
**Analyse chimique des surfaces —
Spectroscopie des électrons Auger et
spectroscopie de photoélectrons par
rayons X — Méthodes utilisées pour la
détermination de l'intensité des pics et
informations requises pour l'expression
des résultats**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

*Surface chemical analysis — Auger electron spectroscopy and X-ray
photoelectron spectroscopy — Methods used to determine peak
intensities and information required when reporting results*

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/84347b29-b117-4b0e-
bbb4-0e62479d812b/iso-20903-2006](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/84347b29-b117-4b0e-bbb4-0e62479d812b/iso-20903-2006)



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 20903:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/84347b29-b117-4b0e-bbb4-0e62479d812b/iso-20903-2006>

© ISO 2006

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application.....	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions.....	1
4 Symboles et termes abrégés	1
5 Méthodes pour la détermination de l'intensité des pics — Spectre direct.....	2
5.1 Généralités	2
5.2 Choisir et soustraire un fond continu inélastique.....	3
5.3 Mesurer l'intensité d'un pic	4
5.3.1 Mesure de la hauteur de pic	4
5.3.2 Mesure de l'aire de pic	4
5.4 Mesure de l'intensité des pics avec un logiciel informatique.....	5
5.5 Mesure de l'intensité des pics pour un spectre ayant des pics superposés	5
5.6 Incertitude sur la mesure de l'aire de pic.....	6
6 Méthodes pour la détermination de l'intensité des pics — Spectre dérivé des électrons Auger.....	7
6.1 Généralités	7
6.2 Mesure de l'intensité dérivée des électrons Auger.....	7
6.3 Incertitudes sur la mesure de l'intensité dérivée des électrons Auger.....	8
7 Description des méthodes utilisées pour la mesure de l'intensité des pics.....	9
7.1 Exigences générales	9
7.2 Méthodes utilisées pour la détermination de l'intensité des pics dans des spectres directs	9
7.2.1 Mesure de l'intensité pour un pic simple, décrite en 5.2 et en 5.3.....	9
7.2.2 Mesure de l'intensité à partir de l'ajustement des pics, décrite en 5.4 et en 5.5.....	10
7.3 Méthodes utilisées pour l'obtention et la détermination de l'intensité des pics dans des spectres dérivés des électrons Auger.....	10
7.3.1 Méthode utilisée pour l'obtention des spectres dérivés	10
7.3.2 Méthode utilisée pour la détermination de l'intensité des pics, décrite en 6.2.....	10
Annexe A (informative) Effets instrumentaux sur les intensités mesurées.....	11
Bibliographie	12

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 20903 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 201, *Analyse chimique des surfaces*, sous-comité SC 5, *Spectroscopie des électrons Auger*. (standards.iteh.ai)

ISO 20903:2006
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/84347b29-b117-4b0e-bbb4-0e62479d812b/iso-20903-2006>

Introduction

Une caractéristique importante de la spectroscopie des électrons Auger (AES) et de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) est la capacité d'obtenir une analyse quantitative de la surface d'un échantillon solide. Une telle analyse nécessite la détermination des intensités des composants spectraux.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de l'intensité des pics qui sont applicables à l'AES et à la XPS. Dans la pratique, le choix de la méthode dépendra du type d'échantillon analysé, des possibilités de l'instrumentation utilisée, et des méthodes d'acquisition des données et de traitement disponibles.

La présente Norme internationale est destinée à deux domaines principaux d'application. D'abord, elle fournit une description des méthodes qui peuvent être utilisées pour la détermination de l'intensité d'un pic pour un élément dans un spectre donné. Des informations sont fournies sur l'origine des incertitudes dans les procédés impliqués, et sur la façon dont ces incertitudes peuvent être réduites. En second lieu, la présente Norme internationale définit les exigences pour décrire les méthodes utilisées pour les mesures de l'intensité des pics de façon que d'autres analystes puissent utiliser des résultats publiés en toute confiance.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 20903:2006](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/84347b29-b117-4b0e-bbb4-0e62479d812b/iso-20903-2006)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/84347b29-b117-4b0e-bbb4-0e62479d812b/iso-20903-2006>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 20903:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/84347b29-b117-4b0e-bbb4-0e62479d812b/iso-20903-2006>

Analyse chimique des surfaces — Spectroscopie des électrons Auger et spectroscopie de photoélectrons par rayons X — Méthodes utilisées pour la détermination de l'intensité des pics et informations requises pour l'expression des résultats

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale fournit les informations requises dans un rapport présentant des résultats analytiques basés sur les mesures des intensités des pics dans les spectres des électrons Auger et de photoélectrons par rayons X. Elle fournit également des informations concernant les méthodes de mesure des intensités des pics et les incertitudes des aires de pic obtenues.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 18115, *Analyse chimique des surfaces — Vocabulaire*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/84347b29-b117-4b0e-bbb4-0e62479d812b/iso-20903-2006>

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 18115 s'appliquent.

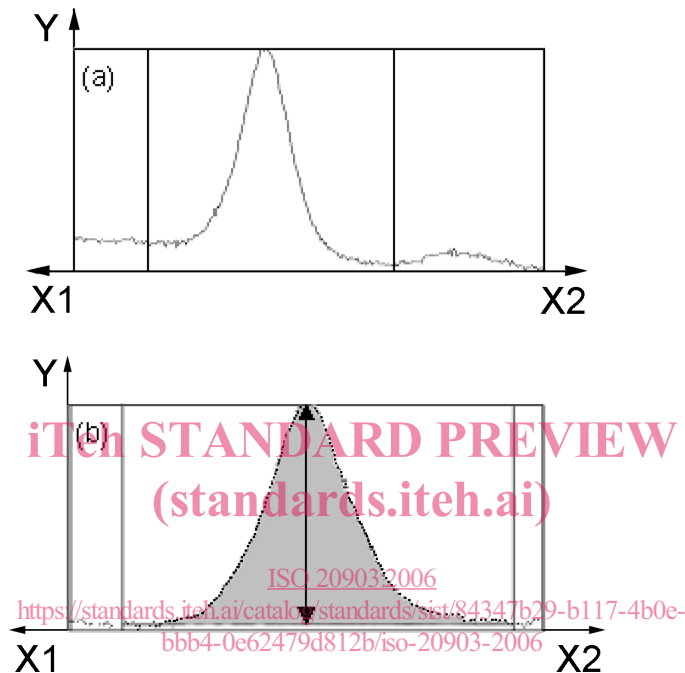
4 Symboles et termes abrégés

A	aire de pic
AES	spectroscopie des électrons Auger
b	nombre de canaux dont les intensités sont moyennées pour obtenir une ligne de base
eV	électronvolts
n	nombre de canaux dans un spectre
XPS	spectroscopie de photoélectrons par rayons X
y_i	nombre de coups dans le i^{e} canal d'un spectre
ΔE	largeur de canal (en électronvolts)
Δt	temps d'acquisition par point par canal (en secondes)
$\sigma(A)$	écart-type de l'aire de pic calculée

5 Méthodes pour la détermination de l'intensité des pics — Spectre direct

5.1 Généralités

La Figure 1 a) représente une partie d'un spectre de photoélectrons par rayons X dans lequel l'intensité est portée en fonction de l'énergie cinétique croissante vers la droite ou de l'énergie de liaison croissante vers la gauche. L'intensité est généralement portée en unités de coups ou parfois en unités de coups par seconde; les intensités peuvent également être portées en tension numérique (par exemple pour des mesures de l'intensité d'un spectre Auger dérivé à partir d'un système de détection analogue). Les énergies sont généralement exprimées en électronvolts.



Légende

X1 énergie de liaison (eV)

X2 énergie cinétique (eV)

Y intensité

Figure 1 — Illustration de la méthode impliquée dans la détermination de l'intensité d'un pic simple dans un spectre de photoélectrons par rayons X (décrit en 5.2 et en 5.3)

L'intensité d'un pic simple dans un spectre de photoélectrons par rayons X peut être mesurée en utilisant la méthode décrite dans les deux paragraphes suivants (5.2 et 5.3) ou en utilisant un logiciel informatique décrit en 5.4. La mesure des intensités des pics pour un spectre contenant des pics superposés est décrite en 5.5. Des informations sur l'incertitude d'une aire de pic mesurée pour un pic simple sont fournies en 5.6.

L'intensité d'un pic simple dans un spectre direct des électrons Auger peut être mesurée en suivant la méthode décrite en 5.2 et en 5.3, bien qu'il puisse être nécessaire de soustraire dans un premier temps un fond continu d'électrons secondaires^[1, 2]. Il est également possible d'utiliser un logiciel informatique pour mesurer l'intensité du pic conformément à 5.4.

Dans certains cas, le pic étudié peut être superposé à un fond continu incliné. Ce fond continu peut résulter de la diffusion inélastique multiple des électrons Auger ou des photoélectrons d'énergie initialement élevée, de la diffusion inélastique multiple des électrons primaires (en AES), ou de la photoémission par rayonnement bremsstrahlung (pour l'XPS avec une source de rayons X non monochromatisée). Il peut être nécessaire (par exemple en utilisant un fond continu inélastique de type Tougaard décrit en 5.2) ou souhaitable de soustraire ce fond continu du spectre au voisinage du pic avant de procéder aux mesures de l'intensité des pics décrites

de 5.2 à 5.5. Cette soustraction peut généralement être effectuée en ajustant une ligne droite au fond continu incliné à des énergies entre environ 10 eV et 30 eV au-dessus du pic étudié, en extrapolant cette ligne à des énergies plus basses, et en soustrayant les intensités spectrales de ce fond continu linéaire. Si une fonction linéaire n'est pas jugée valable pour décrire le fond continu incliné sur la gamme spectrale étudiée (par exemple pour modéliser le fond continu des électrons primaires diffusés en AES), une fonction exponentielle peut être utilisée [3].

5.2 Choisir et soustraire un fond continu inélastique

Il est nécessaire de choisir un fond continu inélastique approprié, et ensuite de soustraire ce fond continu du spectre mesuré. Trois types de fonds continus inélastiques sont d'usage courant:

- a) fond continu linéaire;
- b) fond continu intégral ou fond continu Shirley [4];
- c) fond continu Tougaard [5-7] et fond continu Werner [8, 9], basés sur les modèles physiques décrivant la diffusion inélastique des électrons dans les solides.

Des informations sur les méthodes et le logiciel utilisés pour déterminer les fonds continus Shirley, Tougaard et Werner sont fournies dans la littérature scientifique [4-13] et dans l'ISO/TR 18392 [14].

D'un point de vue pratique, le choix d'un fond continu particulier dépendra (a) de la disponibilité du logiciel approprié et (b) du type d'échantillon analysé. Pour les isolants, le fond continu linéaire est souvent satisfaisant, alors que le fond continu Shirley est souvent utilisé pour les métaux. Tandis que ces deux fonds continus sont simples et commodes à appliquer, il convient de choisir soigneusement leurs limites (les limites inférieures et supérieures sur l'échelle d'énergie) de façon à assurer la quasi-continuité du fond et du spectre dans la région de superposition.

Pour la détermination et la soustraction du fond continu [5-7], l'approche de Tougaard, en particulier, est plus intéressante que le fond continu Shirley car elle décrit plus précisément les propriétés physiques du processus de diffusion inélastique [15, 16]. Les approches de Tougaard et de Werner ont un autre avantage du fait qu'elles sont insensibles aux positions précises des limites inférieures et supérieures de l'énergie à condition de se situer nettement dans la région du spectre bien loin du pic principal étudié (généralement une limite inférieure allant d'au moins 10 eV à des énergies plus élevées que le pic étudié et une limite supérieure allant d'au moins 50 eV à des énergies plus basses). Cette exigence est un inconvénient du fait que les spectres doivent être enregistrés dans un domaine d'énergie plus étendu que si le fond continu linéaire ou Shirley était utilisé.

Par exemple, la Figure 1 a) montre un pic de XPS dont l'intensité doit être mesurée. Les lignes verticales ont été tracées pour indiquer les limites d'utilisation du fond continu Shirley. Le spectre après soustraction de ce fond continu est représenté sur une échelle d'énergie élargie sur la Figure 1 b). Pour une meilleure clarté de représentation, le zéro de l'échelle d'intensité sur la Figure 1 b) a été placé à 2 % de l'axe des ordonnées. Les points limites sur la Figure 1 b) sont aux mêmes emplacements que sur la Figure 1 a).

Faire la moyenne des canaux voisins peut être utile pour définir le niveau du signal aux points limites choisis, améliorant de ce fait la précision de la mesure de la hauteur ou de l'aire de pic. Les ensembles de points à moyenner peuvent être situés à l'intérieur ou à l'extérieur des points limites choisis ou peuvent être placés symétriquement de part et d'autre des points limites. Il est important que les points limites soient choisis suffisamment loin du pic de sorte que le procédé d'établissement de la moyenne n'inclue pas d'intensité de pic significative. Harrison et Hazell [17] ont obtenu une expression de l'incertitude estimée dans une mesure d'aire de pic (voir 5.6) et ont prouvé qu'une large contribution à cette incertitude provient des incertitudes résultant du choix des points limites et des intensités à ces points limites.

Le lissage d'un spectre, en utilisant une convolution de Savitzky-Golay [18] avec une largeur inférieure à 50 % de la largeur à mi-hauteur du pic, peut améliorer la précision d'une détermination de hauteur de pic. Cependant, il convient d'éviter le lissage pour la détermination d'une aire de pic car il ne peut pas améliorer la précision et, s'il est exagéré, risque de distordre le spectre.

5.3 Mesurer l'intensité d'un pic

5.3.1 Mesure de la hauteur de pic

Une hauteur de pic est déterminée: (i) par une mesure directe à partir d'un diagramme à l'aide d'une règle, (ii) en utilisant un logiciel informatique pour obtenir la différence d'intensité entre la ligne de base et le maximum du pic, ou bien (iii) en utilisant un logiciel informatique pour ajuster une forme de pic analytique appropriée (gaussienne, lorentzienne ou un mélange des deux ^[11-13]) au spectre expérimental (c'est-à-dire le groupe de points de données définissant le pic étudié). La longueur de la ligne verticale représentée par des flèches sur la Figure 1 b) est une mesure de la hauteur de pic en unités définies par l'échelle d'intensité (soit en coups soit en coups par seconde).

L'utilisation des hauteurs de pic dans le traitement des données ultérieur présente des avantages résultant de la vitesse du traitement et de la facilité avec laquelle cette méthode peut être appliquée avec de nombreux instruments. Cependant, l'utilisation de la hauteur de pic comme mesure de l'intensité présente plusieurs inconvénients: (i) elle est insensible aux changements de forme de pic résultant de la chimie complexe d'un élément; (ii) elle ignore l'intensité spectrale des caractéristiques secondaires dans les spectres (telles que les pics satellites); et (iii) la hauteur mesurée dépend énormément du choix du fond continu inélastique.

NOTE Il convient d'utiliser les instruments avec des réglages choisis pour éviter des non-linéarités significatives dans les échelles d'intensité ^[19]; ou bien, il convient d'effectuer des corrections pour tenir compte des pertes dues au temps mort fini de l'électronique de comptage ^[19]. Il convient de corriger les spectres de la fonction de réponse intensité-énergie de l'instrument avant de mesurer les hauteurs de pic ^[20]. D'autres informations sont fournies dans l'Annexe A.

5.3.2 Mesure de l'aire de pic

Les méthodes utilisées dans le passé pour déterminer l'aire de pic ont consisté à: (i) tracer la forme du pic sur du papier, découper le papier selon la forme du pic, et peser le papier, (ii) tracer le pic sur du papier imprimé avec un modèle de quadrillage, et compter les carrés du quadrillage, et (iii) utiliser un planimètre, un dispositif mécanique pour faire des mesures d'aire. Cependant, la plupart des instruments modernes d'AES et de XPS ont un logiciel informatique qui peut être utilisé pour déterminer l'aire de pic (par exemple une somme des coups situés au-dessus du fond continu inélastique ou une intégration numérique). L'aire de pic peut également être calculée à partir des paramètres obtenus après avoir ajusté le pic avec une fonction analytique appropriée ^[10-12]. La zone ombrée sur la Figure 1 b) illustre l'aire de pic obtenue à partir d'une intégration du pic défini par les points limites et de la soustraction du fond continu inélastique à la Figure 1 a).

L'intensité mesurée dans chaque canal d'un spectre AES ou XPS dépend d'un certain nombre de paramètres instrumentaux et de réglages ^[20]. Pour des conditions instrumentales spécifiées, l'intensité mesurée pour chaque canal peut être simplement exprimée par un nombre de coups (ou de coups/seconde) par eV; l'Annexe A fournit d'autres informations. Une aire de pic (ou une énergie de pic) est alors exprimée comme étant le nombre total de coups (ou de coups/seconde) pour une zone d'énergie indiquée d'addition ou d'intégration.

NOTE Il convient d'utiliser les instruments avec des réglages choisis pour éviter des non-linéarités significatives dans les échelles d'intensité ^[19]; ou bien, il convient d'effectuer des corrections pour tenir compte des pertes dues au temps mort fini de l'électronique de comptage ^[19]. Il convient de corriger les spectres de la fonction de réponse intensité-énergie de l'instrument avant de mesurer les aires de pic ^[20]. D'autres informations sont fournies dans l'Annexe A.

En pratique, dans les spectres AES et XPS, un analyste cherche généralement à comparer les intensités de pics mesurées en ayant réglé les instruments de façon identique (par exemple, mode de fonctionnement de l'analyseur, énergie de passage (pour le mode où l'énergie de l'analyseur est constante) et en ayant un facteur de retard identique (pour le mode où le facteur de retard est constant)) mais certains autres réglages différents (par exemple largeurs de canal ou temps d'acquisition par point différents). Seules les intensités relatives étant nécessaires pour les analyses pratiques, l'analyste ignorera souvent certains paramètres qui ont une incidence sur les intensités absolues des pics mesurées (Annexe A). Dans ce cas, les intensités des pics peuvent être déterminées à partir d'additions ou d'intégrations simples des spectres mesurés pour les conditions particulières et elles sont souvent exprimées en unités de coups.eV ou en coups.eV/seconde. Des corrections de ces aires de pic peuvent être faites si nécessaire pour des largeurs de canal et des temps d'acquisition par point différents. L'Annexe A fournit de plus amples informations.

L'utilisation des intensités de pic obtenues à partir des mesures des aires de pic présente des avantages clairs par rapport à l'utilisation des mesures des hauteurs de pic. D'abord, tous les changements chimiques qui entraînent une réduction de la hauteur de pic et un accroissement de la largeur de pic (par comparaison avec les valeurs correspondantes pour le solide élémentaire) peuvent être pris en compte dans la mesure des aires de pic. En second lieu, toute intensité satellite peut être facilement incluse dans la mesure de l'aire de pic. Cependant, l'incertitude d'une mesure d'aire de pic peut augmenter pour des échantillons de matériaux complexes possédant de nombreux composants élémentaires qui pourraient présenter des caractéristiques spectrales de superposition (décrites en 5.5). Dans ce cas, la valeur de l'aire de pic obtenue peut dépendre du choix et du positionnement de la fonction de fond continu inélastique de 5.2.

5.4 Mesure de l'intensité des pics avec un logiciel informatique

Un logiciel informatique peut être utilisé pour ajuster à un spectre mesuré une fonction analytique choisie décrivant la forme d'un pic et une autre fonction décrivant le fond continu inélastique [10-12]. Ce procédé combine essentiellement les étapes décrites ici en 5.2 et en 5.3 en une seule méthode. La soustraction au préalable des pics satellites des rayons X à partir des spectres XPS enregistrés en utilisant un rayonnement non monochromatisé peut être nécessaire s'ils engendrent une intensité dans la région du spectre définie par les limites d'intégration (voir 5.2).

Les formes de pic en AES peuvent être plus complexes que celles observées en XPS, et les fonctions analytiques utilisées pour ajuster les spectres XPS peuvent alors être insuffisantes pour des ajustements similaires des spectres AES. Dans de tels cas, les intensités des pics peuvent être obtenues en utilisant une addition/soustraction spectrale, une analyse par moindres carrés avec des spectres de référence appropriés, ou une analyse du composant principal [21].

5.5 Mesure de l'intensité des pics pour un spectre ayant des pics superposés

Dans de nombreux cas pratiques, un spectre dans la zone étudiée peut se composer de deux pics superposés ou plus en raison de la présence de pics chimiquement décalés du même élément, de la présence de pics issus d'éléments différents, ou de la présence de pics résultant de pics satellites des rayons X. Par exemple, la Figure 2 montre un spectre de photoélectrons par rayons X pour le phosphate de vanadium, spectre qui a été mesuré avec une source de rayons X non monochromatisée de la raie $K\alpha$ de l'Al. Dans ce spectre, les pics les plus intenses résultent des photoélectrons 2p du vanadium et 1s de l'oxygène; il y a également un pic plus faible dû aux photoélectrons 1s de l'oxygène excités par la raie satellite $K\alpha_{3,4}$ de l'Al qui se superpose avec les pics 2p du vanadium.

Pour un spectre ayant des pics superposés, il est nécessaire de mesurer les intensités des ajustements des fonctions analytiques dans une région du spectre choisie [10-12]. Les hauteurs et les aires de pic peuvent être déterminées à partir des valeurs des paramètres trouvés pour chaque pic.