

# Localisation d'électrons en excès sur une surface d'oxyde par diffraction de photoélectrons résonante

Peter Krüger, Bruno Domenichini, Sylvie Bourgeois

- resonant photoelectron diffraction, defects, charge localisation -

## Cadre

Post doc de F. Da Pieve (2008), ANR Jeunes Chercheurs 2006-2009 coordonnée par P. Krüger

Collaborations avec A. Verdini, A. Morgante (synchrotron Elettra), D. Chandesris, P. Le Fèvre, A.M. Flank (synchrotron Soleil), H. Magnan (CEA Saclay) et J. Jupille (INSP)

## Contexte

Les défauts présents à la surface des oxydes métalliques jouent un rôle crucial dans leur réactivité. Mieux connaître la structure (tant électronique que spatiale) de ces défauts est donc un enjeu majeur dès lors que l'on souhaite comprendre l'activité d'un oxyde solide utilisé, par exemple, en tant que capteur ou catalyseur.

La diffraction de photo électrons (PED) exploite la modulation de l'intensité d'un signal de photo émission émis dans les trois directions de l'espace du fait la diffusion du photoélectron par les atomes entourant l'élément émetteur. Dans le cas particulier des surfaces monocristallines, cette technique permet de déterminer un ordre local autour d'une espèce chimique déterminée.

## Objectif

La signature spectroscopique correspondant aux défauts d'une surface d'oxyde est souvent de très faible intensité. Travailler en résonance, c'est-à-dire au seuil d'absorption d'un élément impliqué dans la formation du défaut, permet d'exalter de façon remarquable la signature spectroscopique de ce dernier. Par exemple, dans le cas des défauts créés sur une surface de  $\text{TiO}_2$ , leur présence dans les couches superficielles se traduit par une composante  $\text{Ti}3d$  située dans la bande interdite de l'oxyde. Ce pic, peu intense pour les quantités de défauts courantes dans les préparations de la surface présente un important phénomène de résonance lorsque l'énergie des photons correspond à celle d'un seuil d'absorption du titane (notamment  $\text{Ti}_{L,2,3}$  vers 460 eV). Son intensité peut alors augmenter d'un ordre de grandeur ce qui permet d'en suivre la modulation en fonction de la direction de détection des électrons vis-à-vis de la surface.

La méthode consiste à enregistrer l'intensité du pic lié aux défauts en balayant l'angle solide autour de l'échantillon. Le dispositif expérimental doit comporter une source de rayons X ajustable en énergie pour sélectionner l'énergie qui induit le processus de résonance le plus intense ainsi qu'un système de balayage des angles de détection (angles polaire et azimutal). Ce type d'expérience ne peut donc être mené que sur des lignes de lumière de synchrotrons telle qu'ALOISA à ELETTRA où l'ensemble des expériences a été réalisé.

## Résultats

Deux types de défauts ont été créés dans  $\text{TiO}_2$  : une non stœchiométrie « physique » (des lacunes d'oxygènes) résultant de la procédure classique de préparation des surfaces de  $\text{TiO}_2$  (bombardement ionique suivi de recuits) et des défauts « chimiques » induits par une fraction de monocouche d'atomes alcalins (Na ou K) déposés sur la surface. Dans tous les cas, des diagrammes de diffraction ont été enregistrés à partir du pic des états électroniques de défaut dans la bande interdite (figure 1) et comparés à des diagrammes obtenus à partir de simulations en considérant les divers sites possibles pour l'excès de charge. Dans les simulations la propagation de l'onde électronique est calculée en résolvant l'équation de Schrödinger par la méthode de diffusion multiple.

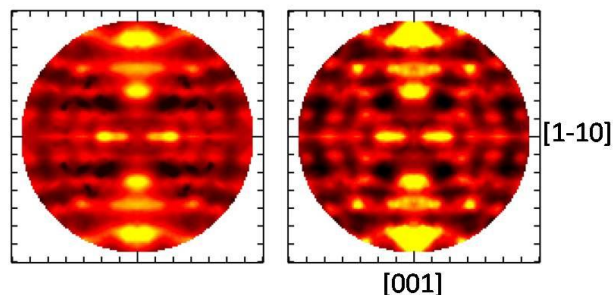


Figure 1: diagrammes PED (projection stéréographique) enregistrés à partir de la composante  $\text{Ti}3d$  excitée à la résonance  $\text{Ti}2p \rightarrow 3d$  (461 eV) pour une surface de  $\text{TiO}_2(110)$  non stœchiométrique (à gauche) et une surface modifiée par du sodium (à droite).

En effet,  $\text{TiO}_2(110)$  présente six différents sites cationiques de surface ou sub-surface auxquels on peut ajouter des sites interstitiels (figure 2). Chaque site peut être considéré comme un émetteur individuel et sa figure de diffraction théorique calculée. La comparaison de ces modèles avec l'expérience permet de déterminer la contribution relative de chaque site émetteur au diagramme expérimental. Pour le cas d'une non stœchiométrie correspondant à des lacunes d'oxygène ou à des défauts induits chimiquement, il est remarquable que l'excès de charge induit par un défaut placé en surface se délocalise sur des atomes de titane subsurface plutôt que sur ceux au voisinage de la lacune anionique ou de l'atome ayant transféré ses électrons.

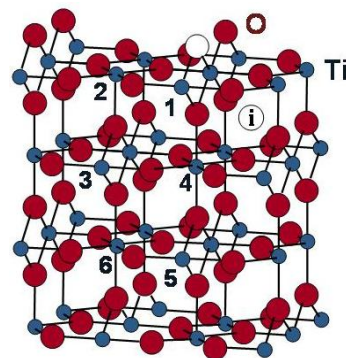


Figure 2 : modèle structural d'une surface de  $\text{TiO}_2(110)$  présentant une lacune d'oxygène. Ce défaut induit des charges excédentaires dont la localisation a été déterminée par diffraction de photo électrons en résonance. La distribution trouvée sur les différents sites de Ti est : 3 ~ 50% ; 5 ~ 30% ; 6 ~ 15% ; 2 ~ 5% ; 1, 4 & i ~ 0%

Le concept de diffraction de photoélectrons résonante a été avancé pour la première fois. La puissance unique de cette technique comme sonde de la structure électronique locale autour d'une espèce chimique a été démontrée en déterminant la distribution spatiale de l'état électronique induit par les défauts dans le dioxyde de titane.

## Production

- 3 publications, 3 conférences invitées, 2 communications

- **Publication la plus significative :**

Defect states at the  $\text{TiO}_2(110)$  surface probed by resonant photoelectron diffraction, P. Krüger, S. Bourgeois, B. Domenichini, et al, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 055501 (doi:[10.1103/PhysRevLett.100.055501](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.055501))