Spectroscopie vibrationnelle des solides organiques et des polymères induite par faisceau électronique

C. Grégoire, J. Pireaux

► To cite this version:

C. Grégoire, J. Pireaux. Spectroscopie vibrationnelle des solides organiques et des polymères induite par faisceau électronique. Journal de Physique IV Proceedings, 1997, 07 (C6), pp.C6-229-C6-238. 10.1051/jp4:1997619 . jpa-00255718

HAL Id: jpa-00255718

<https://hal.science/jpa-00255718>

Submitted on 1 Jan 1997

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Spectroscopie vibrationnelle des solides organiques et des polymères induite par faisceau électronique

C. Grégoire et J.J. Pireaux

Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Électronique, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, rue de Bruxelles 61, 5000 Namur, Belgium

Résumé : Ces dernières années, l'application de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons lents à haute résolution (HREELS) à l'étude des systèmes très complexes que sont les polymères a démontré que des informations complémentaires relatives à la composition chimique et à la structure de l'extrême surface de ces matériaux sont accessibles. Très sensible aux éléments légers et à la surface des matériaux, cette spectroscopie vibrationnelle permet de mettre en évidence la configuration des chaînes polymères et de déterminer les interactions apparaissant lors du contact avec un autre milieu. La quantification des résultats reste à ce jour délicate : la diffusion dipolaire et la diffusion par impact sont simultanément responsables du signal enregistré mais leur contribution respective ne peut être estimée que lors de l'étude de systèmes modèles parfaitement ordonnés.

INTRODUCTION

Il n'existe plus aucun doute au fait que la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons lents à haute résolution (HREELS), en tant que technique d'analyse vibrationnelle, est un outil puissant qui a permis d'étudier la structure, les liaisons et l'orientation des petites molécules adsorbées sur des monocristaux et les semiconducteurs [1]. Depuis une dizaine d'années, elle a été développée pour la caractérisation de la surface des films organiques et des polymères. Des informations importantes qui concernent la configuration des chaînes polymères et l'orientation relative des groupes chimiques à l'extrême surface peuvent être obtenues. Celles-ci sont d'un intérêt capital pour bon nombre d'applications faisant intervenir un polymère en association avec d'autres matériaux (organiques, biologiques ou inorganiques), puisque la nature de la surface gouverne les propriétés d'adhésion, de mouillage, de biocompatibilité, etc...

Le but de cette communication consiste donc à présenter cette spectroscopie vibrationnelle de surface, appliquée à l'analyse des polymères. A travers des exemples choisis, nous désirons montrer que des informations très particulières sont accessibles, comme la nature des groupes moléculaires présents à l'extrême surface ou la conformation des chaînes polymères près de la surface. Nous montrerons également que les premières étapes de la formation d'une interface entre un métal et un polymère aromatique peuvent être déterminées, grâce à la grande sensibilité de cette spectroscopie aux groupes moléculaires hydrogénés.

PRINCIPE DE L'EXPÉRIENCE ET ENVIRONNEMENT DE LA MESURE

Le principe de l'expérience HREELS est relativement simple. Un faisceau d'électrons monoénergétiques de faible énergie (quelques eV) est focalisé sur la surface de l'échantillon; les électrons rétrodiffusés par la cible sont analysés en énergie. Le processus de diffusion peut être élastique et constitue alors la majeure partie du signal enregistré : il donne lieu au pic élastique. Il peut également être inélastique, auquel cas, les électrons incidents échangent de l'énergie avec la cible en excitant des vibrations et des transitions électroniques.

Bien sûr, l'utilisation d'un faisceau électronique a pour conséquence que la mesure doit être réalisée dans une enceinte ultra-haut vide et que l'analyse d'échantillons isolants comme les polymères requiert des précautions particulières. La solution la plus simple pour éviter l'incontournable effet de charge consiste à préparer un film mince (épaisseur maximale 200 Å) de l'échantillon sur un substrat conducteur : méthode relativement aisée pour les polymères qui peuvent être condensés à partir d'une solution. En effet, la charge créée à la surface d'un film organique très mince peut s'évacuer aisément lorsque la couche est uniforme et en bon contact électrique avec le substrat conducteur, lui-même en contact électrique avec le spectromètre [2]. Pour des échantillons épais, le recours à un second canon d'électrons d'énergie plus élevée (de l'ordre du keV) s'avère nécessaire, mais peut induire des dégâts radiatifs dans le polymère [3]. Le spectromètre (ISA-Riber, France), largement décrit ailleurs [4], permet la réalisation de la distribution angulaire des électrons rétrodiffusés, nécessaire pour la détermination des mécanismes d'interaction.

MÉCANISMES D'INTERACTION

Trois mécanismes peuvent être envisagés pour décrire l'interaction électron-vibration [5]. Il s'agit de la diffusion dipolaire, de la diffusion par impact électronique et un cas particulier de cette dernière, la diffusion résonante.

La diffusion dipolaire consiste en une interaction coulombienne entre le champ électrique associé au mouvement de l'électron et le champ dipolaire dynamique créé par les excitations de la cible. Il s'agit d'une interaction à longue portée, décrite avec succès par la théorie diélectrique [6] dans le cas des métaux et des adsorbats déposés sur des surfaces de semiconducteurs. Ce mécanisme est favorisé pour de faibles énergies incidentes et est observé en géométrie d'analyse spéculaire ($\Theta_i = \Theta_r = 45^\circ$). Les règles de sélection sont semblables à celles de la spectroscopie infrarouge : les modes vibrationnels induisant une variation du moment dipolaire seront excités par ce type d'interaction.

La diffusion par impact décrit la diffusion des électrons incidents par les potentiels atomiques de la cible. Il s'agit d'une interaction à courte portée (de l'ordre de l'Å), favorisée aux énergies d'impact plus élevées, impliquant des transferts de moments importants qui ont pour conséquence une distribution angulaire des électrons rétrodiffusés très large et quasi isotrope. Les règles de sélection sont relativement complexes et on admet que ce régime d'interaction permet l'excitation de tous les modes vibrationnels.

La diffusion résonante [7] est un cas particulier de l'interaction par impact à courte portée : elle se produit lorsque l'énergie des électrons incidents coïncide avec l'énergie d'une orbitale non occupée du solide. L'électron est alors piégé dans cette orbitale, créant ainsi temporairement un ion négatif. Le résultat de la désexcitation de cet ion négatif peut se traduire par une augmentation de l'intensité d'un mode vibrationnel (pas uniquement du fondamental, mais également des harmoniques et des pics résultant de la combinaison des bandes). Cette interaction est généralement détectée par la présence de structures de grande intensité dans les courbes de section efficace.

Les études réalisées par spectroscopie HREELS concernant les surfaces de divers polymères [8-12] montrent que ces trois mécanismes interviennent simultanément, tous contribuent au signal enregistré; malheureusement, seule l'interaction dipolaire peut être à ce jour traitée de façon théorique. Néanmoins, des analyses réalisées sur des systèmes modèles (molécules d'acides gras déposées de façon ordonnée sur un substrat de sulfure de germanium) ont permis de déterminer plus précisément les contributions respectives des diffusions dipolaire et par impact. A l'aide de ces systèmes, nous avons proposé [13] une

méthode originale pour séparer la contribution purement dipolaire du signal enregistré en géométrie d'analyse spéculaire ($\Theta_i = \Theta_r$). Les conclusions de cette étude concernent principalement deux groupes moléculaires : C=O et -CH_x (ou -CD_x) et sont résumées ici :

- Tout mode vibrationnel d'un composé organique induit par faisceau électronique est excité simultanément par la diffusion dipolaire ET la diffusion d'impact.
- Leur contribution respective dépend de la nature du groupe moléculaire excité : le mode d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ est à caractère plus dipolaire que la vibration $\nu(\text{CH})$ qui est préférentiellement excitée par impact. Elle dépend également des conditions d'analyse : la diffusion dipolaire sera favorisée aux faibles énergies incidentes et en géométrie d'analyse spéculaire.

SENSIBILITÉ DE SURFACE

Etant donné que des électrons de quelques eV ne peuvent parcourir qu'une dizaine d'Angstroms dans la matière, la spectroscopie HREELS doit être une technique d'analyse spécifiquement adaptée pour l'étude des surfaces et des interfaces. Pour vérifier cette affirmation et tenter de quantifier plus précisément la profondeur analysée, nous avons étudié trois molécules d'acides alcanoïques (figure 1) déposées par la technique de Langmuir Blodgett sur un substrat de germanium. Ces molécules constituent un modèle de choix pour une telle étude puisqu'elles ont l'avantage de posséder un même groupe marqueur localisé à différents endroits le long de la longue chaîne hydrocarbonée.

Figure 1 : Structure des molécules modèles d'acide alcanoïque. 16AP: acide 16-(9-anthroyloxy)palmitique, 12AS: acide 12-(9-anthroyloxy)stéarique, 2 AP: acide 2-(9-anthroyloxy)palmitique.

De plus, ce groupe marqueur est composé de cycles aromatiques qui sont très aisément identifiables sur un spectre HREELS et séparés des -CH aliphatiques. Nous avons suivi l'évolution de l'intensité du mode $\nu(\text{CH}_{\text{arom}})$ localisé à 3042 cm^{-1} en fonction de la position du groupe marqueur par rapport à l'extrême surface, à une énergie incidente de 3.0 eV et en géométrie d'analyse spéculaire (figure 2). Les résultats de cette étude sont rassemblés à la figure 3 et présentent effectivement une décroissance (atténuation) du signal aromatique en fonction de la profondeur du groupe marqueur. Cependant, nous observons également que, même enfouis à $\pm 20 \text{ \AA}$ de l'extrême surface, les CH aromatiques fournissent encore un signal. Cette intensité résiduelle ne peut provenir de l'interaction par impact qui, nous le rappelons est une interaction à courte portée. Nous l'attribuons à la contribution dipolaire au signal enregistré.

Figure 2 : (A) Spectres HREELS enregistrés en géométrie spéculaire, avec une énergie incidente de 3.0 eV des trois molécules modèles. (B) Résultat de l'application d'un programme de restauration spectrale, décrit ailleurs [14] aux données expérimentales de la figure 2A. Seule la région spectrale s'étendant de 300 à 450 meV est illustrée.

Figure 3 : Atténuation du signal $\nu(CH)$ des groupes aromatiques en fonction de la distance du groupe marqueur par rapport à l'extrême surface.

En effet, les conditions expérimentales utilisées pour réaliser cette étude, faible énergie incidente (3.0 eV) et géométrie d'analyse spéculaire (45°), favorisent l'interaction dipolaire.

Par conséquent, pour estimer encore plus précisément la profondeur à laquelle un groupe CH ne sera plus détecté en régime d'interaction dipolaire, nous avons analysé un deuxième système modèle. Une, deux et trois couches de polyméthylméthacrylate (PMMA) hydrogéné, d'une épaisseur individuelle d'environ 12 Å, ont été déposées par la technique de Langmuir-Blodgett sur une couche de PMMA perdeutééré. Les spectres, enregistrés avec une énergie incidente de 4.0 eV en géométrie d'analyse spéculaire, sont présentés à la figure 4. Nous avons suivi l'évolution de l'intensité du mode d'élongation des groupes -CD ($\nu(\text{CD})$ à 275 meV) de la couche de PMMA perdeutééré en fonction du nombre de couches de PMMA hydrogéné qui la recouvre. Les résultats de cette étude montrent en effet une atténuation progressive de l'intensité du mode $\nu(\text{CD})$ pour finalement s'annuler totalement lorsque trois couches (correspondant à une épaisseur de 36 Å) recouvrent le substrat.

Figure 4 : Spectres HREELS de la couche de Langmuir-Blodgett de PMMA deutéré A : propre, et couvert avec B: une couche de PMMA hydrogéné, C: deux couches et D: trois couches, E: décroissance de l'intensité du mode $\nu(\text{CD})$ en fonction du nombre de couches LB déposées sur le PMMA perdeutééré.

En conclusion, pour les énergies incidentes que nous avons utilisées dans le cadre de cette étude (3-4 eV), en mode d'interaction d'impact, un groupe CH (CD) localisé à plus de 12 Å de l'extrême surface ne fournira plus de signal HREELS. En géométrie d'analyse spéculaire, le régime dipolaire est responsable du signal de ce groupe lorsqu'il se trouve entre 12 et 36 Å de l'extrême surface. Au-delà de 36 Å, le signal ne sera plus détecté.

STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES SURFACES DE POLYMÈRES

Nous allons montrer que l'HREELS, en tant que spectroscopie vibrationnelle, est particulièrement bien adaptée pour l'étude des propriétés de surface des systèmes polymères bien réels. En particulier, elle peut fournir des informations très fines concernant la configuration et la conformation des chaînes de polymères en surface, et par exemple, il est possible de différencier la surface de deux polymères de tacticité différente. La tacticité est une propriété configurationnelle des polymères qui rend compte de l'ordre dans la succession des unités de base dans la chaîne principale, et qui confère au polymère des propriétés différentes. Ainsi, dans le cas du polyméthylméthacrylate (PMMA), selon l'organisation des groupes esters (CH_3COO^-) le long de squelette hydrocarboné, on parlera de PMMA isotactique si ces groupes se situent tous du même côté de la chaîne principale; de PMMA syndiotactique si ils alternent de part et d'autre de la chaîne et de PMMA atactique si ils sont distribués aléatoirement le long de la chaîne. Nous présentons à la figure 5 les spectres HREELS enregistrés sur une surface de PMMA isotactique (A) et syndiotactique (B) avec une énergie incidente de 7.0 eV en géométrie d'analyse spéculaire. Dans le spectre du PMMA isotactique, pas moins de 7 bandes vibrationnelles sont observées, toutes attribuées à l'aide de la spectroscopie infrarouge (table 1).

Lorsque l'on compare les deux spectres de la figure 6, il ne fait aucun doute que l'empreinte vibrationnelle des deux polymères est différente, signifiant que ces deux surfaces présentent des morphologies différentes. En particulier, nous observons que si la vibration $\nu(\text{CO})$ vers 1260 cm^{-1} possède approximativement la même intensité dans les deux spectres, les bandes vibrationnelles associées aux groupes hydrogénés : $\nu(\text{CH}_x)$ à 2984 cm^{-1} , $\gamma(\text{CH}_3)$ vers 982 cm^{-1} et $\delta(\text{CH}_2)$ à 1450 cm^{-1} possèdent une intensité significativement plus faible dans le spectre du PMMA syndiotactique. Au contraire, la bande $\nu(\text{C-CO})$ à 1230 cm^{-1} est beaucoup plus intense dans le spectre du PMMA syndiotactique. Ces observations suggèrent que le rapport des intensités des espèces oxygénées à celui des groupes CH_x est plus élevé dans le spectre du PMMA syndiotactique et en conséquence tendent à montrer que la surface du polymère syndiotactique est plus riche en groupes acrylates

Figure 5 : Spectre HREELS de la surface d'un film de PMMA isotactique (A) et syndiotactique (B) déposé sur un substrat d'or. $E_0 = 7.0$ eV, $\Theta_i = \Theta_r = 45^\circ$.

Table 1. : Attribution des structures vibrationnelles du PMMA

Numéro de pic	Données IR (cm^{-1})	Structures HREELS observées	Attribution
	484	-	$\delta(\text{C-C-O})$
	759	-	$\nu(\text{C-C}) + \gamma(\text{CH}_2)$
	951	-	$\gamma(\alpha\text{-CH}_3)$
#1	996	982	$\gamma(\text{CH}_3 \text{ ester})$
#2	1150	1178	$\delta(\text{C-H})$
	1190	-	$\nu(\text{C-C})$
#3	1252	1230	$\nu(\text{C-CO})$
	1260	-	$\nu(\text{C-O})$
	1388	-	$\delta_s(\alpha\text{-CH}_3)$
#4	1450-1445	1450	$\delta(\text{CH}_2)$
	1483	-	$\delta_s(\alpha\text{-CH}_3)$
#5	1730	1715	$\nu(\text{C=O})$
#6	2835	2849	$\nu(\text{CH}_3 \text{ ester})$
	2948	-	$\nu(\alpha\text{-CH}_3)$
#7	2995	2984	$\nu(\text{CH}_2)$

FORMATION D'UNE INTERFACE MÉTAL/POLYMÈRE

La métallisation des polymères intervient dans un grand nombre d'applications, allant de l'emballage alimentaire aux circuits intégrés. La structure chimique de l'interface joue un rôle essentiel dans la stabilité et les propriétés mécaniques de ces systèmes, c'est pourquoi la détermination de la nature des interactions apparaissant à l'interface entre les deux milieux est d'une importance capitale. Nous avons étudié par la spectroscopie HREELS les premières étapes de la formation de l'interface entre le cuivre et le polyphénylquinoxaline (PPQ). Le polyphénylquinoxaline est un polymère thermostable dont la constante diélectrique est faible et par conséquent est un candidat idéal pour les applications dans l'industrie de la microélectronique. Malheureusement, le cuivre est reconnu comme un métal relativement inerte vis-à-vis des polymères, en particulier lorsque ceux-ci ne contiennent pas de fonctions oxygénées comme c'est le cas du PPQ. Nous montrerons que malgré la très faible interaction entre ces deux matériaux, les spectres obtenus en spectroscopie HREELS montrent que la déposition du cuivre sur la surface du polymère affecte les modes vibrationnels reliés aux groupes aromatiques du polymère.

Figure 6 : Spectres HREELS du PPQ recuit (traits pleins) et métallisé (pointillés)

La figure 6 montre les spectres du polymère recuit à 300°C sous vide (traits pleins) et celui correspondant à 540 secondes d'exposition à la source de cuivre (pointillés). Ces spectres sont le résultat d'un algorithme de restauration spectrale par vraisemblance maximale décrit dans la référence [14]. Huit pics de pertes sont observés dans le spectre du polymère vierge : leur position et attribution sont rassemblées dans la table 2.

Table 2 : Identification des bandes vibrationnelles du PPQ observées en HREELS

Bande N°	meV	cm ⁻¹	Attribution
1	54.51	437	Excitations "Collectives "
2	99.7	804	$\delta(\text{CH})_{\text{aro}}$ hors du plan + $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ hors du plan
3	136.2	1099	$\delta(\text{CH})_{\text{aro}}$ dans le plan
4	175	1413	$\delta(\text{CH}_{2,3})_{\text{contam}}$
5	196.2	1583	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{cycle}}$ + $\nu(\text{C}=\text{N})$
6	277.7	2240	$\nu(\text{Si-H})$
7	354.2	2857	$\nu(\text{CH})_{\text{contam}}$
8	374	3022	$\nu(\text{CH})_{\text{aro}}$

Les structures les plus caractéristiques dans le spectre du PPQ recuit sont le mode d'élongation des CH aromatiques (#8) à 3020 cm⁻¹, le pic de perte #5 à 1580 cm⁻¹ qui apparaît comme un épaulement et qui contient probablement les modes d'élongation des liaisons C=C et C=N. Remarquons que malgré le recuit sous vide du polymère, une contamination hydrocarbonée est toujours présente sur la surface et se manifeste dans le spectre par le pic de perte #8 à 2850 cm⁻¹.

La déposition de cuivre sur la surface du polymère modifie considérablement l'empreinte vibrationnelle, comme nous l'observons sur la figure 6. En particulier, les pics de perte associés aux CH aromatiques sont affectés significativement dès les premières étapes de la métallisation. L'intensité des modes d'élongation à 3020 cm⁻¹ et de déformation à 1099 cm⁻¹ décroît de manière spectaculaire. D'autres structures également reliées aux groupes aromatiques montrent le même comportement : l'épaulement observé à 1580 cm⁻¹ disparaît du spectre et le mode de déformation hors du plan des CH (800 cm⁻¹) voit son intensité diminuer. Ces observations indiquent de façon très claire que les atomes de cuivre interagissent avec les cycles aromatiques du polymère. Cependant, il n'est pas possible de déterminer avec plus de précision les sites d'adsorption du cuivre sur le polymère. Les modes $\nu(\text{C}=\text{C})$ et $\nu(\text{C}=\text{N})$ ne sont en effet pas résolus, dès lors, nous ne pouvons pas confirmer si les atomes de cuivre interagissent préférentiellement avec les cycles phényles ou les entités quinoxaline. Les résultats présentés ici sont en accord avec ceux fournis par la spectroscopie de photoémission X qui montre que les atomes de cuivre modifient le système d'électrons π du groupe quinoxaline ou des cycles phényles, sans qu'il ne se forme aucune nouvelle liaison de type Cu-C et/ou Cu-N : l'interaction du cuivre avec le PPQ est relativement faible.

Une autre indication du caractère relativement faible de l'interaction s'est révélée lorsque nous avons recuit sous UHV le polymère métallisé. En effet, le signal HREELS du système Cu/PPQ recuit retrouve les caractéristiques du polymère vierge, ce qui suggère que les atomes de cuivre diffusent dans la matrice polymère. La possibilité d'une diffusion des atomes de cuivre dans le volume du polymère implique qu'aucune liaison chimique de type covalent ne s'est formée entre le métal et le polymère.

CONCLUSION

Nous pensons avoir démontré quelques possibilités d'applications de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons lents à haute résolution aux surfaces de polymères. Elle contribue de manière significative à une meilleure connaissance de la composition chimique et de la structure de la surface de ces matériaux souvent mal définis. Elle fournit bon nombre d'informations complémentaires aux techniques plus classiques de caractérisation des matériaux organiques. Beaucoup plus sensible à la surface que l'infrarouge et plus riche d'informations en raison des règles de sélection qui permettent l'excitation de tous les modes vibrationnels possibles, elle est également très sensible aux éléments légers (H, C, O, N, ...) qui constituent un matériau polymère ainsi qu'aux groupes moléculaires aliphatiques et aromatiques, ceci

constitue un avantage considérable par rapport à l'XPS.

La principale limitation de cette spectroscopie à l'heure actuelle reste néanmoins la difficulté de parvenir à des informations quantitatives en raison d'une résolution limitée et de règles de sélection difficiles à déterminer et par conséquent du manque de support théorique.

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement le Professeur Joseph Gardella et le Docteur Cara Weitzacker du département de Chimie de l'université de l'état de New York à Buffalo qui ont intensivement contribué à la préparation des films modèles de Langmuir-Blodgett et à l'interprétation des spectres [15]. Les discussions animées et l'enthousiasme du Docteur Yu Liming ont grandement contribué à une meilleure compréhension des problèmes fondamentaux rencontrés avec la spectroscopie HREELS; qu'il en soit remercié.

Références

- [1] H. Ibach, D.L. Mills, « Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations » Academic Press, New York 1982
- [2] J.J. Pireaux, "Surface Characterization of Advanced Polymers", L. Sabbatini and P.G. Zambonin, VCH 1993, Weinheim, pp 49-82
- [3] M. Liehr, P.A. Thiry, J.J. Pireaux, R. Caudano, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 5682
- [4] J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Sporken, R. Caudano, *Surf. Interface Anal.* **15** (1990) 189
- [5] P. Thiry, M. Liehr, J.J. Pireaux, R. Caudano, *Physica Scripta*, **35** (1987) 368
- [6] A.A. Lucas, M. Sunjic, *Prog. Surf. Sci.*, **2** (1972) 75
- [7] R.E. Palmer, P.J. Rous, *Rev. Mod. Phys.*, **64** (1992) 2
- [8] J.J. Pireaux, C. Grégoire, P.A. Thiry, R. Caudano, T.C. Clarke, *J. Vacuum Sci. Technol.*, **A5** (1987) 598
- [9] M. Schreck, M. Abraham, W. Göpel, *Surf. Sci. Lett.*, **237** (1990) L405-L410
- [10] M. Schreck, M. Abraham, A. Lehmann, H. Schier, W. Göpel, *Surf. Sci.*, **262** (1992) 128-140
- [11] W.P. McKenna, G. Apai, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 5902-5907
- [12] G. Apai, W.P. McKenna, P. Akavoor, L.L. Kesmodel, *J. Elect. Spectrosc. and related Phenomena*, **73** (1995) R5-R10
- [13] C. Grégoire, L.M. Yu, J.J. Pireaux, en préparation
- [14] C. Grégoire, J.J. Pireaux, A. Cros, R. Caudano, *Applied Surf. Sci.*, **84** (1995) 163-177.
- [15] C. Grégoire, C.L. Weitzacker, J. A. Gardella, J.J. Pireaux, en préparation