparaison d'un même élément dans des composés différents : Si les mesures sont faites dans des périodes de temps suffisamment séparées, il est possible que l'usure de l'anticathode amène une modification du flux de photons et donc de l'intensité des pics. La première chose à vérifier est par conséquent ce flux de photons. On utilise pour cela un échantillon de référence toujours placé dans les mêmes conditions et soumis au même traitement.

Il faudra veiller en second lieu à ce que les conditions géométriques soient les mêmes, notamment l'angle θ . Si ces conditions sont remplies on aura :

$$\frac{I_{nA}}{I_{nB}} = \frac{N_A}{N_B} \frac{\lambda_A(E_n)}{\lambda_B(E_n)} \frac{R_A}{R_B} \frac{e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E_n)\cos\theta}}}{e^{-\frac{d_2}{\lambda'(E_n)\cos\theta}}} \quad (3.18.)$$

Les symboles A et B correspondent à deux composés différents et n représente un pic d'énergie E_n .

Cette expression tient compte du fait que l'épaisseur des couches de contamination peuvent être différentes ainsi que les facteurs de rugosité.

Supposons que les mesures sur le composé A ont été réalisées au temps t_A et que l'on a trouvé, par la méthode de EBEL⁽²⁵⁾, un angle θ_{MA} et une épaisseur réduite $d_1/\lambda'(E_n)$. Il faut que, pour le composé B mesuré au temps t_B , on utilise la même procédure et que la taille des rugosités soit inférieure ou égale à celle du composé A. Ceci pour être certain que θ_{MA} est plus petit que θ_{MB} . On obtient ainsi l'épaisseur réduite ($d_2/\lambda'(E_{n'})$) de la couche de contamination dans le composé B, et

$$\frac{N_A \lambda_A(E)}{N_B \lambda_B(E)} = \frac{S_{nA}}{S_{nB}} \quad (3.19)$$

expression qui pourra être utilisée de la même façon que les expressions (3.13.) et (3.17.).

Si on veut comparer deux pics différents d'un même élément (ou deux pics de deux éléments différents) dans des composés A et B différents, il faut prendre les mêmes précautions que précédemment et suivre la même procédure. On obtient ainsi :

$$\frac{I_{nA}}{I_{n'B}} = \frac{\sigma_n}{\sigma_{n'}} \frac{(1 + \frac{\beta_n}{4})}{(1 + \frac{\beta_{n'}}{4})} \frac{E_n}{E_{n'}} \frac{\lambda_A(E_n) N_A}{\lambda_B(E_{n'}) N_B} \frac{R_A(E_n)}{R_B(E_{n'})} \frac{e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E_n) \cos \theta}}}{e^{-\frac{d_2}{\lambda'(E_{n'}) \cos \theta}}}$$

Après détermination de $Z_1 = d_1/\lambda'(E_n)$ et de $Z_2 = d_2/\lambda'(E_{n'})$, et à un angle θ tel que l'on puisse négliger R_A/R_B , l'expression devient :

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_{n'}} \frac{(1 + \frac{\beta_n}{4})}{(1 + \frac{\beta_{n'}}{4})} \frac{E_n}{E_{n'}} \frac{\lambda_A(E_n)}{\lambda_B(E_{n'})} \frac{N_A}{N_B} = \frac{S_A}{S_B} \quad (3.20.)$$

c) Méthode alternative dans le cas de mesures, sur le même appareil, des éléments d'un même composé : Nous avons mis au point une méthode alternative plus rapide qui n'exige pas d'effectuer des variations angulaires. Nous partons de l'expression (3.11.) :

$$I_N = K \Phi \sigma_n \left(1 + \frac{\beta_n}{4}\right) E_n \cdot N \cdot \lambda(E_n) R(E_n) e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E_n) \cos \theta}}$$

Nous adoptons le mode de travail $\Delta E/E = \text{cte}$ pour l'analyseur et l'expression de D. PENN pour (E) :

$$\lambda(E) = \frac{E}{a(\ln E + b)}$$

nous avons étudié la fonction :

$$H(E) = \lambda(E) \cdot e^{-\frac{d_1}{\lambda'(E) \cos \theta}}$$

pour différentes valeurs des paramètres d_1 , a' et b' . a' et b' sont donnés par l'expression de $\lambda'(E)$ pour la couche de contamination :

$$\lambda'(E) = \frac{E}{a'(\ln E + b')}$$

On voit sur les figures (3.7.) et (3.8.) que dans l'intervalle d'énergie [200 eV, 1500 eV], la fonction $H(E)$ présente l'allure de droites presque parallèles. Ceci permet d'écrire :

$$H(E) = A(E + C) \quad (3.21.)$$

la pente A est pratiquement constante indépendamment des valeurs prises pour les paramètres. La constante C varie d'une courbe à l'autre ; elle a la valeur 424 pour la courbe n° 4 de 3-7 et -48, pour la n° 1 de 3-7. Dans le cas des oxydes de vanadium, l'intensité dans la région O_{1s} , V_{2p} dépend très faiblement de la valeur de la constante C ; en faisant varier C de 0 à 400, l'erreur introduite est inférieure à 1%.

FIGURE 3-7

$$f(E) = (E / (a \ln E + b)) \exp(-x a' (\ln E + b') / E)$$

a=18

b=-2.7

a'=18

b'=-3

x=20A°

C=424

1)

x=10A°

x=5A°

x=2A°

C=78

2)

3)

4)

C=-48

4

3

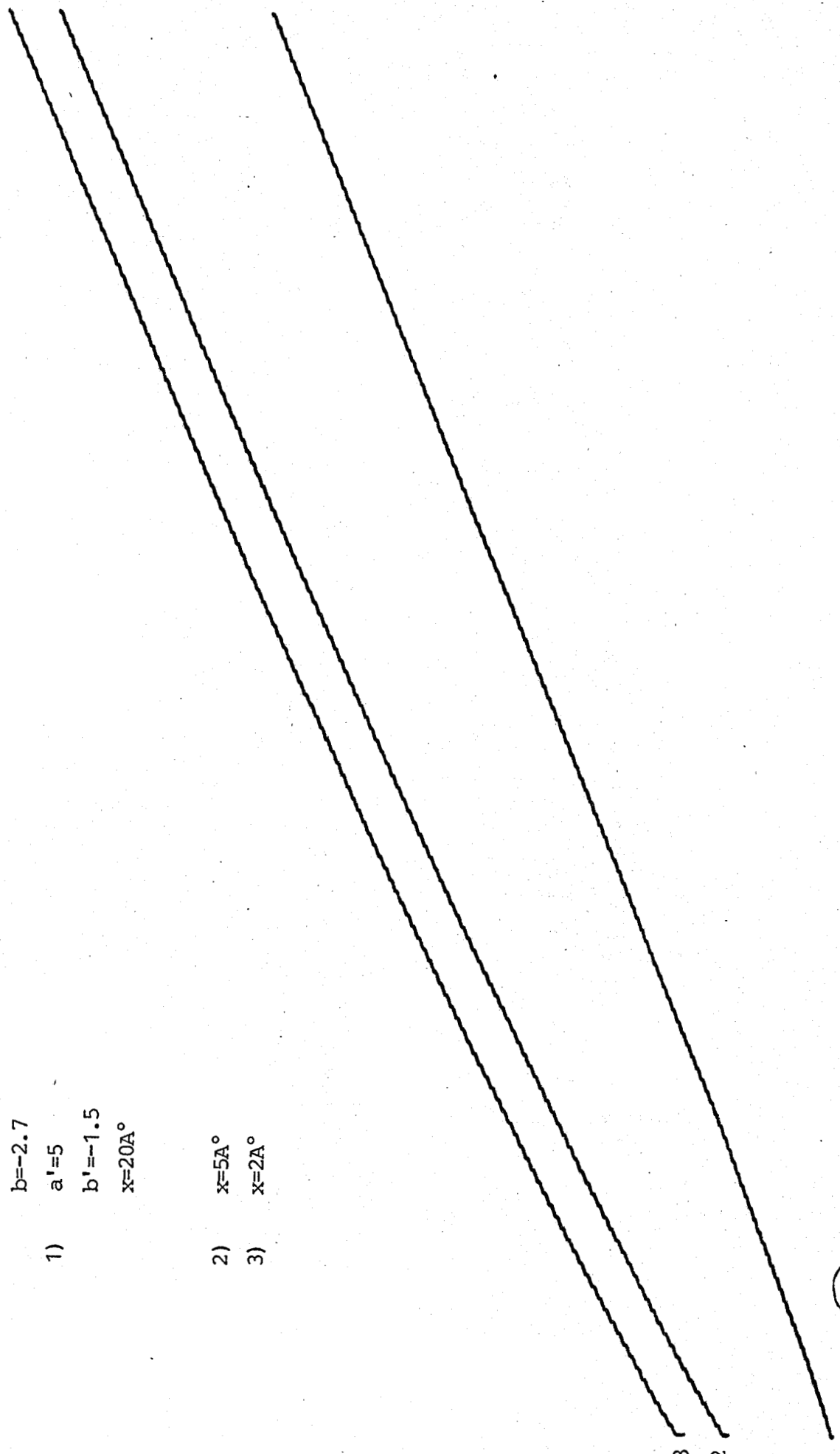
2

1

FIGURE 3-8

$a=18$
 $b=-2.7$
1) $a'=5$
 $b'=-1.5$
 $x=20A^\circ$

2) $x=5A^\circ$
3) $x=2A^\circ$



BUS
LILLE

200 eV

1500 eV

On peut donc établir, pour le cas de deux éléments A et B d'un même composé :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{(1 + \frac{\beta_A}{4})}{(1 + \frac{\beta_B}{4})} \frac{E_A}{E_B} \cdot \frac{(E_A + C)}{(E_B + C)} \frac{N_A}{N_B} \frac{R(E_A)}{R(E_B)}$$

Dans la pratique, nous avons adopté pour C la valeur intermédiaire 100. Si la taille des rugosités est de l'ordre, ou plus faible que $\lambda(E)$, ou si on travaille avec des angles θ pas trop grands pour que l'on puisse négliger l'influence de la rugosité, on a :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{(1 + \frac{\beta_A}{4})}{(1 + \frac{\beta_B}{4})} \frac{E_A}{E_B} \frac{(E_A + C)}{(E_B + C)} \cdot \frac{N_A}{N_B} \quad (3.21.)$$

expression qui pourra être utilisée facilement.

IV.2.2. Mesures faites sur des appareils différents :

Dans ce cas, les méthodes exposées précédemment ne peuvent pas être utilisées car les différents facteurs géométriques et les flux de photons ne sont pas connus exactement. On peut tourner la difficulté en employant un élément de référence. Indiquons par 1 et 2 les deux appareils, par R l'élément de référence, par A et B les éléments (ou les pics d'un élément) à comparer, et par n, n' et n'' les pics à étudier. En employant la méthode décrite précédemment, on a :

$$\frac{\sigma_{A,n}}{\sigma_{R,n'}} \frac{(1 + \frac{\beta_n}{4})}{(1 + \frac{\beta_{n'}}{4})} \frac{T_1(E_n)}{T_1(E_{n'})} \frac{\lambda_A(E_n)}{\lambda_R(E_{n'})} \cdot \frac{N_A}{N_R} = \frac{S_{1,A}}{S_{1,R}}$$

$$\frac{\sigma_{B,n''}}{\sigma_{R,n'}} \frac{(1 + \frac{\beta_{n''}}{4})}{(1 + \frac{\beta_{n'}}{4})} \frac{T_2(E_{n''})}{T_2(E_{n'})} \frac{\lambda_B(E_{n''})}{\lambda_R(E_{n'})} \frac{N_B}{N_R} = \frac{S_{2,B}}{S_{2,R}}$$

en faisant le rapport entre les deux expressions, on a :

$$\frac{\sigma_{A,n}}{\sigma_{B,n''}} \frac{(1 + \frac{\beta_n}{4})}{(1 + \frac{\beta_{n''}}{4})} \frac{\lambda_A(E_n)}{\lambda_B(E_{n''})} \frac{N_A}{N_B} \frac{\frac{T_1(E_n)}{T_1(E_{n'})}}{\frac{T_2(E_{n''})}{T_2(E_{n'})}} = \frac{S_{1,A}}{S_{1,R}} = \frac{S_{2,B}}{S_{2,R}} \quad (3.22.)$$

où il faut tenir compte du mode de travail des analyseurs 1 et 2, $\Delta E/E = \text{cte}$ ou $\Delta E = \text{cte}$, et substituer par E ou E^{-1} respectivement.

L'avantage de cette expression réside dans la possibilité d'utiliser des facteurs de sensibilité ou les intensités relatives données dans la littérature, à condition que l'on reste dans le cadre des approximations effectuées et que l'on connaisse les modes de travail des analyseurs.

IV.3. Estimation des aires des pics :

Jusqu'à maintenant nous avons traité les expressions mathématiques de l'intensité et laissé de côté la mesure de cette intensité. Du point de vue pratique, cette mesure passe par la détermination de l'aire délimitée par le pic dans le spectre enregistré. Cette détermination n'est pas un problème simple et, en général, il y a toujours une certaine part de subjectivité lorsque l'on fixe les limites entre lesquelles on calcule l'aire.

Les satellites générés par les processus multi-électroniques, dont on a parlé dans la première partie, de la photoémission posent de sérieux problèmes puisque leur forme et leur intensité dépendent de l'état chimique et de l'environnement de l'atome en question. L'aire de ces satellites doit être prise en compte dans tout essai de calcul de la composition d'un échantillon, bien que cela s'avère difficile lorsqu'ils sont noyés dans un fond de plasmons. Le problème est loin d'être résolu puisqu'il n'existe aucune méthode générale valable pour tout type d'échantillon ; ce qui est adéquat pour certains types de matériaux s'avère inadéquat pour d'autres.

Les principaux moyens dont on dispose actuellement pour résoudre le problème sont :

1° - La soustraction linéaire consiste à tracer une droite entre les extrémités de plus grande et plus petite énergie cinétique dans la région du spectre considéré et à soustraire, point par point, les ordonnées de cette droite aux valeurs mesurées du spectre. Cette méthode peut être valable dans certaines conditions mais dépend du choix des limites de l'intervalle. Par exemple, dans le spectre présenté sur la figure (3.9.), on fait⁽²⁶⁾ une erreur de 40% en prenant un intervalle comprenant qu'un seul pic, et de 17% avec l'intervalle qui inclut les deux pics.

2° - La soustraction non linéaire dans laquelle on soustrait, point par point, une quantité proportionnelle au nombre total d'électrons émis, dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie du point considéré. Cette méthode donne de bons résultats à condition que dans les extrémités de l'intervalle considéré n'apparaissent pas de phénomènes "shake-up," "shake-off" ou d'autres pics. La façon de choisir les extrémités est, comme précédemment, mal définie et subjective.

3° - CITRIN et coll.⁽²⁷⁾ utilisent, avec beaucoup de succès, dans le cas des métaux, une méthode consistant à ajuster le spectre expérimental à une fonction résultant de la convolution de la fonction représentant l'appareil et la fonction théorique de la forme des raies dans les métaux, donnée par DONIACH-SUNJIC⁽²⁸⁾. Cette forme du pic est aussi appliquée aux satellites s'il y en a. La méthode permet de découvrir la contribution éventuelle de plasmons du côté des plus faibles énergies cinétiques.

4° - POWEL et LARSON⁽¹⁹⁾ utilisent la fonction théorique de DONIACH-SUNJIC et établissent, d'une façon conventionnelle, mais explicite, la manière de fixer les extrémités de l'intervalle, afin de garder l'autocohérence lors de la comparaison de pics de différentes largeurs à mi-hauteur. Les limites choisies sont placées à quatre fois la largeur à mi-hauteur de part et d'autre du maximum.

FIGURE 3.9

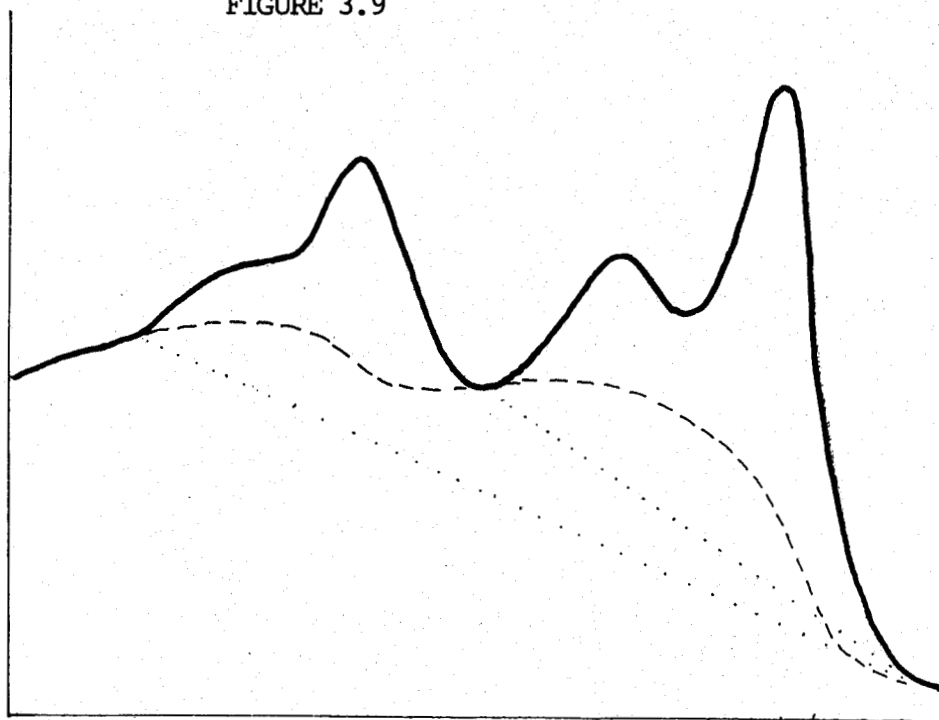
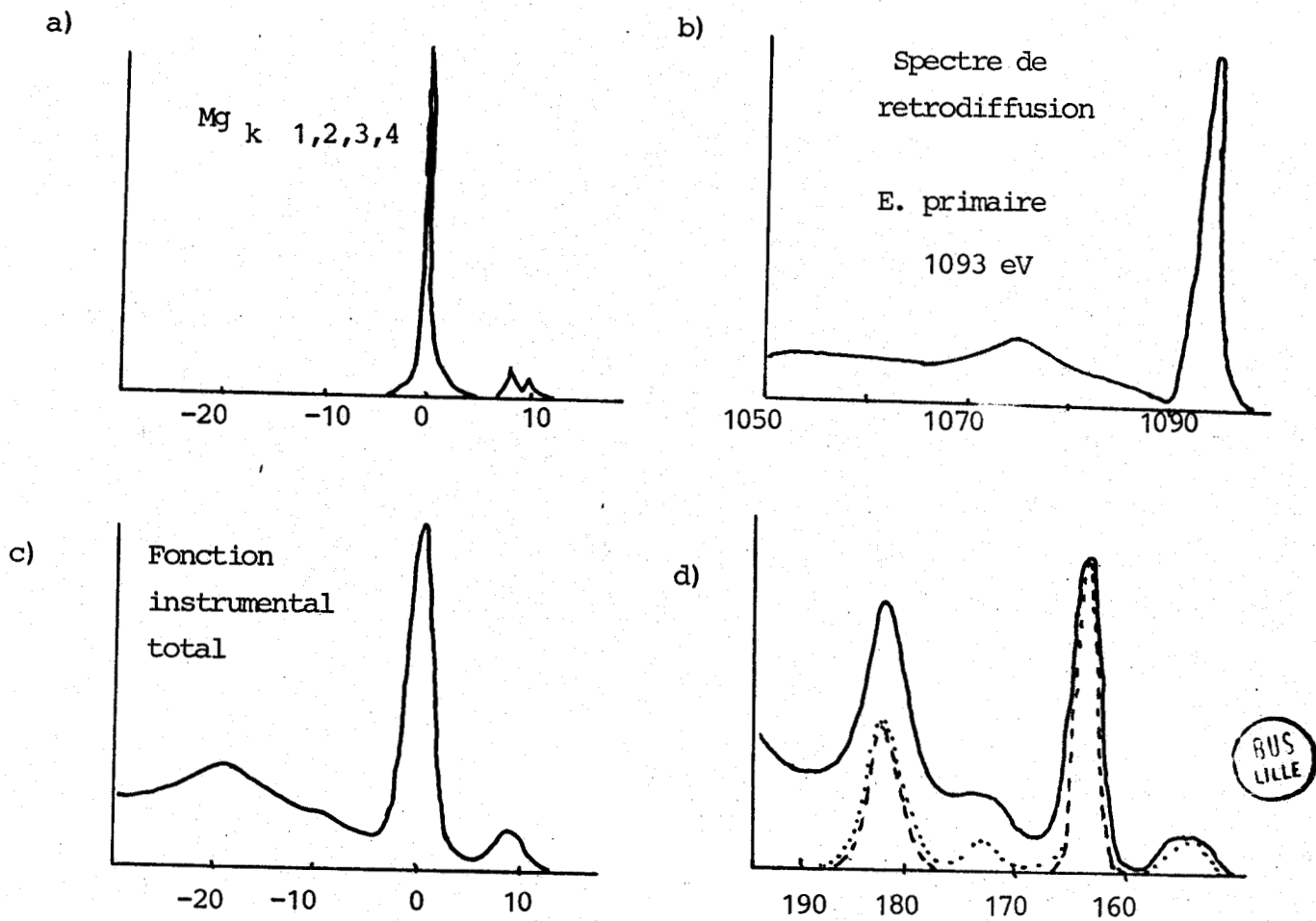


FIGURE 3-10



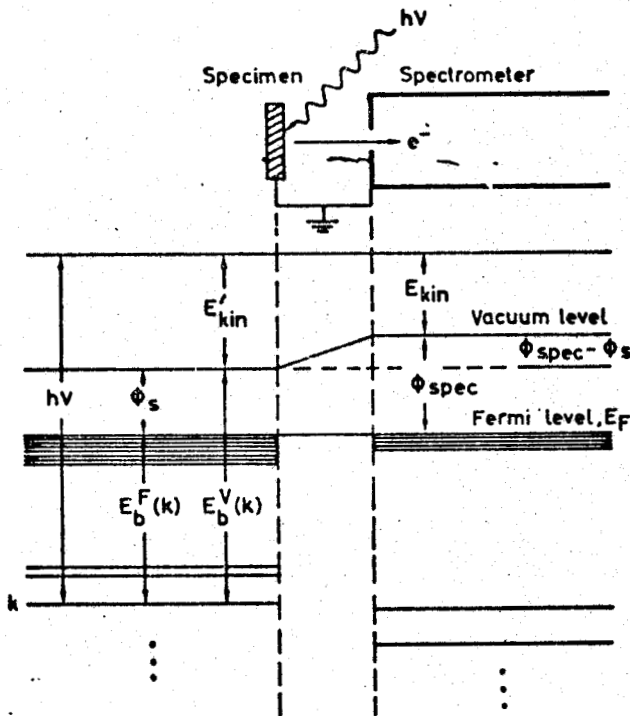
5° - La méthode la plus prometteuse du point de vue des résultats, mais qui impose des exigences supplémentaires du point de vue expérimental, consiste à prendre un spectre de rétrodiffusion (back-scattering) dans la technique Auger. Cela permet d'étudier la perte d'énergie des électrons dans le solide permettant ainsi de séparer les phénomènes extrinsèques et intrinsèques. DAVIS et coll.⁽²⁹⁾ déconvoluent le spectre enregistré avec une fonction obtenue par convolution du spectre de rétrodiffusion et de la fonction excitatrice RX. Le spectre de rétrodiffusion est pris avec un faisceau électronique dont l'énergie correspond à celle du maximum du pic XPS étudié et avec les mêmes paramètres expérimentaux que dans la mesure XPS. Le spectre de la figure 3.10 (prise dans la référence⁽²⁹⁾) est la soustraction du spectre original et d'un fond incohérent constant, de façon telle que le minimum à 148 eV soit égal à zéro ; la partie en pointillé de la figure (3.10d) est le résultat de la déconvolution avec le spectre de perte d'énergie 3.10b obtenu avec des électrons primaires d'énergie 1093 eV correspondant à l'énergie cinétique des photoélectrons du niveau S_{2p} excités par la raie $MgK\alpha$. Comme on peut voir dans 3.10d, le spectre résultant tend vers zéro sans avoir à soustraire ni un fond avec une certaine pente, ni aucune contribution de processus extrinsèques. Les auteurs ont utilisé cette méthode avec succès sur les matériaux semiconducteurs (GaAs, GaSe, GaS).

V - NIVEAU DE REFERENCE DE L'ENERGIE -

L'écriture de l'équation (1.6.) utilise, de façon implicite, comme niveau de référence, un point à l'infini où l'énergie cinétique serait nulle. Il faut noter, en outre, que l'énergie réellement mesurée est l'énergie cinétique et que l'énergie de liaison en est déduite.

Dans un spectromètre, les énergies cinétiques sont mesurées⁽¹⁾ par rapport à un niveau défini en un point quelconque tout près de la surface de l'analyseur. Dans la figure (3.11) ce niveau est appelé "vacuum level". On constate qu'il existe une grande confusion dans la littérature sur ce problème du niveau de référence.

FIGURE 3.11

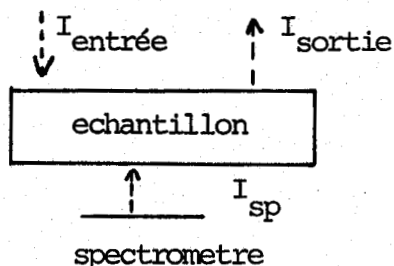


Pour certains auteurs⁽²⁾, le niveau du vide est équivalent au niveau zéro d'énergie ; c'est-à-dire le niveau défini par un point à l'infini où l'énergie cinétique est nulle. Pour d'autres auteurs⁽¹⁾, c'est un niveau défini par un point tout près et à l'extérieur de la surface où l'énergie cinétique serait nulle. Mélanger ces deux concepts mène au risque de confondre et d'égaliser le travail de sortie et l'énergie d'ionisation. BROUGHTON⁽²⁾ a remarqué, à juste titre, que l'énergie d'ionisation est l'énergie nécessaire pour amener un électron de l'intérieur de l'atome jusqu'à l'infini en le laissant avec une énergie cinétique nulle ; le travail de sortie est l'énergie nécessaire pour amener un électron du niveau de Fermi jusqu'à un point tout près et à l'extérieur de la surface, en le laissant au repos.

Dans la figure (3.11.), prise dans la référence⁽¹⁾, on présente le diagramme des niveaux d'énergie, généralement accepté, pour le cas d'un métal. On y constate que les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre sont égaux, indiquant ainsi une situation d'équilibre thermodynamique. Cet état d'équilibre est généralement accepté dans la littérature^(1,4,6,7). Cependant, c'est une supposition à notre avis incorrecte. En effet, il est bien établi⁽⁸⁾ en physique qu'un système isolé arrivera, après un certain temps, à un état d'équilibre. Mais il est également bien établi par la physique qu'un système, qui interagit avec un autre système, peut arriver à des états stationnaires qui ne sont pas des états d'équilibre.

Dans la figure (3.12.), prise de la référence⁽⁷⁾, nous avons représenté la situation d'un échantillon dans le spectromètre.

FIGURE 3-12

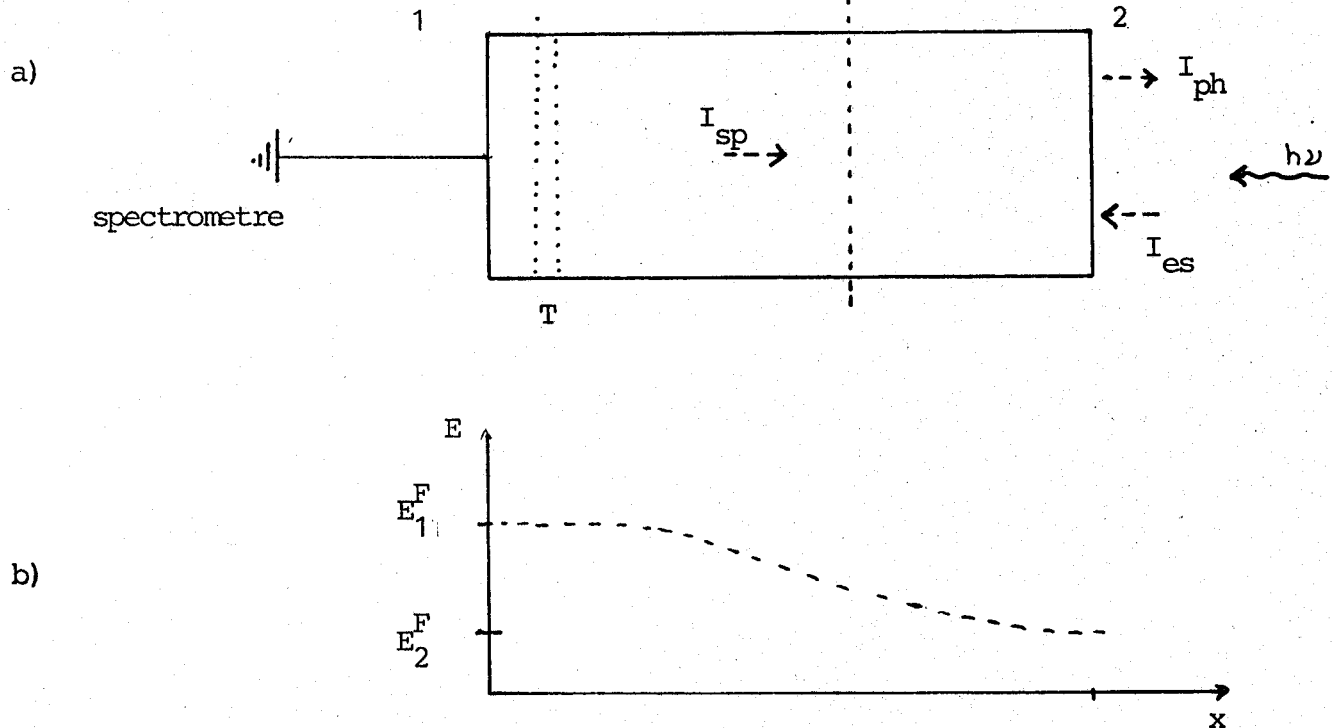


I_{sortie} est le courant des photoélectrons abandonnant le solide.

$I_{\text{entrée}}$ est le courant provenant de l'environnement de l'échantillon dû aux électrons photoéjectés par d'autres parties de l'instrument. I_{sp} est le courant qui passe du spectromètre à l'échantillon à travers son

contact. La littérature, se basant sur le fait qu'après un certain temps la somme de ces trois courants doit être zéro, accepte la situation d'équilibre thermodynamique. Mais l'échantillon placé dans le spectromètre n'est pas un système isolé et, malgré le fait que la somme de ces trois courants est nulle, il n'est pas en état d'équilibre, mais dans un état stationnaire. Sur la figure (3.13) :

FIGURE 3-13



nous avons représenté de façon plus détaillée la situation d'un échantillon métallique soumis à l'irradiation par la face nommée 2 et mis en contact avec le spectromètre par la face 1. On peut distinguer deux régions : A et B. La région A n'est pas "vue" par les R.X., et la région B est "vue" par les R.X.. Après un certain temps, la charge de la région B doit rester constante. Ceci entraîne que la somme des courants entrant, I_{sp} et I_{es} , est égale au courant sortant I_{ph} . Mais il est clair que la région A est traversée par un courant de gauche à droite provenant du spectromètre. Il est, par conséquent, évident que la région A n'est pas dans un état d'équilibre mais dans un état stationnaire. Il y aura donc un niveau de Fermi variable différent du niveau de Fermi de la face 2. On ne peut pas identifier, par conséquent, les niveaux de Fermi

du spectromètre et de l'échantillon [figure (3.13b)]. L'échantillon n'est pas un système isolé puisqu'il interagit avec le spectromètre à travers le flux de photons et les différents courants (sans oublier que, dans certains cas, on pourra avoir perte ou gain de matière à travers le phénomène d'adsorption ou désorption). Le contact entre l'échantillon et le spectromètre peut jouer un rôle sur la vitesse avec laquelle l'état stationnaire est atteint et sur l'écart résultant entre les deux niveaux de Fermi. Pour un courant I_{ph} fixe (puissance de R.X. donnée), le courant I_{es} dépend de la configuration géométrique de l'appareil et par conséquent I_{sp} sera plus ou moins sollicité.

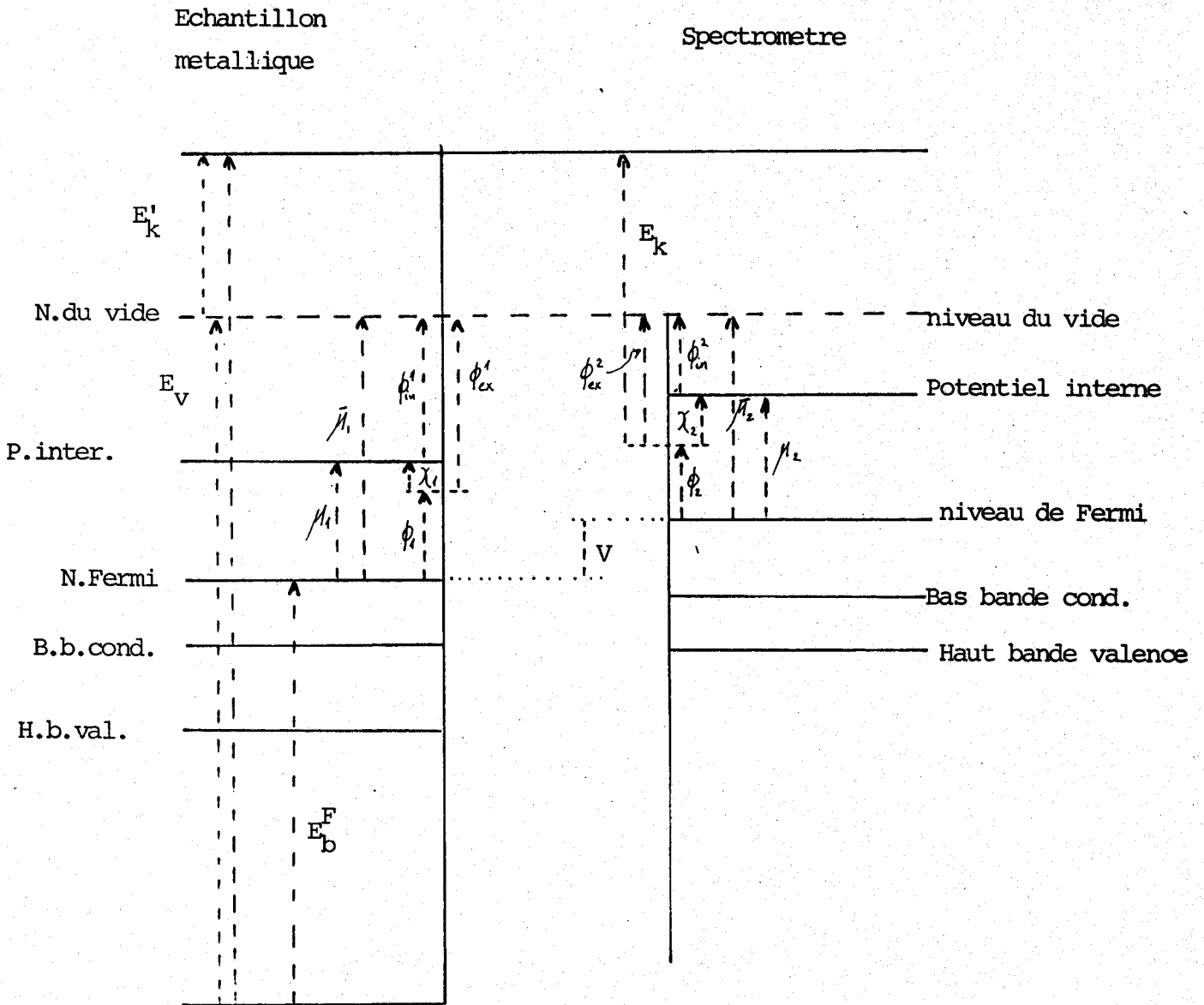
Dans le cas des métaux, compte-tenu de leur faible résistance au courant électrique, la variation du niveau de Fermi signalée sera très faible puisque la longueur de Debye est très faible⁽¹⁰⁾ ; du point de vue pratique on peut considérer un niveau unique dans tout l'échantillon. Ce niveau sera égal à celui du spectromètre dans les conditions théoriques d'absence de contamination sur les surfaces en contact. Autrement dit, pour les métaux dans certaines conditions, on pourra identifier l'état stationnaire à un état d'équilibre. L'approximation sera moins bonne dès que la conductivité du métal sera plus faible. Dans le cas de semiconducteurs et des isolants, la longueur de Debye peut être importante⁽¹⁰⁾, ils présenteront une région de charge d'espace également importante. Les approximations mentionnées pour les métaux ne seront donc plus valables.

V.1. Métaux :

Sur la figure (3.14.) nous présentons le diagramme détaillé d'un échantillon métallique placé dans le spectromètre. ϕ_{in} est le potentiel moyen à l'intérieur du solide, référencé au niveau du vide. ϕ_{ex} est le potentiel en un point, à l'extérieur du solide tout près de la surface. χ est le potentiel de surface et peut être dû soit au dipôle résultant de la relaxation de charge autour des atomes de surface, soit à une couche adsorbée, soit à une charge de surface produite par un moyen quelconque. ϕ est le travail de sortie des électrons. $\bar{\mu}$ est le potentiel électrochimique, énergie de liaison absolue d'un électron au niveau de Fermi. μ est le potentiel chimique, énergie de liaison d'un électron au niveau de Fermi par rapport au potentiel intérieur. Le potentiel chimique

Etat Stationnaire
 sous irradiation R.X

FIGURE 3-14



(Les significations des differents symboles sont donnees dans le texte)

$$\begin{aligned}
 h\nu &= E'_k + E_b^V \\
 &= E'_k + E_b^F + \bar{M}_1 \\
 &= E'_k + E_b^F + \bar{M}_1 + \phi'_{in} \\
 &= E'_k + E_b^F + \phi_1 + \chi_1 + \phi'_{in}
 \end{aligned}$$

$$E'_k = E_k - \phi_{ex}^2$$

$$h\nu = E_k + \phi_2 + V + E_b^F$$

E_b^F = energie de liaison referencée au niveau de Fermi du spectrometre



dépend uniquement de la nature chimique du solide^(2,9) (c'est-à-dire de la concentration d'électrons libres, de la concentration et du type d'impuretés). ϕ_{in} dépend de la charge présente dans le solide et des champs électriques auxquels est soumis l'échantillon. ϕ_{ex} et ϕ dépendent des caractéristiques de la surface^(2,9). $\bar{\mu}$ dépend donc des paramètres autres que la nature chimique du matériau^(2,9). V est la différence entre les deux niveaux de Fermi.

Il est clair, à partir de la figure (3.14.) que l'équation [1.6] :

$$h\nu = E'_k + E_b^V \quad [1.6.]$$

deviendra :

$$h\nu = E'_k + E_b^F + V + \phi_2 + \phi_{ex}^2$$

$$h\nu = E_k + \phi_2 + E_b^F + V \quad [3.23.]$$

$$h\nu = E_k + \phi_2 + E_b^{Fsp} \quad [3.24.]$$

E_b^{Fsp} est l'énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi du spectromètre. E_k est l'énergie cinétique réellement mesurée. Cette expression montre que la non connaissance de V empêche de connaître l'énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon. La connaissance de ϕ_2 est nécessaire pour pouvoir référencer les énergies au niveau de Fermi du spectromètre. Dans le cas où V est faible (c'est le cas des métaux dans les conditions normales), on pourra considérer que la quantité $(h\nu - E_k - \phi_2)$ est égale à l'énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon. Malheureusement, même dans ces conditions, on ne pourra pas rapporter cette énergie à l'énergie absolue (par rapport au niveau du vide), si ϕ_1 , χ_1 et ϕ_{in}^1 sont inconnus, puisque :

$$E_b^V = E_b^F + \phi_1 + \chi_1 + \phi_{in}^1 \quad [3.25.]$$

V.2. Semiconducteurs :

Sur la figure (3.15.) nous avons représenté le cas d'un semiconducteur dans l'état stationnaire sous irradiation R.X.. Comme le solide n'est pas en équilibre, le niveau de Fermi n'est pas le même dans tout le solide et présente une courbure à la surface ; cette courbure ne suit pas nécessairement celle des bandes. La hauteur de la barrière de potentiel à la surface $V_S = (\phi_{in}^I - \phi_{in}^S)$ et la profondeur dans laquelle se présente le phénomène de courbure, dépendent⁽¹⁰⁾ des caractéristiques de la surface et des concentrations des porteurs de charges. Cette profondeur peut aller des quelques Å jusqu'à $\approx 10^4$ Å, et la hauteur V_S de quelques dixièmes d'électron volts à quelques eV.

Si on considère que la longueur analysée par X.P.S. est inférieure à 100 Å, on voit que la courbure des bandes amènera un élargissement des pics (ceci en plus des mécanismes traités dans le Chapitre II). Cet élargissement pourra être de l'ordre de la hauteur de la barrière pour les matériaux dont la longueur effective de Debye est du même ordre de grandeur que la profondeur analysée.

Ce phénomène, peu important dans le cas des métaux, aura des effets considérables dans le cas des matériaux présentant un effet de charge important. L'élargissement sera présent même si la charge est homogène sur toute la surface.

Sur la figure (3.15.), on voit que, pour deux électrons l'un sortant de la surface et l'autre du même niveau sortant de l'intérieur, on aura les relations :

$$E_{s,k}^I = E_k^I + V_S \quad [3.26.]$$

$$E_b^{Fs} = E_b^F - V_S + (V_2 - V_1) \quad [3.27.]$$

avec $E_{s,k}^I$ énergie cinétique d'un électron de la surface et E_b^{Fs} énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi à la surface de l'échantillon.

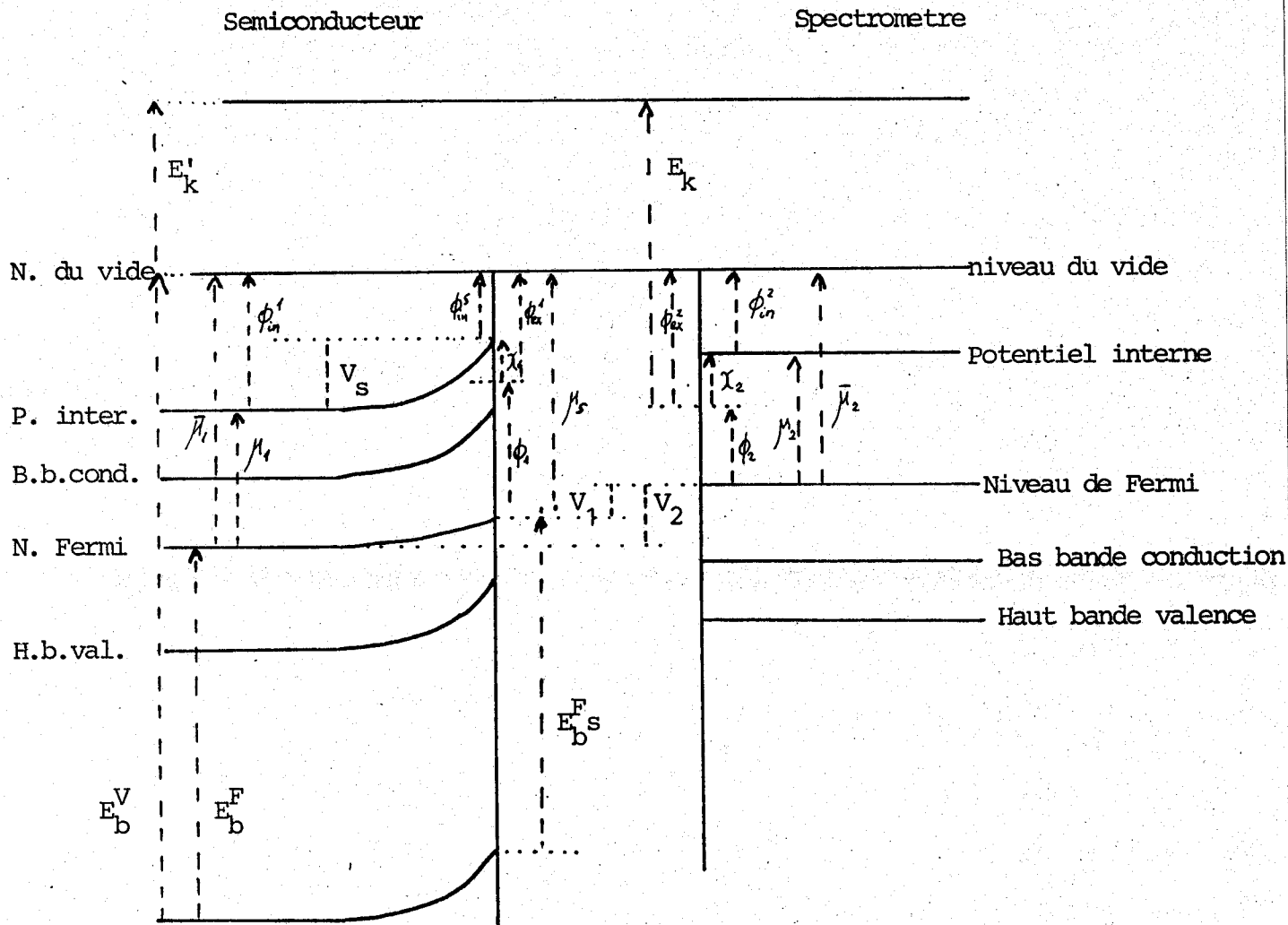
On voit aussi que l'équation [1.6.] :

$$h\nu = E_k^I + E_b^{Vs}$$

Etat Stationnaire

FIGURE 3-15

sous irradiation R.X



(Les differents symboles ont la même signification que dans la figure 3-14)

$E_b^{F_s}$ est l'energie de liaison référencée au niveau de Fermi à la surface.



deviendra, pour des atomes à la surface,

$$h\nu = E_k + \phi_2 + V_1 + E_b^{Fs} \quad [3.28.]$$

ou

$$h\nu = E_k + \phi_2 + E_b^{Fsp} \quad [3.29.]$$

avec E_b^{Fsp} énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi du spectromètre. Dans les semiconducteurs V_1 peut être important. Pour les électrons issus des atomes placés à l'intérieur, il faudra prendre l'expression :

$$h\nu = E_k + \phi_2 - V_s(x) + V_2 + E_b^F \quad [3.30.]$$

avec E_b^F énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi à l'intérieur du solide.

Dans ces conditions, il est clair que le fait de référencer les énergies au niveau de Fermi du spectromètre n'a pas de sens du point de vue chimique. La connaissance du niveau de Fermi de l'échantillon sera de plus, presque impossible et selon sa teneur en impuretés un même matériau de base pourra avoir des niveaux de Fermi différents.

L'effet de charge dans les semiconducteurs et isolants est dû à l'enrichissement ou l'appauvrissement de la région de surface, en porteurs libres. Cet effet, en se manifestant sur la hauteur de la barrière V_s , aura une répercussion sur l'énergie cinétique des électrons éjectés. Il est évident qu'un changement de l'effet de charge pendant une mesure indiquera l'absence d'un état d'équilibre et même d'un état stationnaire. La mesure de la variation de l'effet de charge donne, en première approximation, une mesure de la variation de la barrière de potentiel.

Toutes ces réflexions montrent que la complexité du problème est telle qu'il est pratiquement insoluble actuellement.

De notre côté, nous nous sommes limités à corriger les mesures d'énergie, de l'influence de ϕ_2 , travail de sortie du spectromètre. Pour cela nous n'avons pas utilisé, comme le font de nombreux auteurs, le pic C_{1s} du carbone de la couche de contamination. Celui-ci s'est révélé inadéquat compte-tenu de son évolution chimique au cours de nos mesures. Nous avons, par conséquent, utilisé de façon systématique le pic $Au_{4f7/2}$



auquel on a attribué une énergie de liaison de 83,8 eV (par rapport à son niveau de Fermi), et on a supposé que les niveaux de Fermi du spectromètre et de l'or étaient égaux. Ceci nous a permis, d'après la formule [3.23.] avec $V = 0$, d'obtenir la valeur de ϕ_2 :

$$\phi_2 = h\nu - E_{k, Au} - E_b^{FAu} \quad [3.31.]$$

En connaissant ϕ_2 , il est possible, dans certaines conditions, de mesurer l'effet de charge de façon absolue. Ceci est réalisable dans trois cas :

- Lorsque le carbone de contamination ne subit pas de transformations chimiques, il peut être utilisé pour mesurer V_s d'après la formule [3.30.] où l'on ferait $V_2 + E_b^F = 285$ eV (ou bien la valeur trouvée pour l'énergie de liaison de C_{1s} du carbone de contamination sur un échantillon conducteur).
- Lorsque l'on évapore de l'or sous forme d'îlots métalliques à la surface de l'échantillon, V_s peut être calculé de la façon suivante : on peut substituer $V_2 + E_b^F$ dans la formule [3.30.] par la valeur 83,8 eV, ceci compte-tenu du fait que l'énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi du spectromètre est une constante de l'appareil, pourvu que les atomes responsables de l'émission soient toujours dans le même état chimique. On a donc :

$$V_s = h\nu - E_k - \phi_2 - 83,8 \quad [3.32.]$$

- Lorsque l'on implante des atomes d'argon dans le solide. Cette méthode a été proposée tout récemment par KOHIKI et Coll. (40) ; elle permet également la correction de l'effet de charge.

Dans notre cas, nous n'avons pu mesurer l'effet de charge de façon absolue ; le carbone de contamination subissait des évolutions chimiques, d'une part, et nous n'avons pu disposer d'une méthode permettant l'implantation d'îlots d'or métalliques à la surface de nos échantillons, d'autre part.

Nous avons cependant suivi l'évolution relative de cet effet de charge.

VI - TRAITEMENT NUMERIQUE DES SPECTRES -

VI.1. Nécessité d'effectuer le traitement :

Compte-tenu de ce qui précède, il est évident que, pour tirer des conclusions quantitatives, il est nécessaire de soumettre les spectres à quelques traitements.

Il est premièrement important de déterminer le fond au-dessus duquel émergent les différents pics. Ce fond sera, dans le cas le plus défavorable, composé d'une partie incohérente et d'une autre partie fonction du pic principal par l'intermédiaire des différents processus multiélectroniques. Cette partie du traitement est la plus difficile à réaliser correctement, compte-tenu du degré d'incertitude sur l'origine et l'importance du fond dans chaque situation.

En second lieu, il est important de supprimer les satellites dus à l'absence de monochromateur sur la radiation excitatrice, notamment ceux provenant des raies $K\alpha_3\alpha_4$. Dans une première approximation, ils peuvent être éliminés par simple soustraction, mais pour être plus précis, il faut tenir compte du fait que les satellites présents sont déjà la convolution de la fonction excitatrice et de la fonction de l'analyseur.

Troisièmement, et dans la mesure du possible, il est souhaitable d'augmenter la résolution, ce qui implique une diminution des largeurs des pics vers leurs valeurs définies par la durée de vie moyenne.

On peut envisager le processus de production d'un spectre comme la convolution de plusieurs facteurs :

$$\left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{Radiation} \\ \text{excitatrice} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Distribution} \\ \text{énergétique} \\ \text{des électrons} \\ \text{dans le solide} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{perte d'énergie} \\ \text{de façon} \\ \text{cohérente} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{Analyseur} \\ \text{\& Détecteur} \end{array} \right] +$$

F_{RE} D_{ES} F_{PC} F_{AD}

$$\begin{array}{c}
 + \left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{perte d'énergie} \\ \text{incohérente} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{Bruit} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Spectre} \\ \text{Expérimental} \end{array} \right] \\
 F_{PI} \qquad \qquad \qquad F_B \qquad \qquad \qquad S_E
 \end{array}$$

c'est-à-dire :

$$(F_{RE} * D_{ES} * F_{PC} * F_{AD}) + F_{PI} + F_B = S_E \quad [3.33.]$$

où le signe * indique l'opération de convolution.

Le but idéal de tout traitement sera de trouver la fonction D_{ES} . La question qui se pose est de savoir si on est capable de connaître les différentes fonctions qui y interviennent.

La fonction F_{RE} peut être connue, avec plus ou moins de précision, soit théoriquement, soit expérimentalement. Elle est à l'origine d'un élargissement des pics et de l'apparition des satellites $K\alpha_3, \alpha_4$.

La fonction F_{PC} est plus difficile à connaître. Elle tient compte de la perte d'énergie des électrons, liée à l'énergie du pic principal ; par exemple : l'excitation d'un plasmon du volume ou de surface. En théorie, il faudrait faire la distinction entre pertes extrinsèques et intrinsèques. Ceci est très difficile et, dans la plupart des cas, il n'est pas possible de bien connaître cette fonction. Parfois il est même difficile de la différencier de la fonction F_{PI} qui tient compte des électrons ayant subi plusieurs chocs inélastiques ; ces électrons n'ont aucune relation avec le pic principal puisque leur énergie de départ est supérieure à celle des électrons de ce pic. On ne pourra pas, par conséquent, obtenir la fonction D_{ES} et il faudra se contenter d'approximations.

La fonction F_{AD} tient compte de l'action de l'analyseur et du détecteur sur le faisceau d'électrons. Elle peut être déterminée expérimentalement ou définie théoriquement.

La fonction F_B tient compte du bruit aléatoire introduit par les parties électroniques de l'appareil. Dans la plupart des cas, elle est

inconnue et ne peut donc pas être soustraite. On peut supposer néanmoins que c'est un bruit de ^{haute} fréquence, ce qui nous permettra de l'éliminer.

En résumé, F_{PI} pourra être soustraite du spectre à condition de pouvoir faire des hypothèses sur cette fonction. La fonction F_B sera éliminée par un filtrage. F_{RE} et F_{AD} seront éliminées par déconvolution. On tentera de faire quelques hypothèses sur F_{PC} , ce qui nous permettra de s'en affranchir, du moins de façon approximative.

Le schéma-bloc qui caractérise notre démarche est présenté sur la figure (3.16.).

VI.2. Soustraction du fond :

Nous avons adopté, selon ANTONIDES et Coll.⁽³⁰⁾, la méthode non linéaire. L'expression mathématique utilisée est :

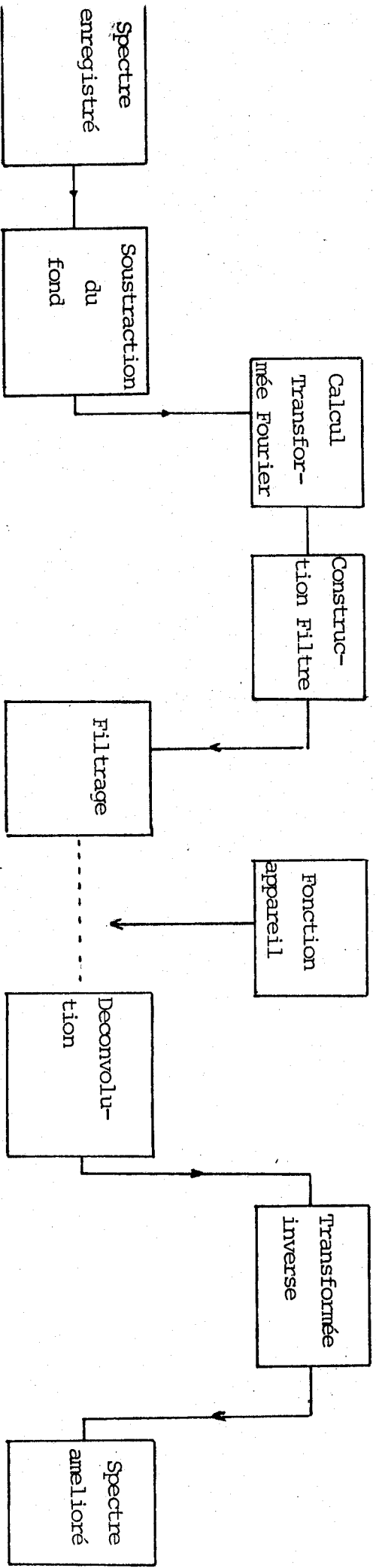
$$I_c(E_n) = I_m(E_n) - \alpha \sum_{E_i=E_n}^{E_{max}} I_c(E_i)$$

I_c étant l'intensité corrigée et I_m l'intensité mesurée. En principe, le paramètre α dépend de l'énergie, mais si l'intervalle étudié est petit (≈ 25 eV), il est possible d'admettre que α reste constant et que sa valeur peut être calculée à l'aide d'un processus itératif avec la condition que les valeurs aux extrémités sont nulles. Cette méthode est directement applicable [figure (3.17a)] lorsque $I(E_B) > I(E_A)$ avec $E_B < E_A$, énergies cinétiques aux extrémités, après soustraction de la constante $I(E_A)$. Par contre, dans une situation comme celle présentée sur la figure (3.17b), il faut d'abord trouver l'extrapolation DC (fond incohérent) avant de pouvoir appliquer la méthode décrite précédemment. Cette méthode ne peut pas donner de résultats corrects dans le cas où les extrémités de l'intervalle étudié sont placées sur un autre pic (satellite ou principal).

VI.3. Transformée de Fourier :

De façon à pouvoir employer la terminologie propre à la transformée de Fourier, on peut établir un parallélisme entre un spectre X.P.S., qui représente le nombre d'électrons en fonction de l'énergie cinétique, et une fonction quelconque $f(t)$ du temps. C'est-à-dire que

FIGURE 3-16



a)

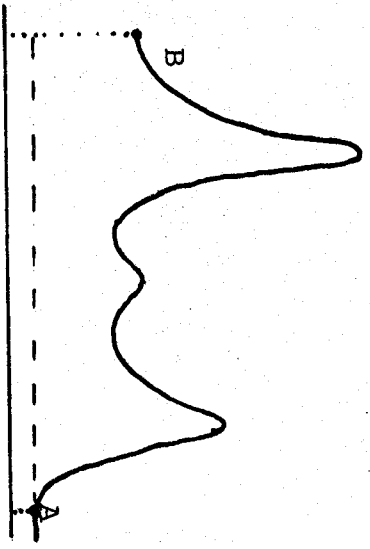
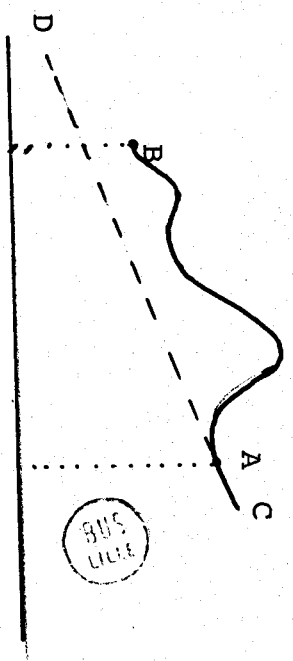


FIGURE 3-17

b)



l'on peut assimiler fictivement l'axe des énergies à l'axe du temps. De cette façon, on peut interpréter les variations de $I(E)$ comme des variations de $I(t)$ et, par conséquent, la transformée de Fourier de $I(E)$ comme le spectre des fréquences du signal. Les variations brusques de $I(E)$ correspondront (dans l'optique du parallélisme que nous venons de faire) à des variations rapides dans le temps, nous permettant ainsi de parler de hautes fréquences. Inversement, les variations douces de $I(E)$ correspondront à des basses fréquences.

Les spectres X.P.S. sont eux-mêmes des signaux digitaux. Ce fait nous amène à travailler avec la transformée de Fourier discrète définie^(31,33) par :

$$\bar{F}(S_k) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N F(X_j) e^{-i 2\pi X_j S_k} \quad [3.34.]$$

$$F(X_j) = \sum_{k=1}^N \bar{F}(S_k) e^{i 2\pi X_j S_k}$$

avec $X_j = (j - 1) \Delta X$ et $S_k = (k-1)/N\Delta X$. Expressions dans lesquelles ΔX est l'intervalle d'échantillonnage ou pas, et N le nombre de points dans le spectre.

Pour le calcul de cette transformée nous utilisons un programme développé par TUCKEY et COOLEY⁽³³⁾ nommé Transformée Rapide de Fourier, dont la seule contrainte est de travailler avec un nombre de points égal à 2^n , ce qui oblige soit à choisir le spectre avec cette condition soit à ajouter un nombre de zéros suffisant pour en tenir compte.

Comme la transformée de Fourier d'un signal discret est périodique⁽³¹⁾ avec une période $1/\Delta X$, il est important de choisir un ΔX tel que les bornes de la transformée dans deux périodes successives ne se chevauchent pas, sinon les valeurs correspondantes seraient faussées. Il faut aussi être attentif au problème de "l'éparpillement des fréquences" (leakage). Le fait que l'intervalle des énergies d'un spectre soit fini (dans notre parallélisme : durée finie) est équivalent à la multiplication d'un intervalle infini par une fonction-fenêtre rectangulaire [Figure (3.18c)] ; selon le théorème de PLANCHEREL⁽³²⁾, cette multiplication dans le domaine du temps est équivalente à la convolution dans

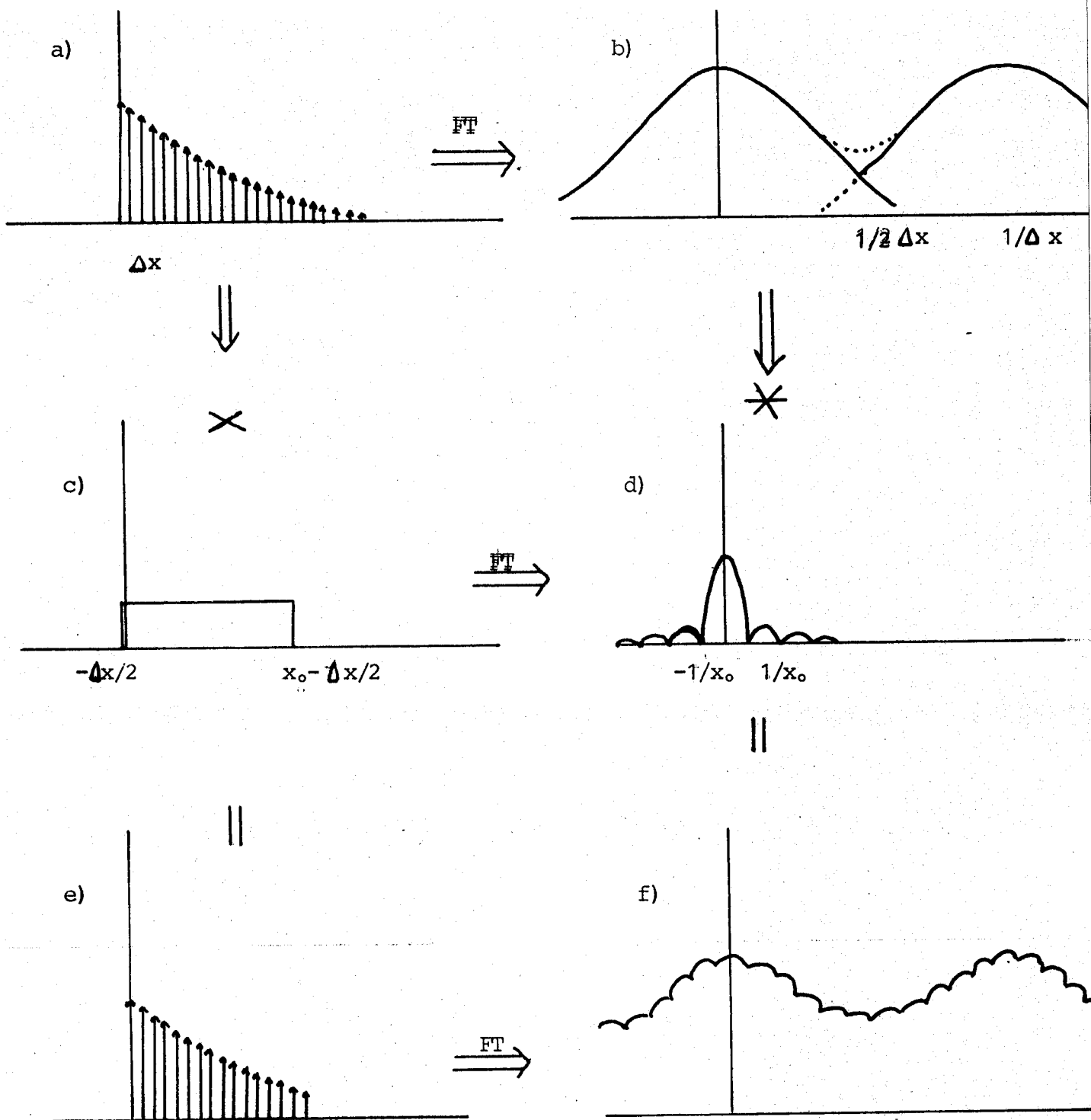


FIGURE 3-18

e) represent la fonction de durée finie, obtenue par le produit des données a) avec la fonction fenêtre c). Dans le domaine de fréquences cette opération produira le résultat f) convolution de la transformée des données b) avec la transformée de la fonction fenêtre d).

le domaine des fréquences. La convolution de la transformée des données avec la transformée d'une fonction-fenêtre [figure (3.18c)] produira un éparpillement (leakage) des composantes les plus intenses sur les proches voisines, déformant ainsi le spectre. Sur la figure (3.18a) et b) nous présentons l'exemple d'un échantillonnage insuffisant. Sur la figure (3.18e et f) on voit l'effet de l'utilisation d'une fonction de durée finie obtenue par convolution dans le domaine des fréquences avec la fonction (3.18d).

VI.4. Filtrage :

Dans les meilleures conditions de mesure possibles, un spectre X.P.S., $n(E)$, possède toujours une composante de bruit. Afin d'effectuer les traitements de déconvolution, il sera nécessaire de lisser le spectre. Le bruit est constitué de variations rapides qui correspondent donc à des hautes fréquences. Par contre, les pics X.P.S. sont des variations lentes qui correspondent donc à des basses fréquences. La séparation des fréquences permet ainsi, en principe, l'élimination du bruit par suppression des hautes fréquences dans la transformée $N(f)$ de $n(E)$. Autrement dit, une façon de lisser sera de multiplier $N(f)$ par une fonction filtre $\Phi(f)$ choisie de telle sorte qu'elle supprime les hautes fréquences. Le problème du lissage est ainsi réduit à trouver une fonction filtre $\phi(E)$ adéquate.

Le filtre que nous proposons est une approximation du filtre optimal⁽³⁴⁾ au sens où il doit rendre minimale l'expression :

$$\sum_{i=1}^L [n_1(E_i) - n'(E_i)]^2$$

avec :

$n_1(E_i)$ = spectre $n(E_i)$ sans le bruit ($n(E_i) = n_1(E_i) + u$)

$n'(E_i)$ = spectre lissé

L = nombre des points dans le spectre

u = bruit



D'après l'égalité de BESSEL-PARSEVAL⁽³⁵⁾, cette minimalisation est équivalente à rendre minimale l'expression suivante dans le domaine des fréquences :

$$S = \sum_{i=1}^L [N_1(f_i) - N'(f_i)]^2 \quad [3.35.]$$

Sachant que $N'(f_i) = (N_i + U)\Phi$, on pose $\partial S / \partial \Phi = 0$ et on obtient, en faisant l'hypothèse que la corrélation entre bruit et signal est nulle :

$$\Phi(f_i) = \frac{N_1^2(f_i)}{N_1^2(f_i) + U^2(f_i)} \quad [3.36.]$$

avec $U^2(f_i)$ = puissance du bruit et $N_1^2(f_i)$ = puissance du signal sans le bruit. Malheureusement, N_1 et U ne sont généralement pas connus. Cependant, en tenant compte du fait qu'il s'agit d'un filtre optimal, nous pouvons considérer que des variations, pas trop importantes, des quantités réelles ne nous éloigneront pas trop du filtre optimal. Ceci nous permet de définir le filtre [figure (3.19.)] de la façon suivante :

$$[3.37.] \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi(f_i) = \frac{N_2(f_i)}{N_2(f_i) + B} \quad 0 \leq f_i \leq MR \\ \Phi(f_i) = \cos\left[X + \left(\frac{\pi}{10}\right)(f_i - MR)\right] \quad MR < f_i \leq MR + 10 \\ \Phi(f_i) = 0 \quad MR + 10 < f_i \end{array} \right.$$

avec MR = fréquence à partir de laquelle on considère que le bruit est prédominant, choisie visuellement sur le graphique du logarithme de la puissance.

B = moyenne de la puissance du spectre prise pour des fréquences $MR < f_i < L/2$; L indiquant le nombre total de fréquences dans le spectre.

$N_2(f_i)$ = valeurs obtenues par ajustement polynomial de la puissance du spectre pour des fréquences $f_i \leq MR$.

$X = \arccos[\Phi(MR)]$.

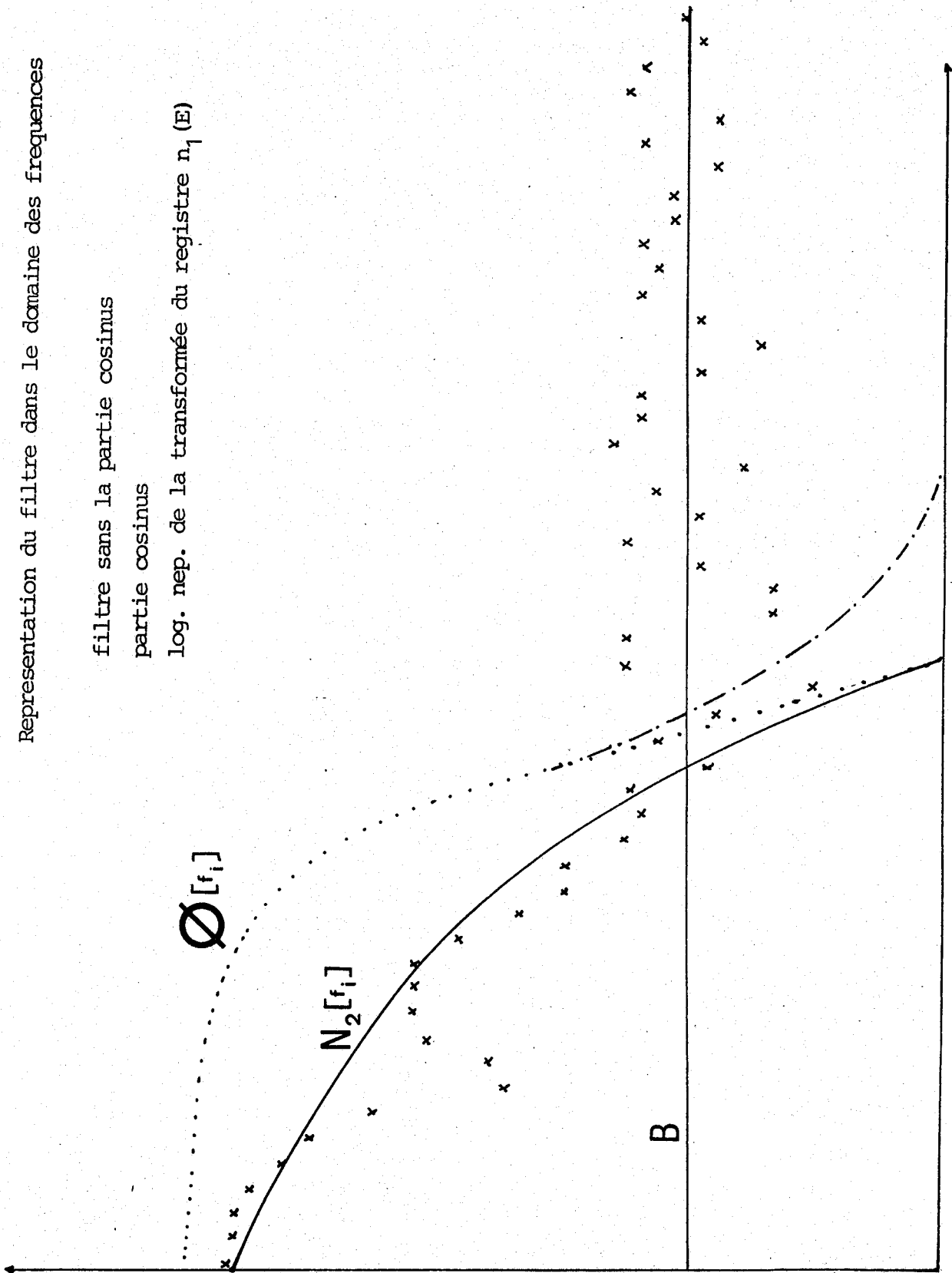
FIGURE 3-19

Représentation du filtre dans le domaine des fréquences

filtre sans la partie cosinus

partie cosinus

log. nep. de la transformée du registre n_1 (E)



Ce type de filtre présente l'avantage de dépendre des données expérimentales et de tenir compte des caractéristiques de ces données. Sur la figure (3.20.), on a présenté des exemples de filtres construits dans différentes conditions. Les filtres (3.20a,b, et c) ont été construits à partir d'un spectre simulé par la somme de trois gaussiennes et d'un bruit alléatoire égal pour les trois filtres, mais avec des valeurs de MR égales à 10, 12 et 14 respectivement.

Les filtres (3.20d,e et f) ont été construits à partir de la même somme de trois gaussiennes, mais avec un bruit décroissant dans le rapport 100:10:1 et avec une valeur MR = 12 dans les trois cas.

On remarque que les largeurs des filtres augmentent lorsque MR diminue et lorsque le bruit augmente.

Sur la figure (3.20g et h) on a représenté les filtres construits avec le cosinus et sans le cosinus. On voit bien l'importance du phénomène de GIBBS⁽³⁶⁾ sur lequel on reviendra par la suite.

Afin d'essayer la méthode et pouvoir comparer les résultats avec le signal vrai, nous avons simulé des spectres au moyen d'une somme de trois gaussiennes. Nous étudierons le comportement du filtrage tout d'abord sur le signal sans bruit, puis sur le signal avec un bruit ajouté, généré par la fonction "Random" du calculateur. Nous présenterons finalement l'effet du filtre dans des situations réelles avec différents rapports signal/bruit.

VI.4.1. Effet du filtrage sur un signal sans bruit :

Nous avons vu qu'il existe une équivalence entre lissage, filtrage et convolution. Nous avons vu aussi que la convolution implique une certaine déformation du spectre convolué (exception faite du cas où une des deux fonctions à convoluer est une fonction "impulsionnelle"). Nous avons donc étudié de quelle façon se manifestait cette déformation.

Sur les figures (3.21.) (3.22) et (3.23.) nous avons présenté une somme de trois gaussiennes ($\Gamma_{1/2} = 1$) soumise à différents filtres, dont les lobes centraux ont des largeurs variables avec ou sans fonction cosinus. Nous constatons [figure (3.21d, c et b)], que les altérations des pics présents dans le spectre sont de plus en plus accentuées au fur et à mesure que la largeur du lobe central du filtre se rapproche ou dépasse [figure (3.20d, e et f)] la largeur à demi-hauteur des pics.

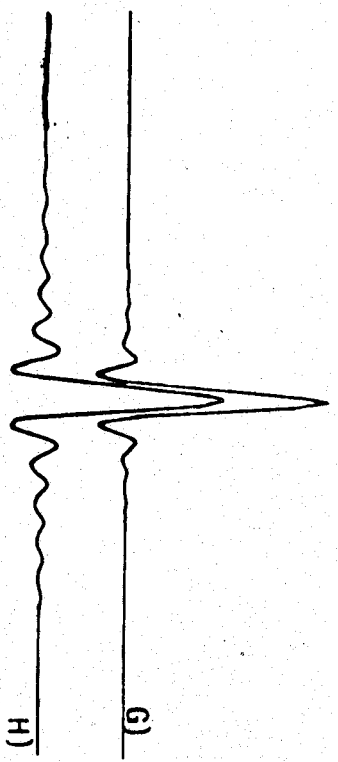
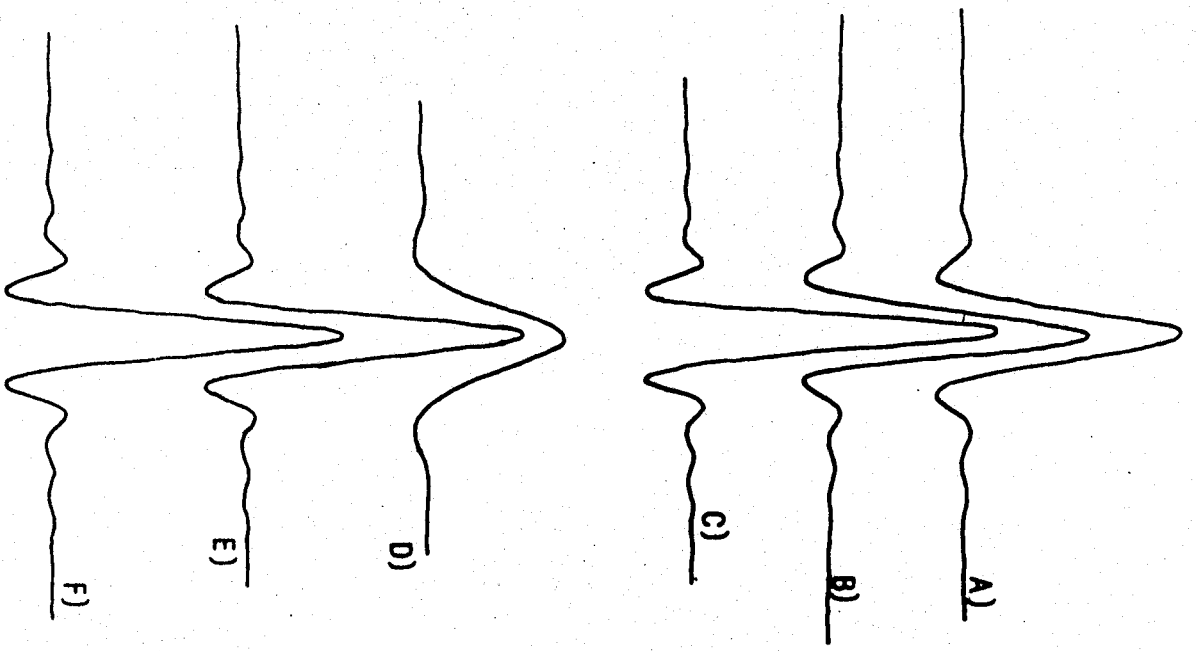


FIGURE 3-20

Differents types de filtre dans le domaine t construits à partir d'une somme de trois gaussiennes (Explication dans le texte)

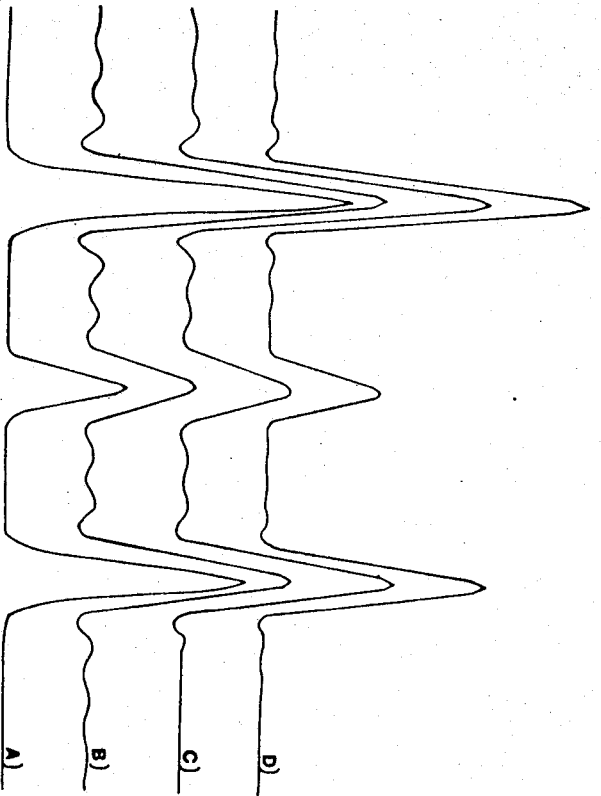


FIGURE 3-21
 Somme de trois gaussiennes (courbe a));
 b), c) et d) : curve a) convolué avec les filtres 3-20 d), e), f)
 respectivement

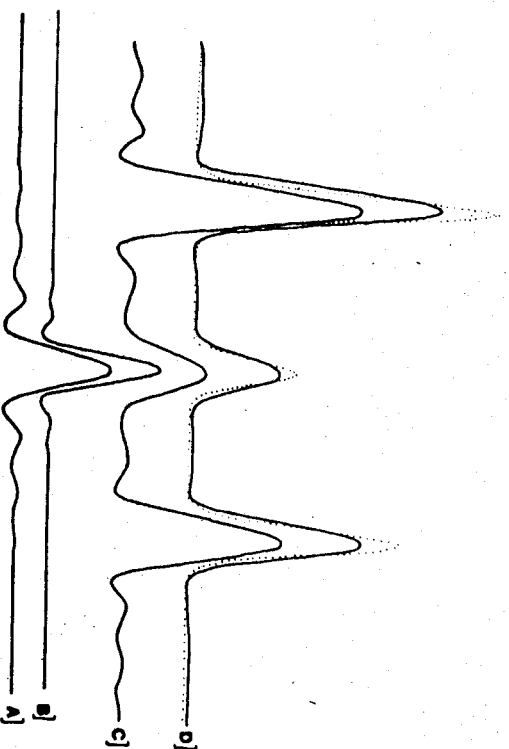


FIGURE 3-22
 a) et b) filtres avec et sans cosinus respectivement
 c) et d) somme de gaussiennes de largeur inférieur à la largeur
 du filtre, convolué avec a) et b) respectivement

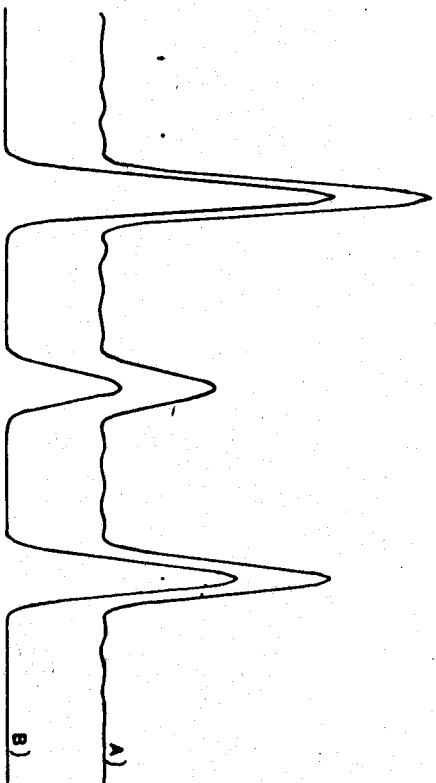


FIGURE 3-23
 a) et b) : curve 3-21 a) convoluée avec filtres 3-20 h) et f)
 respectivement

Si le bruit possède des fréquences basses, il faudra pour les éliminer fixer une valeur de MR petite, c'est-à-dire un filtre dont le lobe central sera large, ce qui augmentera les risques de déformation du signal. Sur les figures (3.22c, et d) on constate l'amélioration introduite par la fonction cosinus lorsque le lobe central du filtre est plus large que les pics du spectre. Les figures (3.23a et b) montrent la même chose lorsque la largeur du filtre (3.20h et g) est plus petite que celle des pics.

VI.4.2. Effet du filtrage sur un signal avec bruit :

Les figures (3.24a, b, c, d et e) représentent la somme de trois gaussiennes à laquelle on a ajouté un bruit alléatoire avec différents rapports signal/bruit. Dans b, c, d et e, le niveau de bruit est calculé par rapport au maximum de la somme des gaussiennes, de sorte que le bruit peut être 10^{20} fois supérieur au signal dans les régions éloignées des maxima. Sur (3.34a) le bruit ajouté est tel qu'il a une valeur maximale de 50% dans toutes les régions.

Les figures (3.25a, b, c et d) montrent les résultats obtenus par application de la méthode aux spectres (3.24b, c, d et e). Les résultats sont excellents pour les valeurs du bruit allant jusqu'à 5%. Pour un bruit de 20% le résultat est bon bien que quelques structures parasites interviennent. Pour un bruit de 50%, la méthode donne des résultats suffisants pour permettre de faire des analyses qualitatives. Dans le cas où le bruit garde le même niveau partout, la méthode est plus performante comme on peut le constater sur la figure (3.26.), où sont reproduits les spectres lissés et le signal de départ sans bruit (pointillés).

On a porté, sur le tableau 1, dans le cas d'un bruit de 10%, les différentes valeurs de S et S' définies respectivement par :

$$S = \sum \frac{(n_{pur} - n_{lis})^2}{n_{lis}}$$

TABLEAU 1

MR	S	S'
8	0.245	2.181
10	0.048	0.176
12	1.850	0.158
14	0.505	0.220
16	2.004	0.165

$$S' = \sum (n_{pur} - n_{lis})^2$$



BUS
LILLE

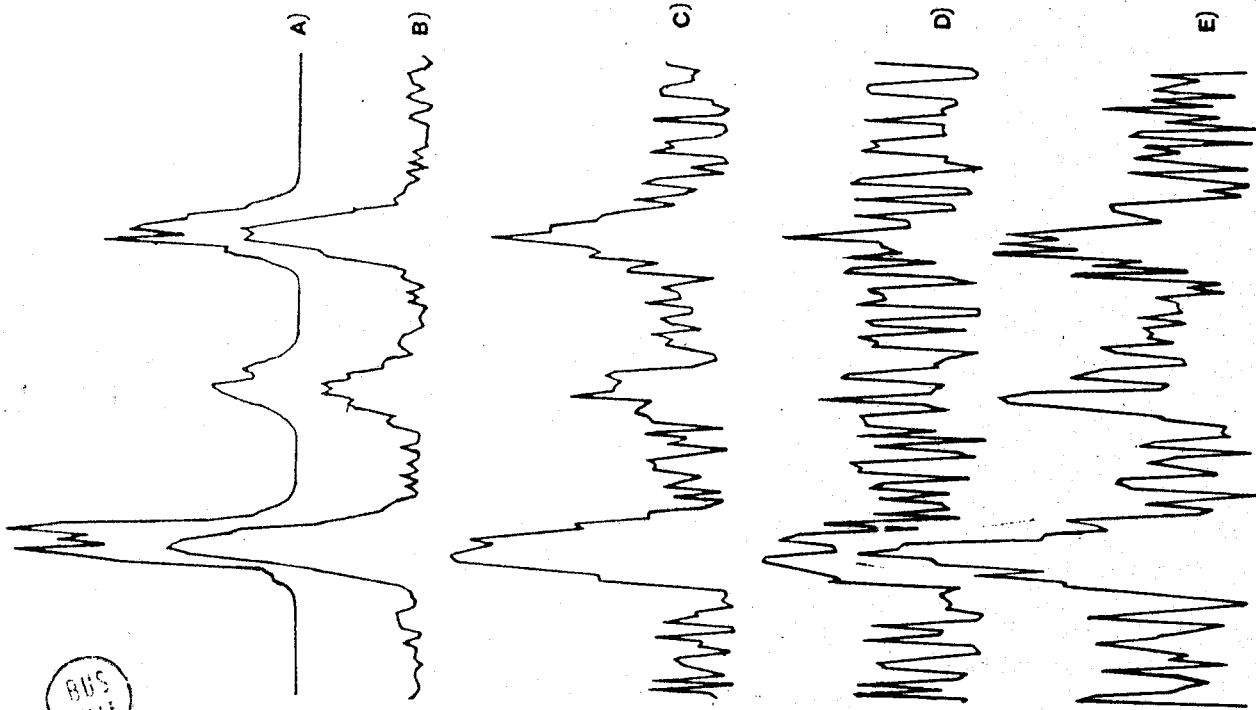


FIGURE 3-24

Somme de gaussiennes, $\sigma_k = 1.5$, avec bruit ajouté jusqu'à:
a) 50% par tout ; b) 4% dans le maximum ; c) 20% dans le maximum
d) et e) 48% dans le maximum

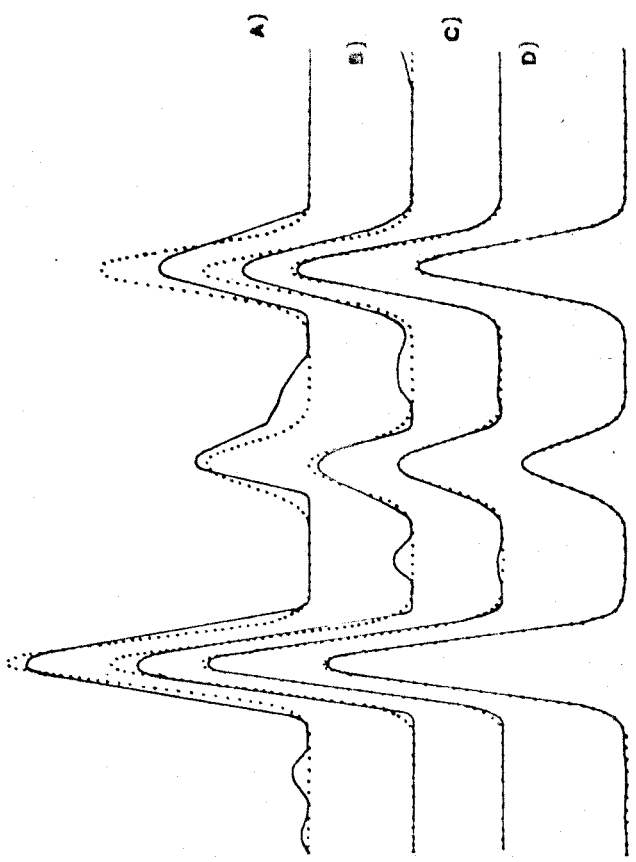


FIGURE 3-25

Pointillé:gaussiennes sans bruit.
a) 3-24 e) après filtrage; b) 3-24 c) après filtrage; c) 3-24 e) après filtrage.
d) somme de gaussiennes avec bruit de 0.5% dans le maximum après filtrage

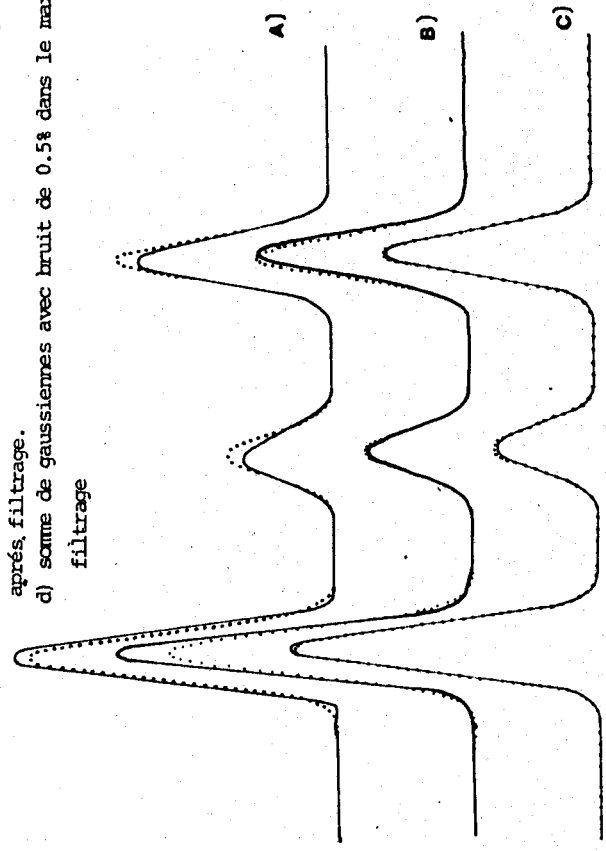


FIGURE 3-26

Pointillé:gaussiennes sans bruit.
a) avec bruit de 50% partout après filtrage; b) avec bruit de 30% partout après filtrage; c) avec bruit de 10% partout après filtrage

On constate, sur le tableau 1, que certaines valeurs de MR donnent des filtres tels que les déviations du spectre lissé par rapport au spectre sans bruit proviennent principalement de la région des pics ; d'autres valeurs produisent des déviations dans des régions situées en dehors des pics. Ces différences peuvent être dues à trois facteurs :

- a) Présence plus ou moins accentuée des oscillations de GIBBS.
- b) Elimination insuffisante des fréquences correspondant au bruit.
- c) Déformation des pics.

a) Les oscillations de GIBBS dépendent des caractéristiques du spectre et donc du filtre. Elles peuvent être parfois pratiquement inexistantes. Dans nos traitements, lorsque leur présence n'a pu être évitée, on a décidé d'annuler les valeurs négatives de la transformée inverse puisqu'elles n'ont pas de signification physique. Sur la figure (3.27.) on a reproduit le spectre de la figure (3.24e) lissé avec un filtre "tout ou rien" ($\Phi(f_i) = 1, f_i \leq MR, \Phi(f_i) = 0, MR < f_i$) pour différentes valeurs de MR et après avoir annulé les valeurs négatives. La comparaison avec la figure (3.28), où apparaît la même somme des gaussiennes de (3.24e) (mais cette fois-ci sans bruit), lissée avec le même type de filtre, nous permet de bien identifier le phénomène de GIBBS, dont la période est⁽³⁶⁾ $N - 2/MR$ (avec N = nombre de points dans le spectre). On constate également que, en absence de bruit, les oscillations sont pratiquement inexistantes lorsque la valeur de MR se rapproche [figure (3.28c et d)] de la fréquence de coupure du signal⁽³²⁾.

b) L'élimination insuffisante du bruit, dont l'effet peut se voir en comparant les figures (3.27.) avec $MR = 14$ et (3.28c), est due à l'existence de fréquences dont l'amplitude possède une contribution due au bruit, c'est-à-dire une séparation incomplète des fréquences du signal et du bruit. La présence du bruit produit un élargissement du domaine des fréquences dans lequel les valeurs de la transformée du spectre sont différentes de zéro. Cela aura une tendance à produire des oscillations de GIBBS pour des valeurs de MR pour lesquelles, en absence de bruit, il n'y en avait pas. La présence du bruit augmentera, en outre, la probabilité de produire des spectres auto-contaminés (aliased), si on n'a pas augmenté la fréquence d'échantillonnage de façon à éviter la superposition des deux périodes de la transformée (fréquence d'échantillonnage > fréquence de NYQUIST^(32,34)).

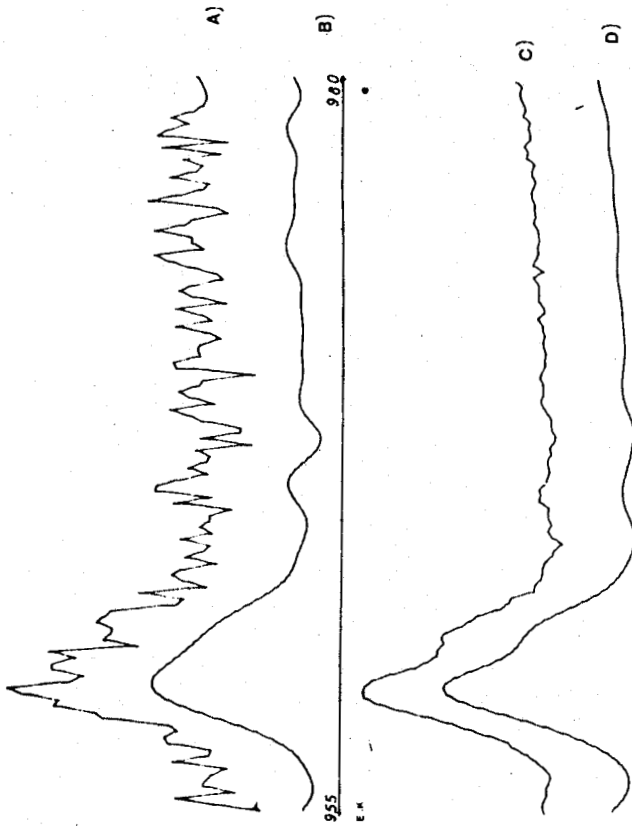


FIGURE 3-29

a) et c) spectres reels avec differents temps d'accumulation (voir texte) ; b) et d) ces spectres après filtrage.

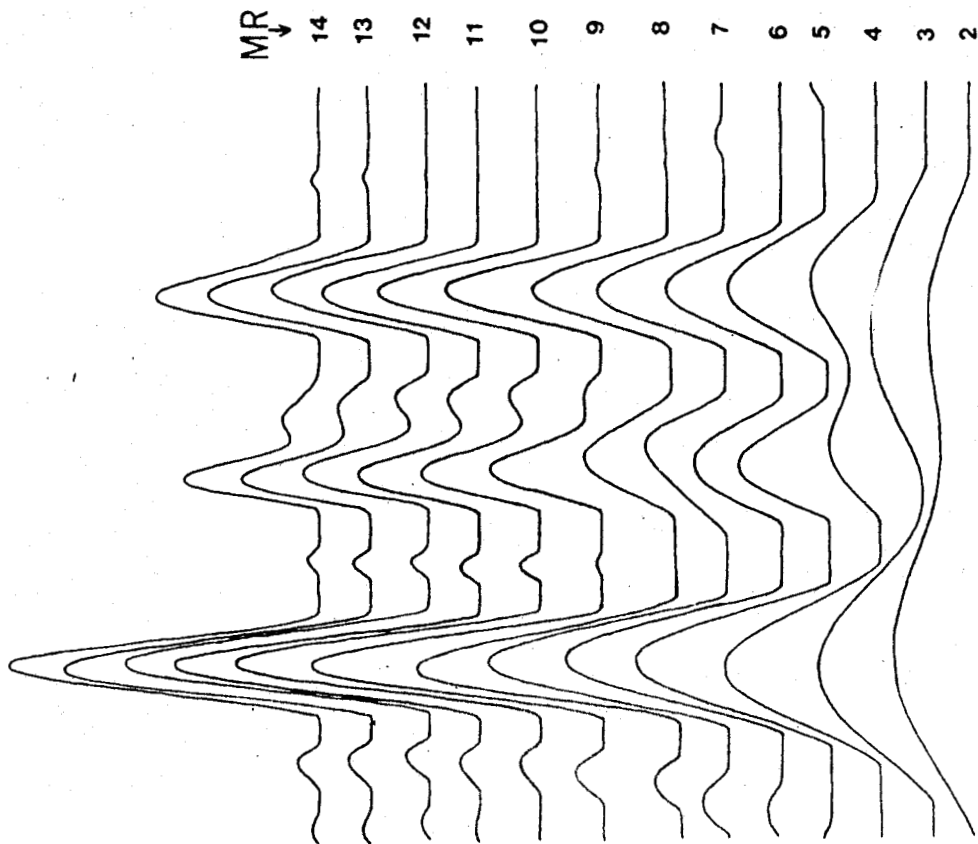


FIGURE 3-27

Spectre 3-24 e) après différents filtrages (explication dans le texte)

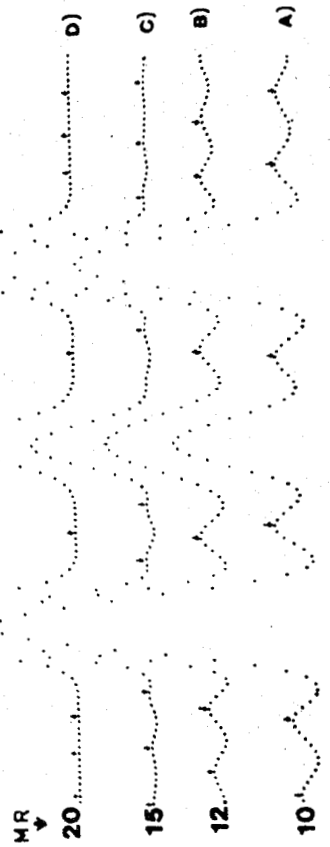


FIGURE 3-28

Somme de trois gaussiennes sans bruit après même type de filtrage

c) Comme on a vu précédemment, la déformation [figure (3.27.)] plus ou moins accentuée des pics est un phénomène inhérent au processus de convolution. Compte-tenu du fait que la largeur du lobe central du filtre augmente lorsque MR diminue, le comportement trouvé (Tableau 1) pour S et S' est tout à fait normal et il est en accord avec le fait établi par PROCTER et SHERWOOD⁽³⁷⁾ que, dans la méthode de moindres carrés, l'intervalle optimum est 0,7 fois la largeur à demi-hauteur des pics présents dans le spectre.

VI.4.3. La méthode dans des situations réelles :

Malgré le fait que, dans la deuxième partie de notre travail, nous présentons beaucoup d'exemples ; nous avons choisi ici de nous placer dans une situation extrême. Sur la figure (3.29a) nous présentons un spectre réel pris pendant dix minutes d'accumulation. La figure (3.29b) présente ce spectre lissé par notre méthode. Sur la figure (3.29c) nous présentons le même pic mais pris pendant onze heures et demie d'accumulation. La figure (3.29d) présente ce spectre lissé. La comparaison de (3.29b) et (3.29d) montre bien la performance de la méthode, principalement si on tient compte de la grande différence de temps d'utilisation de l'appareil dans un cas ou dans l'autre.

VI.5. Déconvolution :

Si dans l'expression [3.33.] :

$$(D_{ES} * F_{PC} * F_{RG} * F_{AD}) + F_B + F_{PI} = S_E$$

nous faisons :

$$Y(t) = S_E - F_{PI}$$

$$U(t) = F_B$$

$$h(t) = F_{RE} * F_{AD}$$

$$X(t) = D_{ES} * F_{PC}$$

nous pouvons écrire :

$$Y(t) = X(t) * h(t) + U(t) \quad [3.38.]$$



Expression dans laquelle $Y(t)$ représente le spectre enregistré, après soustraction du fond, et $U(t)$ le bruit statistique ; $h(t)$ représente la fonction de l'appareil (source R.X. + analyseur) et $X(t)$ le signal qu'on cherche à mieux connaître.

Si on fait la transformée de Fourier de cette équation, on a :

$$Y(f) = X(f) H(f) + U(f)$$

On voit que, si $U(f)$ est éliminé ou diminué au moyen du filtrage, il reste à trouver la fonction de l'appareil. Si cette fonction est connue, on obtiendra ainsi une approximation de $X(f)$. Notre objectif est donc d'améliorer la résolution et d'éliminer les pics satellites dus aux raies $K_{3,4}^{\alpha}$ de la radiation excitatrice. Nous faisons la déconvolution dans le domaine de fréquences puisqu'elle prend, là, l'aspect simple d'une division. Cette opération ne pose aucun problème quand le bruit est absent, comme on peut le voir dans les simulations présentées sur les figures (3.30a, b et c). Cependant, si le bruit est présent, l'opération peut conduire à des résultats aberrants, comme on peut le constater d'après l'expression :

$$X(f) = \frac{Y(f)}{H(f)} - \frac{U(f)}{H(f)}$$

car, pour les valeurs $H(f)$ tendant vers zéro, le bruit $U(f)$ est extrêmement amplifié. C'est la raison pour laquelle il est impératif de faire le filtrage avant la déconvolution par transformée de Fourier.

Pour construire notre fonction de l'appareil, nous suivons BEATHAM et ORCHARD⁽³⁸⁾ et prenons :

$$h(t) = F_{RE} * F_{AD}$$

Pour le calcul de F_{RS} nous avons fait l'hypothèse que les raies excitatrices sont des lorentziennes et nous avons pris, pour les caractériser les valeurs du tableau 2.

TABLEAU 2 : (Prise de la ref. 38)

RAIES EXCITEES	POSITION RELATIVE	FWHM	INTENSITE RELATIVE INTEGREE
A1	a $K\alpha_1$	$\Gamma_{1/2}$ eV	
$K\alpha_2$	- 0,416	0,50 ± 0,02	50
$K\alpha_1$	0	0,50 ± 0,02	100
$K\alpha_3$	+ 9,65	0,83 ± 0,03	10,8 ± 0,2
$K\alpha_4$	+11,64	0,83 ± 0,03	6,4 ± 0,1

Sur la figure (3.31) nous avons représenté la fonction F_{RE} .

Pour le calcul de la fonction analyseur F_{AD} nous supposons qu'elle a une forme gaussienne⁽³⁸⁾ dont la largeur a demi-hauteur est :

$$\Gamma_{1/2} = \frac{E}{200} w$$

avec E = énergie cinétique des électrons

w = largeur (en pouce) de la fente d'entrée

$\frac{200}{w}$ = pouvoir de résolution de l'analyseur dans l'appareil A.E.I. ES 200⁽³⁹⁾.

On voit donc que la fonction de l'analyseur dépend de l'énergie. Sur les figures (3.32) nous avons reproduit la fonction $h(t) = F_{RE} * F_{AD}$ pour différentes valeurs de l'énergie cinétique et, sur la figure (3.33.) sont présentées les transformées de Fourier respectives.

La figure (3.34a) montre une somme de trois gaussiennes auxquelles on a ajouté un bruit aléatoire de 10%. Sur la figure (3.34b) on voit le résultat après filtrage et déconvolution avec (3.32a). Sur la figure (3.35) on représente la même chose mais avec un bruit de 100%.

FIGURE 3-30

- a) Somme de gaussiennes $\Gamma/2 = 1.5$ eV
- b) curve a) deconvolué avec 3-32 a) et sans filtrer
- c) curve a) filtré et deconvolué

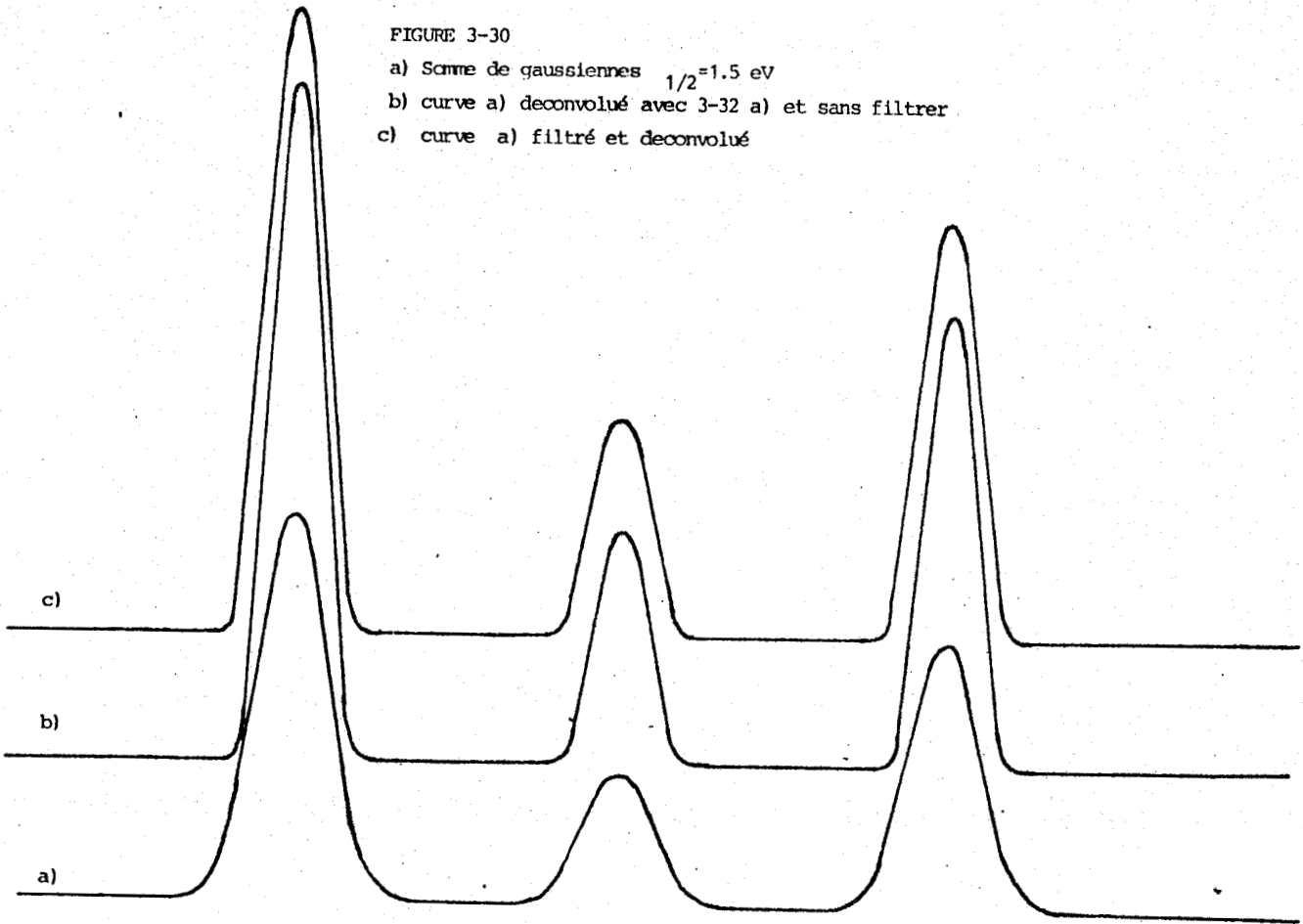
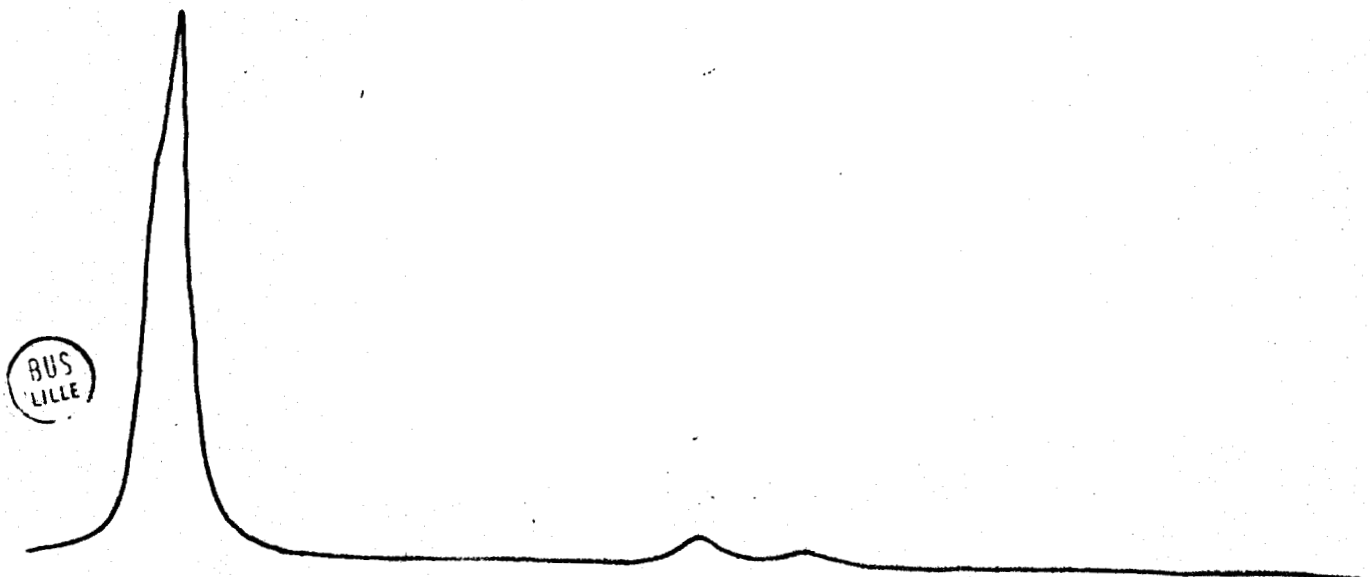


FIGURE 3-31

Fonction radiation excitatrice



BUS
LILLE

FIGURE 3-32

a), b), et c) fonction appareil $h(t)$ pour des valeurs d'energie cinetique 950, 1400 et 1450 eV respectivement

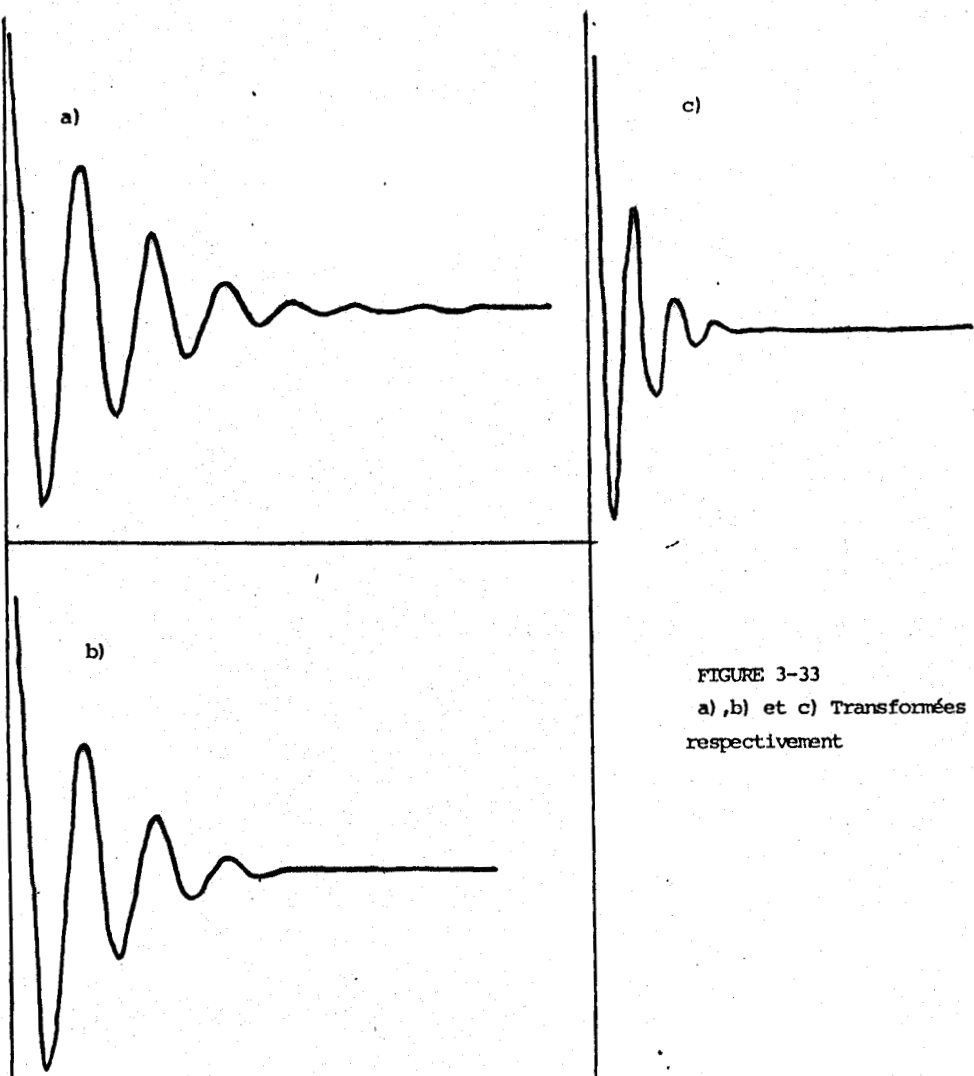
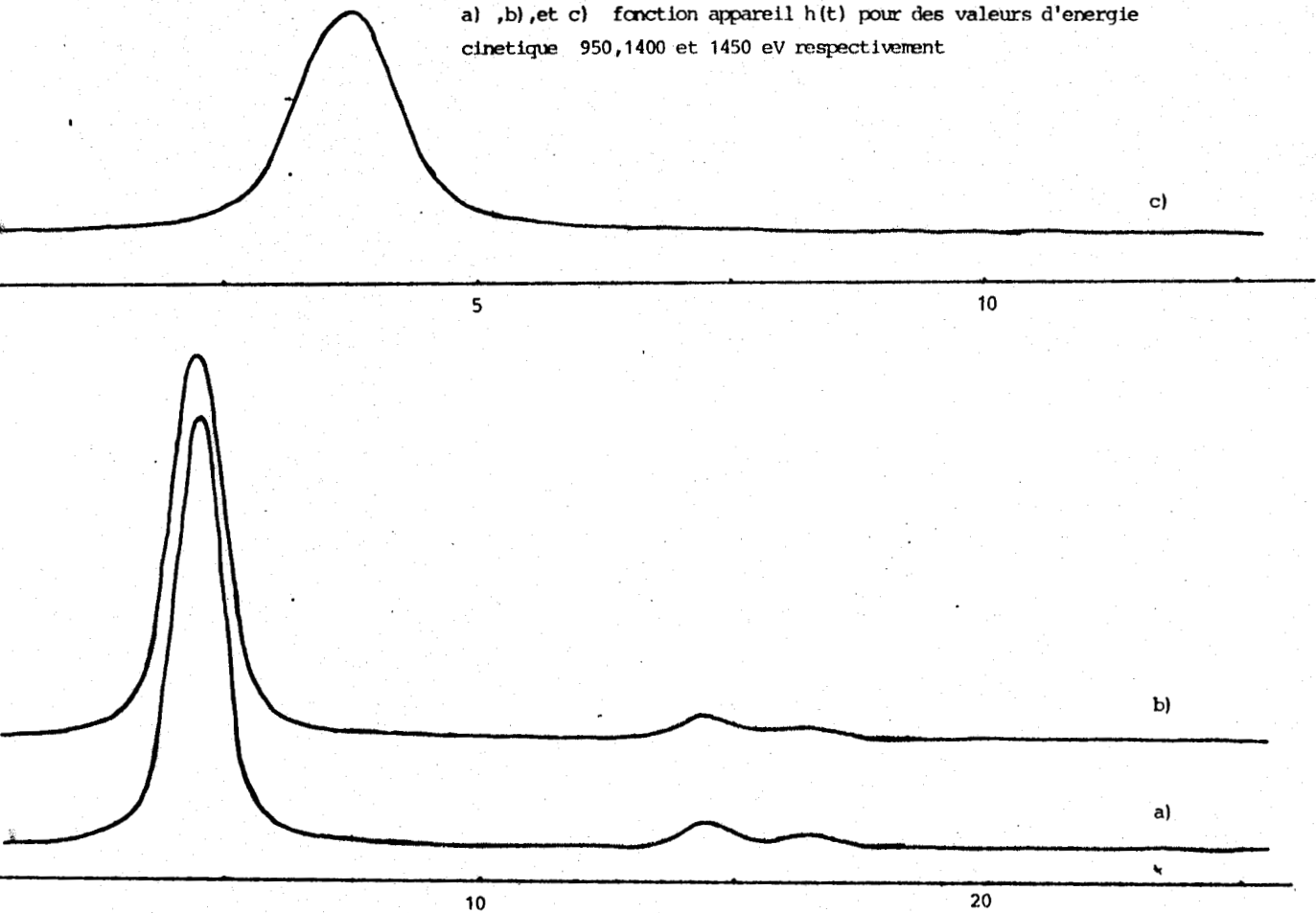


FIGURE 3-33

a), b) et c) Transformées de Fourier de 3-32 a), b), et c) respectivement



FIGURE 3-34

- a) somme de gaussiennes avec bruit aléatoire
- b) après filtrage et déconvolution (voir texte)

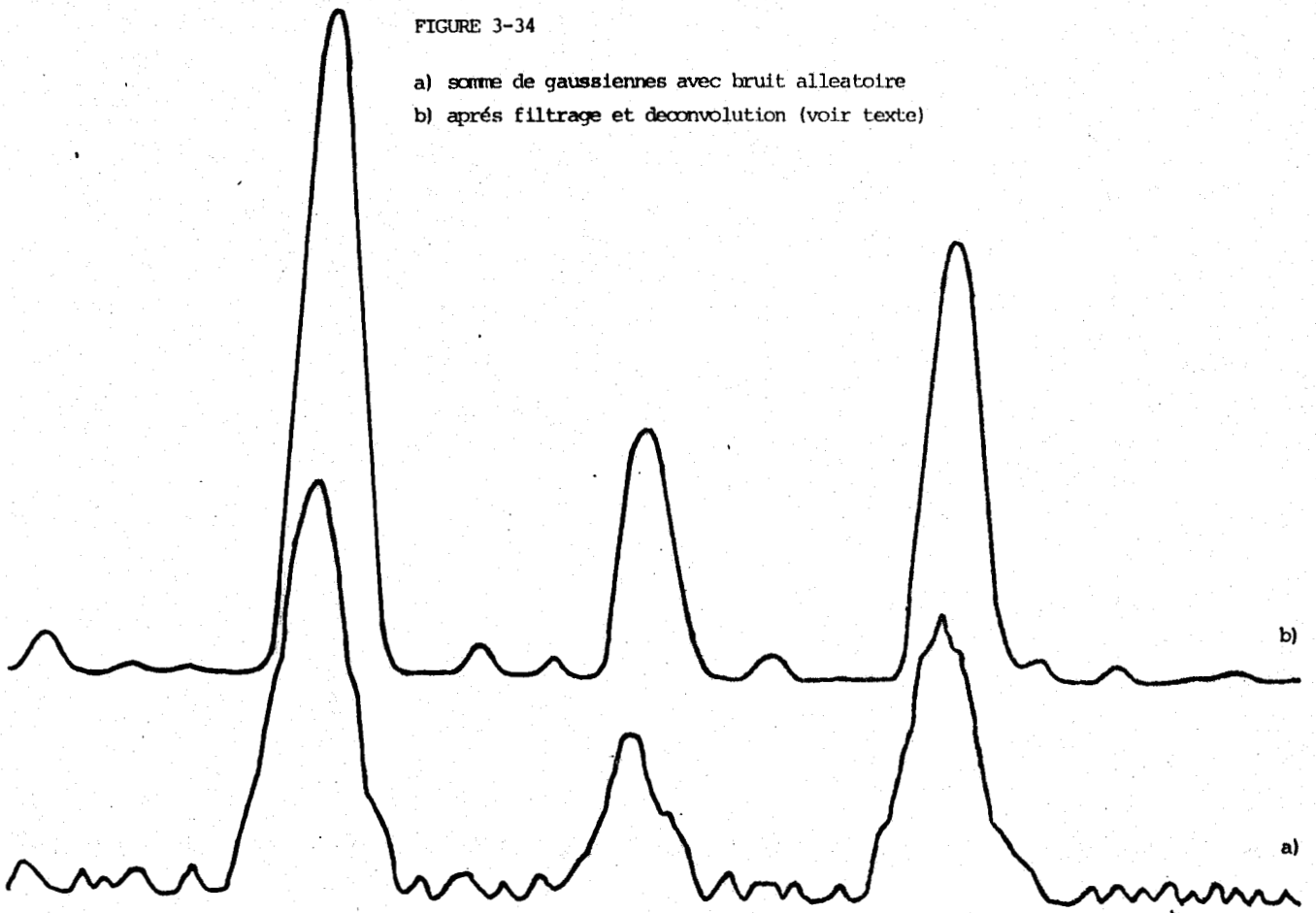
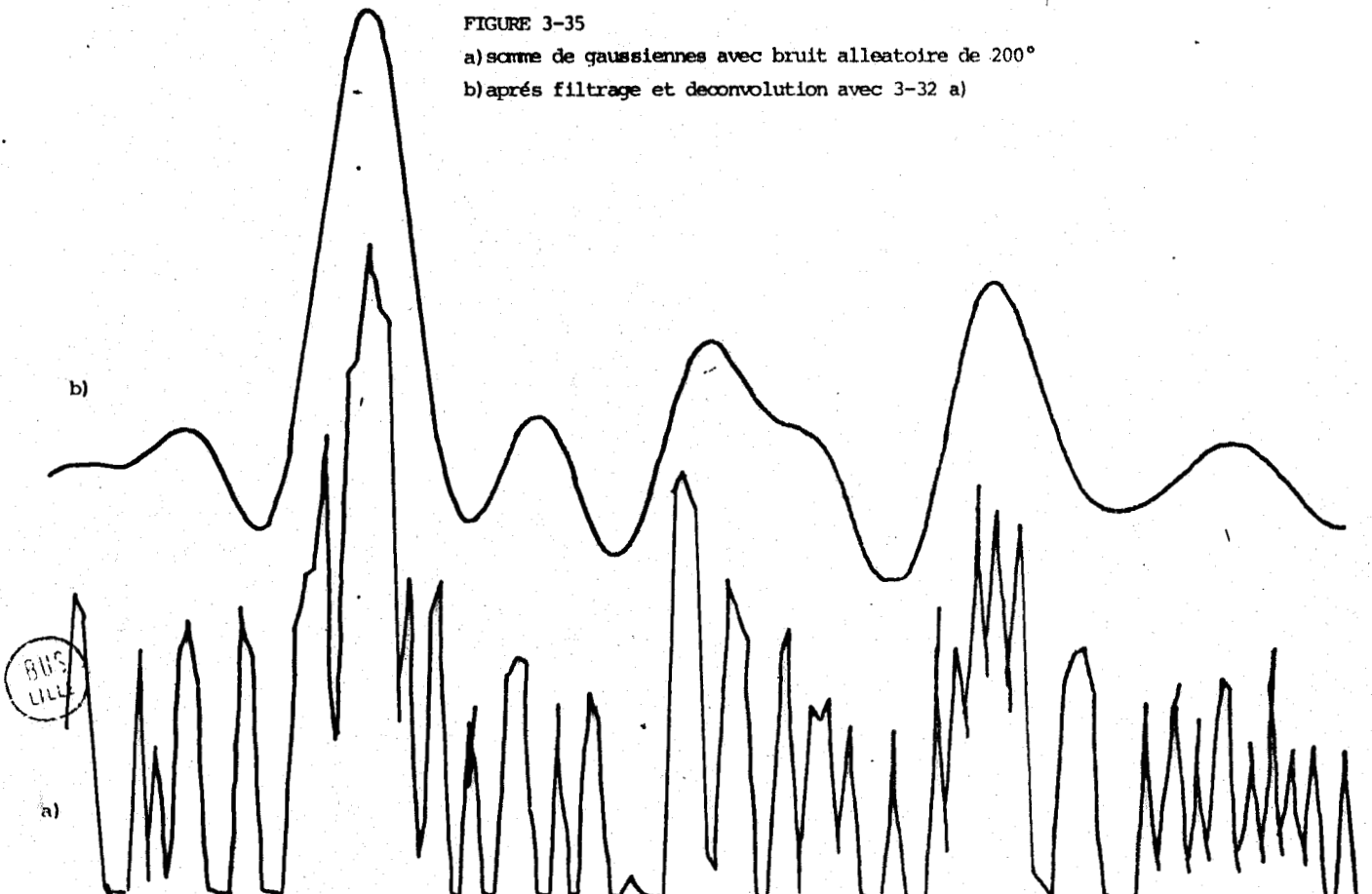


FIGURE 3-35

- a) somme de gaussiennes avec bruit aléatoire de 200°
- b) après filtrage et déconvolution avec 3-32 a)



On peut observer que l'influence du bruit ne disparaît pas complètement et se manifeste dans les structures parasites qui étaient absentes lorsque les mêmes opérations étaient effectuées en absence de bruit [figure (3.30b et c)]. Ces structures ne sont pas introduites par le filtre car, si c'était le cas, elles seraient apparues sur les figures (3.30b et c). Ce sont donc des structures introduites par le processus de déconvolution qui amplifie le bruit subsistant dans le spectre.

Sur la figure (3.36a) nous présentons un spectre réel pris sur un échantillon de V_2O_5 monocristallin. La figure (3.36b) représente ce spectre sans le fond et après filtrage. Nous constatons qu'il n'y a pas de structures parasites. La courbe (3.36e) présente le spectre (3.36b) après déconvolution avec la fonction appareil (3.32a). On y voit déjà la manifestation, aux points indiqués par des flèches, des structures parasites dont l'origine est le bruit amplifié et non le filtre. Ceci est confirmé par la comparaison avec les figures (3.36d et c) : sur la première on a filtré (3.36a) avec une fonction filtre plus large (nombre des fréquences permises plus petit) et on a fait la déconvolution avec la même fonction appareil (3.32a). Si le filtre était responsable, les structures parasites devraient être plus marquées que dans (3.36e). Par contre, dans (3.36c), on a utilisé une fonction filtre plus étroite (large domaine des fréquences), ce qui signifie un passage plus important de bruit et on a déconvolué aussi la fonction (3.32a). On voit que les structures parasites sont beaucoup plus marquées dans ce cas.

Apparemment, la solution au problème est de choisir le paramètre MR suffisamment faible pour filtrer le plus possible le bruit. Mais, comme on l'a vu précédemment, ceci élargit le lobe central de la fonction filtre, augmentant ainsi le risque d'avoir des structures parasites si la largeur du lobe se rapproche des largeurs des pics dans le spectre. Par conséquent, il faut arriver à un compromis qui sera différent dans chaque cas.

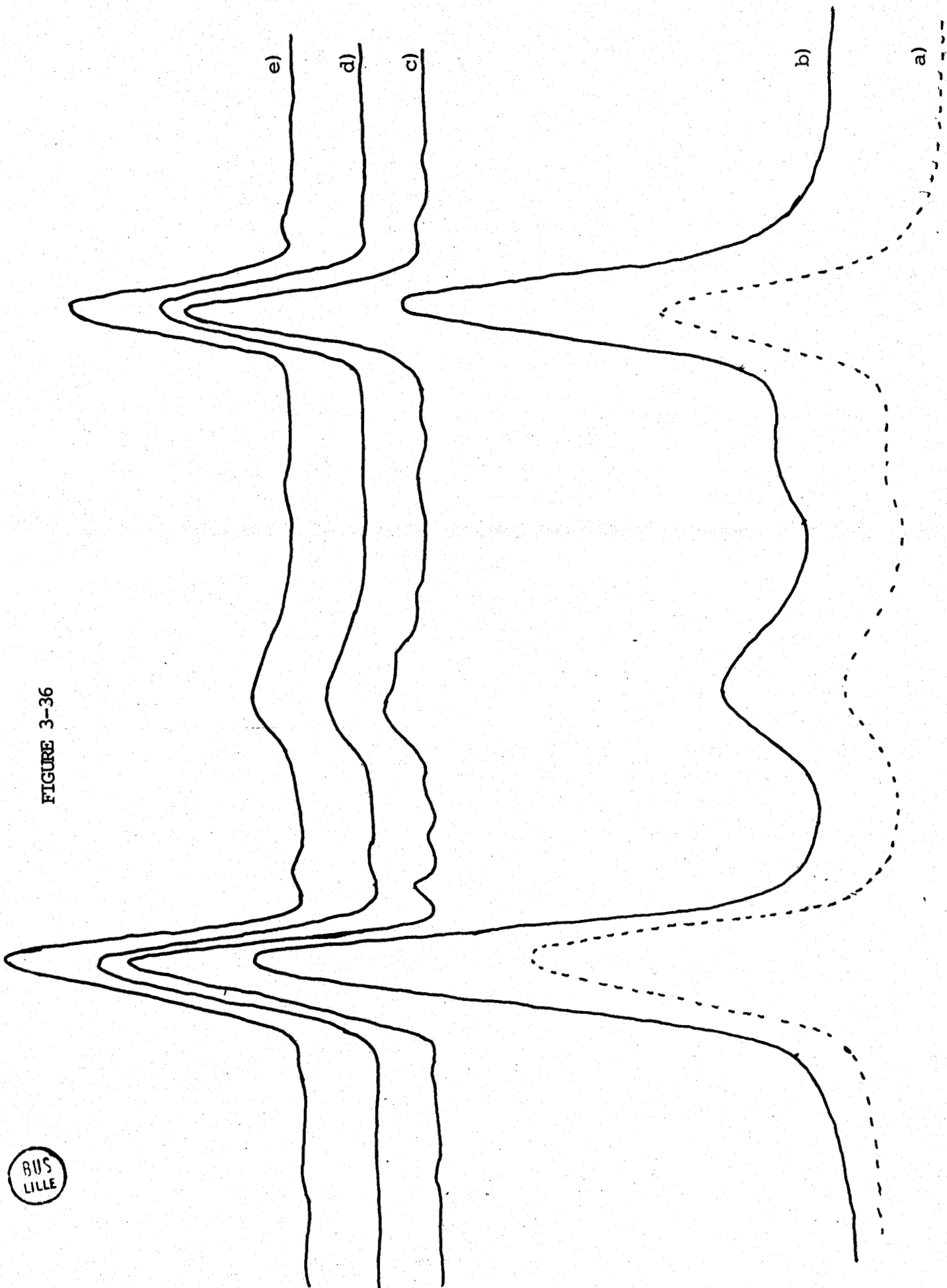


FIGURE 3-36

BUS
LILLE

VI.6. Méthode Van Cittert :

Une autre approche du problème de la restauration d'un signal est la méthode de VAN CITTERT⁽³⁶⁾. Elle consiste essentiellement à chercher une solution d'essai telle que convoluée avec la fonction de l'appareil ; elle donne comme résultat le spectre enregistré. Pour initier la procédure, on prend comme solution-essai le spectre enregistré et au moyen d'un processus itératif on cherche le signal restauré. Pour cela on fait la convolution du spectre enregistré avec la fonction de l'appareil ; la différence, point par point, entre les données enregistrées et les données convoluées est ajoutée aux données enregistrées pour bâtir la solution du premier ordre. Cette solution est à nouveau convoluée avec la fonction de l'appareil et le cycle est répétée pour avoir la solution du second degré, etc....

Mathématiquement, elle s'écrit :

$$x_1(t) = x_0(t) + x_0(t) - \int_{-\infty}^{\infty} x_0(t') h(t' - t) dt'$$

expression dans laquelle $x_1(t)$ est la solution de premier ordre et $x_0(t)$ sont les données enregistrées. Le résultat de la i -ème itération est :

$$x_i(t) = x_{i-1}(t) + x_0(t) - \int_{-\infty}^{\infty} x_{i-1}(t') h(t' - t) dt' \quad [3.39]$$

Bien que la méthode travaille dans le domaine de la mesure, il est intéressant de traduire cette expression dans le domaine des fréquences au moyen de la transformée de Fourier, puisque ceci permet de mieux comprendre les désavantages de la méthode.

La transformée de Fourier de (3.39.) est :

$$X_i(f) = (1 - H) X_{i-1}(f) + X_0(f)$$

soit

$$X_i(f) = X_0(f) \sum_{j=0}^i (1 - H)^j$$

(en utilisant le fait que le second membre est une série géométrique).



ou
$$X_i(f) = \frac{X_0(f)}{H(f)} [1 - (1 - H(f))^{i+1}] \quad [3.40.]$$

Dans cette dernière expression $X_0(f)/H(f)$ n'est autre que ce que nous avons nommé précédemment $Y(f)/H(f)$ et l'expression $1 - (1 - H)^{i+1}$ joue le rôle du filtre $\Phi(f)$, mais à la différence du filtre optimal, il ne dépend pas des données. De plus, quand $H(t)$ tend vers zéro, cette expression tend vers $(i+1)$ (amplifiant ainsi les hautes fréquences) et, pour les valeurs de $H(f)$ pas trop petites et un grand nombre d'itérations l'expression tend vers 1. Par contre, un avantage de cette méthode est que la procédure itérative permet de suivre le processus pas par pas et d'arrêter au moment où on considère que le niveau du bruit devient gênant.

Dans certaines circonstances, d'après la littérature^(11,16), on obtient avec cette méthode des résultats identiques à ceux obtenus avec la transformée de Fourier, mais d'après⁽¹¹⁾, cette dernière méthode serait en définitif plus puissante.

--oooOooo--

DEUXIEME PARTIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

APPLICATIONS

CHAPITRE I

OXYDES DE VANADIUM

I - PARTIE EXPERIMENTALE -

I.1. Echantillons :

Les oxydes que nous avons étudiés sont V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 et un composé obtenu par réduction de V_2O_5 sous H_2 à $500^\circ C$ dont la stoechiométrie, déterminée après les résultats de thermogravimétrie, correspond à V_2O_3 .

Les échantillons de V_2O_5 , V_6O_{13} et VO_2 ont été fournis par le laboratoire de Cristallographie de l'Université de GAND (Belgique) sous la forme de monocristaux.

La poudre de V_2O_5 utilisée pour la production de V_2O_3 a été préparée à l'Institut de Catalyse de CRACOVIE (Pologne) par décomposition du métavanadate d'ammonium sous air à $550^\circ C$; la surface spécifique du V_2O_5 de départ était de $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$ (85).

I.2. Etude gravimétrique :

On a utilisé une microbalance "Sartorius" sous courant gazeux d'oxygène ou hydrogène dans un gaz vecteur (azote ou hélium).

Les expériences dans lesquelles on a traité le V_2O_5 à $550^\circ C$ sous mélange O_2/N_2 nous ont montré que cet oxyde cristallise avec beaucoup de défauts ; même après 60 heures de traitement, les échantillons continuent à gagner du poids.

Dans le but de caractériser les oxydes inférieurs, on a soumis le V_2O_5 à un traitement de réduction. On a choisi un échantillon monocristallin, on l'a oxydé sous mélange O_2/N_2 à $550^\circ C$ pendant 72 heures et, après refroidissement, on l'a mis sous courant $H_2/N_2(1/2)$ en montant la température d'une façon programmée ($29^\circ C/h$) de la température ambiante jusqu'à $500^\circ C$. On a pu observer que la réduction commençait vers $280^\circ C$, mais devenait plus rapide à $390^\circ C$. Nous avons arrêté la réduction lorsque la perte de poids correspondait à la stoechiométrie V_4O_9 , bien qu'un état stationnaire n'était pas atteint et que la perte de poids continuait.

L'examen du monocristal réduit nous a montré l'existence de parcours préférentiels de réduction à l'intérieur du solide. On a donc observé une réduction inhomogène, l'échantillon présentant, à l'intérieur, des zones similaires à celles de V_2O_5 . Dans cet échantillon on a étudié par X.P.S. les couches extérieures du monocristal réduit (entrées 51-1 des tableaux 4 à 9) et, après une sélection par clivage, la région intérieure du cristal sous forme polycristalline est obtenue par broyage.

En tenant compte de ces résultats, on a soumis le V_2O_5 sous forme polycristalline de grande surface spécifique à un traitement de réduction à 500°C sous courant gazeux H_2/He dans la proportion 1/3, pendant 24 heures. On a constaté que la perte de masse atteint un palier et qu'elle correspond à la transformation $V_2O_5 \rightarrow V_2O_3$. Il faut souligner que, lors de sa remise à l'air, cet échantillon, dont la stoechiométrie correspond à V_2O_3 reprend du poids (0,5% de la perte totale) indiquant donc un état de suroxydation à la surface.

1.3. Conditionnement des échantillons :

La grandeur des monocristaux de V_2O_5 nous a permis d'étudier cet oxyde sous deux formes : monocristalline et polycristalline. Les échantillons monocristallins ont été clivés à l'air. Les échantillons polycristallins ont été obtenus par broyage des monocristaux dans un mortier en agathe. Compte tenu des résultats gravimétriques, les échantillons ont été soumis à un traitement oxydant dans un four en acier inoxydable à 550°C sous O_2 pendant 16 heures, en considérant ceci comme largement suffisant pour bien oxyder la région de surface analysée par la technique X.P.S. Ils ont été transférés dans le spectromètre sous atmosphère inerte.

L'impact du faisceau de R.X. sur le porte-échantillon étant nettement plus grand que la taille des monocristaux de V_6O_{13} et VO_2 à notre disposition, il n'a pas été possible de les étudier sous forme monocristalline. Ils ont donc été placés sur le porte-échantillon après broyage sans aucun autre traitement préalable.

C'est seulement dans le spectromètre que les échantillons de V_2O_3 ont été laissés sous ultra-vide à 550°C pendant 14 heures pour éliminer l'excédent d'oxygène.

Pour placer les échantillons polycristallins sur le porte-échantillon, on a utilisé deux méthodes : la première consiste à presser la poudre sur une feuille d'indium, l'autre à évaporer, à l'air, une suspension de la poudre dans l'isopropanol sur acier inoxydable. La première méthode présente deux inconvénients : d'une part il est difficile de couvrir parfaitement l'indium de façon à ce qu'il n'apparaisse pas dans le spectre, d'autre part son faible point de fusion rend l'étude à haute température impossible. Pour ces raisons la deuxième méthode a été préférée malgré le fait qu'elle peut introduire un facteur supplémentaire de contamination et que, dans le cas de V_2O_5 , elle peut conduire à une réduction de la surface de l'échantillon. Le premier inconvénient n'est pas très grave lorsqu'on travaille dans l'appareil Leybold qui dispose d'un vide très poussé (10^{-10} mbar) et propre. Le deuxième inconvénient a été surmonté en faisant subir aux échantillons de V_2O_5 un traitement oxydant après dépôt sur le porte-échantillon, avant introduction dans l'appareil A.E.I. et dans l'appareil lui-même pour ce qui concerne le Leybold.

I.4. Conditions opératoires :

Sur l'appareil A.E.I. ES 200 on a adapté un dispositif simple permettant de mesurer les variations de l'angle formé par la direction de sortie des photoélectrons et la normale à la surface. De cette façon il est possible de réduire la profondeur d'analyse de l'échantillon.

Dans le Leybold Heraeus, on a disposé d'un canon ionique (He et Ar) afin de décaper les échantillons lorsque cela a été nécessaire. Les spectres obtenus n'ont été soumis à aucun traitement numérique en raison de l'absence d'un système d'accumulation et d'acquisition des données sur cet appareil.

Dans les expériences faites dans le A.E.I. ES 200 on a placé sur l'une des faces du porte-échantillon [voir Figure (2.1), 1ère Partie] une feuille d'or servant de référence. Dans les expériences faites dans le Leybold, la feuille d'or a été placée de façon indépendante, avant ou après les mesures sur un échantillon.

II - BREF RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE -

L'oxyde V_2O_5 est un semiconducteur de type n dont la structure est orthorhombique⁽⁴⁶⁾ ; les paramètres du réseau sont présentés dans le tableau 7. Le vanadium présente une coordination octaédrique [Figure (II.1.)]. Il n'y a qu'un seul type de vanadium dans le réseau mais trois types d'oxygène différents. La densité de V_2O_5 est 3,37⁽⁴⁶⁾.

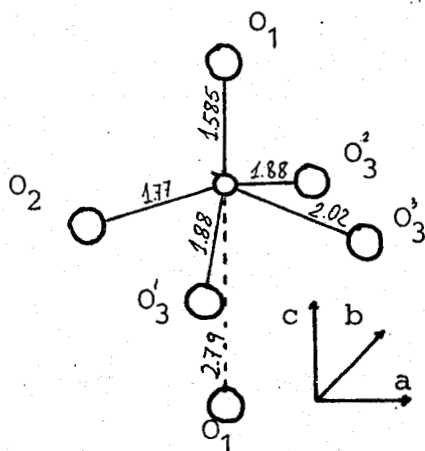


FIGURE II-1

V_6O_{13} est aussi un semiconducteur de type n. La structure consiste en un assemblage tridimensionnel d'octaèdres largement distordus qui partagent arêtes et sommets communs⁽⁸⁶⁾. Il y a trois types différents d'octaèdres correspondant à trois sites différents pour le vanadium et sept sites différents pour l'oxygène⁽⁷¹⁾. Les paramètres du réseau apparaissent dans le tableau 7. La densité vaut 3,97⁽⁴⁶⁾.

Le VO_2 présente une transition semiconducteur métal à $T = 67^\circ C$. Il passe d'une structure monoclinique dans la phase de basse température à une structure du type rutile distordue⁽⁸⁷⁾. Dans les deux cas, la coordination du vanadium est octaédrique. Il n'y a qu'un seul type de site pour le vanadium et deux différents pour l'oxygène^{70°}. Les paramètres du réseau sont présentés dans le tableau 7. La densité est égale à 4,67⁽⁴⁶⁾.

Il a été montré⁽⁴⁷⁾, pour le V_2O_5 monocristallin, que les échantillons propres (clivage sous vide ou clivage à l'air et traitement à $550^\circ C$ sous O_2) placés sous vide, perdent l'oxygène de façon homogène dans tout le volume sans donner lieu à des oxydes inférieurs, mais un faisceau électronique est capable de produire V_6O_{13} , ceci étant dû

probablement à une accélération de la réaction de surface de perte d'oxygène. Les échantillons contaminés produisent, lorsqu'ils sont chauffés à 550°C sous vide, des oxydes inférieurs : un échantillon clivé à l'air et traité à 300°C sous O_2 se transforme en V_6O_{13} et un échantillon clivé à l'air, sans traitement, conduit à V_4O_9 .

F. WARTEL et coll.⁽⁴⁸⁾ ont observé que le V_2O_5 , bombardé avec des ions argon à 1000 eV, se réduit en surface jusqu'à VO_2 .

R. DZIEMBAJ⁽⁴⁹⁾, en étudiant la désorption d'oxygène sur V_2O_5 polycristallin, observe une perte de l'oxygène du réseau à partir de 450°C avec une énergie d'activation pour cette dernière de 24,7 Kcal/mole. HALPERN et GERMAIN⁽⁵⁰⁾ donnent une valeur différente : 57,5 Kcal/mole.

E. GILLIS et Coll. ont postulé que le V_2O_5 monocristallin peut arriver partiellement jusqu'à un état d'oxydation +3 lorsqu'on chauffe l'échantillon sous vide. K. DYREK⁽⁵²⁾ fait la même supposition pour les échantillons polycristallins.

Ayant constaté⁽⁵³⁾ que le V_2O_5 est catalytiquement inactif s'il ne contient pas une certaine quantité de vanadium dans un état d'oxydation inférieur à +5, A. BIELANSKI et Coll.⁽⁵⁴⁾ étudient le processus redox dans des échantillons de V_2O_5 partiellement réduits (rapport O/V = 2,465). Ils concluent que, jusqu'à 200°C, l'oxydation a lieu principalement en surface et qu'à partir de 300°C l'oxydation est plus rapide et tout le volume est impliqué dans le processus. Compte tenu du fait que l'échange isotopique de l'oxygène du réseau a été trouvé à $T = 420^\circ C$, les auteurs supposent que la grande concentration des défauts présents dans leurs échantillons est à l'origine de la diffusion de l'oxygène à des températures plus basses (300°C). Les auteurs signalent que le V^{3+} s'oxyde plus rapidement que le V^{4+} et que, jusqu'à 100°C, la réduction de V^{5+} par adsorption de propène est plus rapide que celle de V^{4+} .

Y. KERA et Coll. ont étudié l'oxydation de CO sur V_2O_5 monocristallin et polycristallin. Pour les échantillons très purs ils observent une brusque augmentation de l'énergie d'activation qui passe de 2,3 Kcal/mole à 29 Kcal/mole, suggérant ainsi le changement du catalyseur, passant de V_2O_5 à un oxyde inférieur. Ils identifient cet oxyde à V_3O_7 car, d'après le diagramme de phases de KOSUGE et Coll.⁽⁵⁶⁾, c'est le seul oxyde qui peut coexister thermodynamiquement avec V_2O_5 .

Ils suggèrent la coexistence de V_3O_7 et d'une phase V_2O_5 non stoechiométrique à la surface des échantillons. A partir de 500°C , la réduction se produirait de façon homogène graduellement de la surface vers l'intérieur. Le fait de ne pas avoir observé de changement de l'énergie d'activation pour des échantillons non purifiés, leur permet d'affirmer que la présence, même très faible, d'impuretés métalliques dans le V_2O_5 a un effet important sur l'activité catalytique et l'état de la surface.

M.L. KNOTEK et Coll.⁽⁵⁷⁾ ont étudié la désorption stimulée par des électrons (ESD) pour V_2O_5 , TiO_2 et WO_3 ; les ions observés sont O^+ , OH^+ et F^+ ⁽⁵⁷⁾. Le phénomène de la désorption stimulée par des photons (PSD) a été aussi reporté dans la littérature⁽⁵⁸⁻⁶¹⁾. Des ions O^+ , OH^+ et F^+ ont été observés sur TiO_2 ⁽⁵⁹⁾. J.F. VAN der VEEN et Coll.⁽⁶⁰⁾ ont observé la désorption de O^+ stimulée par photons sur la face 010 de V_2O_5 monocristallin. N.VAN HIEU et Coll.⁽⁶¹⁾ n'observent que la désorption de CO_2 sur V_2O_5 polycristallin stimulée par radiation U.V. ; il faut noter cependant que l'on peut avoir des doutes sur l'état d'oxydation de leur échantillon, compte tenu du traitement préalable auquel il est soumis.

Dans le tableau 1 nous présentons les différents résultats trouvés dans la littérature pour les énergies de liaison et largeur des pics à demi-hauteur, pour une série d'oxydes de vanadium. Le niveau de référence utilisé par les différents auteurs est spécifié au bas du tableau.

III - CHOIX DU NIVEAU DE REFERENCE - EFFET DE CHARGE -

Il est évident, compte tenu de ce qui a été développé dans la première partie (Voir III.V.) que le choix d'un niveau de référence pour les semiconducteurs n'est pas aisé. Dans la littérature on prend habituellement, comme référence, le pic C_{1s} du carbone de contamination en supposant que son énergie de liaison est égale à 285 eV.

On adopte toujours l'hypothèse de l'égalité des niveaux de Fermi de l'échantillon et de l'appareil et on indique, de façon implicite, que cette valeur est établie par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon. Ceci soulève déjà la question de savoir si le niveau de Fermi de l'échantillon est le même que celui de la couche contaminante (problème dans

TABLEAU 1

Echantillon	E_1 O_{1s} eV	δ	E_1 $V_{2p3/2}$	δ	Δ_1	Reference
V_2O_5 (polycristallin)	529.8	1.7	516.9	1.6	12.9	(62)
VO_2 (273°K)	529.9	1.8	516.2	3.2	13.7	(62)
VO_2 (373°K)	529.7	2	515.9	4.1	13.8	(62)
V_2O_3 (273°K)	530.1	1.6	515.7	4.2	14.4	(62)
V_2O_3 (90°K)	530.3	1.7	515.9	3.8	14.4	(62)
V (metallique)			512.4	2		(62)
V (metallique)			517.71			(63)
VO	530.8		513.5		17.3	(64)
V_2O_3	530.2		515		15.2	(64)
VO_2	529.1		515.4		13.7	(64)
V_2O_5	529.6		516.4		13.2	(64)
V (metallique)			511.7			(48)
VO	531.1		512.7		18.4	(48)
V_2O_3	530.5		513.3		17.2	(48)
VO_2	530		515		15	(48)
V_6O_{13}	530.2		515.3		14.9	(48)
V_2O_5 (monocristallin)	530.1		517.5		12.6	(48)
V_2O_5 (polycristallin)	529.6	1.7	516.6	1.6	13	(65)
V_2O_5 (sintered 1250°C)	529.6	1.7	516.6	1.6	13	(65)
V_6O_{13} (V_2O_5 a 400°C)	529.6	1.6	516.3	2.5	13.3	(65)
V_2O_4 (340°C)	529.6	1.8	515.6	4.5	14	(65)
V_2O_3 (330°C)	529.6	2	515.4	4.5	14.2	(65)
V_2O_5	529.6		516.6	1.5	13	(66)

TABLEAU 1 (suite)

V			512.4	1.2		(66)
VO ₂ (393°C)	529.4	3	515.7	4.2		(67)
V (293°C)			512.7	2		(67)
VO ₂ (273°C)	529.6	2.4	515.7	3.2	13.9	(67)
V ₂ O ₅	529.9	1.7	516.8	2	13.1	(67)
V ₂ O ₅ (monocristallin)	530.1	1.3	517.3	1	12.8	(104)
V (métallique)			512			(104)
V ₂ O ₅ (monocristallin)	529.8	1.55	517	1.3	12.8	***
V ₂ O ₅ (monocr. à 360°C sous vide)	529.8	1.75	516.75 λ	2.5	13.05	***
V ₂ O ₅ (polycristallin)	529.8	1.6	517	1.4	12.8	***
V ₂ O ₅ (polycr. à 300°C sous vide)	529.8	1.85	516.8 λ	2.25	13	***
V ₂ O ₅ (polycr. contam. 500°C sous H.V.)	529.8	2	516.2 λ	3.3	13.6	***
V ₂ O ₅ (polycr. propre 550°C sous H.V.)	529.8	1.9	516.9	1.8	12.9	***
V ₆ O ₁₃ (polycristallin)	530	2.2	516.5	3.4	13.5	***
VO ₂ (polycristallin 30°C)	530	2.8	515.75	4.2	14.25	***
V ₂ O ₃ (polycristallin)	530	2	515.15	4.8	14.85	***

δ = largeur à mi-hauteur

Δ_i = écart entre les énergies de liaison des pics O_{1s} et V_{2p3/2}

** la largeur du pic Au_{4f7/2} dans nos appareils a été 1.3 eV dans le AEI ES200 et 1.4 eV dans le LEYBOLD

*** notre travail



lequel sont impliqués des phénomènes de contact métal-semiconducteur ou semiconducteur-semiconducteur) ou, dans le cas d'une très faible contamination, si les états localisés du carbone contaminant, présentent le même écart énergétique au niveau de Fermi pour tous les échantillons.

Afin de faciliter la discussion de nos résultats, nous allons tenter d'éclaircir la signification de la prise d'une référence dans les mesures X.P.S..

Prendre une référence signifie que, dans l'expression [3.23.] (Voir Première Partie) :

$$h\nu = E_k + \phi_2 + V_1 + E_b^F$$

on connaît, pour l'élément pris comme référence, la valeur E_b^F (que nous allons noter E_{bR}^F). De cette façon, par la mesure de l'énergie cinétique et la connaissance de l'énergie du photon, on a :

$$\phi_2 + V_1 = h\nu - (E_k + E_{bR}^F) \quad [II.1.1.]$$

Si on suppose $V_1 = 0$, cette expression donne la valeur du travail d'extraction du spectromètre. En appliquant la même expression [3.23.] (Voir Première Partie) à un autre échantillon, indiqué par 2, on a :

$$h\nu = E_{k_2} + \phi_2 + V_2 + E_{b_2}^F$$

en substituant cette équation dans l'expression [II.1.1.], on obtient :

$$E_{b_2}^F = (E_k + E_{bR}^F) - E_{k_2} - (V_2 - V_1) \quad [II.1.2.]$$

Si on suppose $V_1 = 0$, $V_2 = 0$, on retrouve l'expression classique de la littérature.

Dans le cas contraire où soit V_2 , soit V_1 , ou les deux, ont des valeurs différentes de zéro, on voit dans [II.1.2.] que les valeurs attribuées à l'énergie de liaison inclueront la différence entre les niveaux de Fermi de l'échantillon et de la référence. Autrement dit, ces valeurs représenteront les énergies de liaison par rapport au niveau de Fermi de la référence.



III.1. Référence C_{1s} :

Dans le tableau 5 nous présentons des résultats d'énergies de liaison en choisissant comme référence le pic C_{1s} dont l'énergie de liaison, par rapport à son niveau de Fermi, a été prise égale à 284,6 eV.

La colonne 1 présente la partie $(E_K + E_{DR}^F)$ de l'expression [II.1.2.] Les colonnes 2, 3 et 4 présentent $(E_K + E_{DR}^F) - E_{K_2}$ pour les pics Au_{4f7/2}, O_{1s} et V_{2p3/2} respectivement. L'étude de ces colonnes montre clairement que la partie $(V_2 - V_1)$ de l'expression [II.1.2.] joue un rôle important, rendant peu cohérent l'ensemble des résultats. Ceci montre que, dans notre cas, le carbone de contamination n'est pas une bonne référence, laissant entrevoir que son état chimique et/ou son état de charge varie d'un échantillon à l'autre, et même pour un même échantillon faisant ainsi varier son niveau de Fermi.

III.2. Référence Au_{4f7/2} :

Dans le tableau 6 nous présentons les mêmes résultats en ayant pris comme référence le pic Au_{4f7/2} dont la valeur de l'énergie de liaison par rapport à son niveau de Fermi a été prise égale à 83,8 eV.

La colonne 1 présente la partie $(E_K + E_{DR}^F)$ de l'expression [II.1.2.] et les colonnes 2, 3 et 4 la partie $(E_K + E_{DR}^F) - E_{K_2}$ pour les pics O_{1s}, V_{2p3/2} et C_{1s} respectivement. L'étude des colonnes 2 et 3 montre un comportement beaucoup plus cohérent. Seulement, les résultats correspondant aux échantillons monocristallins de V₂O₅ (entrées 24 et 25 du tableau) échappent à ce comportement. Par contre, les résultats de la colonne 4 varient de façon erratique.

III.3. Référence O_{1s} :

Il est évident, à partir de l'expression [II.1.2.] , que si les pics mesurés et la référence appartiennent au même échantillon, on aura $V_2 = V_1$ et on pourra connaître toutes les énergies de liaison par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon. Ceci, et le fait de l'irrégularité observée dans le tableau 6 pour les échantillons monocristallins, nous a fait tenter de prendre comme référence le pic O_{1s}. Ce pic présente une assez grande régularité de ses valeurs d'énergie de

liaison pour une grande variété d'oxydes. V.I. NEFEDOV et Coll.⁽⁶⁸⁾ ont donné ces valeurs par rapport au carbone de contamination, pour une longue série d'oxydes. Si on calcule la moyenne des valeurs obtenues pour 43 oxydes différents, on obtient 529,7 eV par rapport à un carbone pris à 284,6 eV.

Si nous faisons dans la colonne 2 du tableau 6, la moyenne entre les valeurs correspondant aux entrées représentant des états d'oxydation semblables, dans des échantillons semblables (entrées 28-1, 29, 30-1, 31-1, L1-1, L2-1, L2-3), nous obtenons la valeur 529,8 eV. Nous adoptons donc cette valeur comme l'énergie de liaison du pic O_{1s} et présentons les résultats dans le tableau 3. Dans le tableau 4, qui contient les résultats obtenus pour V_6O_{13} , VO_2 , V_2O_3 , nous avons tenu compte du fait que la largeur du pic O_{1s} est plus importante que dans V_2O_5 . Ceci peut signifier la présence de plusieurs espèces d'oxygène, la position du pic total étant donc une position apparente. Nous avons donc considéré une énergie de liaison de 530 eV.

Dans ces tableaux, les colonnes 1, 2 et 3 présentent les énergies cinétiques ; les colonnes 4 et 5 représentent la partie $(E_k + E_{BR}^F)$ de l'expression [II.1.2.] pour le $Au_{4f7/2}$ et le O_{1s} respectivement. Les colonnes 7 et 8 présentent la partie $(E_k + E_{BR}^F) - E_{k2}$ pour le $V_{2p3/2}$ et le C_{1s} par rapport à l'oxygène pris comme référence. La colonne 6 représente la différence des niveaux de Fermi $(V_2 - V_1)$ entre l'oxyde (V_2) et l'or (V_1).

On peut voir que les valeurs de la colonne 7 du tableau 3 deviennent parfaitement cohérentes, entraînant la disparition de l'irrégularité entre échantillons polycristallins et monocristallins observée lors de la prise comme référence du pic $Au_{4f7/2}$. On trouve même une logique aux valeurs de la colonne 6.

En effet, d'après la figure (3.14.) (Voir Première Partie), on voit que :

$$V_2 = \bar{\mu}_{Ox} - \bar{\mu}_{sp}$$

$$V_1 = \bar{\mu}_{Au} - \bar{\mu}_{sp}$$

où nous avons mis $\bar{\mu}_{sp}$ à la place de $\bar{\mu}_2$ dans la figure et $\bar{\mu}_{Ox}$ et $\bar{\mu}_{Au}$ à la place de $\bar{\mu}_1$.

TABLEAU 3 : SIGNIFICATION DES ENTREES

- 24 : V_2O_5 monocristallin ; clivage récent ; traitement d'oxydation : 14 heures à 550°C sous O_2 (A.E.I. ES 200).
1. immédiatement après introduction
2. après cinq heures sous R.X..
- 25 : V_2O_5 monocristallin ; clivage ancien ; traitement d'oxydation : 64 heures à 550°C sous O_2 (E.A.I. ES 200).
1. immédiatement
2. après cinq heures sous R.X., T = 360°C
- 28 : V_2O_5 polycristallin ; obtenu par broyage du monocristal ; pressé sur I_n ; sans traiter (A.E.I. ES 200).
1. après introduction
2. après deux heures sous R.X.
- 29 : V_2O_5 polycristallin ; obtenu par broyage du monocristal ; déposé avec isopropanol sur inox ; sans traiter (A.E.I. ES 200).
- 30 : Même échantillon que 29 après traitement d'oxydation : 15 heures à 550°C sous O_2 (E.A.I. ES 200).
1. après introduction
2. après trois heures sous R.X..
- 30 : Même échantillon que 30 après re-traitement d'oxydation : 15 heures à 550°C sous O_2 (A.E.I. ES 200).
1. après introduction
2. T = 100°C 3. T = 200°C 4. T = 300°C
- L1 : V_2O_5 polycristallin ; obtenu par broyage du monocristal ; déposé avec isopropanol sur plaquette inox ; traitement : 18 heures sous O_2 à 440°C (LEYBOLD).
1. après introduction 2. après mesures I.S.S.
3. après deuxième I.S.S. à T = 200°C
4. T = 400°C 5. T = 500°C 6. après deux heures à T = 50
- L2 : V_2O_5 polycristallin ; obtenu par broyage du monocristal ; déposé avec isopropanol sur plaquette inox ; sans traiter (LEYBOLD).
1. après introduction
2. après décapage avec Ar : 20 min., 10 mA, 2000 eV
3. après traitement d'oxydation : 14 heures à 400°C sous O_2
4. T = 550°C

TABLEAU 3

Echant.	(1) E_K Au _{4f7/2}	(2) E_k O _{1s}	(3) E_k C _{1s}	(4) h	(5) h	(6) (4)-(5)	(7) E_1 V _{2p3/2}	(8) E_1 C _{1s}	
24	1	1398.1	952.6	1197.2	1481.9	1482.4	-0.5	517	285.2
	2	1398.1	952.6	1197.2	1481.9	1482.4	-0.5	517	285.2
25	1	1398.2	952.55	1197.75	1482	1482.35	-0.35	517	284.6
	2	1398.3	952.7	1197.6	1482.1	1482.5	-0.4	516.75	284.9
28	1	1398.6	952.65	1198.3	1482.4	1482.45	-0.05	516.95	284.15
	2	1398.5	952.7	1198.1	1482.3	1482.5	-0.2	517.1	284.4
29	1	1398.55	952.6	1198.1	1482.35	1482.4	-0.05	516.95	284.3
30	1	1398.75	952.7	1198.8	1482.55	1482.5	+0.05	516.9	283.7
	2	1398.5	952.55	1198.25	1482.3	1482.35	-0.05	516.95	284.1
31	1	1398.55	952.65	1198.55	1482.35	1482.45	-0.1	517	283.9
	2	1398.5	952.6	1198.3	1482.3	1482.4	-0.1	517	284.1
	3	1398.5	952.55	1198.25	1482.3	1482.35	-0.05	516.85	284.1
	4	1398.5	952.55	1198.05	1482.3	1482.35	-0.05	516.8	284.3
L1	1	1402.5	956.6	1201.2	1486.3	1486.4	-0.1	517.1	285.2
	2	1402.5	956.4	1201.4	1486.3	1486.2	+0.1	516.8	284.8
	3	1402.5	956.2		1486.3	1486	+0.3	516.6	
	4	1402.5	956.4		1486.3	1486.2	+0.1	516.8	
	5	1402.5	956.4		1486.3	1486.2	+0.1	516.8	
	6	1402.5	956.4	1202	1486.3	1486.2	+0.1	516.2	284.2
L2	1	1402.5	956.3	1202.5	1486.3	1486.1	+0.2	517	283.6
	2	1402.5	955.9	1201.7	1486.3	1485.7	+0.6	516.1	284
	3	1402.5	956.3	1202.5	1486.3	1486.1	+0.2	517	283.6
	4	1402.5	956.3	1202.4	1486.3	1486.1	+0.2	516.9	283.7

TABLEAU 4

Echant.	(1) E_k Au _{4f7/2}	(2) E_k O _{1s}	(3) E_k C _{1s}	(4) h	(5) h	(6) $V_2 - V_1$	(7) E_1 $V_{2p3/2}$	(8) E_1 C _{1s}	
51	1	1399	953.1	1198.25	1482.8	1483.1	-0.3	516.4	284.85
	2	1398.9	952.4	1198.85	1482.7	1482.4	+0.3	516.9	283.55
50	1	1399	952.4	1198.25	1482.8	1482.4	+0.4	516	284.15
	2	1399	952.4	1198.8	1482.8	1482.4	+0.4	515.6	283.6
L4	1	1402.5	956.3	1202.3	1486.3	1486.3	0	516.5	284
	2	1402.5	956.05	1201.8	1486.3	1486.05	+0.25	516.05	284.25
	3	1402.5	956.05	1201.8	1486.3	1486.05	+0.25	515.85	284.25
	4	1402.5	955.8	1201.5	1486.3	1485.8	+0.5	515.6	284.3
	* * 5	1402.5	956.2	1202.2	1486.3	1486	+0.3	516.9	283.8
L5	1	1402.5	956.3	1201.1	1486.3	1486.3	0	516.1	285.2
	2	1402.5	956.05	1201.6	1486.3	1486.05	+0.25	515.75	284.45
	3	1402.5	956.05	1201.4	1486.3	1486.05	+0.25	515.25	284.55
	4	1402.5	956.05	1201.5	1486.3	1486.05	+0.25	515.65	284.55
	* * 5	1402.5	956.2	1202.4	1486.3	1486	+0.3	517.1	283.6
85	1		952.2	1198.1		1482.2		517.1	284.1
	2		952.3			1482.3		516.6	
	3	1398.35	952.2	1197.8	1482.15	1482.2	-0.05	516.4	284.4
	4	1398.25	952.3	1197.85	1482.05	1482.3	-0.25	516.4	284.45
L8	1	1402.5	955.75	1201.5	1486.3	1485.75	+0.55	515.15	284.2
	2	1402.5	955.75	1201.75	1486.3	1485.75	+0.55	513.3	284

Les étoiles precedant une entrée signifient que l'energie de liaison du pic O_{1s} a été prise comme ayant la valeur 529.8 eV

TABLEAU 5

Echant.:	(1) h	(2) E ₁ Au _{4f7/2}	(3) E ₁ O _{1s}	(4) E ₁ V _{2p3/2}	(5) V ₂ -V ₃	
25	1	1482.35	84.15	529.8	517	0
	2	1482.2	83.9	529.5	516.45	-0.3
24	1	1481.8	83.7	529.2	516.15	-0.6
	2	1481.8	83.7	529.2	516.15	-0.6
28	1	1482.9	84.3	530.25	517.4	+0.45
	2	1482.7	84.2	530	517.3	+0.2
29-1	1	1482.7	84.15	530.1	517.25	+0.3
30	1	1483.4	84.65	530.7	517.8	+0.9
	2	1482.85	84.35	530.3	517.45	+0.5
31	1	1483.15	84.6	530.5	517.7	+0.7
	2	1482.9	84.4	530.3	517.5	+0.5
	3	1482.85	84.35	530.3	517.35	+0.5
	4	1482.65	84.15	530.1	517.1	+0.3
L1	1	1485.8	82.2	529.2	516.5	-0.6
	2	1486	82.4	529.6	516.6	-0.2
	6	1486.6	83	530.2	516.6	+0.4
L2	1	1487.1	83.5	530.8	518	+1
	2	1486.3	82.7	530.4	516.7	+0.6
	3	1487.1	83.5	530.8	518	+1
	4	1487	83.4	530.7	517.8	+0.9
51	1	1482.85	83.85	529.75	516.15	-0.25
	2	1483.45	84.55	531.05	517.95	+1.05
	1	1482.85	83.85	530.45	516.15	+0.15
	2	1482.4	83.4	530	515.3	-0.3
L4	1	1486.9	84.4	530.6	517.1	-0.6
	2	1486.4	83.9	530.35	516.4	-0.05
	3	1486.4	83.9	530.35	516.2	-0.05
	4	1486.1	83.6	530.3	515.9	0
	5	1486.8	84.3	530.6	517.7	+0.8



TABLEAU 5 (cont.) (suite)

I5	1	1485.7	83.2	529.4	515.5	-1.1
	2	1486.2	83.7	530.15	515.9	-0.15
	3	1486	83.5	529.95	515.2	-0.35
	4	1486.1	83.6	530.05	515.7	-0.2
	5	1487	84.5	530.8	518.1	+1



TABLEAU 6

Echant.	(1)	(2)	(3)	(4)	
	h	E_1	E_1	E_1	
		O_{1s}	$V_{2p3/2}$	C_{1s}	
24 $\begin{cases} / 1 \\ \backslash 2 \end{cases}$	1	1481.9	529.3	516.5	284.7
	2	1481.9	529.3	516.5	284.7
25 $\begin{cases} / 1 \\ \backslash 2 \end{cases}$	1	1482	529.45	516.65	284.25
	2	1482.1	529.4	516.35	284.5
28 $\begin{cases} / 1 \\ \backslash 2 \end{cases}$	1	1482.4	529.75	516.9	284.1
	2	1482.3	529.6	516.9	284.2
29 — 1	1	1482.35	529.75	516.9	284.25
30 $\begin{cases} / 1 \\ \backslash 2 \end{cases}$	1	1482.55	529.85	516.95	283.75
	2	1482.3	529.75	516.9	284.05
31 $\begin{cases} / 1 \\ / 2 \\ / 3 \\ \backslash 4 \end{cases}$	1	1482.35	529.7	516.9	283.8
	2	1482.3	529.7	516.9	284
	3	1482.3	529.75	516.8	284.05
	4	1482.3	529.75	516.75	284.25
51 $\begin{cases} / 1 \\ \backslash 2 \end{cases}$	1	1482.8	529.7	516.1	284.55
	2	1482.7	530.3	517.2	283.85
50 $\begin{cases} / 1 \\ \backslash 2 \end{cases}$	1	1482.8	530.4	516.1	284.55
	2	1482.8	530.4	515.7	285
L1 $\begin{cases} / 1 \\ / 2 \\ / 3 \\ / 4 \\ \backslash 5 \\ \backslash 6 \end{cases}$	1	1486.3	529.7	517	285.1
	2	1486.3	529.9	516.9	284.9
	3	1486.3	530.1	516.9	
	4	1486.3	529.9	516.9	
	5	1486.3	529.9	516.9	
	6	1486.3	529.9	516.3	284.3
L2 $\begin{cases} / 1 \\ / 2 \\ / 3 \\ \backslash 4 \end{cases}$	1	1486.3	530	517.2	283.8
	2	1486.3	530.4	516.7	284.6
	3	1486.3	530	517.2	283.8
	4	1486.3	530	517.1	283.9
L4 $\begin{cases} / 1 \\ / 2 \\ / 3 \\ / 4 \\ \backslash 5 \end{cases}$	1	1486.3	530	516.5	284
	2	1486.3	530.25	516.3	284.5
	3	1486.3	530.25	516.1	284.5
	4	1486.3	530.5	516.1	284.8
	5	1486.3	530.1	517.2	284.1



TABLEAU 6 (suite)

L5	1	1486.3	530	516.1	285.2
	2	1486.3	530.25	516	284.7
	3	1486.3	530.25	515.5	284.9
	4	1486.3	530.25	515.9	284.8
	5	1486.3	530.1	517.4	283.9
85	1				
	2				
	3	1482.15	529.95	516.35	284.35
	4	1482.05	529.75	516.15	284.2
L8	1	1486.3	530.55	515.7	284.75
	2	1486.3	530.55	513.8	284.55



A partir de ces expressions, on voit que lorsque $V_2 - V_1 < 0$, $\bar{\mu}_{Ox}$ sera $< \bar{\mu}_{Au}$, c'est-à-dire (Voir Figure (3.14.)) que le niveau de Fermi de l'oxyde sera placé plus haut que celui de l'or (lorsque $V_2 - V_1 > 0$, on a la situation inverse). Ce fait entraîne comme conséquence des énergies cinétiques plus grandes. Ceci est en accord avec le cas d'un échantillon chargé négativement, comme on pourrait l'attendre dans l'appareil A.E.I. ES 200. En effet, dans celui-ci, la proximité entre la fenêtre d'aluminium et l'échantillon fait que celui-ci reçoit une quantité d'électrons suffisante pour qu'il devienne négatif si sa conductivité n'est pas très bonne. Par contre, dans le Leybold, cette distance est plus grande, ce qui affaiblit le courant électronique provenant de la fenêtre d'aluminium, arrivant à l'échantillon. Ce fait peut, en principe, mener à une charge positive sur l'échantillon si sa conductivité n'est pas suffisante pour que le courant électronique, provenant du porte-échantillon, compense rapidement le courant électronique extrait par le faisceau R.X. (Voir Figure (3.13a) Première Partie). C'est en effet ce qui apparaît dans les résultats de la colonne 6 du tableau 3, notamment dans l'entrée 22-2 où, en raison du décapage avec des ions positifs d'argon, on augmente la charge positive de l'échantillon. On voit aussi, dans les entrées correspondant aux échantillons monocristallins, que les valeurs négatives sont plus importantes, ce qui est en accord avec le fait que pour ces échantillons il est plus difficile d'établir un bon contact avec le spectromètre, augmentant ainsi l'influence de la proximité de la fenêtre d'aluminium.

Il faut souligner que la différence entre les largeurs à mi-hauteur du pic O_{1s} dans V_2O_5 d'une part et V_6O_{13} , VO_2 et V_2O_3 d'autre part, suggère l'existence dans ces derniers oxydes de plusieurs types d'oxygène d'énergies de liaison légèrement différentes (Voir plus loin, paragraphe II.1.5.). La valeur attribuée, 530 eV, tient compte de ce fait et correspond donc à une énergie de liaison apparente pour l'ensemble du pic O_{1s} . Ce fait doit se manifester sur les valeurs $V_2 - V_1$ (colonne 6, tableau 4) qui présentent une logique légèrement moins accentuée que dans le cas de V_2O_5 . Ceci n'empêche pas de trouver une parfaite logique pour les énergies de liaison du pic $V_{2p3/2}$.

On peut donc conclure que, pour les oxydes de vanadium, le pic O_{1s} est une bonne référence et elle est la meilleure possible.

En ce qui concerne les énergies de liaison du pic C_{1s} du carbone de contamination (colonne 8 des tableaux 3 et 4), lorsqu'on prend comme référence l'oxygène, il faut souligner qu'elles contiennent, d'après l'expression [II.1.2.] , la différence entre les niveaux de Fermi de l'échantillon et de la couche de contamination. Les valeurs de cette différence peuvent être très variables car elles dépendent de l'épaisseur de la couche, de sa composition, de l'état de l'interface, oxyde-couche contaminante, de la présence d'autres impuretés, etc... D'ailleurs, pour les échantillons où la contamination est très faible, il est artificiel de parler d'un niveau de Fermi de la couche de contamination ; on a plutôt des états de surface localisés avec un caractère donneur ou accepteur. Pour ces raisons, il est difficile de donner une interprétation détaillée du comportement des valeurs présentées dans la colonne 5 du tableau 5.

IV - CALCUL DES CONCENTRATIONS -

Pour réaliser ces calculs, nous avons utilisé l'expression [3.21.] (Voir Première Partie) :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{(1 + \frac{B_A}{4})}{(1 + \frac{B_B}{4})} \cdot \frac{E_A}{E_B} \cdot \frac{(E_A + C)}{(E_B + C)} \cdot \frac{N_A}{N_B}$$

où nous avons tenu compte de la nécessité de travailler avec des angles pas trop grands, de façon à pouvoir négliger l'influence de la rugosité (Voir Première Partie).

Pour les mesures effectuées dans le A.E.I. ES 200, nous avons évalué l'épaisseur de la couche de contamination en supposant qu'elle est composée uniquement de carbone, d'une part par la méthode du substrat⁽²⁵⁾, et d'autre part en prenant comme référence d'intensité un échantillon de graphite pur. Par les deux méthodes, pour des rapports $I_{O_{1s}}/I_{C_{1s}} \approx 7$, les épaisseurs déterminées sont inférieures à 5 Å, ce qui nous indique que, dans aucune de nos mesures, la couche de contamination n'a excédé une épaisseur de 10 Å. C'est ainsi qu'on a pris, pour la constante C, la valeur 100 ce qui est une très bonne approximation dans le cas des contaminations moyennes (Voir Première Partie).

En utilisant la formule [3.10bis] donnée par D. PENN⁽¹⁸⁾, nous avons calculé les valeurs de $\lambda(E)$ pour les valeurs d'énergie correspondant aux pics Auger, à la région O_{1s} , V_{2p} et à la bande valence. Les résultats apparaissent dans le tableau 7. En tenant compte du fait que, pour une surface propre, 98% de l'intensité d'un pic provient d'une profondeur $\leq 3\lambda$, on peut constater que, dans notre cas, la profondeur analysée sera de l'ordre de 40 Å pour la région $O_{1s}-V_{2p}$. Ceci signifie, pour le V_2O_5 , environ huit cellules élémentaires.

Pour les calculs des concentrations nous avons pris les valeurs des sections efficaces données par SCOFIELD⁽²²⁾ et déterminé le paramètre d'assymétrie β à partir de la figure (3.5.) (Voir Première Partie).

En substituant les valeurs :

$$\sigma_{V_{2p3/2}} = 6,37 \quad \beta_{V_{2p}} = 1,43 \quad E_{V_{2p3/2}} = 970 \text{ eV}$$

$$\sigma_{O_{1s}} = 2,93 \quad \beta_{O_{1s}} = 2 \quad E_{O_{1s}} = 956 \text{ eV}$$

$$C = 100$$

dans l'expression [3.21.], on a :

$$\frac{N_O}{N_V} = 2,02 \frac{I_{O_{1s}}}{I_{V_{2p3/2}}} \quad [II.1.3.]$$

Les résultats obtenus de cette façon sont présentés dans le tableau 8. Dans les colonnes 7, 8 et 9 nous présentons les intensités normalisées. Pour l'interprétation il faut tenir compte des faits suivants :

- 1° - L'intensité des pics O_{1s} et $V_{2p3/2}$ dépend de la contamination présente (I_C), de l'état d'oxydation de l'échantillon, des variations du flux de photons et de sensibilité du détecteur.

TABLEAU 7

Echant.	a_V	b_V	a_C	b_C	a_t	b_t	λ_t (A°)			Parametres du reseau (1)			
							(460ev)	(952ev)	(1470ev)	a	b	c	
V ₂ O ₅	13.69	-2.5	1.09	-2.99	14.78	-2.53	8.64	14.88	15.03	20.88	11.5	3.56	4.36
V ₆ O ₁₃	14.67	-2.70	1.35	-2.99	16.01	-2.72	8.42	14.36	14.51	20.07	11.9	3.68	10.13
VO ₂	15.75	-2.70	1.65	-2.99	17.40	-2.75	7.82	13.31	13.45	18.59	11.9	3.68	6.14
V (2)					16.5	-2.54	7.76	13.36	13.50	18.74			

(1) Valeurs prises de FIERMANS et coll. (46)

(2) Valeurs prises de D.PENN (18)



TABLEAU 8

Echant.	(1) N_{OT}/N_V	(2) N_{OR}/N_V	(3) $I_{OT}/I_{C_{1s}}$	(4) $I_V_{2p3/2}$	(5) $I_{C_{1s}}$	(6) I_{OT}	(7) I'_{OT}	(8) $I'_{C_{1s}}$	(9) $I'_{V_{2p}}$
24	1	2.64	2.47	5.31	14.5	3.58	19	3.58	14.5
	2	2.98	2.63	4.97	12.87	3.81	19	3.81	12.87
25	1	2.53	2.14	3.23	14.04	5.46	17.61	5.89	15.15
	2	3.23	2.36	5.17	12.09	3.74	19.32	3.68	11.88
28	1	3.21	2.55	4.54	8.85	3.1	14.1	4.17	11.92
	2	3.59	2.73	4.52	8.34	3.28	14.85	4.19	10.67
29		3.28	2.50	2.23	5.61	4.09	9.12	8.52	11.68
30	1	2.98	2.48	13.9	9.78	1.04	14.46	1.36	12.85
	2	3.41	2.63	8.21	8.16	1.68	13.8	2.31	11.23
31	1	3.30	2.63	11.32	8.52	1.23	13.92	1.68	11.62
	2	3.49	2.55	7.01	7.17	1.77	12.42	2.71	10.97
L1	1	3.08		8.41	8	1.45	12.2		
	2	2.65		9.73	11.1	1.5	14.6	12.2	1.25
	3	2.70			11.2		15	12.2	
	4	2.43			12.8		15.4	12.52	
	5	2.31			12.9		14.8	12.03	
	6	2.39		6.05	11.4	2.23	13.5	12.2	2.02
L2	1	2.91		9.05	10.2	1.62	14.7		
	2	2.17		30.7	16.8	0.59	18.1	14.7	0.48
	3	2.66		15.3	11.6	1	15.3	14.7	0.93
	4	2.53		36.5	12.5	0.43	15.7	15.08	0.41
50	1	2.2	1.86	4.44	4.71	1.15	5.13	19	4.25
	2	1.94	1.64	3.86	5.29	1.32	5.1	19	4.91
L4	1	2.42		6.98	14.1	2.42	16.9		
	2	2.23		27.3	17.3	0.7	19.1	16.9	0.62
	3	2.10		9.27	18.3	2.06	19.1	16.9	1.82
	4	1.96		28.9	22	0.74	21.4	16.9	0.58
	5	2.64		15.4	14.6	1.24	19.1	16.9	1.09



TABLEAU 8 (suite)

L5	1	2.53		6.06	11.9	2.46	14.9			
	2	2.06		32.5	17.8	0.56	18.2	14.9	0.46	14.57
	3	2.12		13.1	17	1.36	17.8	14.9	1.14	14.23
	4	2.02		11.8	16	1.36	16	14.9	1.27	14.9
	5	2.35		21.2	13.5	0.74	15.7	14.9	0.70	12.81
85	1	3.15	2.48	3.04	15.5	7.95	24.2	19	6.24	12.16
	2	2.84	2.31		18.8		26.4	19		13.53
	3	2.72	2.13	4.24	19.6	6.22	26.4	19	4.47	14.10
	4	2.78	2.33	4.73	19.3	5.62	26.6	19	4.01	13.78
L8	1	1.88		4.15	8.6	1.94	8.05			
	2	1.77		7.1	10.55	1.31	9.3	8.05	1.13	9.13



2° - L'épaisseur de la couche de contamination a une influence pratiquement égale sur les pics O_{1s} et $V_{2p3/2}$, car leurs énergies cinétiques sont très voisines. Par exemple, dans des conditions défavorables, épaisseur de la couche 10 \AA et $\lambda(1000) = 20 \text{ \AA}$, l'influence de la contamination reviendra à multiplier le rapport N_O/N_V par 0,995.

3° - On ne peut séparer, a priori, l'influence de l'état d'oxydation des variations du flux de photons et de la sensibilité du détecteur. Dans le cas où on peut être sûr que l'état d'oxydation n'a pas changé, on pourra attribuer la variation d'intensité aux variations du flux et de la sensibilité du détecteur. Inversement, si on sait que le flux et la sensibilité n'ont pas changé, on attribuera le changement d'intensité au changement de l'état d'oxydation.

Lorsque les expériences ont été faites à des dates différentes, il n'est pas possible de comparer en absolu les intensités obtenues sur deux échantillons, l'un réduit et l'autre oxydé. Dans la pratique, nous avons considéré que le flux de photons et la sensibilité du détecteur ne changeaient pas pendant la durée d'une expérience. Cette hypothèse n'est pas vérifiée, notamment pour le flux de photons lorsque, pour une raison quelconque, le flux de rayons X est interrompu et réinstauré. Ceci est notamment le cas pour les mesures effectuées sur le Leybold, les décapages étant effectués en absence du faisceau de R.X. ; la comparaison absolue des intensités avant et après décapage ne sera pas possible, s'il y a parallèlement un changement de l'état d'oxydation de l'échantillon.

Malgré ces difficultés, les valeurs reproduites dans la colonne 3 du tableau 8 donnent une idée de la "propreté" de la surface.

Dans la colonne 1, nous présentons les résultats trouvés pour le rapport N_O/N_V en supposant qu'il n'y a pas de structures satellites, ni pour le pic O_{1s} , ni pour le $V_{2p3/2}$. Compte tenu que les valeurs des sections efficaces, données par SCOFIELD, incluent les satellites, leur existence doit se manifester par des valeurs éloignées des valeurs

stoechiométriques. La colonne 2 présente les valeurs trouvées en prenant comme intensité du pic O_{1s} seulement la partie symétrique du pic enregistré, dont la largeur à mi-hauteur est 1,6 eV.

En analysant les différentes entrées du tableau 8, on constate que

- 1° - Les valeurs N_O/N_V trouvées pour V_2O_5 quand il vient d'être introduit dans le spectromètre, c'est-à-dire dans un état très oxydé (Voir plus loin), sont supérieures à la valeur correspondant à la stoechiométrie.
- 2° - Pour les mesures faites sur le A.E.I. ES 200 (conditions de surface moins propres), le rapport augmente avec le temps de présence dans l'appareil, même dans les conditions où l'on peut prévoir une réduction de l'échantillon.
- 3° - Les valeurs initiales trouvées pour les oxydes V_6O_{13} et VO_2 (entrées L4-1 et L5-1) sont notablement plus élevées que les valeurs stoechiométriques correspondantes et elles restent même légèrement supérieures après réduction (entrées L-4-2 et L5-2).

L'obtention de valeurs N_O/N_V plus grandes que les valeurs stoechiométriques montre, d'après l'expression [II.1.3.] que, dans la mesure de l'intensité, le pic O_{1s} a été surestimé par rapport à $V_{2p3/2}$, et ceci sans avoir tenu compte du satellite du pic O_{1s} (voir plus loin) dont l'intensité représente environ 22% de l'intensité totale du pic O_{1s} . Les oxydes V_6O_{13} et V_2O_3 présentent le même phénomène bien que moins prononcé.

La deuxième constatation présente l'aspect d'une contradiction. Elle a été aussi remarquée par S.J.L. ANDERSON⁽⁸⁴⁾. Ces auteurs interprètent le fait comme une augmentation des centres actifs capables d'adsorber de l'oxygène lorsque V_2O_5 se réduit en V_6O_{13} . A. ANDERSSON⁽⁷¹⁾, pour sa part, explique le fait comme une simple différence de concentration superficielle de l'oxygène de V_2O_5 et V_6O_{13} . Il montre en effet que cette concentration dans le plan (001) de V_6O_{13} est à peu près le double de celle du plan (010) de V_2O_5 . Ce même comportement de l'oxygène a été

observé sur $\text{MoO}_3^{(103)}$ et il a été expliqué par une réduction avec une cinétique de diffusion d'oxygène vers la surface plus rapide que la cinétique de désorption de l'oxygène.

Même si on tient compte que ces explications peuvent jouer un rôle, nous ne pouvons pas conclure qu'elles sont les seules. En effet, nous avons observé cette augmentation du rapport $N_{\text{O}}/N_{\text{V}}$ lorsque l'échantillon n'est pas réduit (entrées 24-1, 24-2, 28-1, 28-2, 30-1, 30-2) (voir plus loin sur l'état de réduction) ou réduit à un état d'oxydation supérieur à V_6O_{13} (V_3O_7 ou V_4O_9 , voir plus loin). Compte tenu également que cet effet n'a pas été observé sur les échantillons étudiés dans le Leybold (surface plus propre), nous suggérons un effet "bouchon" de la part des impuretés contaminantes à la surface des échantillons. Cet effet "bouchon" aurait pour conséquence une accumulation d'oxygène à la surface plus ou moins liée aux impuretés qui n'empêcheraient pas, par ailleurs, la réduction de l'échantillon.

En conclusion, il apparaît que le rapport $N_{\text{O}}/N_{\text{V}}$ ne permet pas de discuter les différents états d'oxydation étudiés puisque les variations de ce rapport trouvées pour V_2O_5 bien oxydé sont déjà supérieures à celles que l'on devrait avoir en passant de V_2O_5 à VO_2 . Les facteurs intervenant dans cet échec sont, à notre avis : la tendance à l'accumulation de l'oxygène en surface, l'ignorance de l'intensité des satellites et la difficulté de fixer la ligne de base lors de la mesure des aires des pics (voir Première Partie).

V - ETUDE DE L'ETAT D'OXYDATION ET REDUCTION -

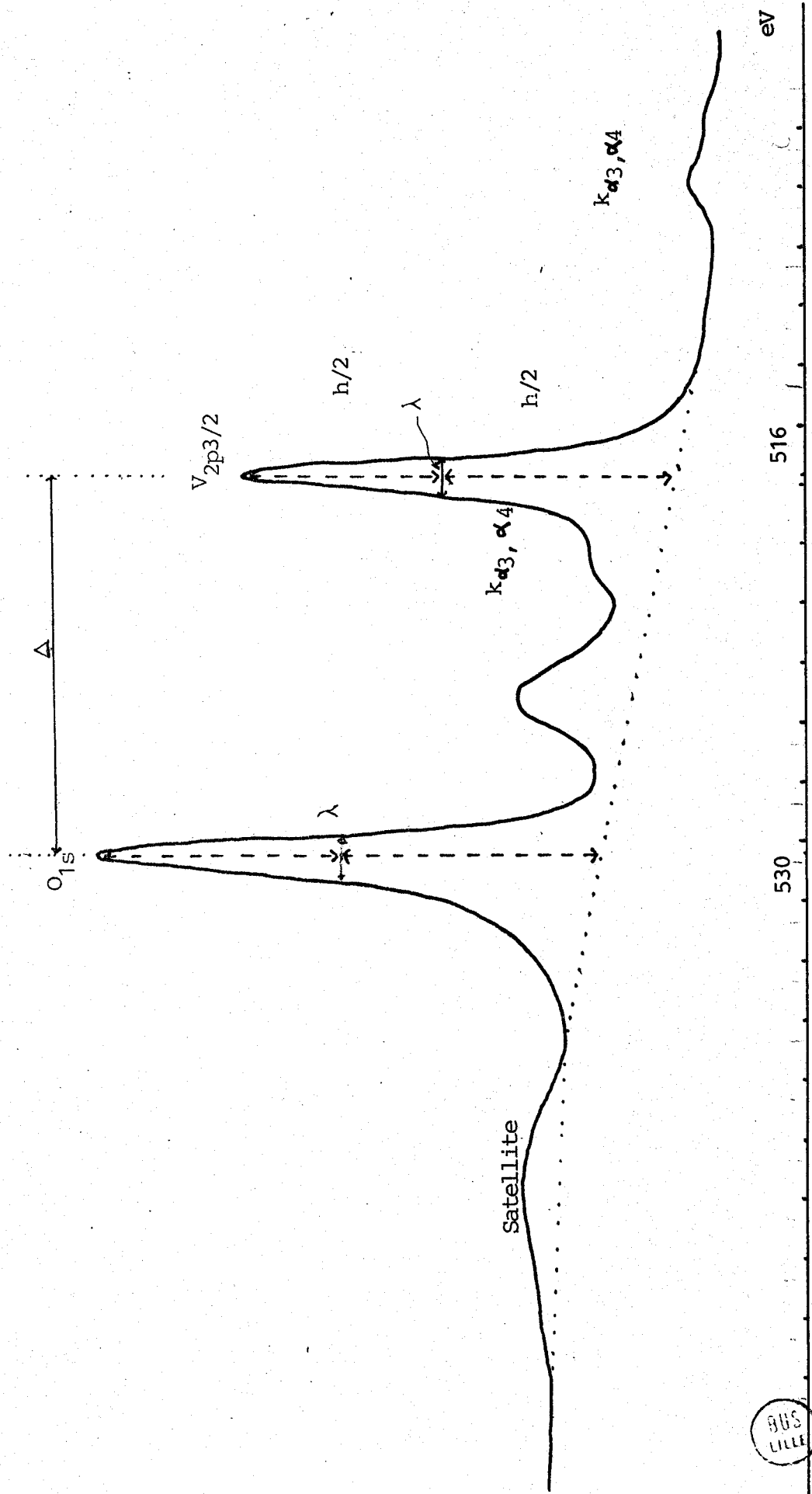
Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, notre souci a été de trouver le plus grand nombre de paramètres pouvant caractériser l'état d'oxydation de la surface d'un échantillon donné.

Nous avons donc étudié les largeurs à mi-hauteur des pics O_{1s} et $\text{V}_{2p3/2}$ et la différence d'énergie de liaison entre ces deux pics.

V.1. Résultats :

Les résultats sont présentés dans le tableau 9. La procédure utilisée pour la détermination de ces largeurs est indiquée sur la figure II.2.

FIGURE II-2



BUS
LILLE

TABLEAU 9

Echant.	$\lambda_{0_{1s}}$	$\lambda_{V_{2p3/2}}$	Δ	
24	1	1.55	1.35	12.8
	2	1.6	1.35	12.85
25	1	1.55	1.3	12.8
	2	1.75	2.5	13.05
28	1	1.65	1.45	12.85
	2	1.7	1.45	12.7
29 — 1	1.7	1.45	12.85	
30	1	1.65	1.4	12.9
	2	1.65	1.4	12.85
31	1	1.65	1.4	12.8
	2	1.75	1.45	12.8
	3	1.75	2	12.95
	4	1.85	2.25	13
L1	1	1.6	1.4	12.7
	2	1.8	1.7	13
	3	1.8	1.8	13.2
	4	1.9	2.4	13
	5	1.9	2.6	13
	6	2.1	3.3	13.6
L2	1	1.7	1.5	12.8
	2	2.1	3.8	13.7
	3	1.7	1.4	12.8
	4	1.9	1.8	12.9
51	1	2.2	4	13.6
	2	1.9	2	13.1
50	1	1.8	3.9	14.3
	2	2	4.2	14.7
85	1		2	12.9
	2		3	13.4
	3		3	13.6
	4		3.1	13.6

Echant.	$\lambda_{0_{1s}}$	$\lambda_{V_{2p3/2}}$	Δ	
L4	1	2.2	3.4	13.5
	2	2.4	3.8	13.95
	3	2.4	4.2	14.15
	4	2.6	4.6	14.4
	5	1.8	1.8	12.9
L5	1	1.9	3.1	13.9
	2	2.8	4.2	14.25
	3	2.8	4.6	14.75
	4	2.6	4	14.35
	5	1.8	1.6	12.7
L8	1	2	4.8	14.85
	2	2.6	6	16.7

$$\Delta = E_{0_{1s}} - E_{V_{2p3/2}}$$

BUS
LILLE

On doit, premièrement, signaler que les largeurs trouvées pour les échantillons de V_2O_5 bien oxydé sont plus petites que celles données habituellement dans la littérature (voir Tableau 1) (exception faite des valeurs trouvées avec des appareils disposant de monochromateur). La différence est surtout plus importante pour le pic $V_{2p3/2}$. Ceci nous indique que nos échantillons sont mieux définis et que la procédure de traitement a mieux sauvegardé l'état de la surface.

On constate également que les valeurs les plus faibles correspondent aux échantillons dont le degré d'oxydation est le plus élevé et que ceci est corrélé avec les valeurs les plus petites pour la différence d'énergie, Δ , entre les pics O_{1s} et $V_{2p3/2}$. On voit d'ailleurs que Δ , de même que les largeurs des pics, augmentent au fur et à mesure que l'échantillon se réduit.

V.2. Comparaison avec les valeurs de la littérature :

En comparant les tableaux 1 et 9 nous constatons que les valeurs données par SAVATZKI et Coll.⁽⁶²⁾ pour le V_2O_5 correspondraient à un état légèrement réduit en surface. Les valeurs de RAO et Coll.⁽⁶⁴⁾ correspondraient à des états encore plus réduits et leurs valeurs données pour VO_2 font plutôt penser à un état oxydé. En effet, si nous prenons pour valeur de l'énergie de liaison du pic O_{1s} celle que nous avons estimée, 530 eV, les résultats de RAO donneraient une énergie de 516,3 eV pour les niveau $V_{2p3/2}$ (ce qui correspond plutôt à V_6O_{13}).

Les valeurs de WERFEL et Coll.⁽⁴⁸⁾ pour le V_2O_5 sont très proches des nôtres, si on tient compte de la différence entre les énergies de liaison attribuées au pic O_{1s} par eux et nous-mêmes. Par contre, pour V_6O_{13} et VO_2 leurs résultats donnent une valeur trop grande pour le paramètre Δ et, si on corrige l'énergie de liaison du niveau O_{1s} , leurs valeurs pour le $V_{2p3/2}$ sont trop basses, ce qui indiquerait que leurs échantillons sont trop réduits.

Les valeurs données par S.L.I. ANDERSSON et Coll.⁽⁶⁵⁾ pour le V_2O_5 correspondent plutôt à des états réduits ; les valeurs pour V_6O_{13} , compte tenu de la largeur du pic $V_{2p3/2}$ et la valeur corrigée de son énergie de liaison (516,7 eV) font penser à un état réduit de V_2O_5 ou à un état oxydé de V_6O_{13} .



Les valeurs de LARSSON et Coll.⁽⁶⁶⁾ et celles de BLAUW et Coll.⁽⁶⁷⁾ indiquent qu'elles correspondent à des états réduits en surface.

Pour V_2O_3 , nos valeurs sont proches de celles données par RAD et Coll.⁽⁶⁴⁾ qui ont utilisé la même procédure de préparation que nous. Les valeurs présentées par WERFEL et Coll.⁽⁴⁸⁾ indiquent un état très réduit, puisque Δ vaut 17,2 eV et l'énergie de liaison corrigée du niveau $V_{2p3/2}$ serait 512,8 eV qui correspond presque à la valeur donnée par SAVATZKI et Coll.⁽⁶²⁾ pour le vanadium métallique. Ces auteurs donnent des valeurs pour V_2O_3 qui correspondraient à des états oxydés ($\Delta = 14,4$ eV, énergie de liaison corrigée de $V_{2p3/2}$ égale à 515,6 eV).

En employant donc les largeurs des pics à demi-hauteur et le paramètre Δ et également, mais de façon secondaire, les énergies de liaison (compte tenu des problèmes de référence), il est possible d'identifier les bons états d'oxydation de V_2O_5 , composé dans lequel le vanadium a son degré d'oxydation maximal.

Le problème n'est pas aussi simple pour discerner entre V_6O_{13} et VO_2 et entre VO_2 stoechiométrique et VO_2 réduit en surface. Pour cela, il faut étudier de façon détaillée, la structure et l'élargissement des pics.

V.3. Largeurs des pics :

L'élargissement des pics est beaucoup moins fort pour le pic O_{1s} que pour le pic $V_{2p3/2}$ où la largeur peut atteindre trois et quatre fois la valeur correspondant à V_2O_5 .

Il est important de signaler que, dans V_2O_5 , l'oxygène occupe trois sites différents (voir Figure (II.1.) dont les potentiels de MADELUNG sont très différents⁽⁷⁰⁾ ; par conséquent, d'après le modèle ionique, on devrait observer trois pics d'oxygène. Ce n'est pas ce que l'on trouve expérimentalement, la largeur du pic O_{1s} étant même beaucoup plus faible dans cet oxyde que dans V_6O_{13} , VO_2 et V_2O_3 .

V_6O_{13} présente⁽⁷¹⁾, comme on l'a vu précédemment, trois sites différents de vanadium, de charges 4,13(e^-), 4,65(e^-) et 4,36(e^-) et sept types d'oxygène différents dont les charges vont de 1,94(e^-) et 2,17(e^-), soit un intervalle de variation de 0,23(e^-) (0,1(e^-) pour V_2O_5). Compte tenu de ces différences, on peut s'attendre à ce que les largeurs de pics soient plus grandes dans V_6O_{13} que dans V_2O_5 .

VO_2 présente deux types d'oxygène différents (A. ANDERSSON considère tous les oxygènes équivalents), mais les différences entre les longueurs de liaisons V-O sont faibles et leurs potentiels de MADELUNG ne diffèrent que de 0,3 eV⁽⁷⁰⁾. On constate malgré cela que le pic O_{1s} dans VO_2 est beaucoup plus large que dans V_2O_5 .

Il est évident que les largeurs présentées dans le tableau 9 ne proviennent d'aucune contamination, compte tenu des conditions de vide (meilleur que 10^{-9} mbar) dans lesquelles les mesures ont été effectuées. Les échantillons présentent d'ailleurs une largeur plus faible (entrées L4-1 et L5-1) lorsqu'ils viennent d'être introduits dans le spectromètre qu'après décapage.

Le fait d'avoir obtenu pour V_2O_5 une largeur de 1,55 eV (entrées 24-1 et 25-1), nous indique que la largeur intrinsèque (celle définie par le temps de vie moyen) est inférieure à cette valeur et ceci nous amène à conclure que, dans V_6O_{13} , VO_2 et V_2O_3 , on a en présence au moins deux espèces avec des énergies de liaison différentes. Cette énergie dépend des caractéristiques de l'état initial de l'ion considéré (potentiel de MADELUNG, interaction du niveau profond avec les électrons de valence) et de l'état final (énergies de relaxation intraatomique et extraatomiques, interaction des configurations). Pour les ions O^{2-} , les facteurs déterminants⁽⁷⁰⁾ sont le potentiel de MADELUNG, qui dépend fortement de la distance anion-cation, et l'énergie de relaxation. On doit donc conclure que, dans V_2O_5 , les différences dans le potentiel de MADELUNG dues aux différentes distances V-O dans les trois sites d'oxygène, sont compensées par les différences de l'énergie de relaxation pour chaque site, tandis que ceci ne serait pas le cas pour l'oxygène dans V_6O_{13} , VO_2 et V_2O_3 .

En ce qui concerne les largeurs du pic $\text{V}_{2p3/2}$, ses variations avec l'état de réduction sont très importantes.

Du point de vue théorique et de façon formelle, V_2O_5 , VO_2 et V_2O_3 ne présentent qu'un seul type d'ion vanadium : V^{5+} , V^{4+} et V^{3+} respectivement.

La situation est plus complexe dans le cas des oxydes intermédiaires car, d'une part ils contiennent à la fois V^{5+} et V^{4+} (le rapport $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ est égal à 1/2 pour V_3O_7 , 2/2 pour V_4O_9 et 4/2 pour V_6O_{13}) et

d'autre part on peut attendre des largeurs de pic $V_{2p3/2}$ différentes pour V^{5+} et V^{4+} , ceci en raison du dédoublement multiplet possible pour V^{4+} et non pour V^{5+} . Cet effet multiplet, d'après les valeurs des différents termes donnés par SUGAR et CORLISS⁽⁷²⁾ et compte tenu des états finals possibles, 3P , 3F , 1D , 3D , 1F , 1P (Voir Première Partie) peut avoir une valeur de 4,98 eV en considérant les états les plus proches 3P , 3F , 1D et 3D (les autres étant placés à 17 eV du 3P).

V.4. Interprétation et discussion :

Nous avons tenté d'interpréter les spectres correspondant aux entrées du tableau 9, en tenant compte du fait que la largeur du pic $V_{2p3/2}$ est plus grande pour V^{4+} que pour V^{5+} .

Nous avons utilisé, pour l'énergie de liaison du pic O_{1s} , la valeur 529,8 eV pour V_2O_5 et 530 eV pour V_6O_{13} , VO_2 et V_2O_3 . La comparaison des différents spectres est présentée sur les figures(II.3.) à (II.11.bis). Pour faciliter la comparaison, nous présentons, dans l'encadrement intérieur, les pics $V_{2p3/2}$ normalisés à la même échelle d'intensité.

Sur les figures(II.3.) et (II.4.) on constate la différence entre les spectres de V_2O_5 bien oxydé et deux états réduits, l'un par chauffage à 500°C sous vide, l'autre par décapage à l'argon.

Certains spectres présentés montrent une grande similitude. C'est le cas notamment :

- Figure (II.7.) : V_2O_5 réduit sous vide à 500°C et V_6O_{13} après un bref chauffage sous vide à 200°C.
- Figure (II.8.) : V_2O_5 réduit sous vide à 500°C et VO_2 lorsqu'il vient d'être introduit.
- Figure (II.9.) : V_6O_{13} après un bref chauffage à 200°C et VO_2 lorsqu'il vient d'être introduit.
- Figure (II.10.) : V_2O_5 et VO_2 tous deux après décapage à l'argon.
- Figure (II.11.) : V_6O_{13} et VO_2 tous deux après décapage à l'argon.

FIGURE II-3

V_2O_5 : — après oxydation
 --- à T=500°C sous vide

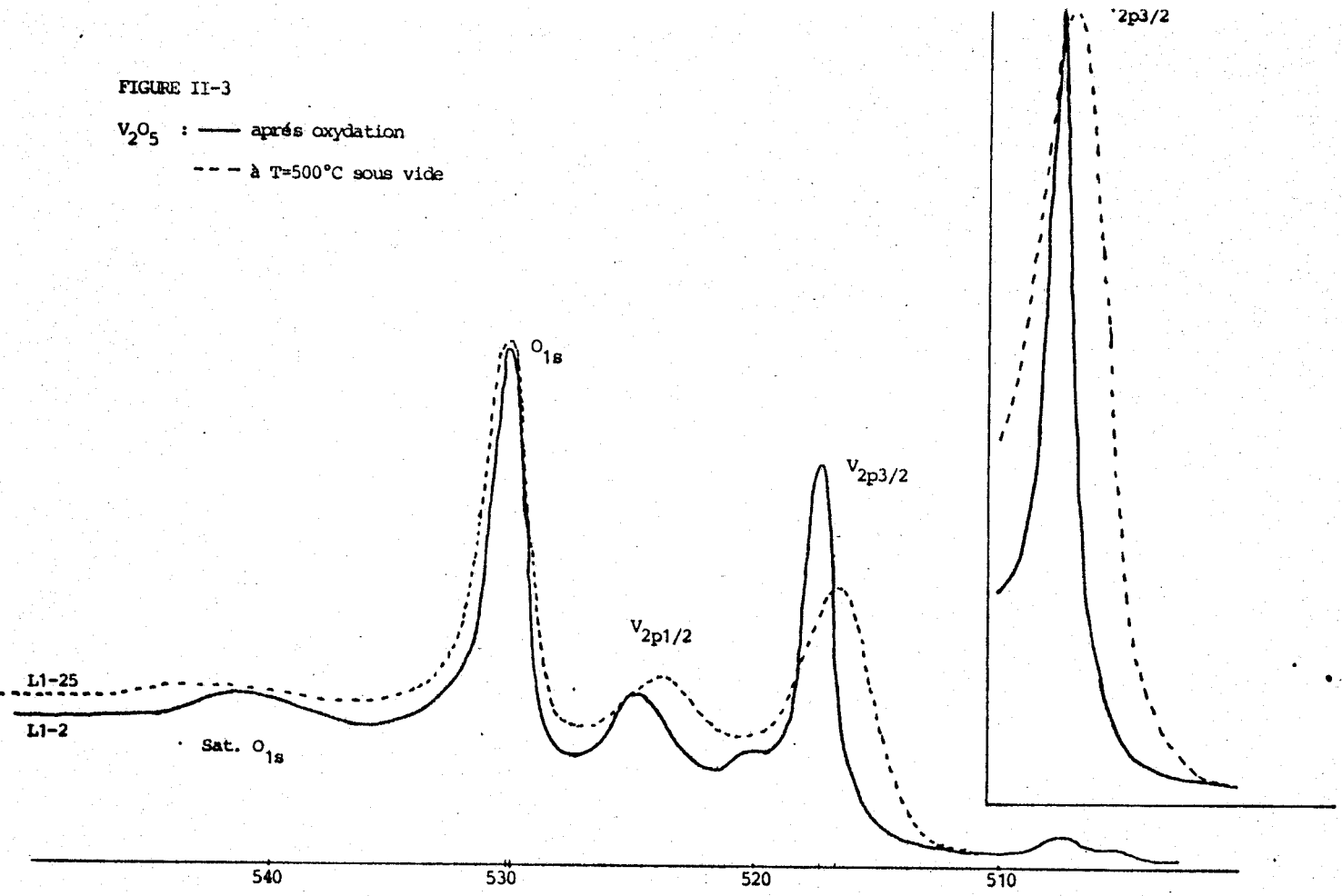


FIGURE II-4

V_2O_5 : --- juste après introduction (L2-1)
 — après decapage (L2-7)

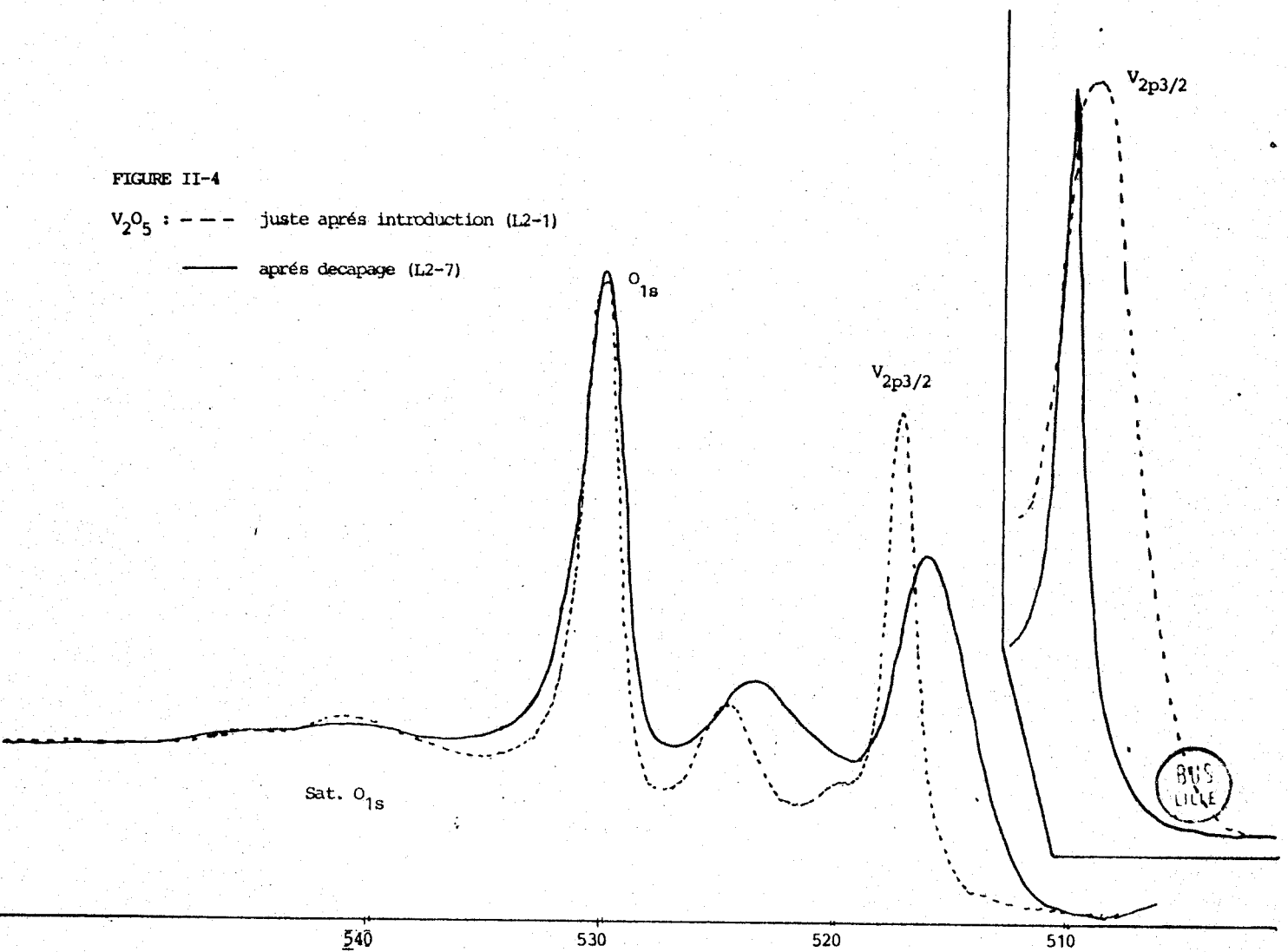


FIGURE II-5

$V_{6O_{13}}$: — après court chauffage à $T=200^{\circ}\text{C}$ (L4-)
..... après decapage (L4-15)
----- après 2^{ème} decapage (L4-21)

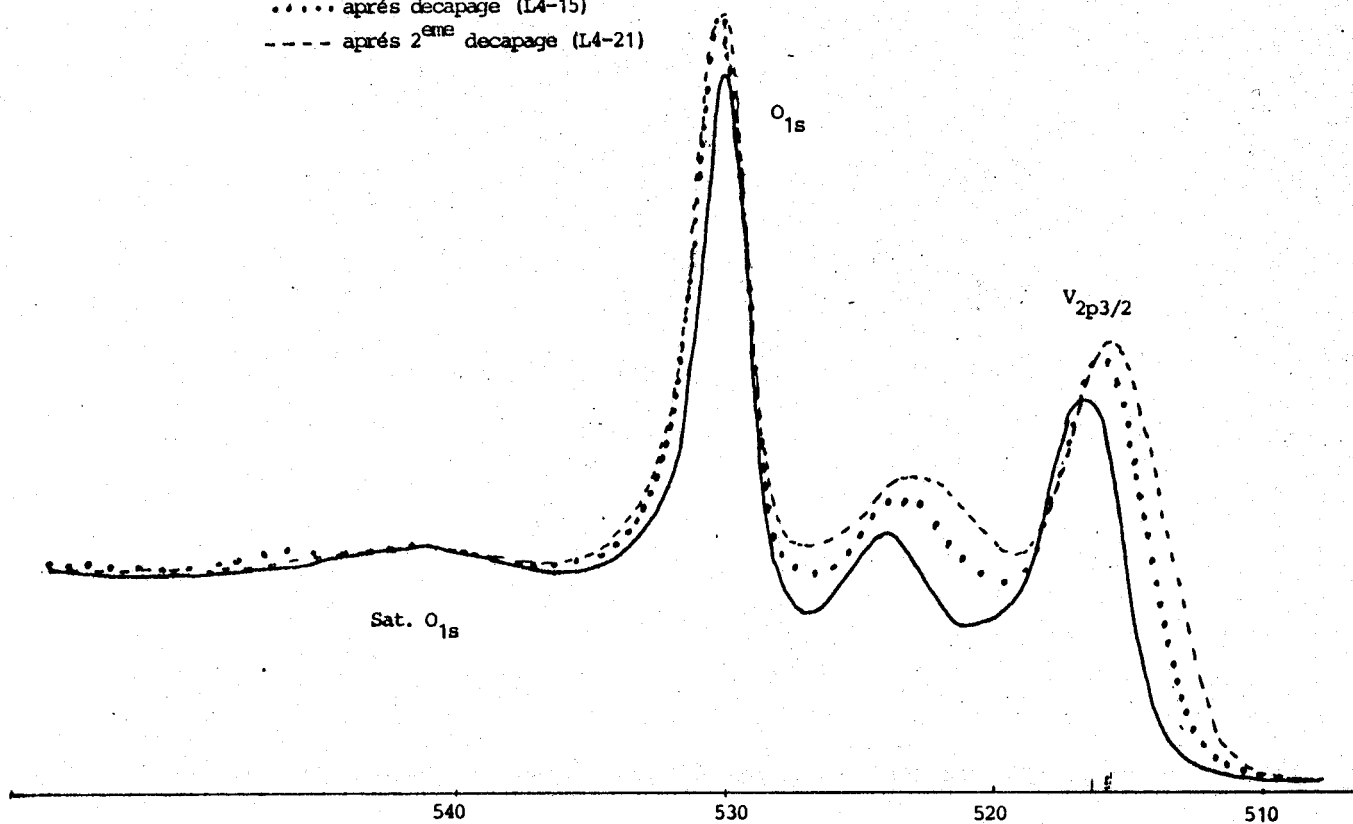


FIGURE II-6

VO_2 : — juste après introduction (L5-2)
----- après decapage (L5-9)
..... après 13 h. à $T=200^{\circ}\text{C}$ sous vide (L5-13)

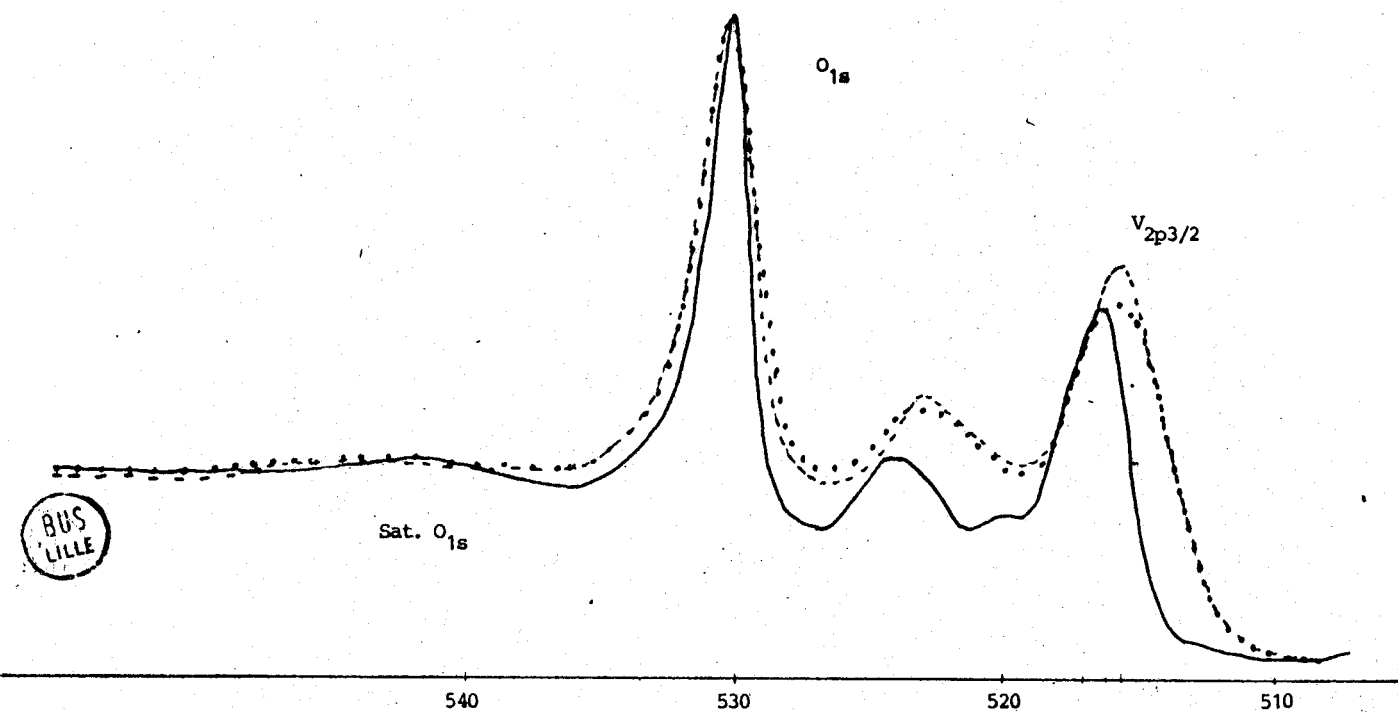


FIGURE II-6 bis

V_2O_3 : — après 14 h. à 550°C sous H.V.
- - - après décapage

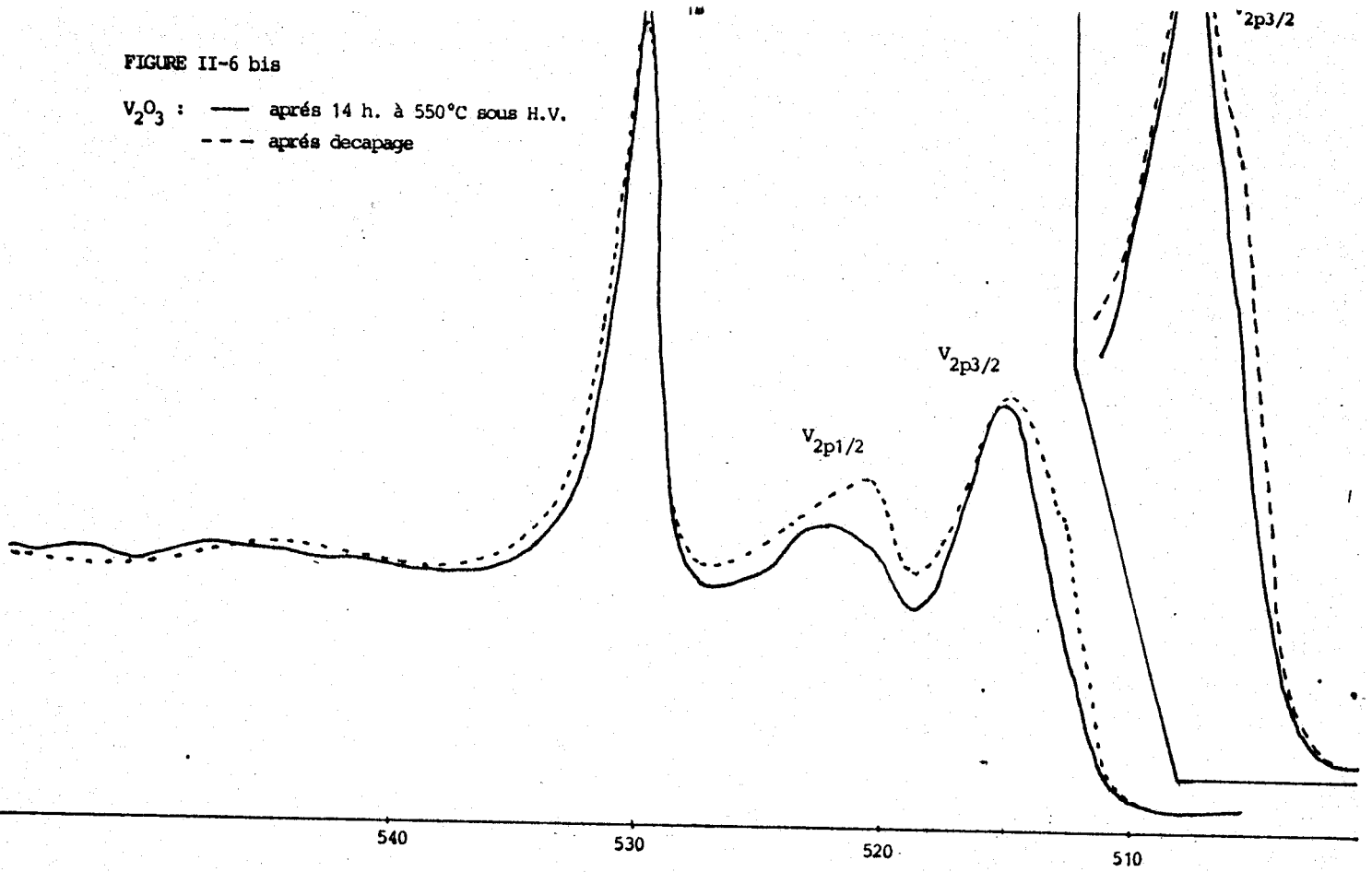


FIGURE II-7

Comparaison de V_6O_{13} (—) après court chauffage à 200°C sous vide
avec V_2O_5 (---) à 500°C sous vide

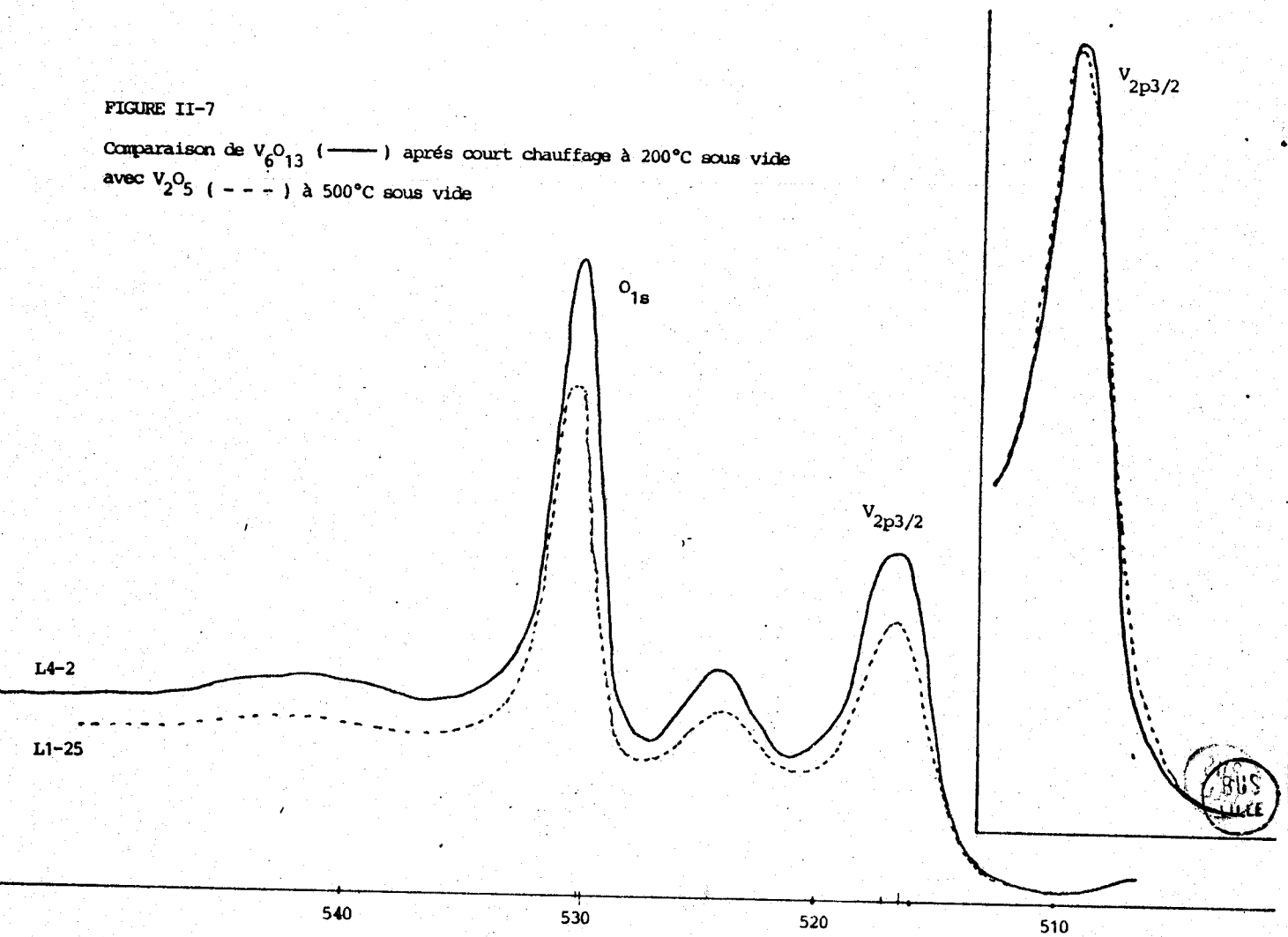


FIGURE II-8

Comparaison de VO_2 (—) (L5-2) avec V_2O_5 (- - -) à 500°C sous vide (L1-25)

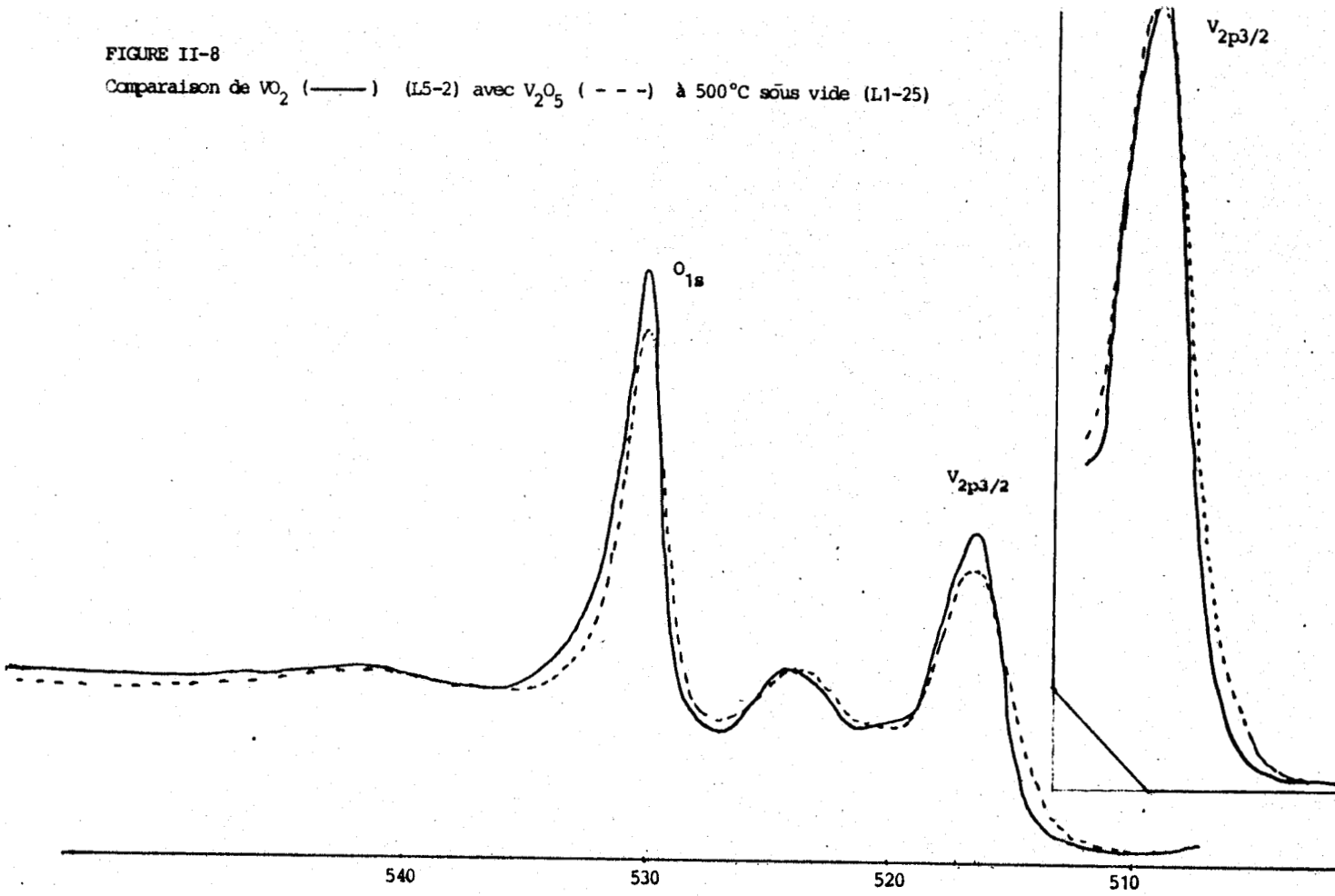


FIGURE II-9

Comparaison de V_6O_{13} (---) après court chauffage à 200°C , avec VO_2 (—) juste après introduction (L5-2)

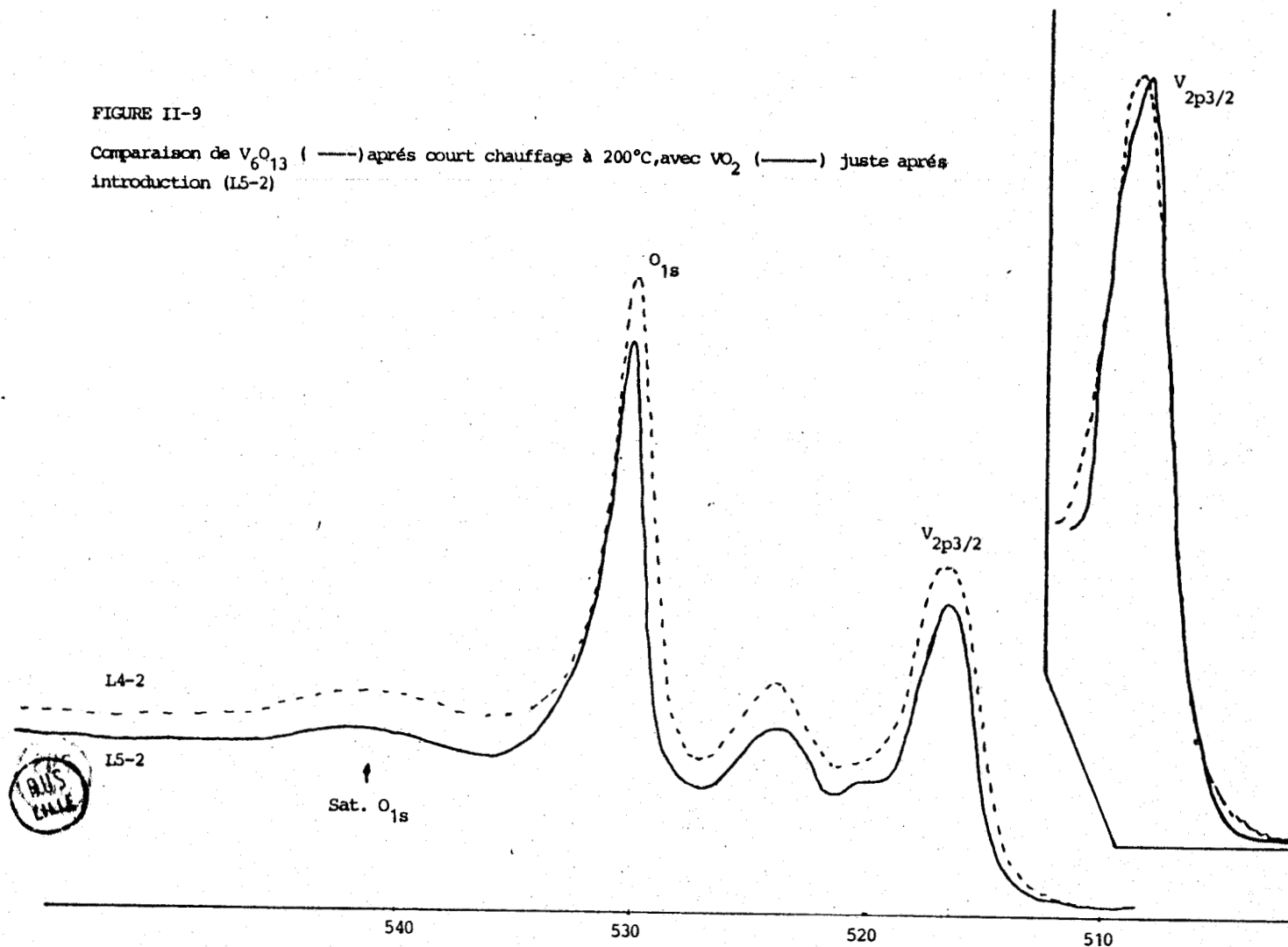


FIGURE II-10

Comparaison de V_2O_5 après decapage (—) (L2-7) avec VO_2 (---) après decapage (L5-9)

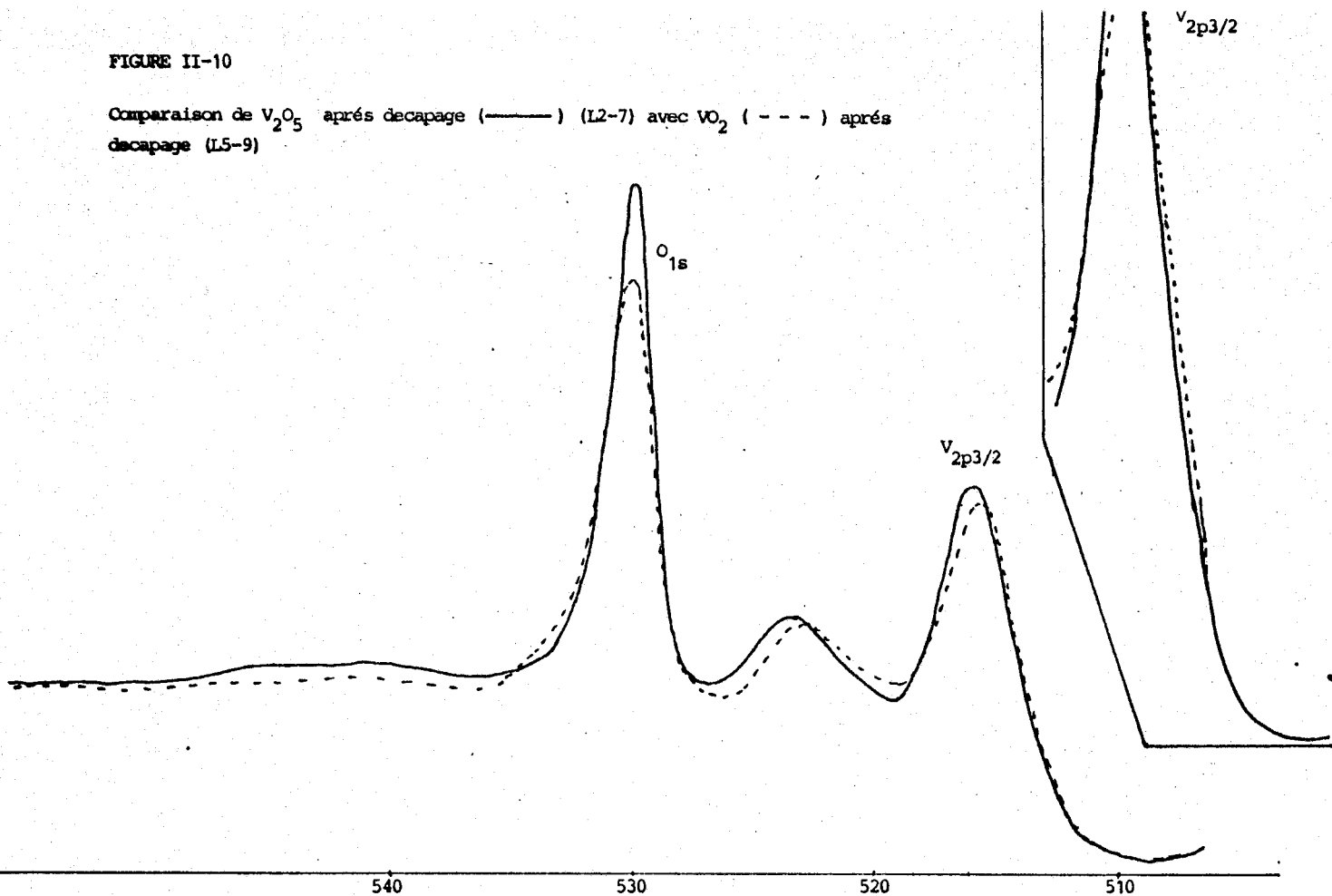


FIGURE II-11

Comparaison de V_6O_{13} après decapage (---) avec VO_2 après decapage (—)

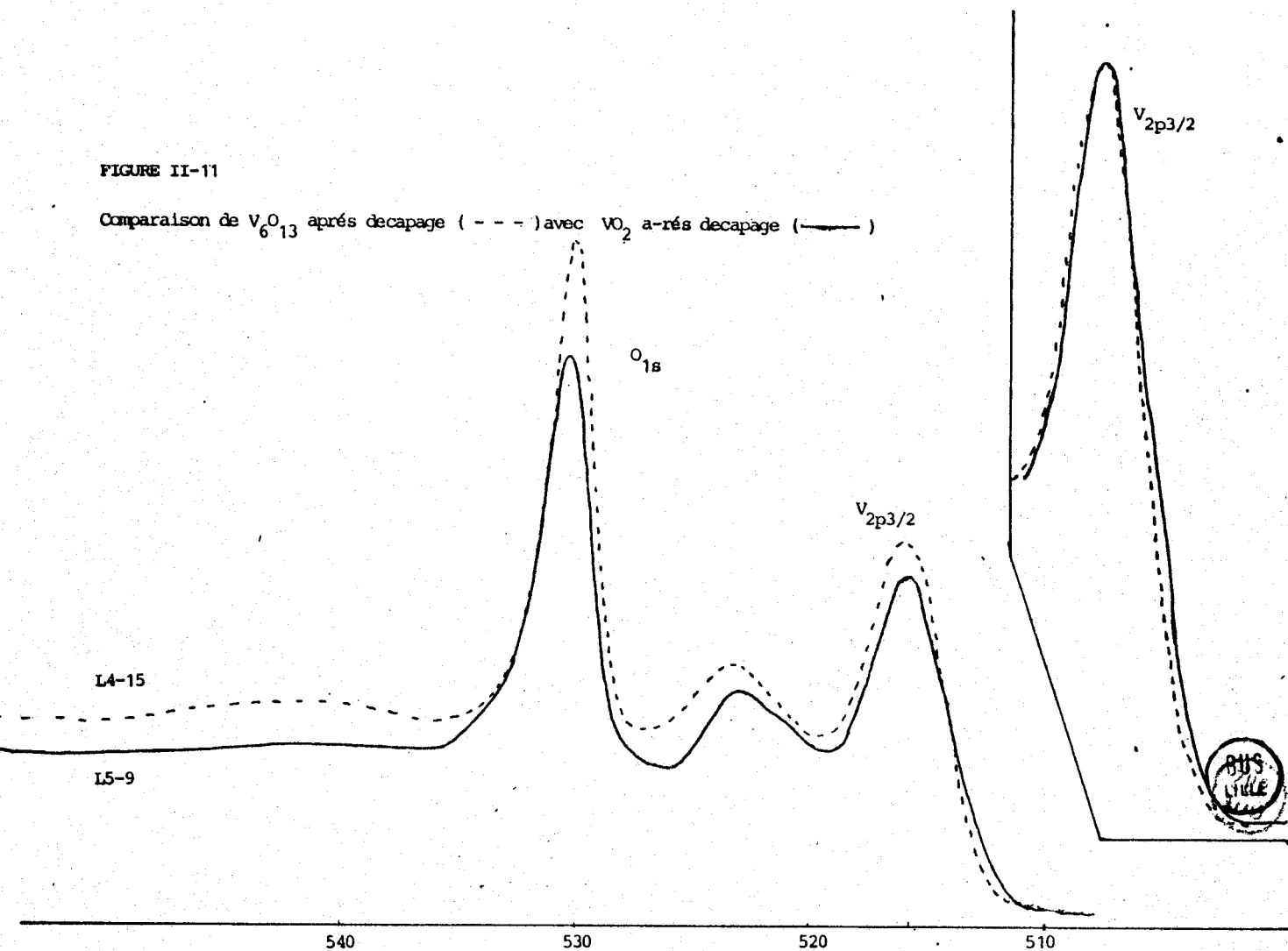
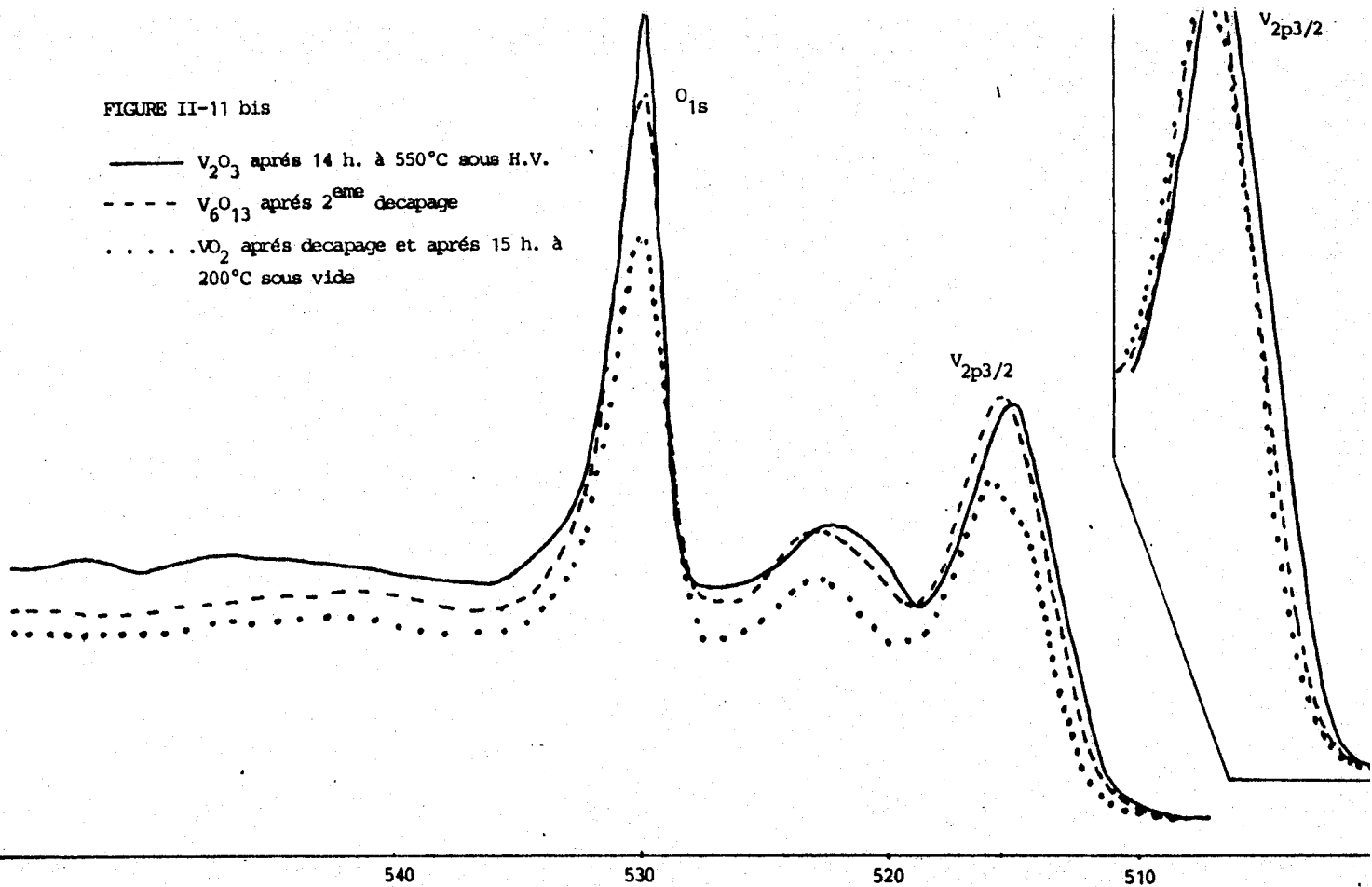


FIGURE II-11 bis

- V_2O_3 après 14 h. à 550°C sous H.V.
- - - V_6O_{13} après 2^{ème} decapage
- VO_2 après decapage et après 15 h. à 200°C sous vide



BHS
LILLE

L'ensemble de ces faits, joint à l'observation des effets du décapage sur les échantillons de V_6O_{13} et VO_2 [Figures (II.5.) et (II.6.)], nous amène à établir que le spectre de l'échantillon V_6O_{13} , pris après un court chauffage à 200°C sous vide (entrée L4-1 du tableau 9), correspond à V_6O_{13} , en volume et en surface. Ceci correspond d'ailleurs, avec le calcul approximatif du rapport V^{5+}/V^{4+} obtenu par décomposition de l'aire du pic $V_{2p3/2}$, en tenant compte de la position et la largeur du V^{5+} dans le V_2O_5 et en considérant que le reste est l'aire correspondant à V^{4+} . Le fait que la valeur trouvée pour le rapport N_O/N_V (entrée L4-1, tableau 8) soit relativement élevée, est aussi cohérent avec la concentration élevée d'oxygène à la surface de V_6O_{13} signalée par A. ANDERSSON⁽⁷¹⁾.

Nous pouvons aussi établir que le spectre de l'échantillon de VO_2 pris après décapage (entrée L5-2 du tableau 9) correspond à VO_2 en volume et en surface. Avant décapage, le VO_2 présente une surface oxydée proche de V_6O_{13} .

On constate aussi que par décapage à l'argon, V_2O_5 se réduit jusqu'à VO_2 , ce qui est en accord avec les résultats de WERFEL et Coll.⁽⁴⁸⁾. V_2O_5 légèrement contaminé en surface (sans décapage) peut se réduire à haute température sous vide jusqu'à V_6O_{13} . La réduction observée dans les spectres des entrées 25-2 et 31-4 (où les températures sont seulement 300°C) correspondraient plutôt à V_4O_9 . Les états de V_2O_5 présentant des pics $V_{2p3/2}$ de largeurs comprises entre 1,7 et 2 eV, pourraient correspondre à V_3O_7 .

L'observation de la figure (II.11.bis), où nous comparons les spectres correspondant à V_6O_{13} après deux décapages à l'argon (entrée L4-tableau 9), VO_2 après décapage et après 14 heures sous ultra-vide à 200°C (entrée L5-3) et V_2O_3 après 14 heures sous ultra-vide à 550°C (entrée L8-1), nous amène à affirmer que ce dernier spectre correspond à V_2O_3 en surface et volume (ou à une des phases de MAGNELLI très proche, comme V_3O_5), tandis que ceux de V_6O_{13} après deux décapages et VO_2 après décapage et chauffage pourraient correspondre à des phases de MAGNELLI supérieures, comme V_6O_{11} ou V_7O_{13} . V_2O_3 après décapage [Figure (II.6.bis)] fait apparaître une espèce plus réduite (entrée L8-2, tableau 9) qui pourrait correspondre aux ions V^{2+} .

Les valeurs données par SAVATZKI et Coll.⁽⁶²⁾ (Voir Tableau 1) pour VO_2 correspondent à un état oxydé de VO_2 proche de V_6O_{13} . En effet, référencé à un pic O_{1s} à 530 eV, leur niveau $V_{2p3/2}$ présente une énergie de liaison de 516,3 eV à 0°C et 516,2 eV à 100°C. Ces valeurs sont plus proches de nos valeurs trouvées pour V_6O_{13} (entrée L4-1, tableau 4) que pour VO_2 (entrée L6-2 du même tableau). En faisant la même correction de l'énergie de liaison, on voit que les valeurs données par ces auteurs pour V_2O_3 correspondent à nos valeurs pour VO_2 (entrée L5-2, tableau 4).

Il faut noter que les largeurs du pic O_{1s} de nos échantillons VO_2 et V_2O_3 sont plus grandes que celles présentées par ces auteurs. Nous n'avons pour l'instant aucune explication. Ces auteurs disposaient d'un appareil muni d'un monochromateur, mais il n'apparaît pas clairement, dans leur article, s'ils l'ont utilisé pour leurs mesures. Nous sommes cependant certains, compte tenu de ce qui a été dit précédemment, que cette différence de largeur du pic O_{1s} n'est pas due à un problème de contamination.

VI - ETUDE DES STRUCTURES SATELLITES -

Depuis plusieurs années il est bien établi, dans la littérature^(42,73-77) que les composés des métaux de transition présentent des structures satellites du type "shake-up" (Voir Première Partie) dans les pics correspondant à des niveaux profonds des cations. Ce fait a aussi été établi pour les composés du type $3d^n$ ^(78,79), notamment sur le Sc_2O_3 , le TiO_2 et les halogénures de Sc, Ti et V. Nous présentons, dans le tableau 10, les valeurs trouvées dans la littérature. Nous y ajoutons les valeurs que nous avons trouvées pour le TiO_2 sous ses deux formes anatase et rutile. Une simple observation de ce tableau montre qu'il est très logique de s'attendre à ce que les oxydes de vanadium, notamment le V_2O_5 présentent aussi des structures satellites.

VI.1. Satellites anioniques :

Malgré l'attention portée au phénomène du "shake-up" dans la littérature, ce n'est que tout récemment que la présence de structures satellites, pour le pic O_{1s} d'une série d'oxydes, dont le TiO_2 , a été établie⁽⁷⁷⁾.

Nous avons aussi constaté la présence de ces satellites dans le TiO_2 (anatase et rutile) et pour la première fois sur le V_2O_5 [Figure (II.12)]. Nous pouvons voir (Courbe n° 2) que, si on fait subir à l'échantillon un décapage sévère (entrée L2-2, tableau 9), la structure satellite diminue fortement et elle se rétablit après le traitement d'oxydation (Courbe n° 3). Le chauffage de l'échantillon à $550^\circ C$ sous vide (entrée L2-4, tableau 9) fait aussi diminuer le satellite mais de façon moins accentuée que le décapage à l'argon. Ce comportement suit parfaitement celui de l'état d'oxydation de V_2O_5 : plus l'échantillon est oxydé, plus le satellite est intense et vice et versa.

La position de cette structure satellite peut être fixée à 11 eV du pic O_{1s} et son intensité est environ 22% de l'intensité du pic principal.

Sur la figure (II.13) nous présentons l'évolution de cette structure dans V_6O_{13} et VO_2 . Nous remarquons que, dans les deux cas, lorsque les échantillons viennent d'être introduits (état plus oxydé), le satellite est présent mais avec, cependant, une intensité plus faible que dans V_2O_5 et sa position est à 11,7 eV du pic O_{1s} . Lorsque les échantillons sont soumis au traitement d'oxydation, l'intensité du satellite augmente considérablement et il apparaît à la même énergie que dans V_2O_5 . Ceci correspond d'ailleurs avec l'état d'oxydation décelé dans les résultats présentés dans les entrées L4-5 et L5-5 du tableau 9.

HEDGE et Coll.⁽⁷⁷⁾ différencient deux pics dans les structures satellites du pic O_{1s} . L'un d'entre eux sortirait à ≈ 15 eV du pic principal et l'autre à ≈ 9 eV. Ces auteurs attribuent le premier à une transition $e_g \rightarrow e_g^*$ et celui placé à 9 eV à la transition $t_{2g} \rightarrow t_{2g}^*$. Ils arrivent à cette conclusion en se servant de l'interprétation attribuant la présence des satellites "shake-up" à des transitions électroniques dans les états de valence avec transfert de charge (Voir Première Partie). Cette interprétation a été donnée pour les satellites des niveaux profonds cationiques dans les composés des métaux de transition. Si on veut l'étendre aux satellites observés dans les anions, il faut accepter que, dans ce cas, le transfert de charge se fait dans le sens métal \rightarrow ligande⁽⁸⁰⁾ et pour cela il faut que le ligande dispose d'orbitales π^* de basse énergie et vides. Ceci serait le cas pour CO, pyridine, acétylacétonate, etc...⁽⁸¹⁾, mais ce n'est pas le cas généralement accepté pour les oxydes.

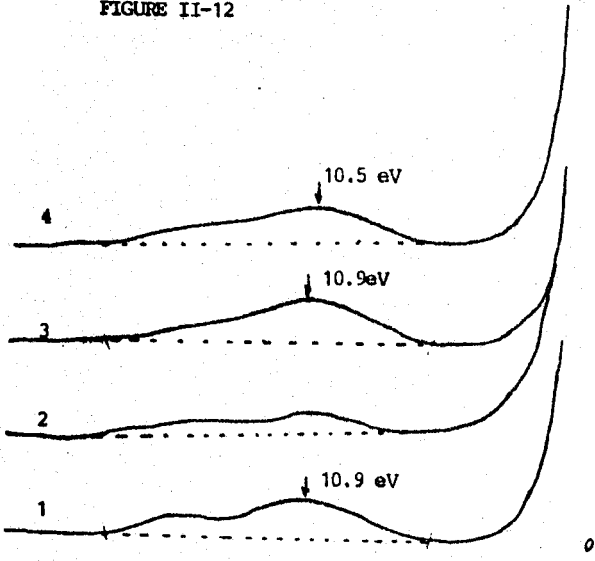
TABLEAU 10

Echant.	ΔE	I_s	Refer.
ScF ₃	12.2	0.23	(78)
ScBr ₃	12.2	0.1	(73)
ScO ₃	11.7	0.4	(79)
TiF ₃	13	0.11	(78)
TiF ₄	14.7	0.11	(78)
TiO ₂	13.5	0.12	(78)
VF ₃	13	0.1	(73)
VF ₄	14.4	0.1	(73)
TiO ₂ (anat.)	13.6	0.3	
TiO ₂ (ruti.)	13.05	0.3	

ΔE = écart d'énergie entre le pic 2p_{3/2}
et la structure satellite

I_s = rapport d'intensité entre le pic
principal et le satellite

FIGURE II-12



a) Structure satellite du pic O_{1s} dans V_2O_5

1. V_2O_5 juste après introduction
2. après decapage
3. après re-oxydation
4. à $T=550^\circ C$ sous vide

b) Structure satellite du pic O_{1s} dans TiO_2 :

1. Anatase
2. Rutile

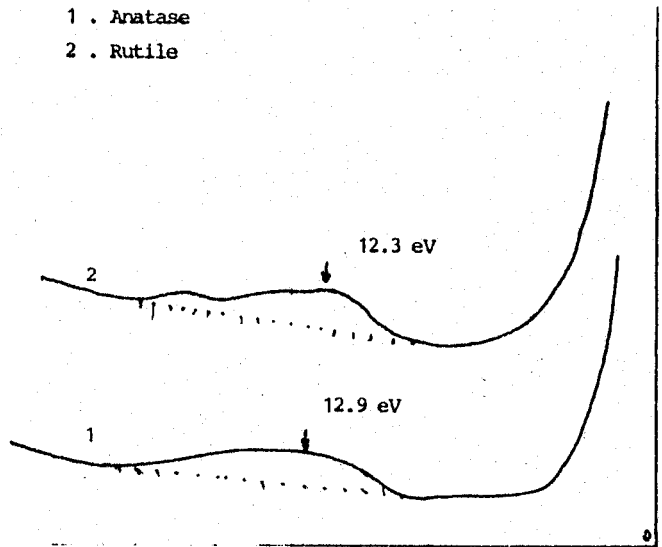
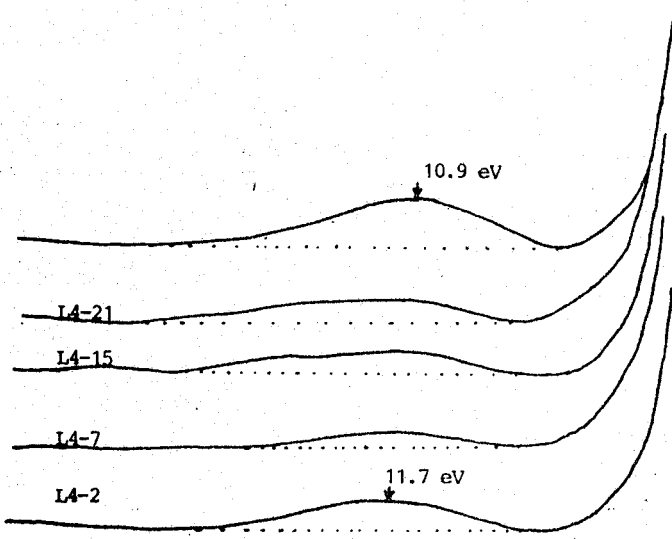
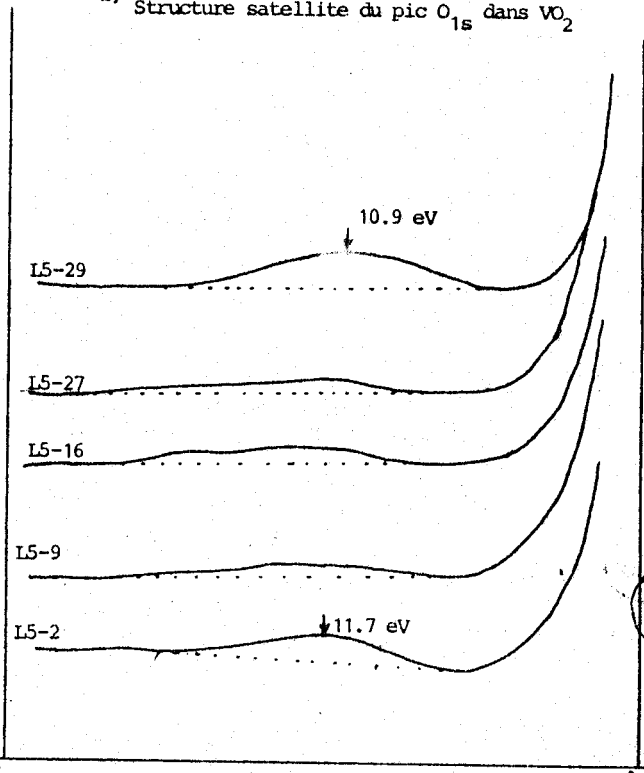


FIGURE II-13

a) Structure satellite du pic O_{1s} dans V_6O_{13}



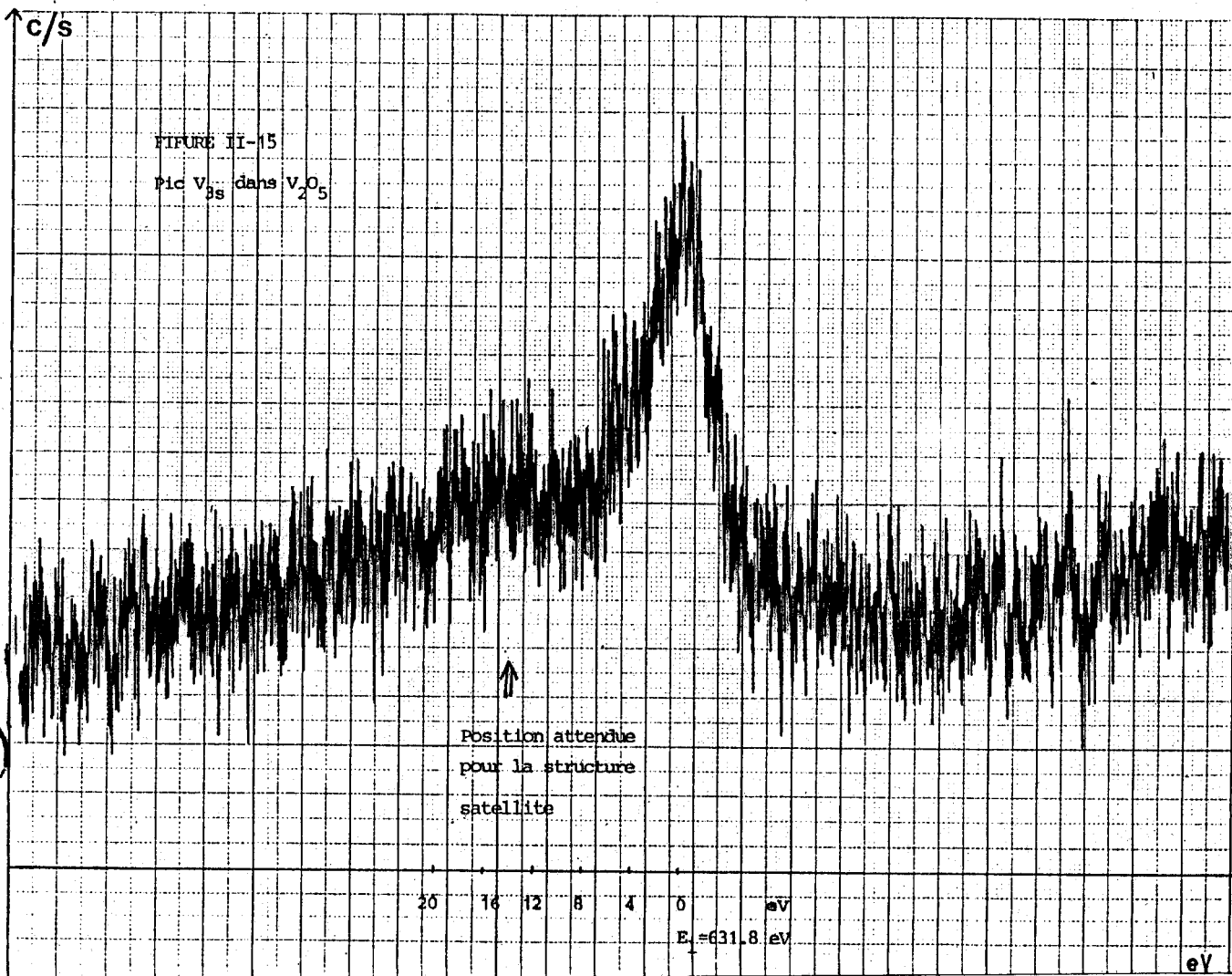
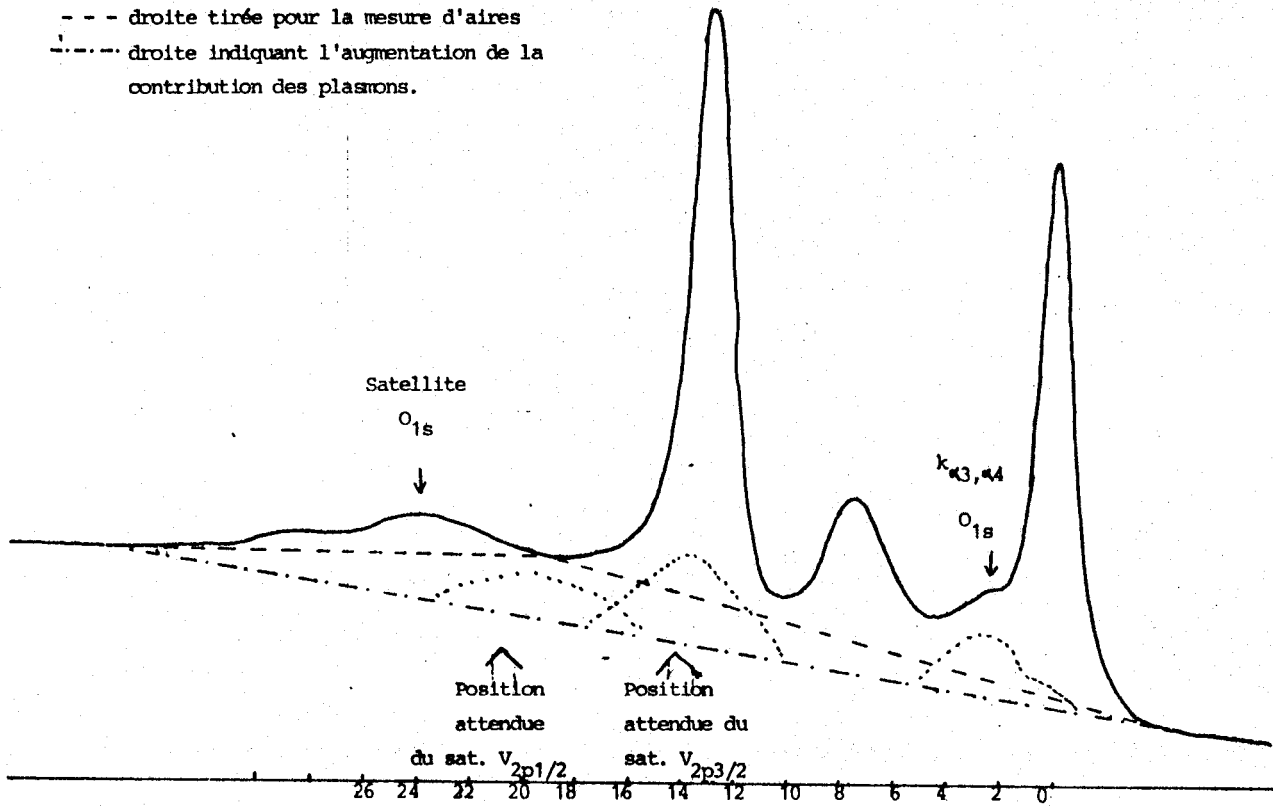
b) Structure satellite du pic O_{1s} dans VO_2



BMS
LILLE

FIGURE II-14

- - - droite tirée pour la mesure d'aires
 - - - - droite indiquant l'augmentation de la contribution des plasmons.



BUS LILLE

L'interprétation donnée par HEDGE et Coll.⁽⁷⁷⁾ n'est pas adéquate pour deux raisons : d'une part il est difficile d'imaginer que, dans le cas de la perte d'un électron par photoejection du niveau O_{1s} , l'énergie de relaxation puisse jouer dans le sens de produire encore un transfert de charge dans le sens oxygène-métal (on devrait plutôt attendre le contraire). D'autre part, pour les oxydes du type $3d^0$ (TiO_2 , V_2O_5 , Sc_2O_3) il n'est pas possible d'avoir une transition métal $3d \rightarrow$ oxygène, puisque les orbitales $3d$ sont vides.

Dans le cas de V_2O_5 nous avons montré que la présence du satellite est liée à un état de l'échantillon bien oxydé. Ceci signifie l'existence d'un oxygène vanadyle avec une très courte distance de la liaison V-O ($1,58 \text{ \AA}$). Le recouvrement des orbitales de cet oxygène avec celles du vanadium est très grand et l'interaction pd π entre les orbitales O_{2p} de l'oxygène vanadyle et les orbitales $dxz, dyz(t_{2g})$ du vanadium est très importante⁽⁸²⁾. Il est vraisemblable que, dans ces conditions, parler en termes d'électrons de valence localisés dans un des deux atomes et de transfert de charge de l'un à l'autre est très risqué.

Dans le calcul de la structure de la bande de valence de V_2O_5 on arrive à montrer⁽⁸²⁾ que les états $3d$ de la bande présentent une certaine occupation. Ceci permet d'avancer, comme explication, des satellites du pic O_{1s} dans le V_2O_5 , une transition à l'intérieur de la bande de valence entre des parties à caractère $3d$ du métal et des parties à caractère p de l'oxygène.

VI.2. Satellites cationiques :

En ce qui concerne les structures satellites cationiques, les résultats pour Sc_2O_3 et TiO_2 laissent prévoir l'apparition de satellites "shake-up" pour le V_{2p} à un écart énergétique $\geq 13,6$ eV (valeur pour TiO_2 et $\leq 11,4$ eV pour VF_4) à partir du pic principal et avec une intensité de l'ordre de 25% ou 30%. Malheureusement ceci signifie que les positions du satellite du pic $V_{2p_{3/2}}$ et du pic O_{1s} seront presque identiques [Voir Figure (II.14)].

L'étude du satellite dans les régions des pics V_{3p} et V_{2s} est également rendue difficile car, pour V_{3p} , le satellite devrait apparaître à la même position que les satellites $K_{\alpha_{3,4}}$ du pic V_{3s} [Figure (II.16)] et dans la région V_{2s} [Figure (II.15)] l'étude est gênée par le mauvais rapport signal/bruit.

21/10
1971

Il y a cependant trois faits qui, pris séparément, ne permettent pas d'affirmer la présence de satellites, mais qui, considérés ensembles, montrent l'existence de ces satellites.

- 1° - L'observation de la région V_{2s} laisse deviner l'existence de ces satellites (tout au moins elle ne permet pas de les nier).
- 2° - Dans la région V_{3p} , si on tient compte du fait que les satellites K_{α_3, α_4} ont une intensité de 10% du pic d'origine (en l'occurrence le V_{3s}), on voit qu'il reste encore une contribution importante dans la partie signalée par une flèche dans la figure (II.16).
- 3° - L'ensemble des valeurs obtenues pour le rapport N_O/N_V (colonne 1, tableau 8) revient à des valeurs plus en accord avec l'état d'oxydation si on accepte l'existence de ces satellites.

C'est ce dernier point que nous allons développer par la suite.

Si nous prenons les échantillons V_2O_5 dont on est certain qu'ils sont bien oxydés et considérons que, dans cet état, ils doivent présenter un rapport stoechiométrique $N_O/N_V = 2,5$, nous pouvons substituer cette valeur dans l'expression [4.3.] et nous aurons :

$$\frac{I_{O_{1s}}}{I_{V_{2p3/2}}} = 1,24 \quad [II.1.4.]$$

Si maintenant on calcule l'expression $I_{O_{1s}}/I_{V_{2p3/2}}$ à partir des valeurs du tableau 8, l'écart entre ces résultats et la valeur présentée dans [4.4.] donnera une idée de la présence et l'importance des satellites. Pour ceci nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} I_{O_{1s}} &= I_1 + I_2 - I_3 \\ I_{V_{2p3/2}} &= I_4 + I_5 \end{aligned} \quad [II.1.5.]$$

- où
- I_1 = Intensité mesurée du pic O_{1s}
 - I_2 = Intensité du satellite du pic O_{1s} ($\approx 0,22 I_1$)
 - I_3 = la partie du satellite du pic $V_{2p3/2}$ incluse dans la mesure de I_1 ($\approx \alpha I_4$)

I_4 = Intensité mesurée du pic $V_{2p3/2}$

I_5 = Intensité du satellite du pic $V_{2p3/2}$ ($\equiv \beta I_4$)

en substituant dans [II.4.] on a :

$$\frac{I_1 + I_2 - \alpha I_4}{I_4 + \beta I_4} = 1,24 \quad [II.1.6.]$$

soit

$$\frac{I_1 + I_2}{I_4(1 + \beta)} = 1,24 + \frac{\alpha}{1 + \beta}$$

et finalement :

$$\frac{I_1 + I_2}{I_4} = [1,24 + \frac{\alpha}{1 + \beta}] (1 + \beta) \quad [II.1.7.]$$

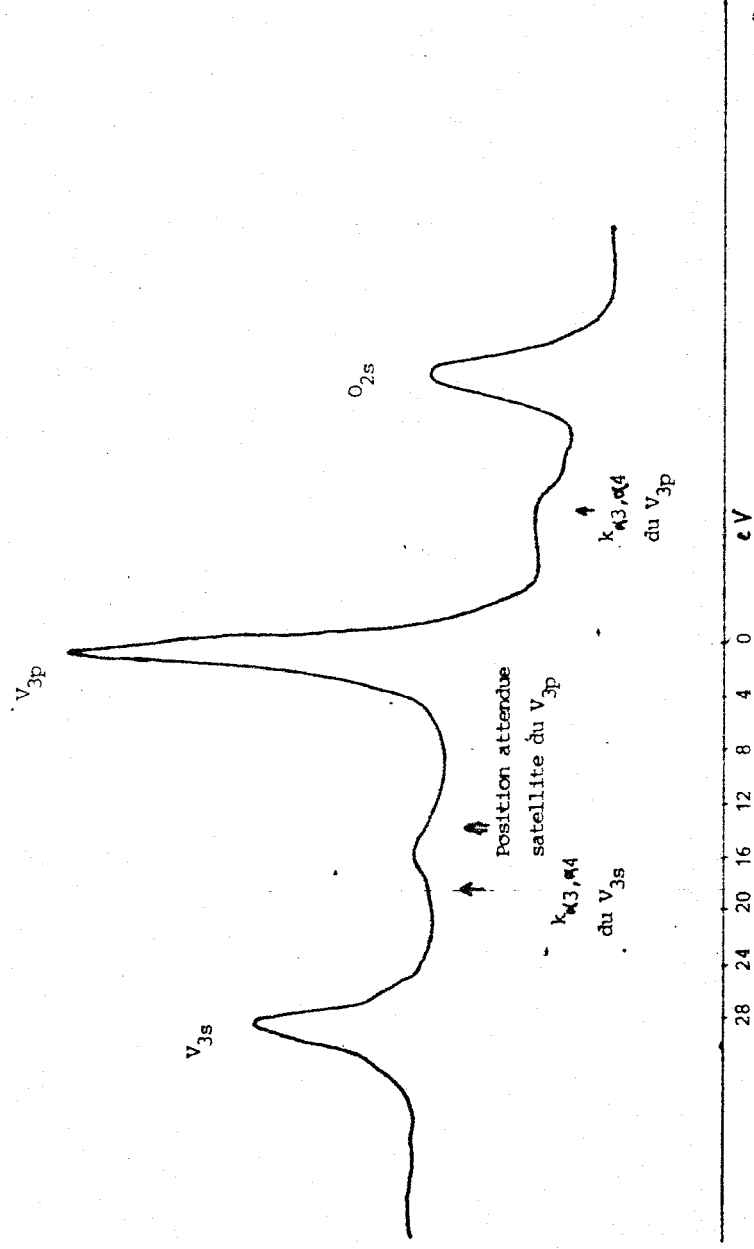
Afin de diminuer les perturbations statistiques, nous substituons la partie gauche de cette expression par la moyenne des valeurs obtenues correspondant à des états de V_{2O_5} bien oxydé. Cette valeur est 1,7. On a donc :

$$1,7 = [1,24 + \frac{\alpha}{1 + \beta}] (1 + \beta) \quad [II.1.8.]$$

Pour étudier les valeurs possibles de α et β nous faisons d'abord l'hypothèse que tout le satellite de $V_{2p3/2}$ a été compté dans la mesure de I_0 , soit $\alpha = \beta$. En remplaçant dans [II.1.8.], on obtient la valeur $\beta = 0,2$. C'est-à-dire que l'intensité du satellite de $V_{2p3/2}$ serait de 20% de celle du pic principal. Cette valeur est plausible si on tient compte de l'extrapolation des résultats donnés sur Sc et Ti. Dans le tableau 11, colonne 1, nous présentons les valeurs recalculées de N_0/N_V en tenant compte des satellites pour la valeur $\beta = 0,2$.

Si nous prenons ensuite l'hypothèse $\alpha = 0$, c'est-à-dire qu'aucune partie du satellite de $V_{2p3/2}$ n'est incluse dans I_0 , nous obtenons, dans [4.8.], la valeur $\beta = 0,37$ qui est elle-aussi plausible. Cette dernière hypothèse nous semble cependant peu probable en raison de l'emplacement du satellite. Nous pouvons faire l'hypothèse $\beta = 0,3$, ce qui, à partir de [II.1.8.] donne $\alpha = 0,09$. Ceci signifie qu'un tiers du satellite de $V_{2p3/2}$ serait compté dans la mesure de I_0 . Dans le tableau 11, colonnes 2 et 3 nous présentons les valeurs recalculées de

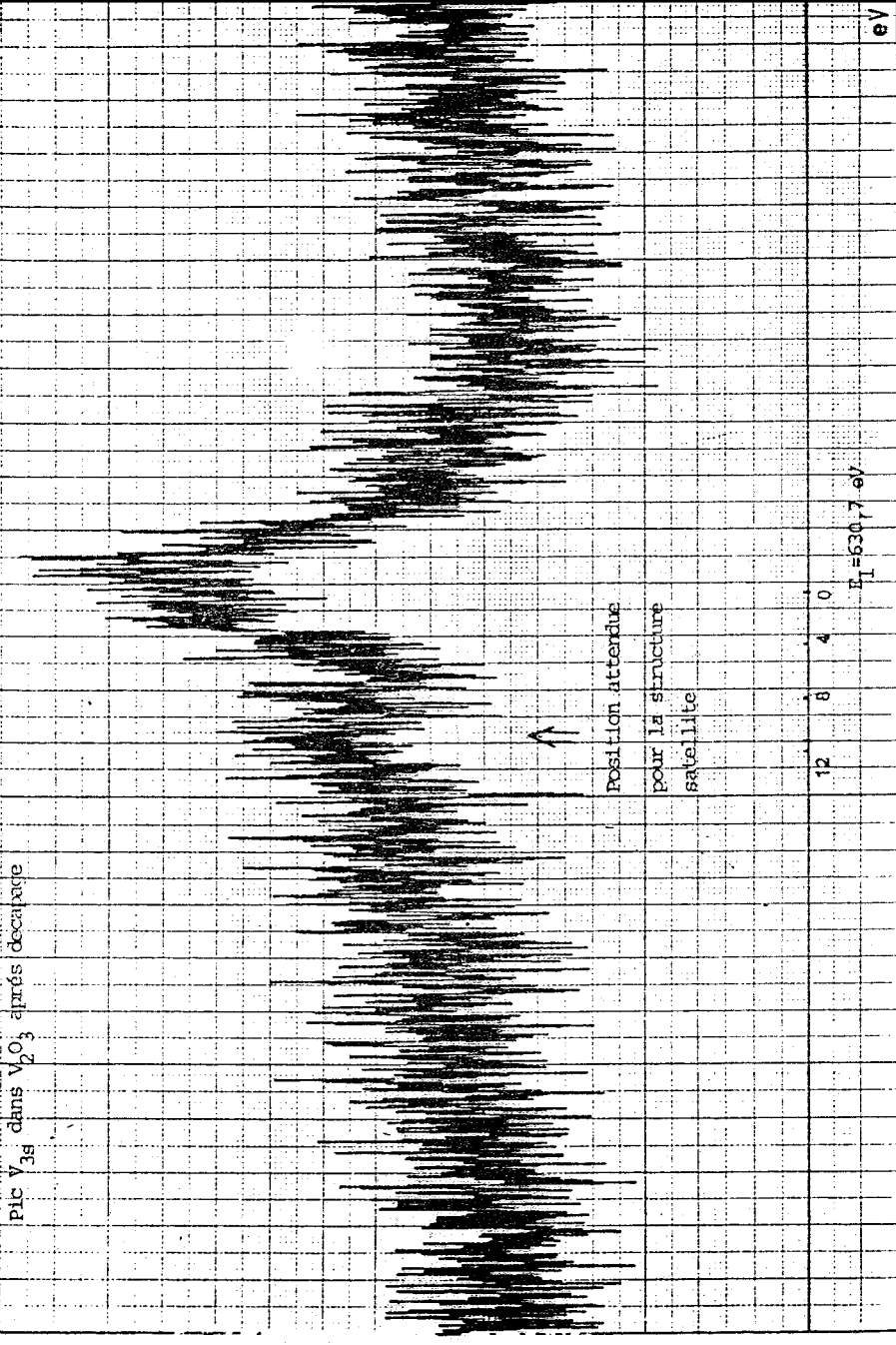
FIGURE II-16



c/s

FIGURE II-17

Pic V_{3s} dans V_2O_5 après décauxce



MS
FILE

eV

N_0/N_V pour $\beta = 0,37$ et $\beta = 0,3$. La colonne 4 reproduit les valeurs de la colonne 1 du tableau 8 calculées sans tenir compte des satellites.

Nous constatons que l'introduction de structures satellites améliore la valeur moyenne du rapport N_0/N_V , les meilleurs résultats étant obtenus pour les valeurs $\beta = 0,3$, $\alpha = 0,09$ et $\beta = 0,37$, $\alpha = 0$.

L'ensemble des trois faits mentionnés ci-dessus nous amènent à proposer l'existence d'une structure satellite du type "shake-up" pour les niveaux cationiques de V_2O_5 . Cette structure serait placée à ≈ 14 eV du pic principal avec une intensité comprise entre 30% et 37% de l'intensité du pic principal. On peut s'attendre, en principe, à ce que cette intensité diminue dans les oxydes inférieurs, compte tenu du fait que, dans l'interprétation la plus répandue du phénomène "shake-up", l'intensité dépend inversement de l'occupation des niveaux 3d du cation. On peut également s'attendre à ce que l'écart entre le pic principal et son satellite diminue dans les oxydes inférieurs à V_2O_5 . Ceci paraît être confirmé en regardant la région du pic V_{2s} d'un échantillon V_2O_3 après décapage [Figure (II.17)] où le satellite est placé à ≈ 11 eV du pic principal.

VII - INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LES OXYDES -

VII.1. Temps d'irradiation :

Nous avons constaté l'influence du faisceau sur la position du pic C_{1s} . Ce pic présente, sous l'effet du rayonnement, une tendance à se déplacer vers les plus hautes énergies de liaison (Tableau 6, Colonne 4). Ce phénomène ne peut pas être attribué à un effet de charge puisque les autres pics de l'échantillon ne suivent pas la même tendance. Il est aussi peu probable qu'il soit dû à un déplacement apparent produit par l'adsorption d'une espèce carbonée dont l'énergie de liaison serait différente, la variation d'intensité n'étant pas suffisante. D'ailleurs, dans cette dernière hypothèse, le phénomène devrait se présenter dès l'introduction de l'échantillon dans le spectromètre et il devrait être absent dans les mesures faites dans le Leybold Heraeus. L'effet est lié à la présence du faisceau R.X., de plus si l'échantillon est à nouveau soumis au traitement d'oxydation, le pic C_{1s} retourne à sa valeur de départ (Tableau 6, entrées 30-1 et 31-1) et, une fois sous l'action de la radiation, son déplacement vers les hautes énergies de liaison se reproduit.

TABLEAU 11

Echant.	N_0/N_V			
	$\beta = 0.2$ $\alpha = 0.2$	$\beta = 0.37$ $\alpha = 0$	$\beta = 0.3$ $\alpha = 0.09$	sans sat.
24-1	2.31	2.31	2.3	2.64
25-1	2.19	2.21	2.19	2.53
28-1	2.88	2.81	2.83	3.21
29	2.94	2.87	2.89	3.28
30-1	2.64	2.61	2.61	2.98
31-1	2.96	2.89	2.9	3.30
L1-1	2.74	2.69	2.7	3.08
L2-1	2.57	2.54	2.54	2.91
L2-3	2.32	2.33	2.31	2.66
24-2	2.45	2.61	2.61	2.98
30-2	3.07	2.99	3.01	3.41
Valeur moyenne	2.64	2.62	2.62	3.00



Par contre, dans des conditions normales de l'échantillon (propre et pur) on n'a observé aucune influence de la radiation, ni sur les positions des pics de l'oxygène ou du vanadium, ni sur l'état d'oxydation des échantillons. Nous n'avons pas constaté le phénomène de photo-désorption des ions O^+ établi dans la littérature^(57,60) qui aurait dû se traduire par une réduction de l'échantillon. Le phénomène n'est peut être pas suffisamment intense pour être décelé dans les intervalles de temps que nous avons utilisés (≤ 7 heures), compte tenu de l'énergie des photons.

Par contre, on a constaté la tendance du pic $V_{2p3/2}$ à diminuer d'intensité en absolu et tant par rapport à l'oxygène sans pour autant présenter de manifestation de réduction.

VII.2. Influence des impuretés en surface :

VII.2.1. Contamination carbonée :

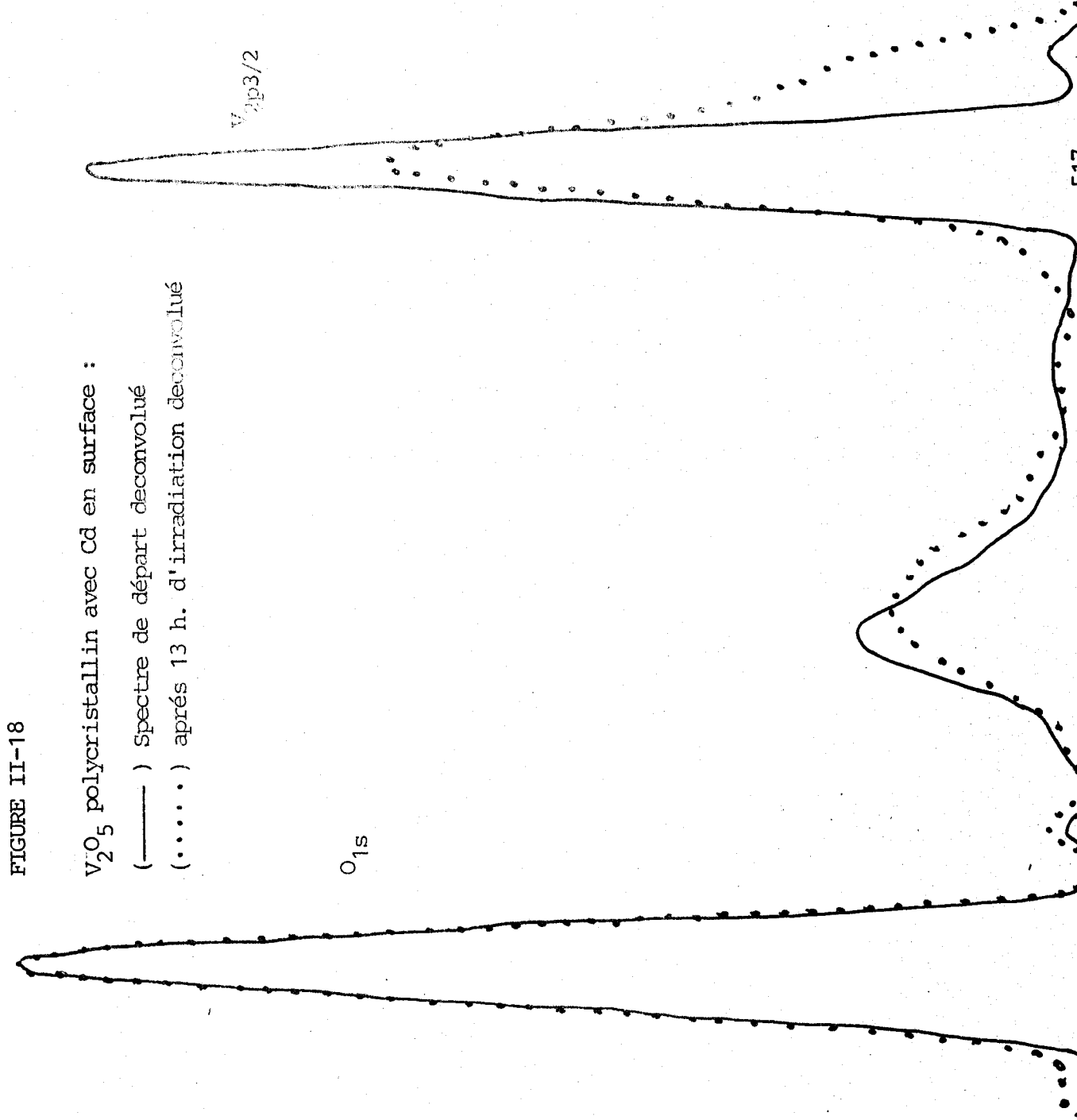
Dans les échantillons de V_2O_5 , aussi monocristallins (entrées 25-1 et 25-2, tableau 9) que polycristallins (entrées 31-1 et 31-4) qui présentent uniquement une contamination carbonée en surface, on observe que, lorsqu'on chauffe sous ultra-vide à $300^\circ C$, ils se réduisent jusqu'à V_4O_9 . Si l'échantillon est chauffé à $500^\circ C$ sous ultra-vide, il se réduit à V_6O_{13} (entrée L5-6, tableau 9). Cependant, quand on fait l'expérience avec un échantillon polycristallin en nettoyant bien la surface (par décapage argon et en réoxydant après), le chauffage de l'échantillon sous ultra-vide à $550^\circ C$ produit une réduction beaucoup moins marquée que dans le cas précédent. Cette différence de comportement entre échantillons "propres" et échantillons contaminés est en accord avec le fait observé par L.E.E.D., par CALPAERT et Coll.⁽⁴⁷⁾, que les échantillons propres chauffés sous vide perdent l'oxygène d'une façon homogène sans donner lieu à une phase sous-oxydée en surface.

VII.2.2. Contamination métallique :

Deux échantillons de V_2O_5 , l'un monocristallin et l'autre polycristallin, ont été traités pendant 60 heures sous oxygène à $550^\circ C$; après traitement et sous vide, une faible quantité de cadmium provenant des soudures de la canne d'introduction s'est déposée par évaporation sur la surface de l'échantillon. En tenant compte des sections efficaces, des énergies cinétiques des pics C_{1s} et $Cd_{3d5/2}$ et de leur rapport d'intensité,

FIGURE II-18

V_2O_5 polycristallin avec Cd en surface :
(—) Spectre de départ déconvolué
(.....) après 13 h. d'irradiation déconvolué



AUS
LILLE

FIGURE II-17

V_2O_5 monocristallin avec Cd en surface :

(—) Spectre de départ déconvolué

(.....) après 6h. d'irradiation déconvolué

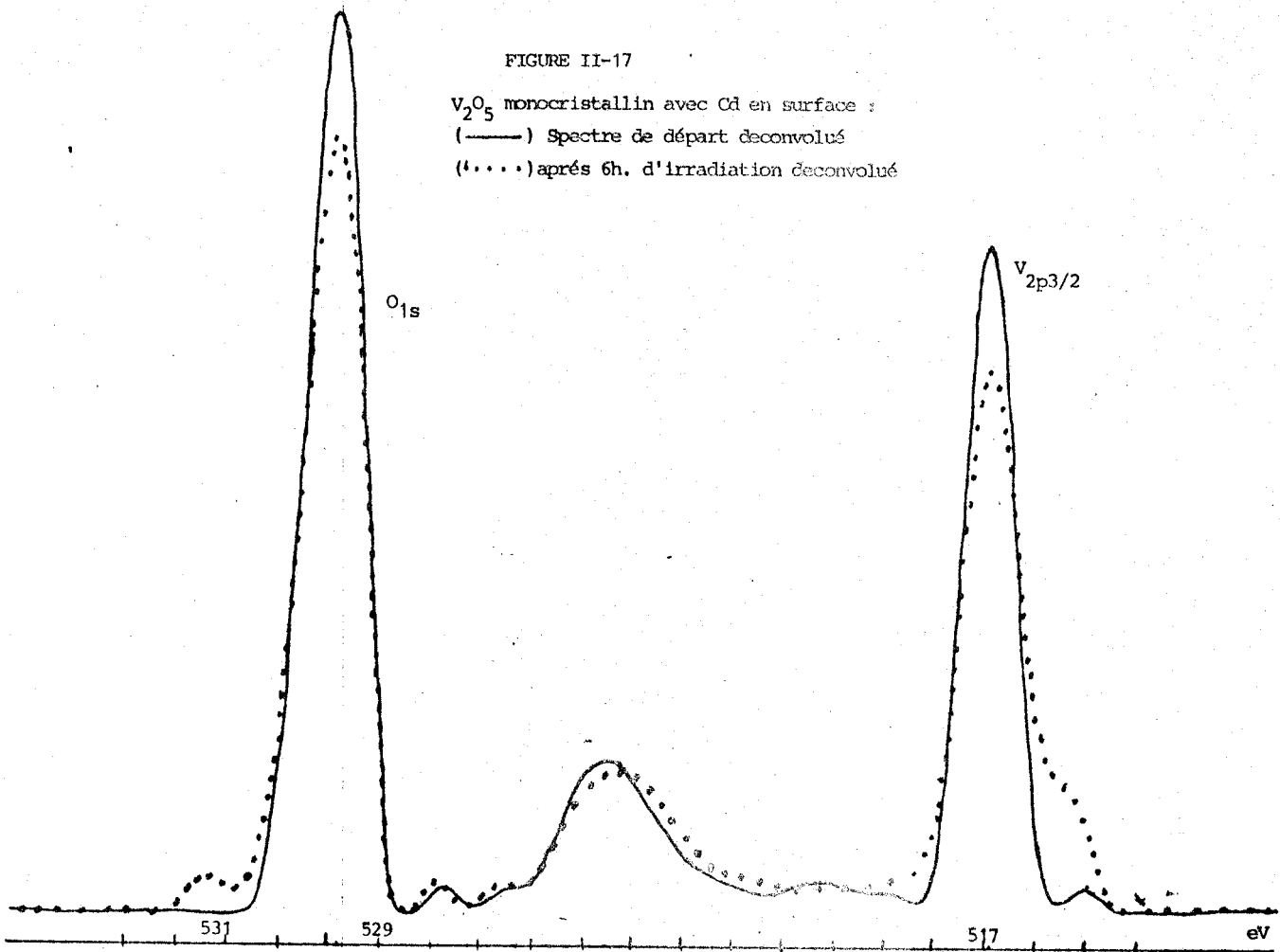
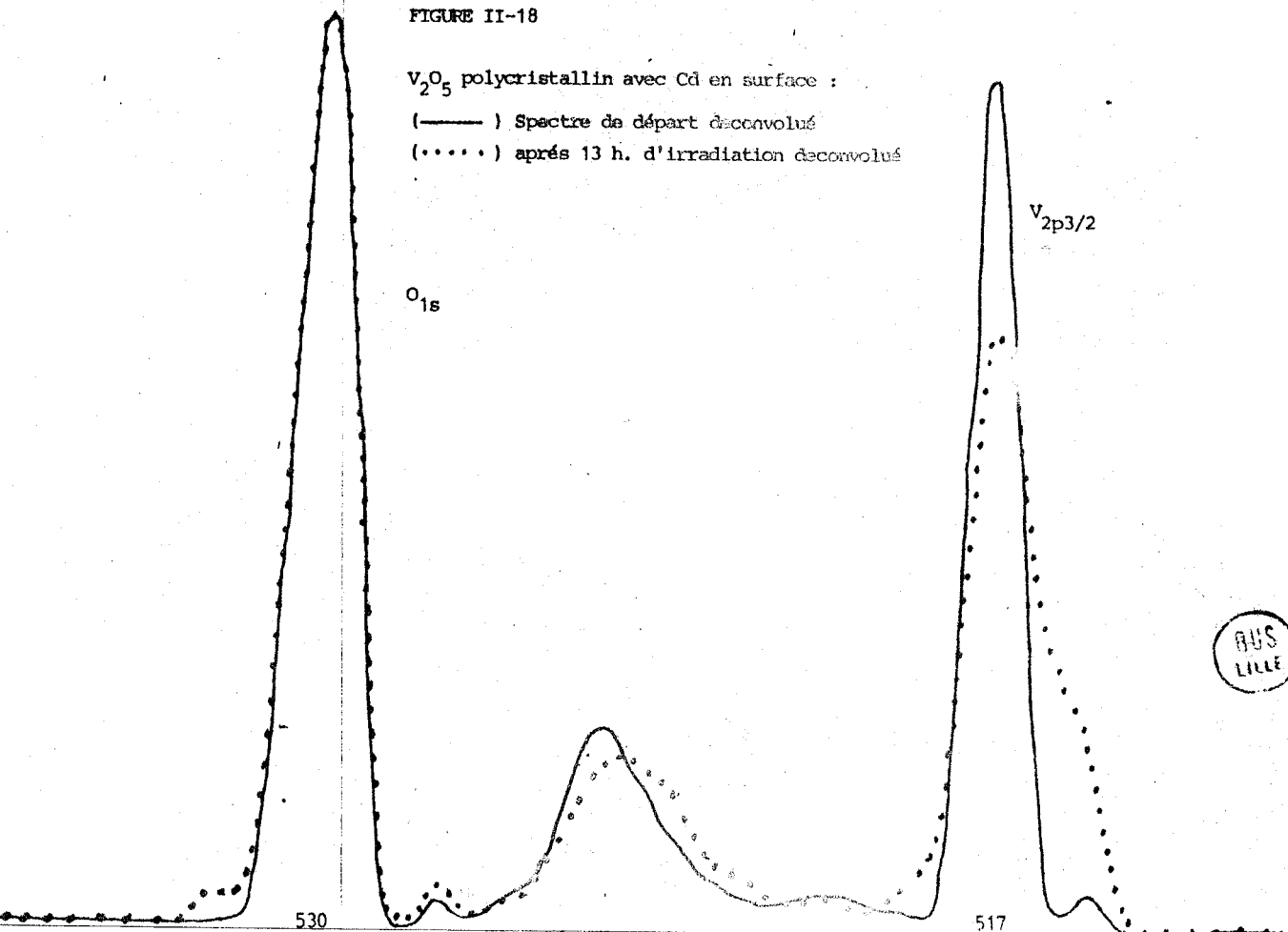


FIGURE II-18

V_2O_5 polycristallin avec Cd en surface :

(—) Spectre de départ déconvolué

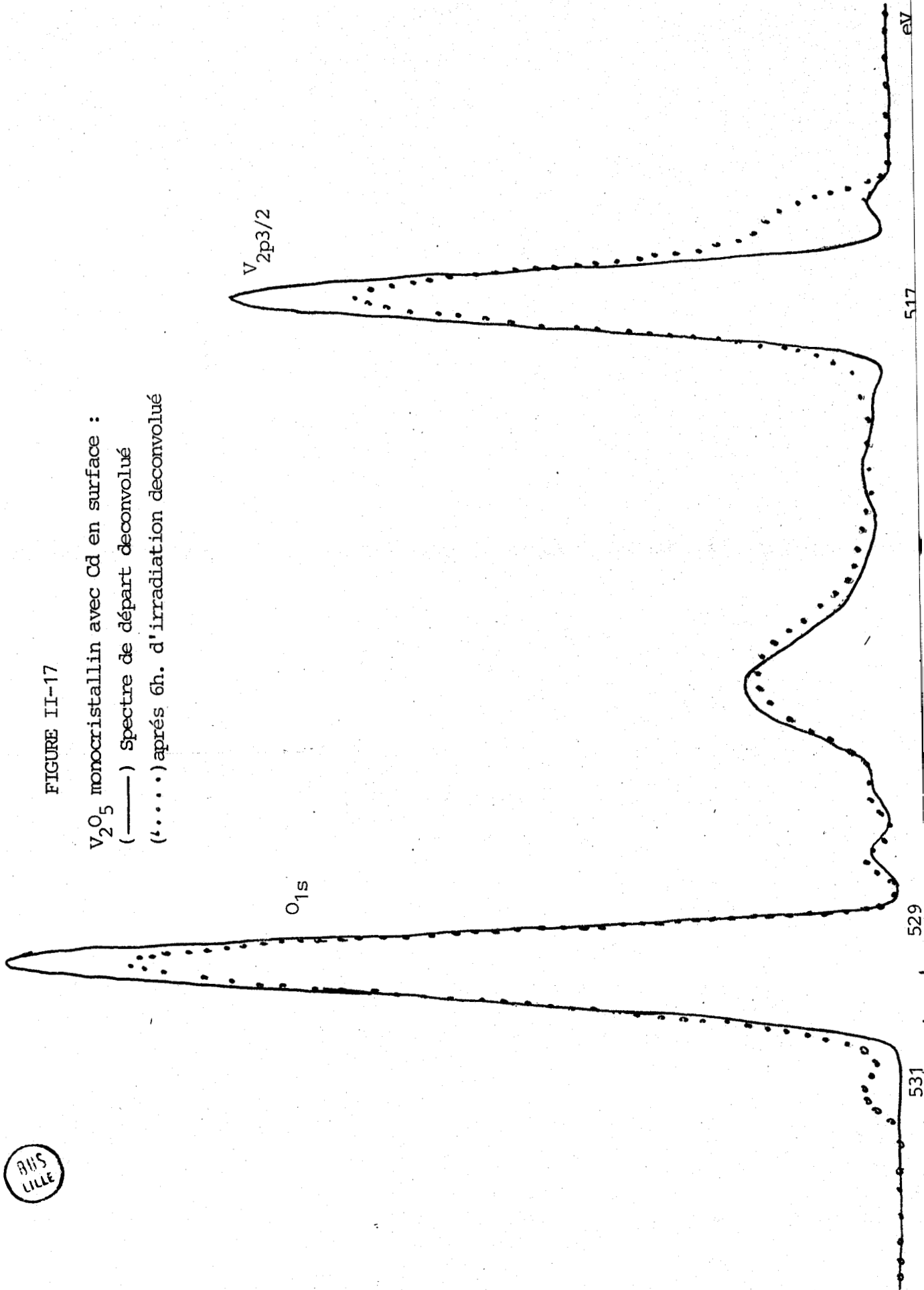
(.....) après 13 h. d'irradiation déconvolué



ANUS
LILLE

FIGURE II-17

V_2O_5 monocristallin avec Cd en surface :
 (—) Spectre de départ déconvolué
 (.....) après 6h. d'irradiation déconvolué



on a établi que la quantité de cadmium était 200 fois plus petite que celle du carbone dont la couche avait une épaisseur de 3 Å.

Sur les figures (II.17.) et (II.18.) nous présentons les spectres déconvolués, correspondant à la région O_{1s} $V_{2p3/2}$. On constate que le simple fait du temps passé sous le faisceau produit la réduction des échantillons (contrairement à ce qui se passait avec uniquement la contamination carbonée). Pour le monocristal, la largeur à demi-hauteur du pic $V_{2p3/2}$ passe de 1,4 eV à 1,8 eV au bout de 6 heures ; la largeur à demi-hauteur du pic O_{1s} passe de 1,7 eV à 1,9 eV et le rapport N_O/N_V de 2,76 à 2,42. Pour l'échantillon polycristallin la largeur du pic $V_{2p3/2}$ passe de 1,45 eV à 2,15 eV au bout de 13 heures, la largeur du pic O_{1s} passe de 1,8 eV à 1,95 eV et le rapport N_O/N_V de 2,4 à 2,23.

On voit aussi que, dans les deux cas, il apparaît une autre espèce vanadium d'énergie de liaison 515,5 eV et une espèce oxygène placée à $\approx 531,2$ eV. Contrairement à ce que l'on observe sur les échantillons sans impuretés métalliques, la différence d'énergie entre les pics O_{1s} et $V_{2p3/2}$ ne varie pas lors de la réduction.

Ces résultats confirment le fait établi dans la littérature⁽⁵⁵⁾ que de petites quantités d'impuretés métalliques changent les propriétés de V_2O_5 . Le cadmium, avec une valence 2, jouera le rôle d'un accepteur parmi les ions de vanadium, de valence 5. Ceci entraîne un abaissement du niveau de Fermi, ce qui, à son tour, favorise⁽⁶⁹⁾ la désorption d'oxygène, élément accepteur, favorisant ainsi la tendance de l'échantillon à la réduction.

VIII - CONCLUSION -

Nous avons montré que, dans les oxydes de vanadium étudiés, le pic O_{1s} du carbone de contamination n'est pas une référence valable puisqu'il varie sous l'influence du faisceau R.X.. Dans nos systèmes la référence la plus cohérente est le pic O_{1s} auquel nous avons attribué une énergie de liaison, par rapport au niveau de Fermi de l'échantillon de 529,8 eV, lorsque sa largeur est faible et 530 eV pour les échantillons où la largeur de ce pic laisse soupçonner la présence de deux espèces d'oxygène. Il est aussi possible de prendre comme référence le niveau de Fermi de l'or, à condition de toujours effectuer le même traitement standard de l'échantillon d'or.

Nous avons montré que le calcul des concentrations ne permet pas de discerner entre les différents oxydes étudiés, en raison de l'existence de structures satellites, qui ne sont pas connues avec suffisamment de précision et de la tendance que l'oxygène a s'accumuler à la surface des échantillons.

Par contre, les largeurs à demi-hauteur des pics O_{1s} et $V_{2p3/2}$ et la différence entre les énergies de liaison de ces pics permet d'avancer une caractérisation de la surface des oxydes étudiés. Par surface, nous entendons la région de l'échantillon analysée par X.P.S., c'est-à-dire dans ces oxydes, une région dont la profondeur est de l'ordre de 40 Å. Nous présentons, ci-dessous, le tableau résumant les phases superficielles obtenues par différents traitements des phases de départ.

OXYDE DE DEPART	TRAITEMENTS EFFECTUES	PHASE OBTENUE EN SURFACE
V_2O_5	16 heures sous O_2 à 550°C	V_2O_5
V_6O_{13}	3 heures sous O_2 à 300°C	V_3O_7
$V O_2$	5 heures sous O_2 à 300°C	V_2O_5
V_2O_5	Chauffage sous ultra-vide à 500°C - 2 heures	V_6O_{13}
V_6O_{13}	Après suspension à l'air dans isopropanol chauffage sous ultra-vide à 200°C - 5 min.	V_6O_{13}
$V O_2$	Après suspension à l'air dans isopropanol température ambiante	V_6O_{13}
V_2O_5	Décapage à l'argon : 10 mA, 2000 eV, pendant 20 min.	$V O_2$
V_6O_{13}	Décapage à l'argon : 10 mA, 2000 eV pendant 20 min.	$V O_2$

OXYDE DE DEPART	TRAITEMENTS EFFECTUES	PHASE OBTENUE EN SURFACE
V_2O_5	Décapage à l'argon : 10 mA, 2000 eV, pendant 20 min.	V_2O_5
V_2O_5	20 heures sous mélange H_2/He , dans la proportion 1/3 à $T = 500^\circ C$. Reprise de 0,5% du poids lors de la remise à l'air et tenue pendant 14 heures sous ultra- vide à $T = 550^\circ C$	V_2O_3
V_2O_5	Chauffage sous ultra- vide à $300^\circ C$	V_4O_9

Nous avons aussi établi l'existence d'une structure satellite (probablement composée) pour le pic O_{1s} . Une partie très importante de cette structure est liée à la présence de l'oxygène vanadyle et elle apparaît à ≈ 11 eV du pic principal avec une intensité représentant $\approx 22\%$ de l'intensité de celui-ci.

Nous avons aussi montré l'existence de satellites du type "shake-up" pour les pics de vanadium. Dans V_2O_5 , cette structure serait placée à ≈ 14 eV du pic principal avec une intensité de l'ordre de 30% de l'intensité de celui-ci. Dans les sous-oxydes, l'intensité ainsi que la distance au pic principal diminueraient avec l'état d'oxydation.

On a montré que les sous-oxydes V_6O_{13} et VO_2 peuvent être oxydés, au moins dans une région de l'ordre de 40 Å, jusqu'à V_2O_5 dès qu'ils sont soumis à un traitement d'oxydation pas trop sévère (5 heures à $300^\circ C$ sous O_2).

D'après les résultats gravimétriques nous pouvons affirmer que, pour obtenir V_2O_5 stoechiométrique dans tout le volume, il est nécessaire d'effectuer un traitement d'au moins 72 heures à $550^\circ C$ sous O_2 . Il est aussi possible d'obtenir V_2O_3 par réduction de V_2O_5 sous mélange H_2/He à $500^\circ C$ pendant 20 heures. La réduction s'effectuant d'une façon continue.

On a finalement montré l'influence des impuretés, notamment métalliques, sur le comportement de V_2O_5 .

CHAPITRE II

SYSTEME V_2O_5/TiO_2

I - BREFS RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES -

I.1. Propriétés catalytiques :

Depuis une quinzaine d'années, le système V_2O_5/TiO_2 a fait l'objet de nombreuses études en raison de ses bonnes performances dans la réaction d'oxydation de l'orthoxyène en anhydride phtalique⁽⁸⁵⁾. L'oxyde de titane n'est pas actif pour cette réaction mais, utilisé comme support, TiO_2 anatase augmente fortement les performances catalytiques de la phase V_2O_5 déposée, alors que TiO_2 sous forme rutil n'a aucune action⁽⁹³⁾.

L'activité et la sélectivité de la réaction sont maximales et constantes pour des teneurs en V_2O_5 sur anatase comprises entre 1 et 20% en moles⁽⁹³⁾. Pour des concentrations supérieures, la sélectivité diminue.

Des études physicochimiques de caractérisation de la phase V_2O_5 supportée ont tenté d'expliquer le rôle promoteur du support sur l'activité et la sélectivité de la phase active.

I.2. Propriétés structurales :

U. BALACHANDRAN et Coll.⁽⁹⁶⁾ ont montré que TiO_2 anatase, en poudre, se transforme en rutil à $T = 750^\circ C$, mais ils suggèrent, d'après leurs résultats de spectroscopie Raman, que la phase rutil est déjà stabilisée à $T = 450^\circ C$. G.C. BOND et Coll.⁽⁹²⁾ citent des travaux^(97,98) qui montrent un abaissement de la température de transition anatase-rutil lorsque les échantillons contiennent V_2O_5 , mais la température dépendrait de la taille des cristallites et de la présence d'impuretés.

A. VEJUX et P. COURTINE⁽⁹⁹⁾ ont montré que la transition anatase-rutil est favorisée par la présence de V_2O_5 et peut se produire à $T = 565^\circ C$ sous atmosphère d'azote en même temps que la réduction de V_2O_5 et ils attribuent ceci aux interactions structurales à l'interface $V_2O_5-TiO_2$ anatase. Des travaux récents d'autres auteurs⁽⁹³⁾ remettent en question cette explication et suggèrent la formation de façon homogène d'une structure spéciale de V_2O_5 sur l'anatase.

I.3. Propriétés électroniques :

Du point de vue électronique, TiO_2 est un semiconducteur de type n dont la bande interdite a une valeur de 3,05 eV⁽⁹¹⁾. Il a été montré⁽⁹⁰⁾ que sa conductivité est étroitement liée au degré de réduction et que l'introduction d'impuretés pentavalentes, telles que Nb, permet de produire des échantillons avec une concentration de donneurs bien définie.

Des études, précédemment effectuées au laboratoire⁽⁸⁵⁾, ont montré que le potentiel de surface, mesuré sous oxygène à 400°C, de V_2O_5 déposé sur anatase est inférieur au potentiel de la phase V_2O_5 pure. Sous mélange réactionnel butène-oxygène, la situation est inversée, le potentiel de V_2O_5 sur anatase est nettement supérieur à celui de V_2O_5 pur placé dans les mêmes conditions.

Le potentiel de surface étant une bonne indication de l'état d'oxydation de la surface, ces résultats indiquent que, sous oxygène, V_2O_5 déposé sur anatase est moins oxydé que V_2O_5 pur, tandis qu'il est moins réduit que V_2O_5 massif lorsque les échantillons sont placés sous mélange réactionnel.

II - PREPARATION ET CARACTERISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE DES CATALYSEURS -

La préparation et la caractérisation ont été effectuées à l'Institut de Catalyse du Professeur HABER à CRACOVIE (POLOGNE).

II.1. Préparation et structure des catalyseurs :

Les échantillons sont préparés selon une technique décrite dans la référence (93), par dépôt de différentes quantités de vanadium sous la forme $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ sur des oxydes de titane anatase et rutil (produits commerciaux, licence Polonaise). Les préparations sont séchées à 100°C, puis calcinées sous flux d'air à 500°C. La procédure utilisée garantit un bon recouvrement du support et les conditions sont telles qu'on ne crée pas la solution solide $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ rutil.

L'analyse aux rayons X montre l'existence de traces de rutil dans la phase anatase, ainsi que la présence de la phase V_2O_5 dans les échantillons contenant plus de 5% en moles de V_2O_5 sur TiO_2 . L'analyse n'a

déteçté la présence d'aucun oxyde de vanadium inférieur.

II.2. Etat chimique du vanadium dans la phase oxyde supporté :

Les dosages chimiques^(93b) montrent que la phase V_2O_5 déposée aussi bien sur rutile que sur anatase est légèrement réduite. Après la réaction d'oxydation de l'ortho-xylène, les catalyseurs sont plus fortement réduits, la réduction observée pour V_2O_5 /rutile étant plus importante que celle de V_2O_5 /anatase.

Par comparaison des résultats des dosages chimiques et de la détermination de la concentration des ions V^{4+} par R.P.E. dans les différents échantillons, GRZYBOWSKA et Coll.^(93b) concluent que la réduction de V_2O_5 /rutile conduit à la formation des oxydes inférieurs de vanadium, tandis que la réduction de V_2O_5 /anatase produit une phase V_2O_5 contenant des défauts d'oxygène. Les échantillons déposés aussi bien sur rutile que sur anatase présentent des groupements $(V=O)^{2+}$ superficiels, leur concentration étant plus élevée dans le cas de V_2O_5 /anatase.

La réoxydation des phases réduites est plus facile lorsqu'elles sont déposées sur rutile que lorsqu'elles le sont sur anatase.

III - ETUDE X.P.S. -

III.1. Partie expérimentale :

Les caractéristiques des différents échantillons étudiés sont présentés sur le tableau 12.

Comme dans le cas des oxydes massiques, nous avons utilisé deux méthodes de dépôt des oxydes sur le porte-échantillon : pressage sur une feuille d'indium ou évaporation d'une suspension de la poudre dans l'isopropanol. Compte tenu du fait que TiO_2 , dans ses deux phases anatase et rutile, est un catalyseur pour la réaction de décomposition de l'isopropanol, nous avons vérifié que la méthode de dépôt à l'isopropanol n'altérerait pas les résultats. Nous n'avons observé que de très légères différences dans la largeur du pic $Ti_{2p3/2}$ entre les deux méthodes de dépôt. Cela est dû au fait que l'évaporation est effectuée à l'air et à

TABLEAU 12

(1) Support	(2) Teneur en V_2O_5 % mol.	(3) Aire specif. m^2/g	(4) Impuretés	(5) Remarques
Rutile	0.4	10.1	Si,Al,Zn	Frais
Rutile	1.2	9.8	Si,Al,Zn	Frais
Rutile	20.0	6.5		Frais
Anatase	1.2	5.7	K,P	Frais
Anatase	2.0	5.6	K,P	Frais
Anatase	5.0	5.5	K,P	Frais
Anatase	15.0	5.5	K	Frais
Rutile	2.5	8.8	Si,Al,Zn	après reaction
Anatase	2.5	5.7	K,P	après reaction



température ambiante, tandis que la température de travail pour la décomposition de l'isopropanol sur TiO_2 est de 473K. En ce qui concerne l'état du vanadium, nous avons déjà observé que la méthode de dépôt par l'isopropanol ne réduisait pas de façon perceptible le V_2O_5 . Ceci nous a conduit à utiliser préférentiellement cette méthode qui donne un dépôt plus homogène macroscopiquement.

Dans le Tableau 12, colonne 4, nous présentons les impuretés détectées par X.P.S. dans les échantillons. La teneur en potassium et en phosphore est faible dans les échantillons supportés sur anatase. Par contre, en ce qui concerne les échantillons supportés sur rutile, la teneur en aluminium, silicium et zinc est assez élevée, notamment en aluminium.

Nous avons utilisé, comme référence, des échantillons de TiO_2 rutile et anatase massiques. Les échantillons de rutile présentent de très légères traces de phosphore. Les échantillons d'anatase présentent également des traces de phosphore et des quantités plus importantes de potassium.

III.2. Choix du niveau de référence - Effet de charge :

Pour les mêmes raisons que celles exposées dans l'étude des oxydes massiques de vanadium, nous avons choisi, comme référence pour les énergies, le pic O_{1s} auquel nous avons attribué une énergie de liaison égale à 530 eV.

Dans le tableau 13bis, nous avons reporté les valeurs des énergies de liaison des pics O_{1s} , $V_{2p3/2}$ et $Ti_{2p3/2}$ en utilisant comme référence le carbone de contamination (C_{1s} d'énergie de liaison 284,6 eV). On constate qu'il n'existe aucune logique dans l'ensemble des valeurs. Par contre, dans le tableau 13, nous présentons les résultats obtenus en prenant comme référence le pic O_{1s} . On peut observer que, de nouveau, on retrouve une logique dans le comportement des valeurs correspondant au pic $V_{2p3/2}$. La position du pic $Ti_{2p3/2}$ devient beaucoup plus stable et ses faibles variations sont en accord avec l'état de réduction ou d'oxydation.

Si on calcule la moyenne des valeurs des énergies de liaison du pic $Ti_{2p3/2}$ correspondant aux états des échantillons lorsqu'ils viennent d'être introduits dans le spectromètre, on obtient la valeur 458,7 eV.

TABLEAU 13 : SIGNIFICATION DES ENTREES

L10 : TiO_2 (rutile) déposé avec isopropanol.

L11 : TiO_2 (anatase) déposé avec isopropanol.

L18 : TiO_2 (rutile) 0,4% V_2O_5

1. immédiatement après introduction
2. après I.S.S. avec canne à électron et après décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV, 15 min.)
3. après traitement d'oxydation (14 heures sous O_2 à 380°C)

* (l'échantillon contenait des impuretés de Al, Si, Zn liées à l'oxygène).

L19 : TiO_2 (rutile) 1,2% V_2O_5

1. immédiatement après introduction
2. après I.S.S. avec canne à électron et après décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV, 12 min.)
3. après nouveau I.S.S. avec canne à électron et après nouveau décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV, 10 min.) et après nouveau I.S.S. avec canne à électron (50 mA, 500 eV).
4. après traitement d'oxydation (9 heures à 380°C sous O_2).

* (l'échantillon contenait des impuretés de Al, Si, Zn liées à l'oxygène).

L12 : TiO_2 (rutile) V_2O_5 20% déposés avec isopropanol

1. immédiatement après introduction
2. après mesures I.S.S. et décapage à l'argon (1 mA, 2000 eV, 7 min.)
3. après deuxième décapage à l'argon (10 mA, 4000 eV, 8 min.)
4. après mesures I.S.S. et nouveau décapage à l'argon (10 mA, 4000 eV, 10 min.).

L13 : TiO_2 (anatase) V_2O_5 15% déposés sur isopropanol

1. immédiatement après introduction
2. après mesures I.S.S. à canon à électrons et décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV)
3. après deuxième décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV, 22 min.).

L14 : TiO_2 (anatase) V_2O_5 5% déposé avec isopropanol

1. immédiatement après introduction
2. après I.S.S. avec canon à électrons et après décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV, 10 min.)
3. après deuxième décapage à l'argon (10 mA, 4000 eV, 10 min.)
4. après traitement oxydation (10 heures sous O_2 à 380°C)

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
	E_k Au _{4f7/2}	E_k O _{1s}	E_k Ti _{2p3/2}	E_k V _{2p3/2}	E_k C _{1s}	(V _O -V _{Au})	E_l V _{2p3/2}	E_l Ti _{2p3/2}
TiO ₂ rut.	1402.5	953.15	1024.35		1198.4	+3.15		458.8
TiO ₂ an.		954.35	1025.94		1199.8	+1.95		458.4
TiO ₂ rut. 0.4% V ₂ O ₅	1402.5	951.2	1023.05	963.85	1197.2	+5.1	517.35	458.15
	"	951.2	1022.4		1196.15	+5.1		458.8
	"	951.2	1022.6	963.3	1196.4	+5.1	517.9	458.6
TiO ₂ rut. 1.2% V ₂ O ₅	1402.5	952.2	1023.6	964.65	1197.6	+4.1	517.55	458.6
	"	951.2	1022.95	964.95	1196.65	+5.1	516.25	458.25
	"	951.2	1023.15	965.25	1197.4	+5.1	515.95	458.05
	"	951.8	1023.45	964.25	1197.3	+4.5	517.55	458.35
TiO ₂ rut. 20% V ₂ O ₅	1402.5	956.5	1027.9	969.2	1202.2	-0.2	517.3	458.6
	"	956.15	1027.4	969.4	1202.05	+0.15	516.75	458.75
	"	956.05	1027.5	969.6	1201.55	+0.25	516.45	458.55
	"	955.95	1027.5	970		+0.35	515.95	458.45
TiO ₂ anat. 15% V ₂ O ₅	1402.5	953.6	1025.15	966.6	1199.6	+2.65	517	458.5
	"	955.35	1026.8	969.1	1201.2	+0.95	516.25	458.55
	"	955.65	1027.3	970	1201.15	+0.65	515.65	458.35
TiO ₂ anat. 5% V ₂ O ₅	1402.5	952.6	1023.9	965.25	1198.1	+3.6	517.45	458.8
	"	952.75	1024.15	966.7	1198.1	+3.55	516.05	458.6
	"	952.75	1024.25	966.8	1198.05	+3.55	515.95	458.5
	"	952	1023.35	965.05	1198	+4.3	516.95	458.65
TiO ₂ anat. 2% V ₂ O ₅	1402.5	951.7	1022.95	964.35	1197.55	+4.6	517.35	458.75
	"	951.7	1023.15	964.5	1197.6	+4.6	517.2	458.55
	"	951.75	1023.15	966.1	1197.75	+4.55	515.65	458.6



TABLEAU 13 (suite)

L16	TiO ₂ 1	1402.5	952.55	1023.75	965.25	1197.85	+3.75	517.3	458.8
	2% anat. 2	"	959.05	1031			-2.75		458.05
	V ₂ O ₅ 3	"	952.45	1023.75	966.3	1198.15	+3.85	516.15	458.7
L17	TiO ₂ 1	1402.5	952.65	1023.95	965.65	1198.2	+3.65	517	458.7
	anat. 2	"	952.75	1024.35	967	1198	+3.55	515.75	458.4
	1.2% V ₂ O ₅ 3	"	952.75	1023.95	966.5	1198.15	+3.55	516.25	458.8
	4	"	952.75	1023.95	966.8		+3.55	515.95	458.8
	5	"	952.2	1023.55	964.75	1197.9	+4.1	517.45	458.65

L16 : TiO₂ (anatase) V₂O₅ 2% pression sur indium

1. immédiatement après introduction
2. avec canon à électrons (5 mA, 250 eV)
3. après décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV, 5 min.).

L17 : TiO₂ (anatase) V₂O₅ 1,2% déposé avec isopropanol

1. juste après introduction
2. après I.S.S. avec canon à électrons et décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV)
3. après deuxième décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV, 15 min.)
4. après troisième décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV, 10 min.)
5. après traitement d'oxydation (4 heures sous O₂ à 380°C).

L15 : TiO₂ (anatase) V₂O₅ 2% déposé avec isopropanol

1. immédiatement après introduction
2. après 1 heure 30 minutes
3. après décapage à l'argon (10 mA, 2000 eV, 20 min.)

TABLEAU 13 bis

(1) $E_{K_{1s}^+}$ 284.6 eV
 (2) $E_{O_{1s}}$ eV
 (3) $E_{V_{2p_{3/2}}}$ eV
 (4) $E_{Ti_{2p_{3/2}}}$ eV
 (5) $(V_{C_{1s}} - V_{Au})$ eV

L10	1483	529.85		458.65	+3.3
L11	1484.4	530.05		458.45	+1.9
L18 / 1	1481.8	530.6	517.95	458.75	+4.5
L18 / 2	1480.75	529.55		458.35	+5.55
L18 / 3	1481	529.8	517.7	458.4	+5.3
L19 / 1	1482.2	530	517.55	458.6	+4.1
L19 / 2	1481.25	530.05	516.3	458.3	+5.05
L19 / 3	1482	530.8	516.75	458.85	+4.3
L19 / 4	1481.9	530.1	517.65	458.45	+4.4
L12 / 1	1486.8	530.3	517.6	458.9	-0.5
L12 / 2	1486.65	530.5	517.25	459.25	-0.5
L12 / 3	1486.15	530.1	516.55	458.65	+0.15
L13 / 1	1484.2	530.55	517.5	459.05	+2.1
L13 / 2	1485.8	530.45	516.7	459	+0.5
L13 / 3	1485.75	530.1	515.75	458.45	+0.55
L14 / 1	1482.7	530	517.45	458.8	+3.6
L14 / 2	1482.7	529.95	516	458.55	+3.6
L14 / 3	1482.65	529.9	515.85	458.4	+3.65
L14 / 4	1482.6	530.6	517.55	459.25	+3.7
L15 / 1	1482.15	530.45	517.8	459.2	+4.15
L15 / 2	1482.2	530.5	517.7	459.05	+4.1
L15 / 3	1482.35	530.6	516.25	459.2	+3.95

TABLEAU 13 bis (suite)

L16	1	1482.45	529.9	517.2	458.7	+3.85
	2					
	3	1482.75	530.3	516.45	459	+3.55
L17	1	1482.8	530.15	517.15	458.85	+3.5
	2	1482.6	529.85	515.6	458.25	+3.7
	3	1482.75	530	516.25	458.8	+3.55
	4					
	5	1482.5	530.3	517.75	458.95	+3.8



Les seules valeurs qui s'écartent de façon appréciable de ce résultat sont celles correspondant aux échantillons L18 et L19. Ces composés présentent un pic O_{1s} très large ; il est, par conséquent, difficile dans ces conditions de préciser la position du pic de l'oxygène lié au titane. L'entrée L16-2 qui s'écarte également de la valeur moyenne correspond à une mesure effectuée en présence d'un flux d'électrons, l'échantillon présentant une charge négative très importante.

La valeur de l'entrée L11 est influencée par le fait que les mesures ont été effectuées sans que l'échantillon ait atteint un état stable après la relaxation de l'effet de charge due au phénomène de photoconductivité.

L'effet de la photoconductivité s'observe parfaitement sur les échantillons de TiO_2 , rutil et anatase. Les échantillons présentent un effet de charge instantané, dont l'installation ne peut être suivie par X.P.S. et qui se manifeste par une différence entre les niveaux de Fermi de l'échantillon et de l'or (Tableau 13, Colonne 6). Dans le cas de TiO_2 , rutil et anatase purs, cette charge tend à disparaître par l'action du faisceau R.X. qui produit un phénomène de photoconductivité favorisant la relaxation de la charge. Un état stationnaire est plus rapidement atteint pour TiO_2 rutil que pour TiO_2 anatase ; la charge correspondant à cet état stationnaire est également plus importante dans le TiO_2 rutil que dans TiO_2 anatase. Nous attribuons cette différence de comportement au fait que nos échantillons de rutil ne contiennent pas d'impuretés détectables, la conduction étant due aux défauts d'oxygène dans le réseau. Les échantillons d'anatase, par contre, contiennent du potassium ils peuvent ainsi présenter un phénomène de photoconductivité à la fois par les défauts d'oxygène et par l'ionisation des impuretés. Ceci augmente la concentration des porteurs libres et, par conséquent, permet une plus grande relaxation de la charge initiale ; la charge correspondant à l'état stationnaire est donc plus petite.

Le phénomène de charge est également observé sur les échantillons de V_2O_5 déposé aussi bien sur rutil que sur anatase, mais le phénomène de photoconductivité est absent, alors que le faisceau de rayons X atteint encore la matrice de TiO_2 . Tout se passe comme si les mécanismes à l'origine de la photoconductivité étaient bloqués par la présence des ions de vanadium. Il a été établi dans la littérature⁽⁹⁰⁾ que l'intro-



duction d'impuretés pentavalentes (notamment Nb) dans TiO_2 suivie d'une réduction, a pour conséquence la disparition des défauts ponctuels présents préalablement et fournit un semiconducteur du type n dont la concentration en donneurs est bien définie. Nous ne sommes pas actuellement en mesure de donner une explication satisfaisante de ce phénomène de blocage.

On constate, dans le tableau 13 (colonne 6, entrée L12-1), que le seul échantillon présentant une différence des niveaux de Fermi est celui qui contient 20% de V_2O_5 sur la phase rutile. Ceci pourrait s'expliquer par une conductivité à travers les grains de V_2O_5 .

Nous observons aussi que le décapage qui a un effet important sur l'état d'oxydation du vanadium et également, bien que moins prononcé, sur celui du titane, n'affecte pas la charge de l'échantillon. La seule exception concerne l'échantillon 15% de V_2O_5 sur anatase où on a (entrées L13-1 et L13-2) un changement de 1,7 eV, bien que sur un autre échantillon de la même composition sur laquelle décapage a été effectué sans emploi préalable du canon à électrons, le phénomène ne se produit pas.

Le traitement d'oxydation effectué sur les échantillons ayant subi un décapage produit une augmentation de la différence des niveaux de Fermi (entrées L14-3, L14-4 et L17-4, L17-5) indiquant une diminution de la conductivité des échantillons, donc une augmentation de leur charge. Cet effet est en accord avec la littérature^(90,91).

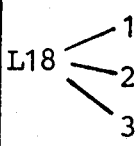
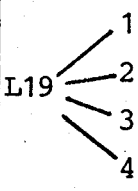
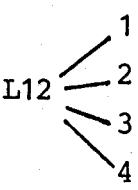
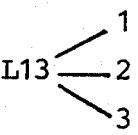
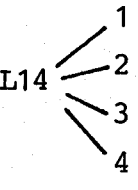
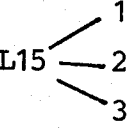
III.3. Etat d'oxydation et de réduction :

En utilisant les résultats obtenus dans l'étude des oxydes de vanadium massiques, nous avons tenté de caractériser les échantillons étudiés du point de vue de l'état d'oxydation du vanadium.

Dans le tableau 14 nous présentons les valeurs des largeurs à demi-hauteur des pics et les écarts entre les énergies des pics O_{1s} , $V_{2p3/2}$ et $Ti_{2p3/2}$.

Les valeurs des énergies de liaison du pic $V_{2p3/2}$ (tableau 13, colonne 7) suggèrent la présence d'ions V^{5+} dans les échantillons déposés aussi bien sur rutile que sur anatase. Les valeurs du paramètre $(E_{O_{1s}} - E_{V_{2p3/2}})$ pour les spectres enregistrés immédiatement après l'introduction des échantillons dans le spectromètre, vont dans le même sens. Par

TABLEAU 14

	(1) $\lambda_{O_{1s}}$	(2) $\lambda_{Ti_{2p}}^{3/2}$	(3) $\lambda_{V_{2p}}^{3/2}$	(4) Δ	(5) Δ_1	(6) Δ_2	
L10	2	1.6				71.2	
L11	2	1.6				71.6	
L18 	1	4	1.7		12.65	59.2	71.85
	2	3.4	2.5				71.2
	3	3.4	1.9		12.1	59.3	71.4
L19 	1	4	1.7		12.45	58.95	71.4
	2	3.2	2.4		13.75	58	71.75
	3	3.2	2.6		14.05	57.9	71.95
	4	3.1	1.9		12.45	59.2	71.65
L12 	1	1.9	1.4	1.7	12.7	58.7	71.4
	2	2	1.9	2.6	13.25	58	71.25
	3	2	2.2	3.8	13.55	57.9	71.45
	4	2	2.9	4	14.05	57.5	71.55
L13 	1	2.1	2	2.4	13.05	58.45	71.5
	2	2.6	2.4	4	13.75	57.7	71.45
	3	2.2	2.4	4	14.35	57.3	71.65
L14 	1	1.95	1.8	2.6	12.65	58.65	71.2
	2	2.5	2.6		13.95	57.45	71.4
	3	2.4	3		14.05	57.45	71.5
	4	2	1.8	2.3	13.05	58.3	71.35
L15 	1	1.9	1.7	2.6	12.65	58.6	71.25
	2	1.9	1.7	2.6	12.95	58.5	71.45
	3	2.2	2.4		14.35	57.05	71.4

$$\Delta = O_{1s} - V_{2p3/2}$$

$$\Delta_1 = Ti_{2p3/2} - V_{2p3/2}$$

$$\Delta_2 = O_{1s} - Ti_{2p3/2}$$



TABLEAU 14 (suite)

L16	1	1.8	1.5	2.4	12.7	58.5	71.2
	2						
	3	2.2	2.1	2	13.85	57.45	71.3
L17	1	1.9	1.7	3.3	13	58.3	71.3
	2	2.4	2.4		14.25	57.35	71.6
	3	2.4	2.6		13.75	57.45	71.2
	4	2.5	3		14.05	57.15	71.2
	5	2	2	2.4	12.55	58.8	71.35



contre, si on étudie les largeurs à demi-hauteur, on constate qu'il y a une différence notable entre l'échantillon de 20% de V_2O_5 sur rutile et ceux supportés sur anatase. La largeur des pics $V_{2p3/2}$ dans ces derniers correspond à celle de V_6O_{13} massique. La forme des pics $V_{2p3/2}$ est également différente. Sur les figures (II.20) et (II.22) nous comparons le pic $V_{2p3/2}$ dans des échantillons supportés sur anatase et rutile et dans les oxydes massiques V_2O_5 et V_6O_{13} .

Ces différences dans les largeurs à mi-hauteur ne sont pas produites par un effet de charge inégal dû à une inhomogénéité quelconque à la surface des échantillons. En effet, les pics les plus étroits sont obtenus pour les premiers spectres (immédiatement après introduction dans le spectromètre) de l'oxyde 20% de V_2O_5 /rutile, alors que c'est cet échantillon qui présente la surface la moins homogène (voir Paragraphe III.4.). Les largeurs des pics O_{1s} des oxydes sur anatase sont semblables à celles de l'échantillon 20% de V_2O_5 /rutile qui présente un effet de charge moins important. Ceci est en accord avec le fait que la largeur de DEBYE dans TiO_2 est de l'ordre de $10^4 \text{ \AA}^{(94)}$, beaucoup plus grande que la profondeur analysée par X.P.S. ; dans ces conditions la courbure des bandes n'affecte pas de façon appréciable les largeurs à mi-hauteur des pics, ainsi que nous l'avons signalé dans la première partie de ce travail.

Nous connaissons la largeur du pic $V_{2p3/2}$ correspondant à l'ion V^{5+} : 1,35 eV. Si nous trouvons une largeur supérieure à cette valeur, nous pouvons affirmer la présence de plusieurs (au minimum deux) états de valence. Ceci joint aux ressemblances constatées sur les figures (II.20.) à (II.22.) nous amènent à conclure que sur TiO_2 rutile, l'état du vanadium est plus proche de V_2O_5 que de V_6O_{13} . Par contre, sur TiO_2 anatase le vanadium serait plus proche de V_6O_{13} . On peut aussi constater sur les mêmes figures que le vanadium déposé sur anatase est plus difficile à réduire que lorsqu'il est déposé sur rutile (excepté pour la réduction par le décapage à l'argon qui se manifeste d'une manière similaire sur tous les échantillons).

Le fait d'affirmer que l'état du vanadium déposé sur anatase est plus proche de V_6O_{13} ne veut pas dire qu'il existe une phase séparée de V_6O_{13} supportée sur TiO_2 anatase (voir plus loin les résultats sur l'analyse des échantillons), mais seulement que le pic $V_{2p3/2}$ correspond à celui trouvé sur V_6O_{13} massique ; ceci implique que les états de valence du vanadium sur anatase doivent être semblables à ceux observés dans V_6O_{13} .



FIGURE II-20

- a) Comparaison du pic $V_{2p3/2}$ dans V_6O_{13} (---) et dans un cataliseur frais de TiO_2 anatase 2.5% V_2O_5 (—)
- b) Comparaison du pic $V_{2p3/2}$ dans V_6O_{13} (---) et dans un cataliseur ayant travaillé de TiO_2 anatase 2.5% V_2O_5 (—)

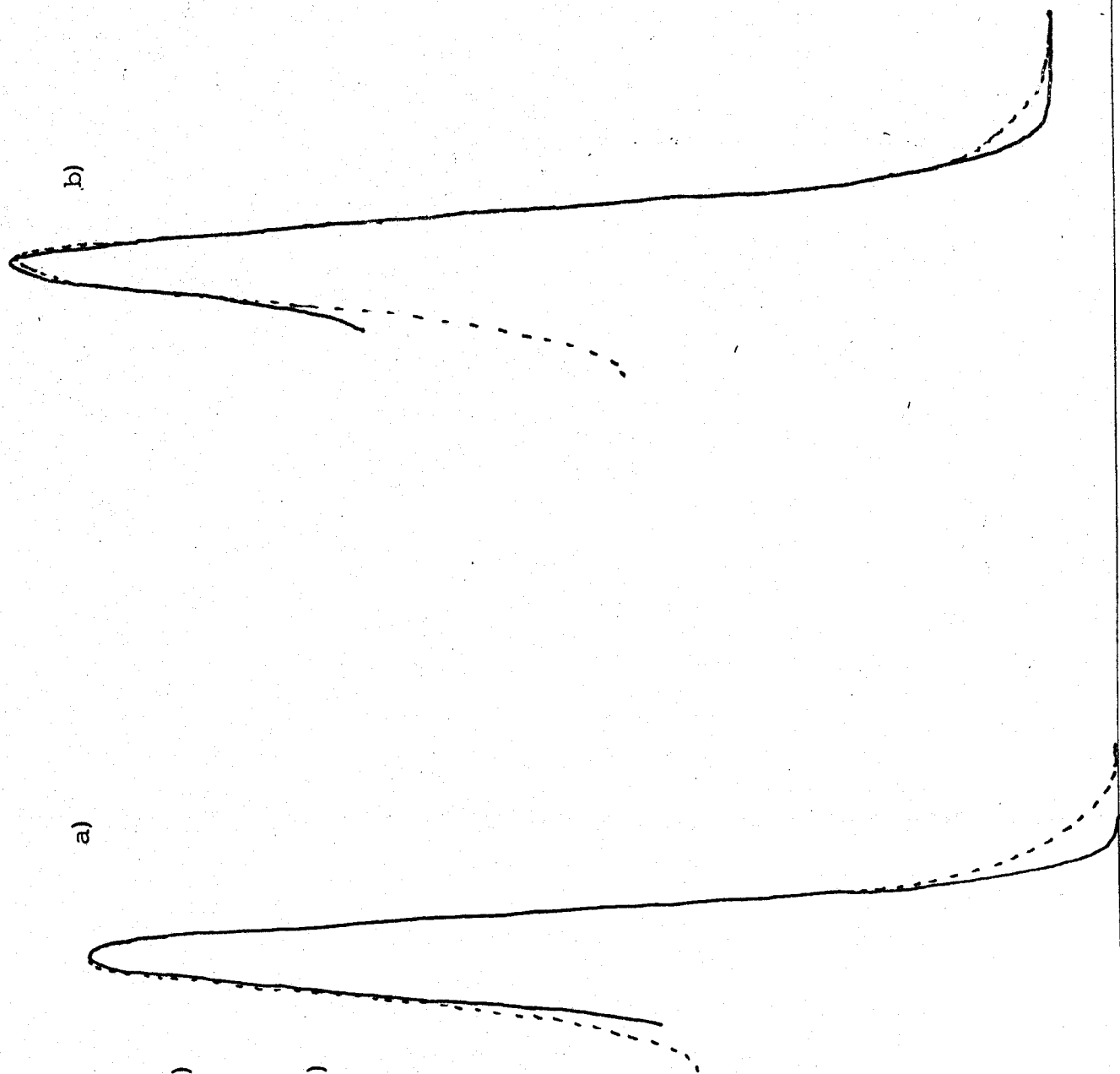


FIGURE II-21

a) Comparaison du pic $V_{2p3/2}$ dans V_2O_5 (---) et dans un cataliseur frais de TiO_2 rutile $2.5\%V_2O_5$ (—)

b) Comparaison du pic $V_{2p3/2}$ dans V_6O_{13} (---) et dans un cataliseur ayant travaillé de TiO_2 rutile $2.5\%V_2O_5$ (—)

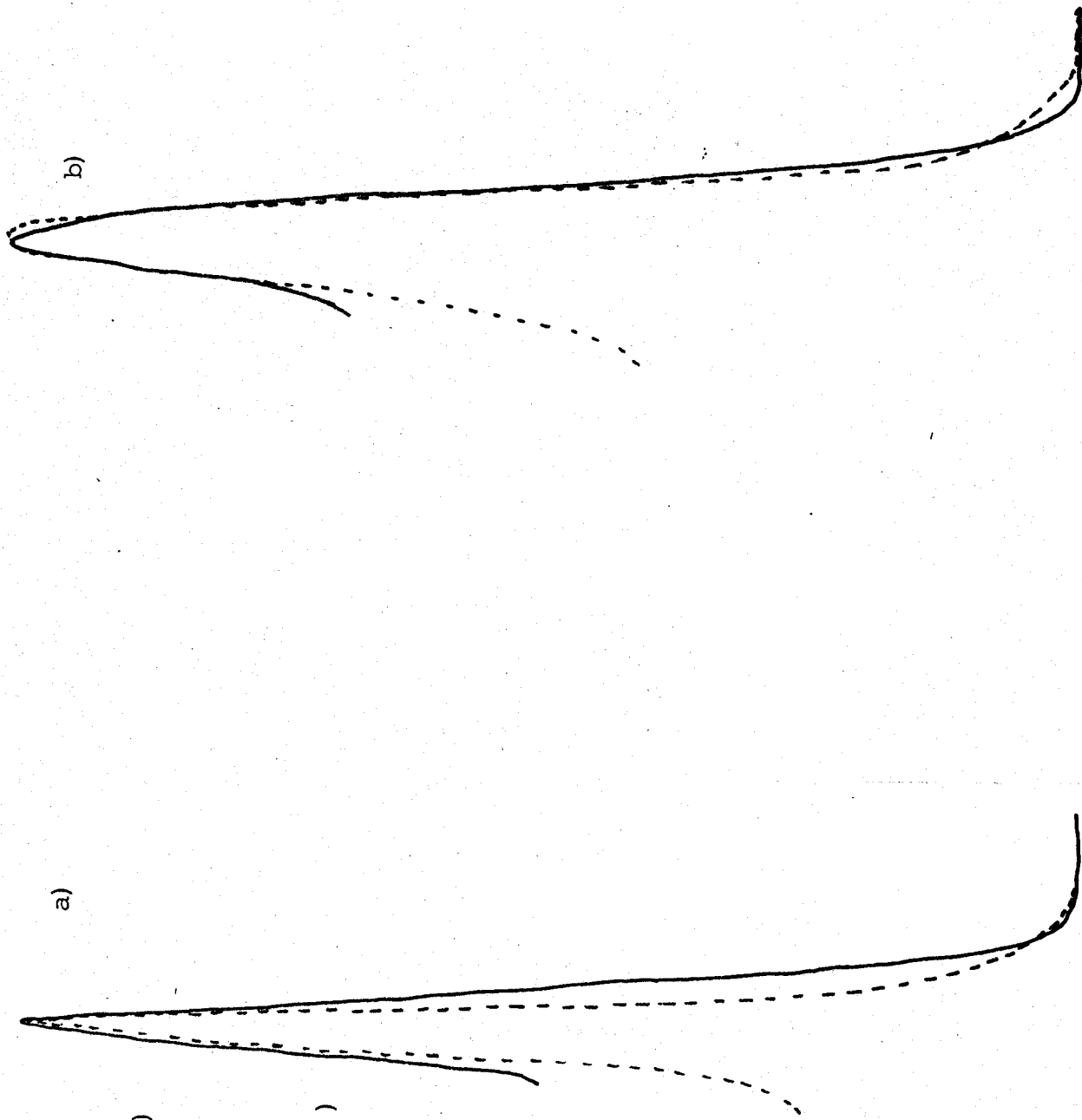




FIGURE II-22

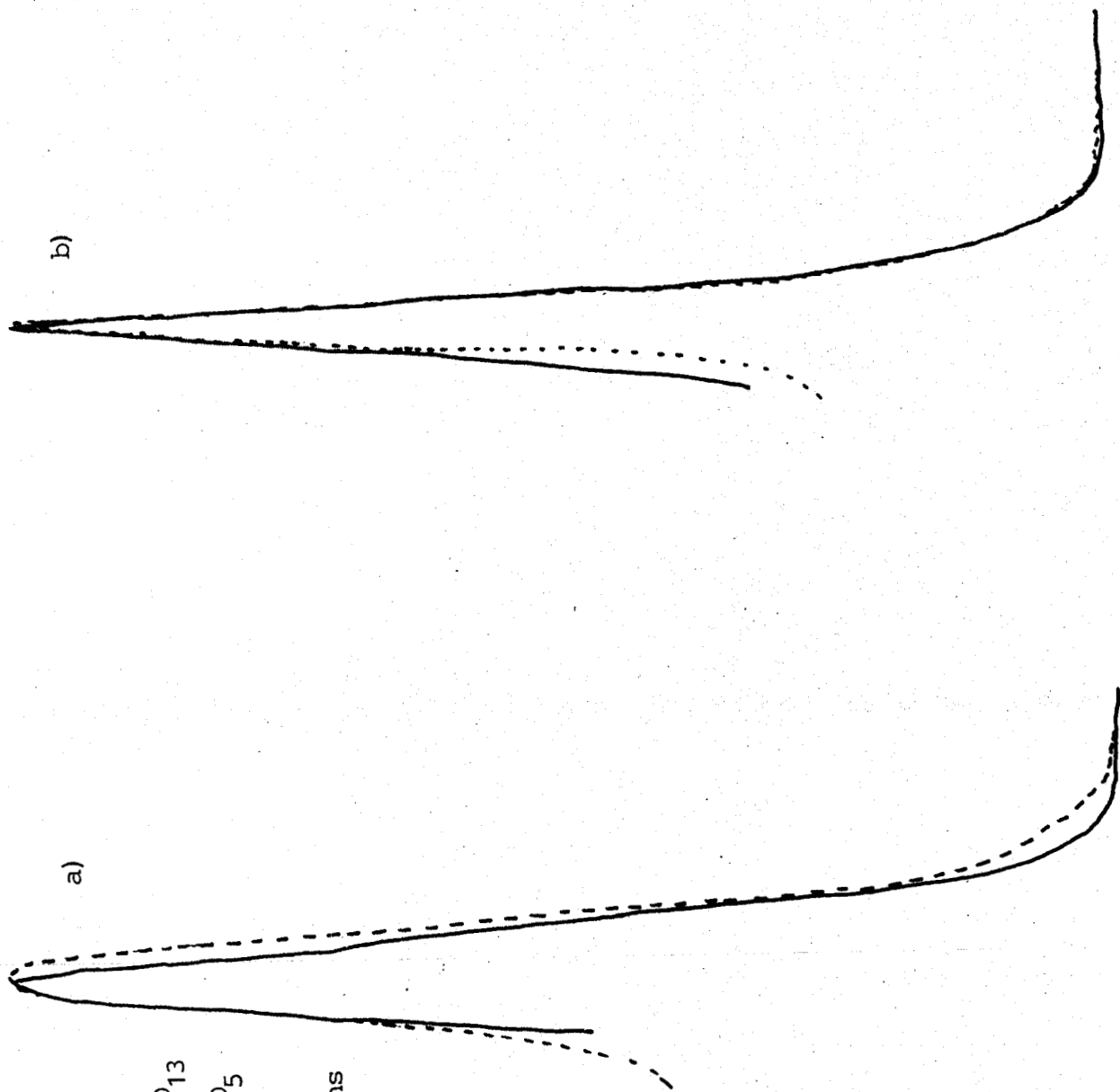
a) Comparaison du pic $V_{2p3/2}$ dans V_6O_{13}

(---) et dans TiO_2 anatase $15\%V_2O_5$

(—)

b) Pic $V_{2p3/2}$ dans V_2O_5 (---) et dans

TiO_2 rutile $20\%V_2O_5$ (—)



Il reste cependant à expliquer pourquoi les énergies de liaison du pic $V_{2p3/2}$ sont identiques pour les échantillons supportés sur anatase et pour V_2O_5 massique et pourquoi le paramètre Δ a des valeurs semblables pour ces échantillons. Les énergies de liaison et, par conséquent, leur différence Δ dépendent des caractéristiques de l'état initial et de l'état final. On peut admettre que dans l'état initial les interactions des niveaux profonds avec les électrons de valence soient les mêmes pour les oxydes de vanadium massiques ou supportés. Par contre, le potentiel de Madelung dans les sites anioniques et cationiques peut être différent, compte tenu de sa dépendance avec la distance anion-cation. Cette distance est plus grande dans TiO_2 que dans V_2O_5 . Si les ions vanadium dans l'anatase sont inclus dans une solution solide (voir plus loin) dont la structure est différente de celle de V_2O_5 , ceci peut amener des potentiels de Madelung différents.

De la même façon, pour l'état final, on peut admettre que les interactions de configurations soient les mêmes dans les oxydes de vanadium massiques et supportés, mais par contre l'énergie de relaxation extraatomique peut être différente.

Une compensation différente entre la contribution du potentiel de Madelung et celle de l'énergie de relaxation extraatomique dans les sites anioniques et cationiques pour les oxydes massiques et supportés peut expliquer les valeurs trouvées pour Δ .

L'étude des valeurs du paramètre Δ_1 ($E_{Ti2p3/2} - E_{V2p3/2}$) (Tableau 14, colonne 7) montre que au-fur-et-à-mesure que la réduction augmente, la différence entre les charges effectives des ions vanadium et titane diminue.

III.4. Analyse des échantillons :

Dans cette partie nous avons étudié la façon dont V_2O_5 est supporté sur TiO_2 anatase et rutile.

Il faut souligner que les modèles que nous allons développer par la suite ne peuvent pas être appliqués aux échantillons de TiO_2 rutile-0,4% V_2O_5 et TiO_2 -1,2% V_2O_5 en raison de leur teneur élevée en impuretés. En effet tout semble indiquer que l'aluminium est lié à l'oxygène ainsi que, peut-être, le silicium. Le fait d'ignorer si ces impuretés sont plutôt en volume ou en surface affecte grandement les résultats de l'application des modèles. Dans tous les autres échantillons, les modèles sont applicables.

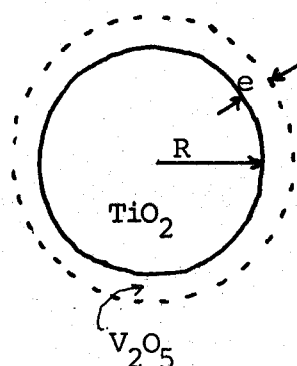
208
1111

Notre méthode de travail a consisté à supposer des modèles de déposition et à comparer leurs résultats avec ceux donnés par X.P.S..

III.4.1. Modèle de la couche homogène :

Premièrement, à partir des concentrations molaires, des masses volumiques et des aires spécifiques, en adoptant un modèle de grains sphériques [Figure (II.23.)] et l'hypothèse $e \ll R$, nous avons déterminé l'épaisseur attendue de la couche de V_2O_5 . Dans les colonnes 2 et 3 du tableau 15 nous présentons respectivement les rayons obtenus pour les grains et l'épaisseur.

FIGURE II-23



Nous pouvons signaler que, si ce modèle était juste compte tenu du fait que le libre parcours moyen inélastique des électrons d'énergie ≈ 1000 eV est $\lambda = 15,5 \text{ \AA}$ pour V_2O_5 , nous ne devrions pas observer le titane dans les échantillons TiO_2 rutile-20% V_2O_5 , TiO_2 anatase-15% V_2O_5 , ainsi que, probablement dans l'échantillon TiO_2 anatase-5% V_2O_5 . Ceci est contraire à nos observations. En effet le titane est détecté dans tous les échantillons. Dans l'hypothèse de l'existence de cette couche homogène de V_2O_5 sur TiO_2 , nous avons calculé, à partir des intensités des pics X.P.S., son épaisseur par trois méthodes :

- méthode du substrat (Voir Première Partie).
- en prenant comme référence l'intensité des pics dans TiO_2 massique.
- en prenant comme référence l'intensité des pics dans V_2O_5 massique.

TABLEAU 15

% Mol.	Rayon grain A°	Epaisseur couche A°	Calc. epais. par X.P.S.		
			Meth. soustr. A°	Ref. TiO ₂ A°	Ref. V ₂ O ₅ A°
Rut. 0.4%	700	2.6	30.6	15.5	2.1
Rut. 1.2%	713	8.12	32.7	14.4	2.65
Rut. 20.0%	1075	165	30	39.7	15.7
Anat. 1.2%	1350	14	18.75	0.42	3.4
Anat. 2.0%	1374	23.5	28.6	0.1	3.7
Anat. 5.0%	1398	57.5	36.2	2	3.4
Anat. 15.0%	1398	154.2	22	2.6	6.7



Les résultats sont présentés respectivement dans les colonnes 4, 5 et 6 du tableau 15. Il est évident que ces résultats ne sont pas cohérents. L'intensité du titane est trop grande et l'intensité du vanadium est trop faible.

III.4.2. Modèle de blocs :

L'hypothèse d'une couche homogène n'étant pas vérifiée, nous adoptons l'hypothèse du dépôt par "blocs". Ceci consiste à supposer qu'il existe des parties de la surface de TiO_2 qui ne sont pas couvertes par V_2O_5 ou qu'elles le sont avec des épaisseurs variables de V_2O_5 et très différentes entre-elles. Ceci est schématisé sur la figure (II.24.).

Sur la figure (II.24.1.) nous présentons la couche homogène et les rapports $I_V/I_{V\infty}$ et $I_{Ti}/I_{Ti\infty}$ où I_V et I_{Ti} représentent les intensités du vanadium et du titane en présence de la couche d'épaisseur d et $I_{V\infty}$ et $I_{Ti\infty}$, les intensités dans les phases massiques de V_2O_5 et TiO_2 .

Sur les figures (II.24. 2,3 et 4) nous présentons les situations correspondant respectivement à des recouvrements $1/2$, $1/3$ et $1/4$ de la surface totale et les expressions des rapports des intensités.

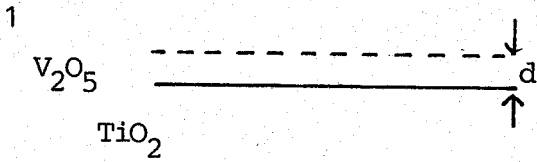
Nous pouvons voir que, plus généralement, pour un recouvrement $1/n$ les formules deviennent :

$$I_V = \frac{1}{n} I_{V\infty} (1 - e^{-\frac{nd}{\lambda}})$$

$$I'_{Ti} = \frac{n-1}{n} I'_{Ti\infty} + \frac{1}{n} I'_{Ti\infty} e^{-\frac{nd}{\lambda}}$$

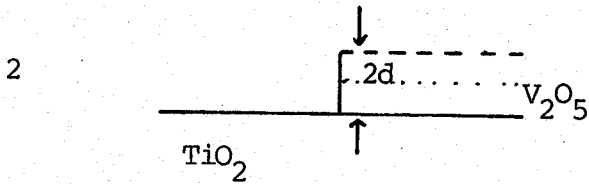
Nous avons appliqué ces modèles à tous nos échantillons en prenant, pour chacun d'entre-eux, pour d la valeur de l'épaisseur calculée à partir des données chimiques (colonne 3, tableau 15). Nous connaissons $\lambda(E)$ pour V_2O_5 . Nous calculons ensuite, pour différentes valeurs de n les rapports théoriques $I_V/I_{V\infty}$ et $I'_{Ti}/I'_{Ti\infty}$; la comparaison, pour chaque échantillon de ces valeurs avec la valeur expérimentale permet d'estimer le pourcentage de recouvrement de la surface correspondant à ces valeurs expérimentales. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 16 (colonnes 1 et 2).

FIGURE II-24



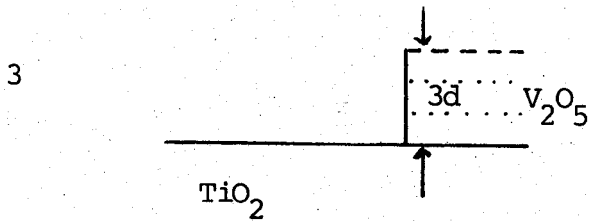
$$I_V = I_{V\infty} (1 - \exp(-d/\lambda))$$

$$I'_{Ti} = I'_{Ti\infty} \exp(-d/\lambda)$$



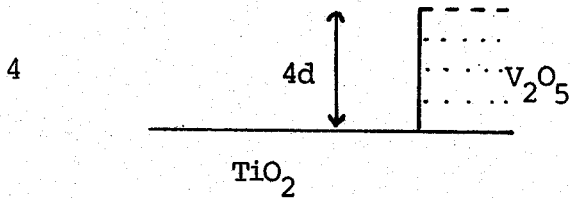
$$I_V = (1/2) I_{V\infty} (1 - \exp(-2d/\lambda))$$

$$I'_{Ti} = (1/2) I'_{Ti\infty} + (1/2) I'_{Ti\infty} \exp(-2d/\lambda)$$



$$I_V = (1/3) I_{V\infty} (1 - \exp(-3d/\lambda))$$

$$I'_{Ti} = (2/3) I'_{Ti\infty} + (1/3) I'_{Ti\infty} \exp(-3d/\lambda)$$



$$I_V = (1/4) I_{V\infty} (1 - \exp(-4d/\lambda))$$

$$I'_{Ti} = (3/4) I'_{Ti\infty} + (1/4) I'_{Ti\infty} \exp(-4d/\lambda)$$

BUS
LILLE

TABLEAU 16

Echant.	Rut.	Rut.	Rut.	Anat.	Anat.	Anat.	Anat.	Anat.
% Surface couverte	0.4%	1.2%	20%	1.2%	2.0%	2.0%	5.0%	15%
% calculé a partir du vanadium		33% 50%	50% 60%	15% 20%	20% 35%	20%	20%	33% 40%
% calculé a partir du titane		50% 100%	50% 60%	1%	2%		11%	14% 16%
$d_{\text{chim.}} / \lambda$		1/2	10	1	1.5		4	10
$N_{\text{Ti}}/N_{\text{V}}$ calculé par X.P.S.	3.25	1.88	0.7	5.5	5		4.8	2.6
$N_{\text{Ti}}/N_{\text{V}}$ calculé à partir de % mol.	124.5	41.2	2	41.2	24.5		9.5	2.83



Nous observons que, dans le cas des échantillons déposés sur rutile, il existe une concordance entre les recouvrements calculés à partir des pics de vanadium et ceux calculés à partir des pics de titane. Cela signifie que, pour ces échantillons, on peut expliquer les intensités observées des pics X.P.S. par ce modèle de "blocs", c'est-à-dire de recouvrement irrégulier de la surface. Ceci provoque la création de "pavés" de V_2O_5 d'une épaisseur telle que, par X.P.S., on n'observe pas tout V_2O_5 et par conséquent TiO_2 est plus apparent puisqu'il reste des régions qui ne sont pas ou sont faiblement couvertes.

Par contre, dans le cas des échantillons déposés sur anatase, nous observons une grande divergence entre les recouvrements estimés à partir du vanadium et ceux estimés à partir du titane. Le fait que le titane est trop apparent se manifeste par un recouvrement estimé très faible. Il est donc évident que ce modèle de "blocs" ne peut pas interpréter les intensités trouvées pour les pics X.P.S.. C'est-à-dire que pour les échantillons déposés sur anatase, ni le recouvrement homogène, ni le recouvrement irrégulier ne peuvent rendre compte des résultats X.P.S..

III.4.3. Modèle de la solution solide $TiO_2-V_2O_5$:

L'hypothèse de l'établissement d'une solution solide du type $V_xTi_{1-x}O_2$ nous permet de comparer le rapport N_{Ti}/N_V , calculé à partir des données X.P.S., avec le même rapport calculé à partir des données chimiques. Les résultats sont présentés respectivement dans les rangées 4 et 5 du tableau 16. Les valeurs de la rangée 5 donnent les résultats lorsque l'on suppose que V_2O_5 est mélangé de façon homogène dans toute la masse disponible de TiO_2 . Les valeurs trouvées par X.P.S. donnent l'écart à cette situation montrant que, dans la profondeur analysée ($\approx 3\lambda$), la concentration de V_2O_5 est supérieure à la valeur correspondant au mélange homogène. Le modèle de la solution solide homogène se vérifie uniquement dans le cas de l'échantillon TiO_2 anatase-15% V_2O_5 pour lequel les deux valeurs du rapport N_{Ti}/N_V sont semblables. Dans cet échantillon, la valeur trouvée pour x est 0,26 et la formule de la solution solide devient $V_{0,26}Ti_{0,74}O_2$.

Acceptant donc la présence d'une solution solide, il est possible de se demander si la concentration est la même dans tous les échantillons, seule l'épaisseur variant de la couche-solution dans la matrice TiO_2 . Pour répondre à cette question, nous avons supposé que la

solution formée était celle correspondant à l'échantillon contenant 15% V_2O_5 et calculé l'épaisseur qu'elle présenterait dans les autres échantillons. Ces épaisseurs sont 40 Å, 68 Å et 160 Å respectivement pour les échantillons contenant 1,2%, 2% et 5% de V_2O_5 . La valeur de 40 Å est déjà de l'ordre de grandeur de $3\lambda(E)$ dans V_2O_5 pour une énergie de 1000 eV. Ceci signifie que si la concentration de la solution était la même dans tous les échantillons, la valeur du rapport N_{Ti}/N_V calculée à partir des données X.P.S., devrait être la même que celle correspondant à l'échantillon contenant 15% V_2O_5 . Les valeurs de la rangée 4 du tableau 6, calculées pour les échantillons contenant 1,2%, 2% et 5% de V_2O_5 sur anatase montrent que la concentration de vanadium dans la solution solide dans ces échantillons est plus faible que dans le cas de l'échantillon de 15% et pourrait correspondre à la formule $V_{0,17}Ti_{0,83}O_2$.

Dans tout ce qui précède, nous avons admis que la solution solide avait une concentration homogène, mais on pourrait aussi admettre la présence d'un gradient de concentration ; dans ce cas les valeurs des concentrations déterminées par X.P.S. ne donnent qu'une concentration moyenne.

L'existence d'une solution solide dans les échantillons de V_2O_5 supportés sur TiO_2 anatase est appuyée par le fait que les spectres pris sur ces échantillons après un décapage sévère, suivi d'un traitement d'oxydation (entrées L14-4 et L17-5 des tableaux 13 et 14) sont tout à fait semblables aux spectres de départ et ceci dans des conditions de décapage telles que l'on doit enlever une couche par minute, ce qui signifierait la perte quasi totale du vanadium présent dans les échantillons de concentrations 1,2%, 2% et 5% de V_2O_5 .

Nous pouvons donc conclure que, pour les échantillons étudiés, V_2O_5 est déposé de façon irrégulière sur TiO_2 rutile formant des "pavés" d'épaisseur variable. Sur anatase le vanadium forme une solution solide, de concentration variable, avec TiO_2 . Cette solution solide, doit avoir la même structure que l'anatase car elle n'est pas détectée par analyse aux R.X. (88,89).

IV - CORRELATION ENTRE LES RESULTATS X.P.S. ET LES RESULTATS DE LA LITTERATURE -

L'existence de "pavés" de V_2O_5 à la surface de TiO_2 rutile explique les propriétés catalytiques de ces échantillons. La sélectivité en anhydride phtalique augmente régulièrement avec la teneur en vanadium^(93a), le support n'a aucun rôle promoteur sur la sélectivité, qui est due uniquement à la surface accessible de la phase V_2O_5 active.

Dans le cas des échantillons déposés sur anatase, le rôle promoteur du support sur la sélectivité de V_2O_5 est dû à la formation d'une solution solide V-Ti-O. Cette solution se forme en surface et gagne progressivement l'intérieur des grains du support lorsque la teneur en vanadium augmente. La décroissance de sélectivité observée pour des concentrations supérieures à 20% pourrait provenir d'une saturation de la solution et apparition de V_2O_5 sous forme de multicouches à la surface ou sous forme de grains séparés. Des mesures X.P.S. pourraient confirmer cette éventualité.

Les mesures catalytiques^(93a) montrent que la quantité de V_2O_5 minimale, nécessaire à l'obtention du palier de sélectivité, est de 1,2% en moles. Cette quantité est supérieure à la monocouche ($\approx 0,4\%$). Il est probable qu'à faibles concentrations (< 1%), le dépôt n'est pas uniforme, la solution solide peut se former par endroits avant que toute la surface soit recouverte. Pour des teneurs supérieures à 1,2%, la solution se forme progressivement en maintenant superficiellement une couche identique pour tous les échantillons dont les teneurs sont comprises entre 1,2 et 20%.

L'étude de la différence entre les spectres X.P.S. des catalyseurs frais ou après réaction [Figures (II.20) et (II.21.)] montre que, avant réaction, les échantillons V_2O_5 déposés sur rutile sont proches de V_2O_5 massique mais après réaction il sont réduits et proches de V_6O_{13} . Par contre, les spectres des échantillons déposés sur anatase, avant et après réaction, sont pratiquement identiques. Cette différence de comportement est en accord avec les résultats des dosages : les échantillons V_2O_5 /rutile se réduisent plus que ceux déposés sur anatase, en outre la présence de "pavés" de V_2O_5 sur rutile explique la présence, après réduction, des sous oxydes de vanadium mentionnée par GRZYBOWSKA et Coll.^(93b). L'interprétation des résultats obtenus pour les oxydes déposés sur anatase diffère cependant sur la nature de la phase supportée : elle n'est pas constituée



de V_2O_5 contenant des défauts d'oxygène, mais par une solution solide contenant superficiellement 2 ions V^{4+} pour 1 ion V^{5+} , ce sont ces ions V^{4+} qui seraient détectés par R.P.E..

L'état différent du vanadium déposé sur rutile et sur anatase explique les différences de vitesse de réoxydation des échantillons réduits. Pour les oxydes sur rutile, il s'agit de la réoxydation de sous-oxydes de vanadium, nous avons vu que cette réoxydation était aisée ; par contre, pour les oxydes sur anatase, la réoxydation concerne des ions V^{4+} inclus dans une solution solide pénétrant profondément à l'intérieur des grains, d'où une oxydation plus difficile.

La différence de comportement des oxydes soumis à un traitement réducteur s'explique également par la différence d'état du vanadium à la surface. La réduction des "pavés" de V_2O_5 sur rutile donne les oxydes inférieurs de vanadium pouvant aller jusqu'à VO_2 . Par contre, la réduction de la solution solide est plus difficile, cela se constate dans les dosages et dans les mesures X.P.S., et pourrait être dû à une stabilité de l'édifice cristallin plus grande que celle de V_2O_5 .

Le rôle régulateur de l'anatase sur la valeur du potentiel de surface de V_2O_5 est la conséquence des propriétés de la solution solide. La solution étant moins facilement oxydable et réductible que V_2O_5 massique, les écarts de potentiel observés lorsque les échantillons sont placés sous oxygène et sous mélange réducteur (butène ou butène-oxygène) sont beaucoup plus faibles que ceux observés pour V_2O_5 pur⁽⁸⁵⁾.

L'action des supports anatase ou rutile sur la phase V_2O_5 déposée à été classée en deux types par HABER⁽¹⁰²⁾. L'anatase est un support "mouillant" sur lequel la phase s'étale en occupant le plus de place possible, par contre le rutile est un support "non mouillant". Nos résultats confirment ce classement, sur rutile V_2O_5 forme des "pavés", mais l'action de l'anatase n'est pas uniquement de disperser au maximum la phase, ce qui suppose des multicouches lorsque la concentration augmente, l'effet "mouillant" va jusqu'à la formation d'une solution solide entre le support et la phase déposée.

La différence entre les deux supports peut être, comme le propose COURTINE⁽⁹⁹⁾, d'origine structurale. Lorsqu'il y a compatibilité des structures du support et de la phase déposée, les ions peuvent migrer facilement. Cette différence est également liée à des phénomènes d'origine

électronique : apparition de forces électrostatiques à l'interface des deux phases provoquant les migrations, les deux explications structurale et électronique étant nécessairement liées. Des mesures de potentiel de surface effectuées sur les différents échantillons pourraient apporter des informations sur ces phénomènes électroniques.

--0000000--

CONCLUSION GENERALE

- 0 0 0 0 0 0 0 -

Les conclusions de l'étude que nous avons faite peuvent être résumées de la façon suivante :

1° - En ce qui concerne la technique elle-même :

a) On ne peut pas considérer que l'échantillon est en état d'équilibre dans les conditions d'irradiation. Ceci, de façon rigoureuse, empêche l'égalisation des niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre. Ce problème peut être très important dans le cas des semiconducteurs. Une étude des différentes quantités d'or déposées sur un métal possédant une densité d'états élevés près du niveau de Fermi (ex. : Pd) pourrait montrer la différence des niveaux de Fermi sans avoir en même temps un phénomène de charge. Cette différence devrait se manifester par une variation de l'énergie mesurée pour le pic $Au_{4f7/2}$ lors du passage d'une faible quantité d'or (insuffisante pour définir un niveau de Fermi) à plusieurs couches d'or sur le métal.

b) L'exploitation quantitative des spectres X.P.S. ne pourra pas atteindre ses limites théoriques tant que le problème de la ligne de base n'aura pas été résolu de façon satisfaisante. Le traitement de ce problème passe par l'obtention d'un spectre de perte d'énergie des électrons. Ceci permet en même temps la déconvolution de la fonction analyseur.

c) Pour des angles entre la normale à la surface et la direction de sortie des électrons, θ , grands, l'influence de la rugosité sur les résultats peut être très importante.

d) La méthode de filtrage par transformée de Fourier que nous avons mise au point s'avère très efficace si on prend la précaution de choisir une largeur du lobe central de la fonction filtre plus

petite que la largeur à demi-hauteur des pics à filtrer.

e) La déconvolution des spectres avec la fonction de l'appareil pose encore des problèmes. Il semblerait, d'après les résultats de la littérature, que les meilleurs résultats sont obtenus par ajustement du spectre enregistré avec un spectre de perte d'énergie des électrons convolué avec la fonction représentant la source de rayons X.

2° - En ce qui concerne les oxydes de vanadium massiques nous pouvons conclure que :

a) Le carbone de contamination n'est pas une bonne référence. L'oxygène du réseau s'avère, par contre, une bonne référence.

b) L'état d'oxydation en surface des oxydes de vanadium massiques peut être caractérisé à partir des largeurs à demi-hauteur, de l'écart d'énergie entre les pics O_{1s} et $V_{2p3/2}$, de l'énergie de liaison et de la forme des pics.

c) Une structure satellite a été observée pour le pic O_{1s} . Cette structure est liée (au moins en partie) à la présence de l'oxygène vanadyle dans V_2O_5 . Le cation présente également des satellites "shake-up" mais leur position et leur intensité sont difficiles à préciser.

d) Ces oxydes semblent très sensibles à la présence d'impuretés en surface. Un phénomène d'accumulation de l'oxygène à la surface a été observé lors de la réduction des échantillons. La présence d'impuretés métalliques produit une réduction de V_2O_5 sous la seule influence du faisceau de R.X..

e) Le décapage à l'argon à 2000 eV produit une réduction de V_2O_5 jusqu'à VO_2 en surface. V_6O_{13} et VO_2 soumis à un traitement d'oxydation à 400°C sous courant d'oxygène se transforment en V_2O_5 à la surface.

Afin de préciser les structures satellites cationiques dans les oxydes de vanadium, une étude X.P.S. de composés du vanadium sous oxygène serait intéressante. Une étude plus large sur les impuretés métalliques à la surface du V_2O_5 pourrait être également utile afin de contribuer à l'exploitation du comportement controversé de cet oxyde en catalyse.

3° - En ce qui concerne les oxydes de vanadium supportés sur TiO_2 rutile et anatase nous pouvons conclure que :

a) Comme pour les oxydes de vanadium massiques, le carbone n'est pas une bonne référence. L'oxygène du réseau est par contre une bonne référence.

b) Ces oxydes, à la différence des oxydes massiques, présentent une faible conductivité, se manifestant par des effets de charge et des différences de niveaux de Fermi par rapport à l'or assez importantes. La présence de V_2O_5 bloque les propriétés photoconductives caractéristiques de TiO_2 massique.

c) L'état d'oxydation du vanadium déposé sur TiO_2 rutile est proche de celui de V_2O_5 tandis qu'il est proche de celui de V_6O_{13} massique lorsque le vanadium est déposé sur TiO_2 anatase.

d) Dans les échantillons étudiés, V_2O_5 supporté par TiO_2 rutile ne présente pas une répartition homogène, il forme des "pavés" laissant une partie de la surface de TiO_2 apparente. V_2O_5 déposé sur anatase présente au contraire une répartition homogène et forme une solution solide avec TiO_2 anatase, dont la concentration varie en fonction de la teneur en vanadium.

Une étude systématique de toute la série des concentrations de V_2O_5 déposé sur anatase, par R.X., X.P.S. et A.E.S., s'avère donc importante afin de préciser les variations de la concentration avec la profondeur.

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) Ch. FADLEY
Jour. Electr. Spectr. and Relat. Phenom., ed. Dekeyser-Fiermans.
- (2) J.Q. BROUGHTON et D.L. PERRY
Surf. Sci. 74 (1978) 307.
- (3) E. SPENKE
"Les semiconducteurs électroniques" ed. Dunod, Paris 1959.
- (4) D.T. CLARK
"Electron Emission Spectroscopy" eds. W. Dekeyser and D. Reidel (Reidel, Dordrecht 1973).
- (5) R.L. MARTIN et D.A. SHIRLEY
"Electron Spectroscopy. Theory, Techniques and Applications" Vol.2 ed C.R. Brundle, A.D. Baker.
- (6) A.D. BAKER et C.R. BRUNDLE
"Electron Spectroscopy. Theory, Techniques and Applications" Vol.2 ed. C.R. Brundle, A.D. Baker.
- (7) A. DILKS
"Electron Spectroscopy Theory, Techniques and Applications" Vol. 4. ed. C.R. Brundle, A.D. Baker.
- (8) F. REIF
"Fundamentos de fisica estadística y termica" ed. Mac Graw Hill.
- (9) R.V. CULVER et F.C. TOMPKINS
Adv. Catal. 11 (1959) 67.
- (10) J.A. SOMORJAI
"Principles of surface chemistry" Prentice Hall. New Jersey.

- (11) J.C. HERMER et M.H. WEICHERT
Applied Phys. Lett. 13 (1968) 266.
- (12) P.C. KEMENI, A.D. McLACHLAN et J.G. JENKIN
Rev. Sci. Instrum. 44 (1973) 1197.
- (13) P.C. KEMENI, J.G. JENKIN, J. LIESEGANG et R.C.G. LECKEY
Phys. Rev. B 9 (1974) 5307.
- (14) F. WUILLEUMIER et M.D. KRAUSE
Electr. Spectra ed. D.A. Shirley (North-Holland, Amsterdam, 1972).
- (15) R.F. REILMAN, A. MSEZANE et S.T. MANSON
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 8 (1976) 389.
- (16) M.P. SEAH
Surf. Interf. Analysis 2 (1980). 222.
- (17) H. EBEL, M.F. EBEL et E. HILDEBRAND
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 2 (1973) 277.
M.F. EBEL et J. WERNISCH
Surf. Interf. Anal. 3 (1981) 191.
- (18) D. PENN
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 9 (1976) 29.
D. PENN
Phys. Rev. B 13 (1976) 5248.
- (19) C.J. POWELL et P.E. LARSON
Appl. Surf. Sci. 1 (1978) 186.
C.J. POWELL
Surf. Sci. 44 (1974) 29.
- (20) M.P. SEAH et W.A. DENCH
Surf. Interf. Anal. 1 (1979) 2.
- (21) M. EBEL
Surf. Interf. Anal. 2 (1980) 173.
- (22) J.H. SCOFIELD
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 8 (1976) 129.
- (23) J. SZAJMAN, J.G. JENKIN, R.C.G. LECKEY et J. LIESEGANG
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 19 (1980) 393.

- (24) S. EVANS, R.G. PRITCHARD et J.N. THOMAS
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 14 (1978) 341.
- (25) a) M.F. EBEL
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 22 (1981) 157.
b) M.F. EBEL et W. LIEBL
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 16 (1979) 463.
- (26) H.E. BISHOP
Surf. Interf. Anal. 3 (1981) 272.
- (27) P.H. CITRIN, G.K. WERTHEIM et Y. BAËR
Phys. Rev. B 16 (1977).
- (28) S. DONIACH et M. SUNJIC
J. Phys. C 3 (1970) 285.
- (29) G.D. DAVIS, P.E. VILJOEN et M.G. LAGALLY
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 20 (1980) 305.
- (30) E. ANTONIDES, E.C. JANSE et G.A. SAWATZKI
Phys. Rev. B 15 (1977) 1669.
- (31) A.V. OPPENHEIM et R.W. SCHAFER
"Digital Signal Processing", Printice-Hall 1975.
- (32) R. BRACEWELL
"The Fourier Transform and its Applications", McGraw-Hill 1965.
- (33) E. DRAM BRIGHAM
"The Fast Fourier Transform", Printice-Hall (1974).
- (34) J.W. BRAULT et O.R. WHITE]
Astron. and Astrophys. 13 (1971) 169.
- (35) M. BELLANGER
"Traitement Numérique du Signal", ed. Masson 1981.
- (36) G.K. WERTHEIM
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 6 (1975) 239.
- (37) A. PROCTOR et P.M.A. SHERWOOD
Anal. Chem. 52 (1980) 2315.
- (38) M. BEATHAM et A.F. ORCHARD
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 9 (1976) 129.

- (39) Notice Technique du A.E.I. ES 200.
- (40) SHIGEMI KOHIKI, TAKNICHI OHMURA et KENJI KUSAO
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 28 (1983) 229.
- (41) J. READER
Phys. Rev. A 7 (1972) 1431.
- (42) K.S. KIM
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 3 (1974) 217.
- (43) B. WALLBANK, C.E. JOHSON et I.G. MAIN
J. Phys. C Solid State Phys. 6 (1973) L340.
- (44) J.C. FUGGLE
"Electron Spectroscopy. Theory and Applications" Vol. 4, ed. C.R. Brundle
and A.D. BAKER.
- (45) J. GRIMBLLOT et J.P. BONNELLE
J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1 (1976) 311.
- (46) L. FIERMANS, P. CLAUWS, W. LAMBRECHT, L. VANDENDROUCKE et J.
VENNIK
Phys. Stat. Sol. (a) 59 (1980) 485.
- (47) M.N. COLPAERT, P. CLAUWS, L. FIERMANS et J. VENNIK
Surf. Sci. 36 (1973) 513.
- (48) F. WERFEL, G. DRAGER et U. BERG
Cryst. Res. and Techn. 16 (1981) 119.
- (49) R. DZIEMBAJ
Bull. Acad. Polon. Sci. XXIV (1976) ; React. Kinet. Catal. Lett.
9 (1978) 389.
- (50) B. HALPERN et J.E. GERMAIN
J. Catal. 37 (1975) 44.
- (51) E. GILLIS et E. BOESMAN
Phys. Stat. Solid. 14 (1966) 337.
- (52) K. DYREK
Bull. Acad. Pol. Sci. Sec. Sci. Chim. 22 (1974) 605.
- (53) A. BIELANSKI et A. INGLOT
Bull. Acad. Pol. Sci. Sec. Sci. Chim. 22 (1974) 773.
- (54) A. BIELANSKI, K. DYREK et E. SERWICKA
J. Catal. 66 (1980) 316.

- (55) Y. KERA et K. KUWATA
Bull. Chem. Soc. Japon. 52 (1979) 1268.
- (56) K. KOSUGE, T. TAKADA et S. KACHI
J. Phys. Soc. Japon. 18 (1963) 318.
- (57) M.L. KNOTEK et P.J. FEIBELMAN
Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 974.
- (58) R. FRANCHY et D. MENZEL
Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 865.
- (59) M.L. KNOTEK, V.O. JONES et V. REHN
Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 300.
- (60) J.F. VAN DER VEEN, F.J. HIMPSEL, D.E. EASTMAN et P. HEIMANN
Solid. Stat. Comm. 36 (1980) 99.
- (61) N. VAN HIEU et D. LICHTMAN
J. Vac. Sci. Technol. 18 (1981) 49.
- (62) G.A. SAWATZKY et D. POST
Phys. Rev. B 20 (1979) 1546.
- (63) D.A. SHIRLEY, R.L. MARTIN, S.P. KOWALCZYK, F.R. McFEELY et L. LEY
Phys. Rev. B 15 (1977) 544.
- (64) C.N.R. RAO, D.D. SARMA, S. VASUDEVAN et M.S. HEGDE
Proc. R. Soc. Lond. A 367 (1979) 239.
- (65) S.L.T. ANDERSSON
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 75 (1979) 1356.
- (66) R. LARSSON, B. FOLKESSON et G. SCHON
Chem. Script. 3 (1973) 88.
- (67) C. BLAAUW, F. LEGNHOOTS, F. VAN DER WOUDE et G.A. SAWATSKY
J. Phys. C 8 (1975) 459.
- (68) V.I. NEDEFOV, D. GATI, B.F. DZHURINSKII, N.P. SERGUSHIN et Ya. V. SALYN'
Russ. J. Inorg. Chem. 20 (1975) 1279.
- (69) T.H. WOLKEINSTEIN
"Physico-Chimie de la Surface des Semiconducteurs" ed. Mir,
Moscou.
- (70) J.Q. BROUGHTON et P.S. BAGUS
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 20 (1980) 261.

- (71) A. ANDERSSON
Jour. Solid. Stat. Chem. 42 (1982) 263.
- (72) J. SUGAR et Ch. CORLISS
J. Phys. Chem. Ref. Data. 7 (1978) 1191.
- (73) G.A. VENON, G. STUCKY et T.A. CARLSON
Inorg. Chem. 15 (1976) 278.
- (74) M.A. BRISK et A.D. BAKER
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 7 (1975) 197.
- (75) B. WALLBANK, I.G. MAIN et C.E. JOHNSON
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 5 (1974) 259.
- (76) S. LARSSON
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 8 (1976) 171.
- (77) M.S. HEGDE, A. SRINIVASAN, D.D. SARMA et C.N.R. RAO
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 25 (1982) 231.
- (78) T.A. CARLSON, J.C. CARVER, L.J. SAETHRE, F.C. GARCIA SANTIBANEZ et
G.A. VERNON
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 5 (1974) 247.
- (79) K.S. KIM et W. WINGRAD
Chem. Phys. Lett. 31 (1975) 312 (prise de Ref. 76).
- (80) M.A. BRISK et A.D. BAKER
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 7 (1975) 197.
- (81) H.L. SCHLAFER et G. GLIEMANN
"Basic Principles of Ligand Field Theory" ed. Wiley-Interscience.
- (82) W. LAMBRECHT, B. DJAFARI-ROUHANI, M. LANNOD, P. CLAUWS, L. FIERMANS
et J. VENNIK
J. Phys. C Solid. Stat. Phys. 13 (1980) 2503.
- (83) W. LAMBRECHT, B. DJAFARI-ROUHANI, M. LANNOD et J. VENNIK
J. Phys. C Solid. Stat. Phys. 13 (1980) 2485.
- (84) S.L.T. ANDERSSON et S. JARAS
J. Catal. 64 (1980) 51.
- (85) B. GRZYBOWSKA, Y. BARBAUX et J.P. BONNELLE
J. Chem. Res. 5 (1981) 48.
- (86) A. CASALOT, P. DAUGIER et G. VILLENEUVE
"Diagrammes de Phases et Stoechiométrie", ed. J.P. Suchet 1973.

- (87) A. ZYLBERSZTEJN et N.F. MOTT
Phys. Rev. B 11 (1975) 4483.
- (88) R. GRABOWSKI, B. GRZYBOWSKA, J. HABER et J. SLOCZYNSKI
React. Kinet. Catal. Lett. 2 (1975) 81.
- (89) B. GRZYBOWSKA
Communication Privée.
- (90) J. GAUTRON, J.F. MARUCCO et P. LEMASSON
Mat. Res. Bull. 16 (1981) 575.
- (91) K. SAKATA
Phys. Stat. Sol. (b) 116 (1983) 145.
- (92) G.C. BOND, A.J. SARKANY et G.D. PARFITT
J. Catal. 57 (1979) 476.
- (93) a) M. GASIOR, I. GASIOR et B. GRZYBOWSKA
Appl. Catal., sous presse.
b) M. RUSIECKA, B. GRZYBOWSKA et M. GASIOR
Appl. Catal., sous presse.
- (94) S.R. MORRISON
J. Catal. 34 (1974) 462.
- (95) B. DYAKOVA, B. MEHANDZHIEV, B. GRZYBOWSKA, I. GASIOR et J. HABER
Appl. Catal. 3 (1982) 255.
- (96) U. BALACHANDRAN et M.G. EROR
J. Solid. Stat. Chem. 42 (1982) 276.
- (97) W.F. SULLIVAN et S.J. COLES
J. Amer. Ceram. Soc. 42 (1959) 127.
- (98) C.N.R. RAO, A. TURNER et J.M. HONIG
J. Phys. Chem. Solid. 11 (1959) 173.
- (99) A. VEJUX et P. COURTINE
J. Sol. Stat. Chem. 23 (1978) 93.
- (100) W.J. LO, Y.W. CHUNG et G.A. SOMORJAI
Surf. Sci. 71 (1978) 199.
- (101) B.A. SEXTON, A.E. HUGHES et K. FOGER
J. Catal. 77 (1982) 85.
- (102) J. HABER
"Surface Properties and Catalysis by Non-Metals", ed. J.P. Bonnelle
B. Delmon et E.G. Derouane, 1982.

(103) J.P. BONNELLE et J. GRIMBLLOT
C.R. Acad. Sc. Paris 282 (1976) 399.

(104) L. FIERMANS et J. VENNICK
Surf. Sci. 35 (1973) 42.

--0000000--



RESUME

Dans la première partie du travail nous avons étudié l'acquisition et le traitement numérique des données X.P.S.. On a examiné les problèmes du niveau de référence lors de la mesure des énergies cinétiques et l'état de non équilibre de l'échantillon au moment de la mesure, ainsi que sa répercussion sur le niveau de Fermi et sur les hypothèses généralement admises dans la technique.

Dans le cadre de l'exploitation quantitative des données, une méthode adaptée aux matériaux étudiés, prenant en compte la présence d'une couche de contamination à la surface des échantillons et le libre parcours moyen inélastique, $\lambda(E)$, a été développée.

Dans le but d'améliorer la résolution de l'appareil, nous avons mis au point une méthode de lissage et déconvolution des spectres au moyen de l'utilisation de la transformée de Fourier et de la définition d'un filtre numérique optimal.

La deuxième partie traite de l'étude d'oxydes de vanadium massiques monocristallins et polycristallins. On a montré que le pic C_{1s} n'était pas une bonne référence mais que, par contre, le pic O_{1s} convenait parfaitement pour ces oxydes. Des structures satellites cationiques et anioniques ont été mises en évidence. L'étude des différents paramètres dans les spectres nous a permis de caractériser l'état d'oxydation en surface des différents échantillons. Une étude de l'influence des impuretés sur l'état d'oxydation a été amorcée.

Dans le système V_2O_5/TiO_2 on a précisé les différences des états d'oxydation et de la répartition du V_2O_5 déposé sur TiO_2 rutile ou anatase. Les résultats nous amènent à postuler l'existence d'une solution solide $V_2O_5-TiO_2$ anatase et une répartition inhomogène du V_2O_5 sur rutile.

- Mots clef :
- Spectrométrie photoélectronique
 - Niveau Fermi
 - Transformation Fourier
 - Vanadium
 - Anatase