

Journées Nationales des Spectroscopies de PhotoEmission

ÉVÈNEMENT NATIONAL DE LA
FÉDÉRATION DE RECHERCHE

FR CNRS 2050 SPE

LYON

14 AU 16 MAI

2025

ORATEURS INVITÉS

Sylvie HAREL

Études par photoémission de
systèmes photovoltaïques

Hélène MAGNAN

Photoémission résolue en temps pour la
caractérisation de photoanodes
en UHV et operando

Matthias MINJAUW

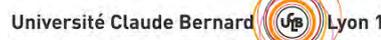
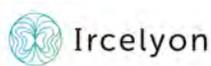
In vacuo XPS studies of thin film growth
during atomic layer deposition

Christophe NICOLAS

XPS jet liquide



Informations pratiques
<https://www.jnspe.fr/>



Bienvenue aux Journées Nationales des Spectroscopies de PhotoEmission 14 au 16 mai 2025

Les 3 premières éditions des JNSPE (Dijon, 2022 ; Sophia-Antipolis 2023 ; Lille 2024) ont été de véritables succès, avec une centaine de participants (chercheur·euses, ingénieur·es, technicien·ennes et doctorant·es) en chimie, physique et science des matériaux se réunissant pour chaque édition.

L'édition 2025 est organisée à Lyon par un consortium de laboratoires (IRCELYON, IFPEN, LTDS, MatéIS, INL, ILM) et aura lieu pour la première fois en résidentiel, à l'hôtel Valpré (Ecully).

Ce rassemblement a pour objectif de présenter les dernières évolutions des Spectroscopies de Photoémission pour la compréhension des phénomènes liés à la physique et à la chimie des surfaces et interfaces et pour l'aspect analytique au sens large de ces techniques.

Avec un œil sur l'avenir, une grande partie du temps de la conférence sera consacrée à des présentations orales pour lesquelles les futur·es docteur·es et jeunes post-doctorant·es seront privilégié·es.

Les thèmes des travaux scientifiques

- XPS environnemental
- Problématique des interfaces enterrées
- Les aspects des expériences en mode operando
- La fiabilité des mesures et la quantification

- Théorie des structures électroniques
- Photoémission pour la spintronique
- L'XPS pour la bio-ingénierie
- Études des matériaux pour catalyse, énergie, oxydes, corrosion, nanomatériaux, couches minces...

Conférenciers invités



● Sylvie HAREL

Institut des Matériaux de Nantes
Études par photoémission de systèmes photovoltaïques



● Héliène MAGNAN

CEA/SPEC
Photoémission résolue en temps pour la caractérisation de photoanodes en UHV et operando



● Matthias MINJAUW

Université de Gent
In vacuo XPS studies of thin film growth during atomic layer deposition



● Christophe NICOLAS

Synchrotron Soleil
XPS jet liquide

Exposition de constructeurs

Les stands d'exposition seront ouverts durant toute la conférence et les exposants pourront présenter leur matériel scientifique lors de sessions dédiées.

Comité scientifique

- . Marie d'Angelo (INSP)
- . Damien Aureau (ILV)
- . Nick Barrett (SPEC – CEA)
- . Luis Cardenas (IRCELYON)
- . Christine Dupont (UCLouvain)
- . Marie-Angélique Languille (MNHN)
- . Eugénie Martinez (Minatec – CEA)
- . Hervé Martinez (IPREM – SCI Centrale Casablanca)
- . Christine Robert-Goumet (UCA)
- . Nicolas Pauly (ULB)
- . Christian Perruchot (Univ Paris Diderot)

Comité local d'organisation

- . Olivier Boisron (ILM)
- . Luis Cardenas (IRCELYON)
- . Jules Galipaud (LTDS, MATEIS)
- . Sara Gonzalez (INL)
- . Anne Lamirand (INL)
- . Christele Legens (IFPEN)
- . Saloua Sahal (IFPEN)

Comité d'organisation JNSPE

- . Nick Barrett (SPEC – CEA – CNRS)
- . Solène Béchu (ILV)
- . Luis Cardenas (IRCELYON)
- . Lionel Jolly (CEA – LIMPE)
- . Jean-Michel Lameille (CEA)
- . Hervé Martinez (IPREM – SCI Centrale Casablanca)
- . Olivier Renault (CEA)

Programme

Mercredi 14 mai 2025



08h30

Accueil et Café

10h00

Ouverture

10h10

Hélène Magnan

Photoémission résolue en temps pour la caractérisation de photoanodes en UHV et operando

10h50

10h50 Hiba Beji

Étude par XPS d'un procédé de gravure par plasma ALE pour β -Ga₂O₃

11h10 Laora Lamour

Suivi temporel de la mouillabilité et de la chimie de surfaces d'acier inoxydable 316L texturées par laser femtoseconde

11h30 Lukasz Walczak – Prevac

Modular PES/HPPES Platforms for In-Operando Surface Studies and Thin Film Characterization in Advanced Materials Research

11h45 Céline Dupont

Ba4d core level splitting of BaTiO₃ : interpretation and use

12h05 Georges Al Hoyek

Études XPS quasi-insitu de la fonctionnalisation de surface en chimie humide de substrats d'InP : application aux procédés de microélectronique

12h30

Déjeuner – Stands

14h00

Christophe Nicolas

Photoémission, jet liquide sous vide et radiation synchrotron : des outils de choix pour l'étude des propriétés physico-chimiques des solutions

14h40

14h40 Marine Fournier

Spectroscopie de photoélectrons de l'uracile solvato en micro-jet liquide : quel est l'effet de la solvation ?

15h00 Houda Azzouza

Étude de la structure électronique de complexes de fer en solution par spectroscopie de photoémission X

15h20 Thomas Smaghe

Greffage de monocouches de polymères polydentates anti-adhésifs sur surface d'or

15h40

15h40 Wolfgang Betz – Physical Electronics

Enhancing Characterization and Failure Analysis of Thin Films and Interfaces Through XPS, HAXPES and AES

15h55

Café – Stands

16h30

16h30 Sandra Kozuch

Analyse XPS/HAXPES des flancs de pixels de μ LED en GaN polarité N

16h50 Guy-Vano Tsamo Tagougue

Étude de l'interface enfouie In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP dans les hétérostructures III-V par couplage de bombardement Ar⁺ et de l'HAXPES

17h10

17h10 Tim Nunney – Thermo Fisher Scientific

Femtosecond Laser Ablation (fs-LA) - A New Approach to XPS Depth Profiling

17h25

Photo

17h45

SESSION POSTERS

20h00

Dîner

21h30



Photoémission résolue en temps pour la caractérisation de photoanodes en UHV et *operando*

H. Magnan^{a*}, P.-M. Deleuze^b, C. Dupont^b, M. G. Silly^c, A. Barbier^a, S. Bourgeois^a, B. Domenichini^b

^a Université Paris Saclay, CEA, CNRS, Service de Physique de l'état Condensé, 91191 Gif Sur Yvette, France

^b Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-UBFC, 21078 Dijon Cedex, France

^c Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin, 91192 Gif Sur Yvette, France

*Contact: helene.magnan@cea.fr

Résumé

Utiliser l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie pour stocker l'énergie solaire et/ou remplacer le pétrole comme carburant est très attrayant, d'autant plus qu'il peut être produit de façon propre par photo-électrolyse de l'eau. Dans ce procédé, des paires électrons-trou sont générées par éclairage dans un semi-conducteur immergé dans une solution aqueuse. Elles réalisent ensuite les réactions d'oxydo-réduction de l'eau (production d'oxygène à la (photo)-anode et production d'hydrogène à la (photo)-cathode). Les oxydes métalliques sont, *a priori*, de bons candidats pour être utilisés comme photoanodes. Malheureusement, la forte recombinaison électron-trou est un défaut qui a été mis en avant pour expliquer leur faible rendement.

L'étude des processus de recombinaison, qui dépendent du temps demande l'utilisation de technique de pointe. Nous avons étudié la dynamique de recombinaison électron-trou dans les photoanodes en hématite en utilisant la spectroscopie de photoélectrons résolue dans le temps (TR-PES) en utilisant une méthode pompe/sonde (laser / rayonnement synchrotron (SR)). Les expériences ont été réalisées dans différents environnements significatifs : UHV, contamination par le carbone et *operando* (exposition à l'eau dans des conditions de pression proche de l'ambiante (NAP)). L'étude de la position en énergie du pic *O1s* en fonction du délai entre l'excitation (laser) et la mesure (SR) permet d'avoir accès à la nature du semiconducteur (type *n* ou *p*) et au temps de recombinaison des charges (Figure 1).

Les échantillons utilisés pour cette étude sont des films minces d'hématite (α -Fe₂O₃) épitaxiés déposés sur du Pt(111) monocristallin¹ préparés par épitaxie par jet moléculaire assistée par plasma d'oxygène atomique. Nous avons montré que la structure électronique et la durée de vie sont fortement influencées par la contamination par le carbone et par la quantité d'eau déposée à la surface. Les résultats sont interprétés grâce à des calculs DFT qui montrent que la position du niveau de Fermi dans l'hématite dépend fortement de la quantité d'eau déposée.

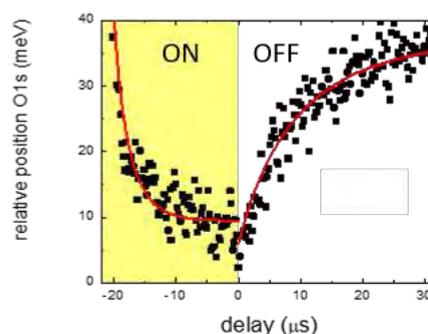


Figure 1. Energie cinétique du pic *O1s* pour l'hématite en UHV en fonction du délai (en jaune laser ON)

Références

1. M. Rioult et al. J. Phys Chem C. 118, 3007 (2014)



Etude par XPS d'un procédé de gravure par plasma ALE pour β -Ga₂O₃

¹Hiba Beji, **¹Christophe Cardinaud**, **¹Aurélie Girard**, **¹Cédric Mannequin**

¹IMN - Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, France

* *Hiba.BEJI@cnrs-immn.fr*

Résumé

Atomic Layer Etching-ALE (ALE) est un procédé cyclique visant au contrôle de la gravure à l'échelle nanométrique ou de la monocouche atomique. Dans ce processus, l'épaisseur gravée est contrôlée par des réactions plasma-surface¹. Un cycle ALE est composé de deux demi-réactions, idéalement autolimitées : modification et retrait. L'étape de modification consiste à exposer la surface du matériau à des espèces réactives provenant du plasma pour créer une couche modifiée. Lors de l'étape d'activation, un gaz réactif ou non réactif peut être utilisé et la polarisation de l'échantillon est ajustée afin de fournir suffisamment d'énergie pour retirer la couche modifiée sans affecter les monocouches non modifiées. En outre, le procédé ALE peut permettre d'obtenir des surfaces lisses et de mieux contrôler la densité des défauts, ce qui peut conduire à une amélioration des performances des matériaux dans les applications de fabrication avancées.

Ce travail vise à caractériser les procédés ALE pour le β -Ga₂O₃ en utilisant des plasmas issus de mélanges de gaz SF₆/Ar et CH₄/H₂. L'intérêt croissant pour ce matériau réside dans ses applications prometteuses dans les domaines de l'électronique de puissance (diodes à barrière Schottky (SBD), transistors MESFET (Metal-Semiconductor Field Effect Transistor- MESFET) et de l'optoélectronique (dispositifs optiques UV-VIS). En effet, le β -Ga₂O₃, un semi-conducteur à Grand Gap, possède une large bande interdite (4,8 eV), une faible densité intrinsèque de porteurs à haute température, un grand champ de claquage (8 MV/cm), et une grande vitesse de saturation ($2 \cdot 10^7$ cm/s)². L'étude a pour objectif d'examiner les mécanismes aux différentes étapes de modification et de retrait, ainsi que d'étudier l'impact des paramètres du plasma (nature, flux, énergie des espèces du plasma et temps d'exposition) sur le processus de gravure. De plus, l'évolution de la composition chimique, de la structure et de la morphologie de la surface après ces deux étapes, ainsi que la vitesse de gravure, seront étudiées

L'analyse XPS, qui permettra d'identifier la nature des liaisons et la composition de la surface modifiée. Dans le cas de modification par plasma SF₆/Ar, nous concentrerons à identifier la nature de la fluoration de surface et des espèces GaF_x formées par la décomposition des pics Ga2p et Ga3d. Nous intéresserons aussi à la possible introduction de soufre sous forme atomique ou sous forme de groupements SF_x, qui pourraient aussi participer à la réaction de modification. Dans le cadre d'une modification ALE par plasma CH₄/H₂, nous suivrons l'évolution de la composition de surface selon le ratio de gaz CH₄/H₂. En particulier, nous intéresserons au régime amenant à la polymérisation des espèces réactives aboutissant à la formation de couches minces qui permettrait de garantir un caractère autolimité de l'étape de modification du procédé ALE. Pour les deux chimies de modification utilisées, une analyse XPS de la surface sera également réalisée après exposition à un bombardement ionique à faible énergie moyenne par plasma Ar, utilisé en tant qu'étape de retrait, afin de s'assurer l'élimination de la couche modifiée. L'épaisseur gravée pourra être déterminée par XPS, à condition que l'épaisseur de la couche retirée ne dépasse pas une dizaine de nanomètres. La spectroscopie XPS pourra aussi nous aider à comprendre les deux étapes de modification et de retrait, ainsi qu'à identifier les réactions qui se produisent lors de ces processus.

Références

1. Cedric Mannequin, Christophe Vallée, Katsuhiko Akimoto, Thierry Chevolleau, Christophe Durand, Christian Dussarrat, Takashi Teramoto, Etienne Gheeraert, and Henri Mariette, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol.38, Issue: 3, pp. 032602-1- 032602-7, May 2020.
2. Zeyu Chi, Jacob J. Asher, Michael R. Jennings, Ekaterine Chikoidze, and Amador Pérez-Tomás, *Materials* 2022, 15, 1164.

Suivi temporel de la mouillabilité et de la chimie de surfaces d'acier inoxydable 316L texturées par laser femtoseconde

Laora Lamour^{a*}, Jules Galipaud^a, Clotilde Minfray^a, Stéphane Valette^a

^a Ecole Centrale de Lyon, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UM5513, 69134 Ecully, France

*Contact: laora.lamour@ec-lyon.fr

Résumé

La texturation laser femtoseconde est un des procédés utilisé aujourd'hui pour créer des surfaces aux propriétés de mouillabilité particulières. Les modifications topographiques et chimiques induites par la texturation permettent notamment d'obtenir des surfaces superhydrophobes. Cependant, en fonction des conditions de texturation et de stockage des échantillons considérés, le développement des propriétés hydrophobes peut prendre de quelques heures à plusieurs semaines après le passage du faisceau laser.

La littérature actuelle tend à expliquer le phénomène d'augmentation d'angle de contact et de transition entre hydrophilie et hydrophobie post-texturation laser par une augmentation de la concentration en carbone des surfaces [1]. Néanmoins, la rugosité micrométrique des surfaces étudiées, bien plus élevée que celle des surfaces non texturées, rend difficile la décorrélation des évolutions chimiques et de mouillabilité.

Afin de mieux comprendre les modifications chimiques induites lors de la texturation laser et leurs évolutions en fonction du temps, un suivi temporel régulier de la chimie de surfaces d'échantillons texturés et d'échantillons témoins poli-miroirs a été opéré à l'XPS. Des analyses TEM et EDX ont également permis une comparaison plus détaillée de la morphologie et de la composition chimique des oxydes d'une surface texturée hydrophobe et d'une surface non texturée (poli-miroir) hydrophile. Enfin, dans le but de faciliter leur étude et de diminuer la contribution de la topographie au processus de transition hydrophile-hydrophobe, les surfaces ont toutes été texturées selon le même design et présentes une rugosité nanométrique. Des mesures de mouillabilité régulières ont donc été réalisées en parallèle des mesures faites à l'XPS pour mieux comprendre le lien entre chimie de surface et mouillabilité [2].

Cette démarche expérimentale a permis d'identifier des différences dans la nature de la couche d'oxyde en surface des échantillons texturés. L'augmentation de la concentration en carbone adsorbé au cours du temps est également prouvée (fig.1). Enfin, la comparaison des résultats obtenus sur les surfaces témoins démontre la nécessité d'approfondir l'étude de la couche carbonée adsorbée en surface pour mieux comprendre son implication dans les évolutions des propriétés de mouillabilité.

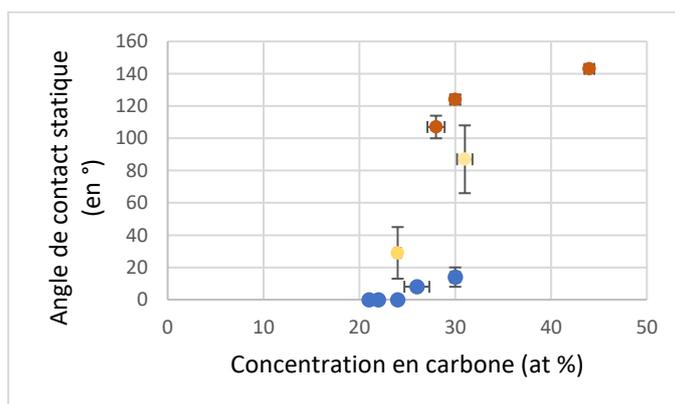
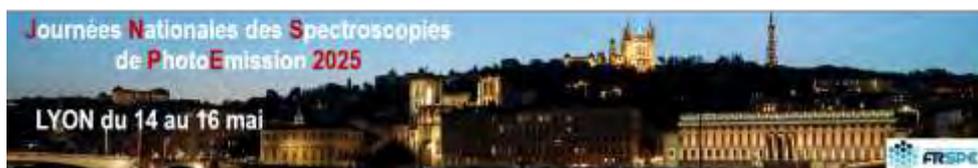


Fig.1 : Angle de contact statique des surfaces texturées en fonction de la concentration en carbone déterminée par mesures XPS (points bleus = surfaces hydrophiles ; points jaunes = surfaces en transition ; points oranges = surfaces hydrophobes)

Références

1. A.-M Kietzig, S. G. Hatzikiriakos and P. Englezos, Patterned superhydrophobic metallic surfaces, **2009**, Langmuir, 25.8, 4821-4827
2. Q. Legrand, S. Valette, Separation of the topographical and chemical components of the wettability of textured surfaces by femtosecond laser, **2024**, Surfaces and Interfaces



Modular PES/HPPES Platforms for In-Operando Surface Studies and Thin Film Characterization in Advanced Materials Research

Lukasz Walczak ^{a*}

^a Science & Research Division, PREVAC sp. z o.o., Rogow, Poland

*Contact: l.walczak@prevac.pl

Résumé

PREVAC's modular photoelectron spectroscopy platforms combine advanced XPS/UPS and High-Pressure PES (HPPES/HPXPS) techniques with in-situ thin film deposition technologies, enabling comprehensive surface and interface analysis under realistic conditions. These systems support multiple deposition methods—including Atomic Layer Deposition (ALD), Magnetron Sputtering, and Molecular Beam Epitaxy (MBE)—and are designed for sample sizes above 2 inches, making them suitable for industrial and applied research contexts ^{1,2}.

Our UHV-HP systems feature high-resolution EA15 energy analysers, flexible integration with complementary techniques (e.g., IR, SIMS), and support for operando and environmental studies at pressures up to 50 mbar ^{3,4}. The platform enables static and dynamic measurements, real-time gas dosing, and wide temperature control, crucial for evaluating materials in semiconductors, electronics, biomedical coatings, and catalysis ^{5,6}.

We will present system capabilities and selected case studies in catalysis, organic photovoltaics, nanoceramics, and medical materials. Particular emphasis will be placed on recent XPS and HPXPS investigations involving ternary solar cell layers ⁷, La-based ceramics for energy applications ², and surface functionalization of biomaterials ⁵. This talk demonstrates how PREVAC's modular approach supports innovation in surface engineering and accelerates research for emerging technologies.

Références

1. J. Ferreira Machado et al., J. Mater. Chem. A 13 ,**2025**, 517–525.
2. N.M. Porotnikova et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 23 ,**2021**, 12739–12748.
3. N. Eads et al., Nat. Commun. 16 ,**2025**, 1216.
4. S. Taylor et al., Langmuir 40, **2024**, 13950–13956.
5. A. Taratuta et al., Vacuum 214, **2023**, 112187.
6. Kandhasamy et al., Environ. Sci. Pollut. Res. 30, **2023**, 18546–18562.
7. S. Bhowmick et al., J. Phys. Chem. C 125, **2021**, 4846–4859.

Ba4d core level splitting of BaTiO₃: interpretation and use

Céline Dupont^{a*}, Pierre-Marie Deleuze^a, Hélène Magnan^b, Antoine Barbier^b, Zheshen Li^c, Alberto Verdini^d, Luca Floreano^d, Bruno Domenichini^a

^a ICB UMR 6303 CNRS-UBFC Dijon ; [§] FR CNRS 2050 SPE

^b SPEC, CEA, CNRS, Université Paris Saclay CEA Saclay, Gif sur Yvette

^c ISA University of Aarhus, Denmark

^d IOM-CNR, Laboratorio TASC, Trieste, Italy

*Contact: celine.dupont@u-bourgogne.fr

Abstract

Synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SR-PES) and photoelectron diffraction (PED) were used to unravel the pending nature of the two Ba 4d components of barium titanate, commonly named Ba(α) and Ba(β). Experiments were carried out on epitaxial very thin films to avoid charging effect while the results were supported by Density Functional Theory (DFT) calculations. PED experiments reveal different behaviors for Ba(α) and Ba(β) components, especially the absence of forward scattering processes for Ba(β) which comes mostly from a surface BaO plane. DFT calculations demonstrate a shift to lower binding energy for this component with respect to the other component coming from bulk layers. This hypothesis was supported by photoemission measurements carried out at low photon energy in grazing angle emission, in order to enhance the signal from topmost layers with respect to the bulk. The angular dependence of either Ba(α) or Ba(β)/Ba(α) intensity ratio is then well reproduced by a model where the Ba(β) signal is only coming from the topmost surface BaO plane¹.

To go further, we evidence that surface Barium atoms (Ba(β)) are not impacted by temperature. On the contrary, bulk atoms (both Ba(α) and Ti) are subjected to modifications when the temperature increases. Interestingly, these modifications occur at a temperature close to the tetragonal (ferroelectric) \rightarrow cubic (paraelectric) phase transition of BaTiO₃. DFT calculations on BaTiO₃, but also on other ferroelectric compounds, confirm that this behavior is indeed a signature of the ferro-paraelectric transition². Photoemission could thus be used as a probe for the ferroelectric to paraelectric phase transition.

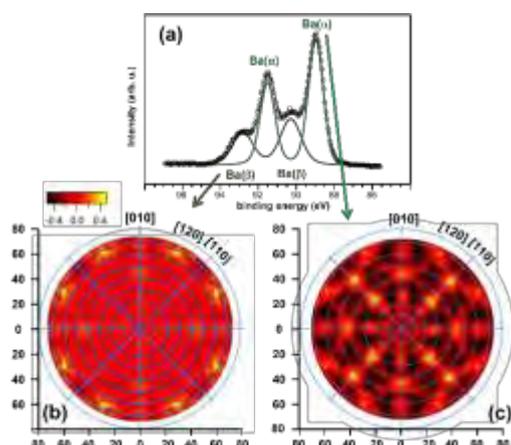


Figure 1. photoelectron diffraction data for analyses performed on an ultra-thin film (20 nm) of barium titanate: the signals on the left - Ba(β) - show a diffraction pattern that is distinctly different from those on the right - Ba(α) -, signifying a singular positioning in the thickness of the film; simulations (multiple scattering) have shown that this positioning corresponds to the extreme surface of the material

References

1. P.-M. Deleuze *et al.*, J. Phys. Chem. C 2022, 126, 15899–15906
2. A. Sahu *et al.*, J. Phys. Chem. C 2023, 127, 24734–24741

Études XPS quasi-insitu de la fonctionnalisation de surface en chimie humide de substrats d'InP : application aux procédés de microélectronique

G. Al Hovek^{a,b*}, V. Lumineau^a, V. Loup^a, B. Pelissier^{b,*}

^a University Grenoble Alpes CEA, LETI, MINATEC Campus, F-38054 Grenoble, France

^b University Grenoble Alpes CNRS, LTM, MINATEC Campus, F-38054 Grenoble, France

*Contact: georges.alhovek@cea.fr

Résumé

L'intégration des matériaux III-V dans les dispositifs microélectroniques présente un fort intérêt en raison de leurs propriétés électroniques et optiques remarquables. L'InP, semi-conducteur à bande interdite directe ($E_g = 1.34$ eV), est un matériau clé pour la fabrication des dispositifs électroniques et optoélectroniques grâce à sa conversion photoélectrique efficace et sa mobilité électronique élevée. Afin d'optimiser les procédés de fabrication de tels dispositifs, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface des substrats InP : élimination de la contamination carbonée et retrait des oxydes. Dans cette optique, cette étude présente l'impact de différentes chimies humides sur la surface de l'InP analysée par spectrométrie photoélectronique X à résolution angulaire parallèle (pARXPS).

Le protocole expérimental consiste à réaliser un traitement chimique d'un substrat InP (100) dans une boîte à gants sous une atmosphère inerte (N_2). Ensuite, un transfert quasi-insitu sous vide de l'échantillon traité vers la chambre pARXPS est effectué par le biais d'un robot, ce qui assure le maintien de l'intégrité de la surface de l'InP lors du transfert entre les équipements. L'objectif principal est de comparer les résultats des différents traitements effectués dans la boîte à gants (sous N_2) avec ceux effectués sur paillasse, en contact avec l'atmosphère (cf. **Figure 1**)¹.

Dans le cadre de cette étude, les analyses ont été conduites sur un spectromètre à résolution angulaire parallèle Theta300 installé sur la plateforme IMPACT du LTM, en partenariat avec le CEA-Leti. Cet équipement, équipé d'un analyseur à large angle de collection (60°), permet les acquisitions simultanées de 8 angles, de 20 à 80 degrés, sans aucun tilt de l'échantillon. Cela évite la dégradation de l'information résolue en profondeur tout en garantissant le maintien d'une zone d'analyse constante. L'exposé présentera des détails sur le protocole expérimental, ainsi que le modèle établi pour les fits des spectres pARXPS et notamment les niveaux électroniques de l'InP. Puis, la présentation portera sur les principaux résultats obtenus au cours de ma première année de thèse, en comparant notamment les traitements chimiques sous atmosphère contrôlée ou non. Les perspectives d'études de fonctionnalisation chimique des surfaces InP, permises grâce à cette validation du protocole expérimental, seront également présentées.

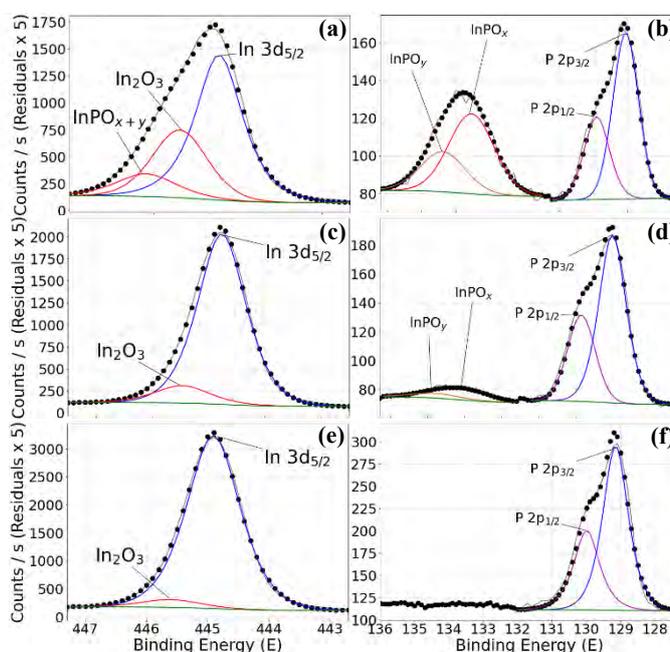


Figure 1. Spectres XPS montrant les pics In $3d_{5/2}$ (a, c et e), et P2p (b, d et f) de substrats InP : tel quel issu du fournisseur (a), post-HCl à l'atmosphère (c, d) et post-HCl en boîte à gants (e, f), mesurés à l'angle rasant.

Références

1. B. Pelissier *et al.*, *Microelectron. Eng.*, **2020**, *231*, 111401.
2. D. T. Clark, *et al.*, *Thin Solid Films*, **1980**, *70* (2), 261-283.

Remerciements

Ce travail a été soutenu partiellement par le réseau RENATECH du CNRS.

Photoémission, jet liquide sous vide et radiation synchrotron : des outils de choix pour l'étude des propriétés physico-chimiques des solutions

Christophe NICOLAS^a

^a *Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, France*

[*Christophe.nicolas@synchrotron-soleil.fr](mailto:Christophe.nicolas@synchrotron-soleil.fr)

Résumé

La physico-chimie des solutions présente des caractéristiques uniques qui la distinguent des phases gazeuse et solide, notamment en ce qui concerne la dynamique des mouvements des molécules constituant le liquide. Par exemple, la mobilité des ions en solution joue un rôle crucial dans la spécificité des solutions électrolytes dans différents domaines scientifiques allant de la chimie à la biologie. Dans le cadre des sciences de l'environnement, il est aussi important de comprendre les différents phénomènes physico-chimiques intervenant à l'interface liquide-vapeur (par exemple, les phénomènes d'échange entre la phase gaz et liquide) et comment celle-ci diffère du cœur du liquide.

L'exposé mettra en lumière l'importance de la spectroscopie d'électrons et tout particulièrement la spectroscopie d'électrons de cœur comme l'un des outils essentiels à la compréhension de la physico-chimie des solutions.

Si dès le début des années soixante-dix, Hans and Kai Siegbahn ont été les premiers réussir des mesures sur des liquides peu volatils [1], c'est seulement en 1997 que Manfred Faubel et ses collègues publient le premier spectre de photoélectrons de l'eau à l'aide d'une lampe à hélium et d'une technique de jet liquide se propageant dans le vide à haute vitesse [2].

Cette technique développée, par le même groupe dans la fin des années quatre-vingt va alors déclencher dans le monde synchrotron le départ de nombreuses études scientifiques sur les liquides, en utilisant la spectroscopie d'électrons [3]. L'exposé essaiera d'expliquer les difficultés de cette technique et aussi ses nombreux avantages, expliquant pourquoi de tels dispositifs expérimentaux sont aujourd'hui présents dans des centres synchrotron entre les latitudes 22°54'20.02"S et 55°42'21.02"N.

Afin de démontrer les possibilités offertes par la photoémission sur des jets liquide sous vide, un panorama de différentes études scientifiques sera présenté, ainsi que les nouvelles possibilités offertes par l'utilisation de jets plats.



Figure 1. a. Deux types de jet liquide utilisés couramment sur la ligne PLEIADES (synchrotron SOLEIL) pour les études de photoémission sur les liquides. À gauche : un jet cylindrique (40 μ m de diamètre), à droite un jet plat (épaisseur de moins de 1 μ m).

Références

1. Siegbahn, H. *et al. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenomena*, **1973**, 2, 319.
2. Faubel, M. *et al. J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 9013.
3. Winter, B. *et al. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.*, **2009**, 601, 139.

Spectroscopie de photoélectrons de l'uracile solvaté en micro-jet liquide : quel est l'effet de la solvation ?

Marine FOURNIER^{a,b,*}, Jérôme PALAUDOUX^a, Rémi DUPUY^a, Francis PENENT^a, Loïc JOURNEL^a, Petr SLAVIČEK^c, Martin PROCHAZKA^c, Majdi HOCHLAF^d, Eya DJERBELI^e et Christophe NICOLAS^b

^aSorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement, LCPMR, F-75005 Paris, France

^bSynchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, France

^cDepartment of Physical Chemistry, University of Chemistry and Technology, Technická 5, 16628 Prague, Czech Republic

^dUniversité Gustave Eiffel, COSYS/IMSE, 77454, Champs sur Marne, France.

^eLSAMA, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, Tunis, 2092, Tunisia

[*marine.fournier@sorbonne-universite.fr](mailto:marine.fournier@sorbonne-universite.fr)

Résumé

La solvation peut faire évoluer la réactivité chimique, les propriétés acido-basiques, induire des changements structuraux ou influencer les propriétés d'une molécule [1]. La compréhension de l'effet du solvant sur les énergies des niveaux électroniques permet d'améliorer la compréhension de processus biologiques ou de réactions chimiques qui ont lieu en milieu solvaté. La spectroscopie de photoélectrons dans le domaine des Rayons-X (XPS) est une méthode sensible à l'environnement chimique local des atomes. La combinaison d'un spectromètre d'électrons et d'un micro-jet liquide sous vide, tel que le dispositif expérimental disponible sur la ligne PLEIADES [2] au synchrotron SOLEIL permet d'appliquer l'XPS à des molécules solvatées. Dans ces travaux, l'uracile qui est une base nucléique de l'acide ribonucléique a été choisie comme système d'intérêt biologique modèle pour investiguer les effets de solvation sur les niveaux électroniques de cœur. En outre, l'effet d'un changement de pH de la solution sur les énergies de liaison a également été étudié.

Les spectres XPS au seuil 1s du carbone (**Figure 1.**) et de l'azote ont ainsi été mesurés pour des solutions d'uracile à trois valeurs de pH différentes : 6,5, 10,8 et 12,6. Des décalages en énergie de liaison entre les spectres XPS de l'uracile neutre et de l'uracile anionique ont été observés. Les résultats expérimentaux ont été comparés par des calculs théoriques menés selon deux approches différentes en collaboration avec Petr Slaviček (University of Chemistry and Technology of Prague) pour l'approche MOM/DFT [3] et Majdi Hochlaf (Université Marne la Vallée, Champs-sur-Marne) pour l'approche Multi-références Ab-initio [4]. La combinaison de l'expérience et de la théorie a permis de mettre en exergue les interactions spécifiques et non spécifiques des molécules d'eau avec l'uracile et de déterminer le site de déprotonation de l'uracile en milieu aqueux. Ces résultats mettent également en évidence la nécessité des mesures spectroscopiques en phase liquide pour l'ajustement des modèles théoriques dans la prise en compte de l'effet du solvant, particulièrement en milieu basique. Cette étude peut être étendue à des systèmes biologiques plus larges, comme par exemple des fragments d'ADN.

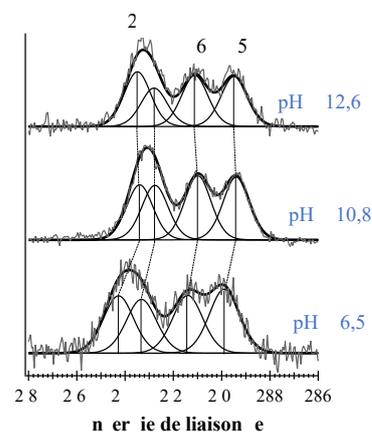


Figure 1. Spectres XPS C 1s de solutions d'uracile à pH 6,5, 10,8 et 12,6 mesurés à une énergie de photon de 400 eV.

Références

1. Berashevich A. *et al. J. Phys. Chem. B* **2007**, 111 (47), 13465-13471
2. Malerz S. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23 (14), 8246-8260.
3. He L. *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14 (46), 10499-10508
4. Ideböhn V. *et al. Commun. Chem.* **2023**, 6 (1), 137.



Etude de la structure électronique de complexes de fer en solution par spectroscopie de photoémission X

Nour El Houda AZZOUZA^{1,2}, Loïc JOURNEL¹, Denis CEOLIN²

1 Sorbonne Université, CNRS, UMR 7614, Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

2 Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

**Contact: houda.azzouza@sorbonne-universite.fr*

Résumé

Les complexes de métaux de transition sont des systèmes polyvalents qui jouent un rôle clé en chimie et en biologie. C'est notamment le cas des complexes du fer, qui interviennent comme centres rédox dans des métalloprotéines telles que l'hémoglobine. Leurs propriétés sont fortement influencées par leur environnement chimique, en particulier par les interactions entre le centre métallique et les ligands, ainsi que par leur interaction avec le solvant¹.

Une description détaillée de leur structure électronique est essentielle pour mieux comprendre les processus dans lesquels ils sont impliqués. Dans ce contexte, la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) constitue une technique puissante, permettant d'obtenir des informations précieuses sur les interactions métal-ligand. Elle est particulièrement sensible aux différents types de ligands et aux environnements de coordination². De nombreuses études ont été consacrées à la structure électronique des complexes du fer³⁻⁵, mais les résultats de photoémission pour ces systèmes en solution aqueuse restent rares.

Nous présentons ici des spectres XPS de complexes hexacyanoferrates en solution aqueuse : le ferreux $[\text{Fe(II)(CN)}_6]^{4-}$ et le ferrique $[\text{Fe(III)(CN)}_6]^{3-}$. Ces deux complexes adoptent une géométrie octaédrique identique et ne diffèrent que par leur état d'oxydation (2+ et 3+, respectivement). Les expériences ont été réalisées sur la ligne de lumière GALAXIES du synchrotron SOLEIL⁶ à l'aide d'un microjet liquide couplé à un spectromètre de photoélectrons à haute énergie cinétique (HAXPES)⁷.

Les spectres XPS ont été enregistrés aux seuils 1s, 2p et 3p, du fer ainsi qu'aux seuils 1s du carbone et de l'azote. Nos résultats montrent que le changement d'état d'oxydation entraîne des modifications spectrales notables. En particulier, les spectres C 1s et N 1s du complexe Fe(II) présentent des structures satellites absentes dans le cas de Fe(III). Par ailleurs, le spectre Fe(III) 2p révèle un épaulement à haute énergie de liaison, absente pour Fe(II), que nous interprétons comme un transfert de charge du ligand vers le métal.

Cette étude met en évidence des différences significatives entre les deux complexes, liées à l'état de charge du centre métallique. Elle souligne ainsi l'importance d'étudier les complexes métalliques en solution pour mieux comprendre leur comportement et leurs propriétés.

Références

1. R. Golnak et al., *Sci. Rep.*, 2016, 6, 24659.
2. A. Cano et al., *J. Inorg. Chem.*, 2019, 1724.
3. R. K. Hocking et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 32, 10442-10451.
4. T. Yamashita et al., *Appl. S. Sci.*, 2008, 54, 8, 2441-2449.
5. M. Ross et al., *J. Phys. Chem.*, 2018, 122, 19, 5075-5086.
6. J. P. Rueff et al., *J. Synch. Rad.*, 2015, 22(1), 175-179.
7. D. Ceolin et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2013, 190 part B: 188-192.

Greffage de monocouches de polymères polydentates anti-adhésifs sur surface d'or

Thomas SMAGGHE^{*a}, Stéphanie DEVILLE-FOILLARD^b and Anouk GALTAYRIES^a

a. Institut de Recherche de Chimie Paris, UMR CNRS 8247 - Chimie ParisTech-PSL, Université PSL, Paris

b. Institut de Chimie des Substances Naturelles, UPR CNRS 2301, Gif-sur-Yvette

**Contact: thomas.smagghe@chimieparistech.psl.eu*

Résumé

Les nanoparticules d'or sont prometteuses pour des applications biomédicales comme l'imagerie et la thérapie¹ mais leur utilisation implique leur fonctionnalisation pour les rendre stables en solution et anti-adhésives aux composants du milieu biologique. Parmi les bons candidats à la fonctionnalisation, figure le thiol-polyéthylène glycol (HS-PEG). Néanmoins, le greffage du HS-PEG est instable en milieu biologique, notamment à cause des composés biologiques (cystéine, glutathion) présentant des fonctions thiols qui entrent en compétition pour se lier à la surface d'or. Par ailleurs, le PEG présente également des limitations dans son utilisation pour des applications biomédicales (immunogénicité)².

Nous travaillons sur des polymères polydentates (cycliques et linéaires) présentant plusieurs fonctions d'accroche et fonctions anti-adhésives, conçus pour améliorer la robustesse face aux composés thiolés, et l'effet anti-adhésif vis-à-vis des composants du milieu biologique par rapport au système à fonction d'accroche unique HS-PEG. Les polymères utilisés dans notre travail ont la particularité d'être monodispersés avec une structure parfaitement contrôlée. La fonction d'accroche à la surface d'or choisie est le dithiolane (TA) et la fonction anti-adhésive utilisée est la polysarcosine (pSar).

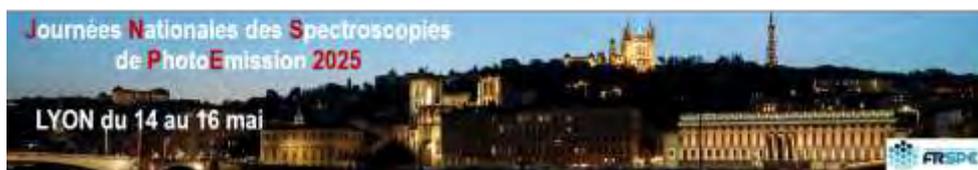
Nous avons déterminé des conditions de greffage de nos polymères permettant de contrôler une adsorption en monocouche sur surface d'or. Cette adsorption a été suivie par QCM-D et par XPS.

En préparant nos polymères dans une solution à 0,1% d'acide trifluoroacétique, nous observons par QCM-D une adsorption non réversible et répétable des polymères. Les valeurs de variations de fréquences massiques correspondent aux quantités d'une monocouche de polymère adsorbée sur la surface d'or. Les analyses XPS nous permettent de suivre des marqueurs chimiques remarquables que sont le carbone (niveau de cœur C 1s), l'azote (niveau de cœur N 1s), le soufre (niveau de cœur S 2p) et l'or (niveau de cœur Au 4f). En particulier, sur le niveau de cœur S 2p, nous suivons la proportion de liaisons thiolates (S-Au), qui est importante par rapport aux liaisons disulfures intermoléculaires indésirables observées dans l'eau pure et responsables d'un édifice moléculaire multicouche non contrôlé en surface.

Nous avons également évalué l'effet anti-adhésif des monocouches adsorbées en présence d'albumine sérique bovine (BSA) par QCM-D. Les résultats montrent que le polymère cyclique avec 6 chaînes pSar₁₄ et 4 fonctions TA présente les meilleures propriétés anti-adhésives. Enfin, la robustesse des polymères déposés en monocouche a été évaluée dans des expériences de compétition avec du dithiothreitol (DTT) suivies par QCM-D et XPS. Les résultats QCM-D montrent une désorption partielle avec les polymères cycliques qui n'est pas observée avec les polymères linéaires.

Références

- (1) De Crozals, G.; Bonnet, R.; Farre, C.; Chaix, C. Nanoparticles with Multiple Properties for Biomedical Applications: A Strategic Guide. *Nano Today* **2016**, *11* (4), 435–463. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.07.002>.
- (2) Lowe, S.; O'Brien-Simpson, N. M.; Connal, L. A. Antibiofouling Polymer Interfaces: Poly(Ethylene Glycol) and Other Promising Candidates. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (2), 198–212. <https://doi.org/10.1039/C4PY01356E>.



Enhancing Characterization and Failure Analysis of Thin Films and Interfaces Through XPS, HAXPES and AES

Wolfgang Betz^a, Norb Biedermann^a, Kateryna Artyushkova^a

^a *Physical Electronics, Chanhassen, USA*

**Contact: wbetz@phi.com*

Résumé

Problems related to surfaces, thin films, and interfaces of materials, such as adhesion, contamination, corrosion, delamination, and friction, significantly impact product performance, safety, and the manufacturing process. Often occurring at the nanoscale, these challenges demand surface-sensitive analytical techniques capable of distinguishing the surface from the bulk material.

Through several case studies, instrument manufacturer Physical Electronics (PHI) will showcase how state-of-the-art surface analysis instruments and analytical methods serve as pivotal tools in enhancing materials characterization and failure analysis. Techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) and Auger electron spectroscopy (AES) will be highlighted.

XPS and HAXPES are utilized for quantitative elemental and chemical-state analysis of surfaces as well as buried interfaces tens of nanometers below the surface, which contain key information inaccessible by other analytical techniques. These methods also enable non-destructive measurement of film thickness approaching the thickness of a single monolayer.

AES provides nanoscale resolution elemental mapping, essential for analyzing nanoscale features that may be responsible for material failure. Compared to the more traditional SEM-EDS (scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy) approach commonly used in failure analysis laboratories, AES offers superior spatial resolution and surface sensitivity, making it ideal for analyzing ultra-thin surface layers and small particles.

Scientists and engineers routinely incorporate these advanced surface analysis techniques in their analytical toolbox to characterize and resolve materials failures.

Analyse XPS/HAXPES des flancs de pixels de μ LED en GaN polarité N

S. Kozuch^{a*}, S. Ruel^a, D. Vaufrey^a, O. Renault^a

^a Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France.

*Contact: sandra.kozuch@cea.fr

Résumé

La fabrication des pixels des μ LED (micro Light Emitting Diodes) à base de Nitrure de Gallium passe par une étape de gravure plasma, particulièrement endommageante pour le matériau au niveau des flanc des pixels. Cette dégradation, d'autant plus pénalisante que les dimensions du pixel sont réduites, conduit à une réduction de l'efficacité électro-optique des μ LED. Pour adresser cette problématique, le développement de procédés de gravure moins dégradants est nécessaire. Ainsi, pour qualifier les gravures, il devient capital de savoir caractériser les flancs des motifs de GaN.

Une méthode intéressante est l'XPS à détection angulaire variable sur motifs micrométriques¹. Elle consiste à mesurer à angle d'analyse constant des matrices de motifs avec des dimensions d'inter-pixels différentes en exploitant l'ombrage créé par le pixel voisin. Ainsi, il est possible de discriminer, sur le signal total, la contribution des flancs de ceux du masque dur en surface et du fond de motif (Fig1). Cette méthode est aussi utilisée en HAXPES (XPS haute énergie), ce qui permet l'accès à des profondeurs sondées plus importantes ou encore à des raies à plus haute énergie de liaison.

Cette méthode nous a permis d'estimer l'impact d'un plasma de gravure à base de chlore sur la surface des flancs de pixels au travers, par exemple, de l'évolution de la stœchiométrie et du taux

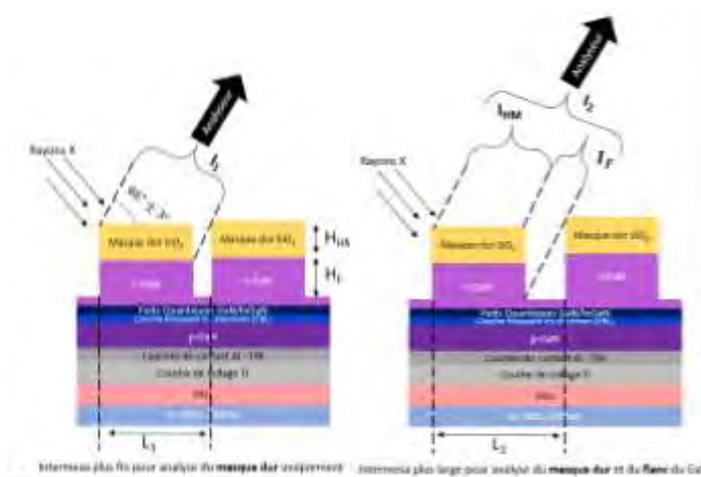


Figure 1. Représentation schématique de la méthode d'analyse des flancs de pixels par XPS/HAXPES angulaire. Adapté de ¹.

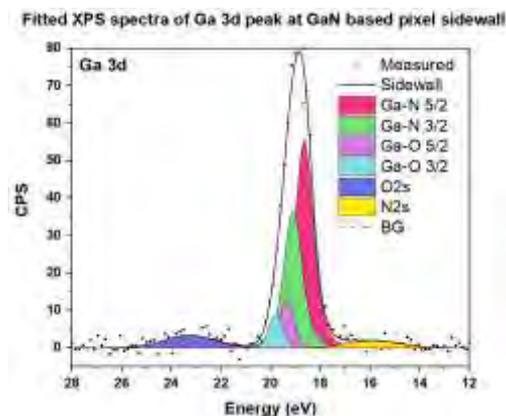


Figure 2. Décomposition de la raie Ga 3d du GaN relative à la contribution des flancs de pixels de μ LED.

d'oxydation du matériau en fonction de la profondeur sondée. Ainsi, nous avons pu apprécier la susceptibilité d'un plasma de gravure à briser des liaisons Ga-N. De plus, l'évaluation du VBM (Valence Band Maximum) confirme l'introduction de défauts dans la bande interdite du GaN par le plasma, ce qui conduit à des recombinaisons non radiatives de paires électron-trou dans le matériau et donc à la réduction de l'efficacité électro-optique en périphérie des pixels. Nous discuterons également de l'influence du masque dur et de la non uniformité de l'épaisseur du matériau sur le signal XPS obtenu.

Prochainement, ces résultats seront complétés grâce à des mesures par cathodoluminescence afin de mieux comparer différents procédés de gravure.

Références

1. R. Bouyssou, « Traitements plasmas Post Gravure pour l'intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions en microélectronique », Thèse UGA, 2009.

Remerciements

Ce travail, réalisé en partie sur la Plate-Forme de Nano-Characterisation (PFNC), a bénéficié d'aides de l'Etat gérées par l'Agence Nationale de la Recherche au titre des programmes « Recherche Technologique de Base » et France 2030 (ANR-22-PEEL-0014).



Étude de l'interface enfouie $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{InP}$ dans les hétérostructures III-V par couplage de bombardement Ar^+ et de l'HAXPES

G. Tsamo^{a,b,*}, E. Martinez^a, M. Veillerot^a, V. Thoréton^a, M. Martin^b, T. Baron^b, G. Lefevre^c, S. Cavalaglio^a, F. Bassani^b

^a Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France

^b Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA/LETI Minatec, Grenoble INP, LTM, 38000 Grenoble, France

^c Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, F-38000 Grenoble, France

*Contact: guy-vano.tsamotagougue@cea.fr

Résumé

Le gap direct des semi-conducteurs III-V les rend attractifs pour des applications en microélectronique par exemple pour des composants radio-fréquence (RF). En particulier, l'InGaAs et l'InP présentent une mobilité élevée des porteurs, ce qui les rend adaptés pour la réalisation de transistors bipolaires à hétérojonction (HBTs)¹. Le choix de la composition $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ permet un accord de maille parfait avec celui de l'InP, évitant ainsi les dislocations à l'interface. Une couche intercalée de InAlAs empêche la diffusion du Zn dans le substrat InP.

Lors de l'épitaxie de l'hétérostructure InGaAs/InP/InAlAs/InP, l'interdiffusion des éléments principaux (In, Ga, As, P) peut affecter les performances des dispositifs². Il est donc crucial d'optimiser les paramètres de croissance pour obtenir des interfaces abruptes. La spectroscopie de photoélectrons à rayons X de haute énergie (HAXPES)³ permet d'analyser ces interfaces enfouies. En particulier, la source $\text{Cr K}\alpha$ ($h\nu=5415$ eV) permet de sonder plus en profondeur qu'en XPS standard⁴.

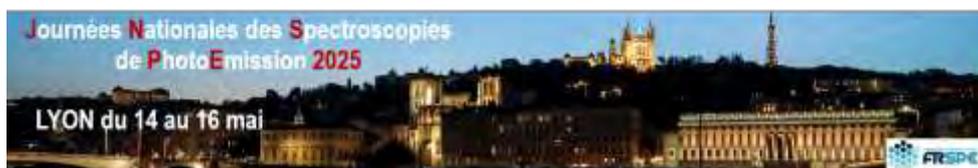
Nous présenterons une méthode de caractérisation non destructive de l'interface enfouie InGaAs/InP en combinant le bombardement à l'argon (Ar^+) et la spectroscopie HAXPES. Grâce à la sensibilité en profondeur plus importante de l'HAXPES, les intensités des pics peuvent être modélisées en négligeant à juste titre les dommages de surface causés par le bombardement, permettant ainsi une analyse précise des interfaces enterrées. Cette approche a permis d'estimer les épaisseurs sondées d'InGaAs et d'InP ainsi que les concentrations des éléments chimiques. L'étude des pics HAXPES a révélé une interface abrupte, sans interdiffusion des éléments, et a permis de quantifier la composition de la couche InGaAs. Ces résultats sont confirmés par des analyses ToF-SIMS et STEM-EDX, qui montrent des profils nets, une composition homogène et une interface plane.

Références

1. Urteaga, M. *et al.*. *Proceedings of the IEEE* **105**, 1051–1067 (2017).
2. Cao, J. S. *et al.*. *Journal of Infrared and Millimeter Waves* **42**, 634–642 (2023).
3. Spelta, T. *et al.*. *Solid State Electron* **208**, 2–4 (2023).
4. Renault, O. *et al.*. *Faraday Discuss* **236**, 288–310 (2022).

Remerciements

Ce travail, réalisé (en partie) sur la Plate-Forme de Nano-Characterisation (PFNC), a bénéficié d'un financement gouvernemental géré par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre des programmes « Recherche Technologique de Base » et France 2030 (ANR-22-PEEL-0014). Nous tenons également à remercier le Labex MINOS (ANR-10-LABX-0055) pour le financement de ce projet.



Femtosecond Laser Ablation (fs-LA) – A New Approach to XPS Depth Profiling

T. S. Nunney^{a*}, S.R.Bacon^a, D. Devadasan^a, A. Bushell^a, C.W.Chandler^b, M.A.Baker^b

^a Thermo Fisher Scientific, 1 The Felbridge Centre, Imberhorne Lane, East Grinstead, West Sussex, RH19 1XP, UK

^b The Surface Analysis Laboratory, School of Mechanical Engineering Sciences, University of Surrey, Guildford, Surrey, GU2 7XH, UK

*Contact: tim.nunney@thermofisher.com

Résumé

XPS depth profiling is a widely employed analytical technique to determine the chemical composition of thin films, coatings and multi-layered structures, due to its ease of quantification, good sensitivity and chemical state information. Since the introduction of XPS as a surface analytical technique more than 50 years ago, depth profiles have been performed using ion beam sputtering. However, many organic and inorganic materials suffer from ion beam damage, resulting in incorrect chemical compositions to be recorded during the depth profile. This problem has been resolved for most polymers by using argon gas cluster ion beams (GCIBs), but the use of GCIBs does not solve the issue for inorganics. A prototype XPS depth profiling instrument has been constructed that employs a femtosecond laser rather than an ion beam for XPS depth profiling purposes. This novel technique has shown the capability of eradicating chemical damage during XPS depth profiling for all initial inorganic, compound semiconductor and organic materials examined. The technique is also capable of profiling to much greater depths (several 10s microns) and is much faster than traditional ion beam sputter depth profiling. fs-LA XPS depth profile results will be shown for selected thin films, coatings, multilayers and oxidised surfaces and the outlook for this new technique discussed.

Programme

Jeudi 15 mai 2025



Résumés

08h30

Sylvie Harel

Études par photoémission de systèmes photovoltaïques

09h10

09h10 Antonin Frappeau

Réactivité de surface de CdTe : de l'obtention des standards au vieillissement du matériau CdTe

09h30 Thierry Conard

The Challenge of Quantifying Photoemission Spectra Using Multiple Photon Energies

09h50 Anna Gagliardi

Deeper understanding of $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ degradation by means of photoemission at different excitation energies

10h10 Chris Blomfield – Kratos Analytical LTD

Extending the capabilities of a modern X-ray photoelectron spectrometer

10h25

Café – Stands

10h55

10h55 Clément Maheu

La spectroscopie de photoémission pour le développement de photocatalyseurs

11h15 Cyril Hachemi

Description de l'activité photoélectrochimique et de la structure électronique des phases $\text{CeTi}_2\text{O}_{6-x}$

11h35 Angel Bochs Cruz

Electrochemical Activation-Driven Structural Evolution of Pt-Zn Nanoparticles

11h55 Saida Mtakham

Investigating the surface reactivity of undoped and Ni-doped maghemite with water by NAP-PES

12h15 Muath Radi

Systematic Study of Reactivity of Mg with Different Organic Solvents

12h35

Déjeuner

14h00

Temps de la FR SPE

15h00

Départ bus vers Lyon

16h00

Visite guidée de Lyon

18h00

Temps libre

19h00

Restaurant "Le Modulo", Soirée & Remise des prix

23h00

Départ bus Retour vers Valpré

23h15



Systèmes pour les applications photovoltaïques

Sylvie Harel^{a*}

^a Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, Nantes Université, CNRS, 44000 Nantes, France

*Contact: sylvie.harel@cnrs-immn.fr

Résumé

Aujourd'hui les systèmes photovoltaïques performants ne sont plus uniquement basés sur la technologie silicium ou celle des semiconducteurs III-V mais font également intervenir des matériaux très variés comme les matériaux organiques, les perovskites, les matériaux chalcogénures. L'amélioration constante non seulement des performances des cellules photovoltaïques mais également de leur fiabilité et robustesse implique de maîtriser les caractéristiques chimiques ainsi que les propriétés électroniques des matériaux les constituants. La photoémission constitue une méthode de caractérisation incontournable de ces dispositifs du fait de sa capacité à distinguer différents environnements chimiques, à mettre en évidence des composés chimiques interfaciaux et à contribuer à établir des diagrammes de bande.

L'exposé sera centré sur la technologie des cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)(Se,S)_2 . Après une rapide revue des problématiques liées à ces dispositifs, l'apport de la photoémission dans l'amélioration de ces cellules sera illustré au travers de plusieurs études.

Réactivité de surface de CdTe : de l'obtention des standards au vieillissement du matériau CdTe

**Antonin Frappeau^{a*}, Arnaud Etcheberry^a, Pauline Derory^b,
Muriel Bouttemy^a, Solène Béchu^a**

^a Institut Lavoisier de Versailles (ILV), CNRS, UMR 8180, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

^b Lynred, 364 avenue de Valence, 38113 Veurey-Voroize, France

*Contact: antonin.frappeau@uvsq.fr

Résumé

CdTe est un matériau pouvant être utilisé dans le domaine du photovoltaïque ou de l'optoélectronique. Dans un cristal de CdTe, les atomes de cadmium et de tellure sont liés de manière alternée. Ainsi, selon la direction de coupe du cristal, la surface de CdTe(111) obtenue est soit composée d'atomes de cadmium (face Cd), soit d'atomes de tellure (face Te). Ce travail vise à comprendre la réactivité de surface des faces Cd et Te lors du vieillissement de CdTe(111), et ce, en utilisant la spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS) à différentes profondeurs, en couplant à la fois les photopics accessibles avec une source Al et les transitions X-Auger obtenus avec cette même excitation.¹

Le vieillissement du CdTe entraîne la formation de phases oxydes, hydroxydes et/ou carbonates (CdO, Cd(OH)₂ ou CdCO₃, TeO₂ ...). Cependant, la décomposition des photopics et des transitions X-Auger du cadmium peut devenir complexe en raison de la combinaison des phases hydroxydes, oxydes et carbonates, qui ont des énergies de liaisons très proches (déplacement chimique variant de 1,5 eV). En effet, le photopic Cd 3d_{5/2} du CdO est donné dans la littérature avec des énergies de liaisons allant de 404,0 à 404,6 eV.² Pour pallier ce problème, des spectres de référence de ces différents environnements chimiques du cadmium en présence d'oxygène ont été obtenus par l'analyse de poudres en XPS. Chacune de ces phases a été vérifiée au préalable en diffraction des rayons X (XRD).

Les analyses de diffraction ont montré que les standards CdO et Cd(OH)₂ n'étaient pas purs (présence de CdCO₃ pour CdO et de CdCO₃ et CdO pour Cd(OH)₂), rendant donc la décomposition des spectres XPS du CdO et du Cd(OH)₂ plus complexe, aussi bien pour les photopics que pour les transitions X-Auger.

Dans un premier temps, afin d'obtenir l'environnement chimique pur de CdO, une méthode vectorielle a été employée, permettant de réaliser une différence pondérée entre les spectres expérimentaux de CdO et de CdCO₃. Cette approche permet d'obtenir la forme spectrale (enveloppe) représentative d'un environnement chimique présent dans un mélange (ici CdO) sous forme de vecteurs pour chaque pic considéré (Cd 4d, Cd 3d et Cd M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}).³ La décomposition de l'environnement chimique de Cd(OH)₂ a pu être obtenue ensuite par déduction, en la séparant des environnements chimiques de CdO et CdCO₃.

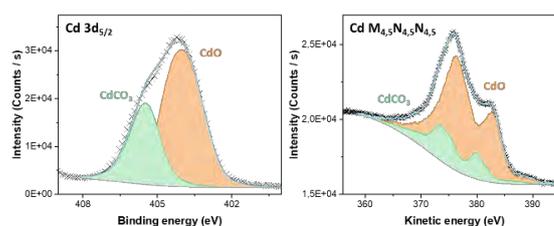


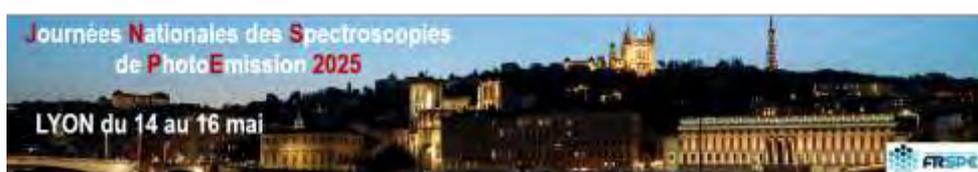
Figure 1. Décomposition des spectres Cd 3d_{5/2} et Cd M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5} de la poudre de CdO

Grâce à l'obtention de ces standards, il a ensuite été possible de suivre l'évolution des faces Cd et Te de CdTe après 25h, 200h et 700h de vieillissement (80% d'humidité relative, 20°C, 3500 lux). Une augmentation des phases de Cd(OH)₂ et CdCO₃ est visible, aussi bien sur la face Cd que Te. Ce vieillissement a également mis en avant la forte croissance du TeO₂ au sein de CdTe par rapport au Cd(OH)₂ et CdCO₃.

La comparaison des deux faces a également permis d'observer que la face Te est plus réactive à l'oxydation que la face Cd. La contamination de surface est également plus importante pour cette face.

Références

1. Anna Gagliardi *et al.*, *SIA*, **2025**, 57 (4), 291-299
2. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. In NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology. <https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeElement>
3. Jonas Baltrusaitis *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 326, 151-161.



The Challenge of Quantifying Photoemission Spectra Using Multiple Photon Energies

T. Conard, A. Vanleenhove, I. Hoflijk, I. Vaesen

** IMEC, Kapeldreef 75, 3001 Leuven, Belgium*

Contact : Thierry.Conard@imec.be

Résumé

The development of Photoemission spectroscopy in laboratories during the last decades has been focused on the use of AlK α radiation (1484.6 eV). Extensive work has been performed to tackle the issue of quantification of acquired spectra. These include aspect such as the determination of sensitivity factor, understanding spectral background, determining transmission function of spectrometers, understanding electron transport inside materials (inelastic mean free path, ...).

The use of higher energy photons (HAXPES) has the potential to significantly increase the application field of PES due to its larger depth information making it more suitable for multilayers systems. One of the major limitations of HAXPES is the strong decrease of the photoemission cross-section at higher photon energy which, until a few years ago limited the use of HAXPES to synchrotron, where higher photon flux are achieved than in laboratory instruments. As such, the challenges to quantify HAXPES spectra do not differ significantly from lower photon energy experiment, but this was not the prime focus of synchrotron-based experiment. With the introduction of performant laboratory-HAXPES systems a few years ago, the need of better quantification for HAXPES has strongly been increasing.

In this presentation, we will start by presenting examples of the efforts made regarding the development of reliable quantification protocols, based, as for AlK α -based PES data, on the determination/analysis of sensitivity factors, background, transmission function,

Next to the “classical” challenges, some additional aspects need (more often) to be considered. First, energy referencing is critical when chemical state quantification is required. It is however more complex than with lower energy PES as it is very impractical to use contamination peak for referencing and the likelihood of vertical potential variations increases, linked to the larger analysis depth. Second, thanks to the larger photon energy, for many elements, additional photoemission peaks are available for analysis and peak-independent quantification would be interesting. For both aspects, we will present examples of applications and improvement.



Deeper understanding of Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂ degradation by means of photoemission at different excitation energies

A. Gagliardi^{a*}, O. Heintz^b, A. Krystianiak^b, T. Conard^c, D. Data^d, A. Rebai^e, N. Naghavi^e,

A. Etcheberry^a, J-F. Guillemoles^e, M. Bouttemy^a, S. Béchu^a

^a *ILV, UMR 8180, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France*

^b *ICB, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Europe, Dijon, France*

^c *IMEC, Kapeldreef 75, 3001 Leuven, Belgium*

^d *Instituut voor Materiaalonderzoek, Universiteit Hasselt, 3590 Diepenbeek, Belgium*

^e *IPVF, UMR 9006, 18 boulevard Thomas Gobert, 91120, Palaiseau, France*

*Contact: anna.gagliardi@cnrs.fr

Summary

Nowadays, one of the flagship solar absorbers is the quaternary alloy Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS), with solar cells reaching up to 23.6% efficiencies¹. The CIGS community focuses not only on achieving high efficiencies, but also on the durability of solar cells, leading to several studies on their aging under various conditions². However, only a few papers deal with the interaction of the CIGS absorber itself with the surrounding environment, which is essential information for the integrity of the first steps of the cell fabrication process.

In this work, we propose to investigate the evolution of the CIGS network from the surface to the subsurface, when exposed to humidity and light. To this scope, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and hard X-ray photoelectron spectroscopy (HaXPES) have been performed. By using three lab X-ray sources, Al K α (1486 eV), Cr K α (5414 eV) and Ga K α (9250 eV) the CIGS layer was investigated from the extreme surface (XPS) up to 35 nm of depth probing (HaXPES).

Firstly, two different relative humidity (RH) rates have been tested, keeping the temperature at 20°C and a source of light equal to 3500 lux. By exploring the evolution of the layer with the conventional Al K α X-ray source, modification appears after 60 hours when RH is 20%, while 20 hours are sufficient when RH is 80%. The evolution of surface chemistry we observe over time is a function of the RH rate and results in the formation of gallium and indium oxides, as well as the preliminary formation of Se⁰, known as corrosion intermediate, before Se oxide detection, as evidenced by Ga 2p_{3/2}, In 3d_{5/2} and Se 3d photopeaks examination. By using the Ga K α source, probing higher depths, a complementary view of the modification up to 35 nm was highlighted. Indeed, concerning samples aging at 80% of RH a progressive decrease of the oxygen content in depth, was observed in correlation with the decrease of the oxide phases on the CIGS constitutive elements. This indicates that, when light is combined with high rate of RH, a reorganization of the CIGS network from the surface up to the subsurface is induced.

Having pointed out the severe degradation involved in high humidity rate, penetrating up to the subsurface, we proceeded to investigate whether in the absence of light this degradation could be diminished or even stopped. To this scope, samples were exposed to dark, while keeping a constant 80% RH rate and 20°C of temperature. Starting with the Al K α X-ray source, same modifications observed for light-aged samples started to appear, this time after more than 100 hours. With the help of the Cr K α source, probing slightly higher depths, a complementary view of the modification up to 22 nm was highlighted. Indeed, while modification reaches up to 35 nm for light-aged samples, the dark environment provides an absence of oxygen content as early as 15 nm, in correlation with the absence of oxide phases on the CIGS constitutive elements at this depth. To conclude, in practice, storing the absorber at low RH rates and in the dark can severely reduce surface changes and prevent subsurface modifications, which is essential for proper cell fabrication.

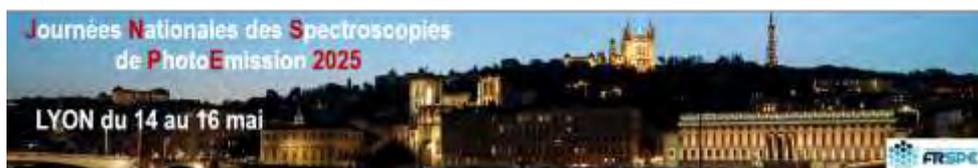
References

¹ From NREL efficiency chart: www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html

² M. Theelen, F. Daume, *Solar Energy*, **2016**, 586-627, 133

Acknowledgements

A.G. and S.B. thank the “Agence Nationale de la Recherche” for funding the project under the contract ANR-22-CE50-0008, as well as the “Fédération de Recherche Spectroscopies de Photoémission” for funding the HaXPES analysis.



Extending the capabilities of a modern X-ray photoelectron spectrometer

C.J. Blomfield, J.D.P. Counsell & L. Soomary

Kratos Analytical Ltd, Trafford Park, Manchester, M17 17GP, UK

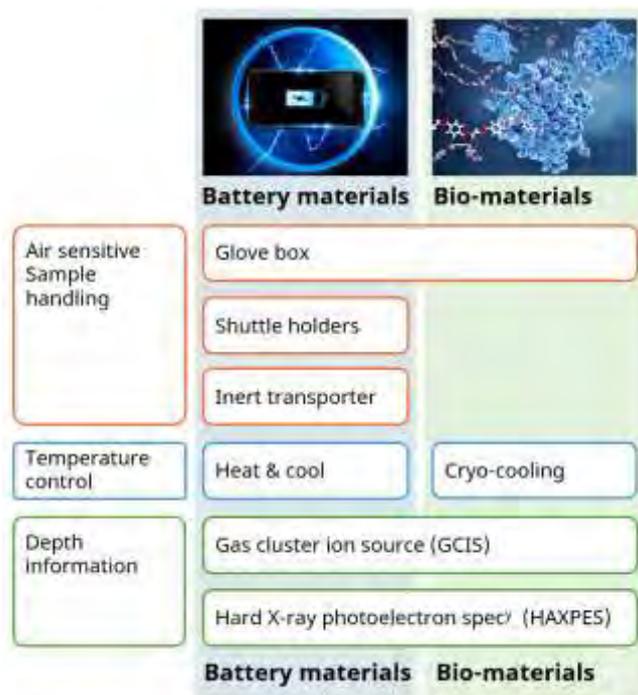
**Contact: chris.blomfield@kratos.co.uk*

Résumé

The latest generation of X-ray photoelectron spectrometers offers unprecedented levels of automation, facilitating easier surface analysis of an ever-increasing number of materials. Automation extends from hardware to software, increasing sample throughput and providing more robust analysis over larger sample sets. The AXIS Supra⁺ photoelectron spectrometer provides high-throughput analysis of diverse sample types, incorporating techniques such as XPS, UPS, and cluster ion depth profiling. A key feature is its automated switching between standard Al-K α and higher energy Ag-L α (HAXPES) X-ray sources for varying depth information.

The instrument also supports *in-operando* measurements of battery materials under real-world conditions, including electrical biasing and temperature control. Interestingly, cryo-XPS is emerging as a cost-effective method to analyse samples traditionally challenging for standard XPS due to ultra-high vacuum requirements. Successful analysis of biological and battery components has been achieved by preserving sample integrity through rapid freezing and maintaining low temperature. These advances significantly broaden the applicability and efficiency of XPS in materials science and related fields.

Improved instrument and software automation along with the ability to acquire data from even more complex samples means experimental protocols for data acquisition become increasingly important. This presentation will outline the need for careful experimental design through several application examples. We consider how the rate of cooling is a major consideration for cryo-XPS. Flash freezing is essential for the analysis of biological samples as the formation of vitreous (amorphous, glass-like) ice preserves cellular structures, preserving a near-native state. One of the practical challenges of sample preparation by flash freezing is the creation of a frozen condensate layer on the sample. We demonstrate that best practice for sample handling and preparation involves a combination of using a purged glovebox, gas cluster etching and sample heating for ice-layer sublimation.



La spectroscopie de photoémission pour le développement de photocatalyseurs

**C. Maheu^{a*}, Q. Xi^b, V. Nikolaou^c, D. Romito^c, J. Hamon^a, F. Chabanais^a, C. Cardinaud^a,
T. Cottineau^b, F. Odobel^c, S. Jobic^a, M-P. Besland^a, M. Richard-Plouet^a**

^a Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes

^b CNRS - Université de Strasbourg, Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, (ICPEES UMR7515) 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

^c Nantes Université, CNRS, Chimie Et Interdisciplinarité Synthèse Analyse Modélisation, CEISAM, UMR 6230, F-44000 Nantes, France

*Contact : clement.maheu@cnrs-imn.fr

Résumé

Les semiconducteurs ont un rôle clé dans la production photocatalytique d'H₂. TiO₂ est le plus étudié, peu coûteux, composé d'éléments abondants et fait déjà l'objet de nombreuses applications industrielles robustes. Il existe donc différentes stratégies pour découpler ses propriétés photocatalytiques, comme le dopage cationique et/ou anionique ou encore la formation d'hétérojonction.

Les spectroscopies de photoémissions sont des outils précieux pour explorer ces stratégies d'ingénierie de structure électronique. L'XPS informe notamment de manière simultanée sur les propriétés chimiques (*i.e.* spectroscopiques), électroniques et parfois même morphologiques (Figure 1). Au travers de trois exemples cet communication illustrera cette spécificité et son importance pour établir des relations de type structure-activité au service de l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs.

Une première stratégie est de co-doper des poudres de TiO₂ par des cations (Nb, Ta, W) et de l'azote [1]. L'XPS a permis de confirmer la présence de ces éléments mais aussi d'identifier les états de la bande de valence (BV), de mesurer la différence en énergie entre son maximum et le niveau de Fermi ($E_{BV} - E_F$) et de les corrélérer avec l'activité photocatalytique.

La formation d'hétérojonctions entre TiO₂ et CdS sera la seconde stratégie discutée, elle offre une meilleure séparation des charges, favorise un transfert d'électrons et de trous et améliore ainsi la photoconversion d'alcools en H₂ [2]. L'alignement de bandes a été proposé grâce aux mesures XPS et notamment, en utilisant une méthode vectorielle pour extraire un spectre théorique de la BV des nanoparticules de CdS [3].

Enfin, le dépôt de nanoparticules d'or par pulvérisation cathodique sur des couches minces de TiO₂ constitue une troisième stratégie d'optimisation du TiO₂. La résonance plasmon de l'or absorbe une partie du spectre solaire visible et la formation d'une jonction métal-semi-conducteur favorise la séparation des charges photogénérées. Ces propriétés optoélectroniques sont corrélées à la taille des nanoparticules d'or qu'il faut donc estimer avec précision. Dans notre étude, nous avons couplé les microscopies MEB et MET, qui donnent des informations localisées, avec l'XPS qui permet d'extraire une information sur plusieurs μm². En effet, Le logiciel QUASES développé par S. Tougaard permet d'extraire des informations morphologiques sur les objets étudiés. Le logiciel modélise le bruit de fond continu après un pic de niveau de cœur (*e.g.* Au 4d et Ti 2p) et informe sur le trajet des électrons secondaires qui le constituent et notamment les objets rencontrés [4].

En conclusion, si l'XPS est populaire pour déterminer des compositions chimiques et identifier des états d'oxydation, ces trois exemples contribueront à montrer qu'il s'agit d'une technique complète. L'XPS permet d'obtenir simultanément des informations chimiques, électroniques et morphologiques.

Références

1. Xi, Q., Lenertz, M., Le Breton, N., Maheu, C., Keller, V., Vileno, B., Cottineau, T., *just accepted in ACS Applied Nano Materials* ; **2.** Nikolaou, V., Romito, D., Maheu, C., Hamon, J., Gautron, E., Massuyeau, F., Petit, P-E., Jobic, S., Odobel, F., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12, 30885-30891 ; **3.** Béchu, S., Humber, B., Fernandez, V., Fairley, N., Richard-Plouet, M., *App. Surf. Sci.*, **2018**, 447, 528 ; **4.** Tougaard, S., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2021**, 39, 011201.

Remerciements

Les mesures XPS ont été effectuées sur la plateforme d'équipement PLASSMAT de l'IMN, Nantes, France.

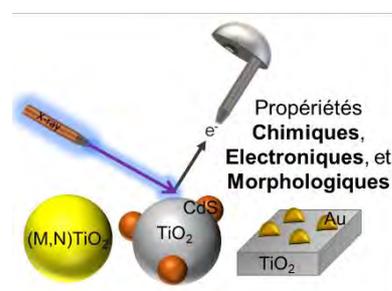


Figure 1. Mis en évidence des différentes facettes de l'XPS pour caractériser des photocatalyseurs à base de TiO₂.

Description de l'activité photoélectrochimique et de la structure électronique des phases $\text{CeTi}_2\text{O}_{6-x}$

**Cyril Hachemi^{a*}, Jules Galipaud^b, Mourad Debbichi^c, Adel Mesbah^a, Michael Badawi^d,
Christophe Geantet^a, Mathieu Prévot^a, Luis Cardenas^a**

^a Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, Villeurbanne, France.

^b Univ Lyon, Ecole Centrale de Lyon, Laboratory of Tribology and System Dynamics, Écully, France.

^c Univ Monastir, Faculté des Sciences de Monastir, LMCN, Monastir, Tunisia

^d Univ Lorraine, CNRS, Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire, F-57000 Metz, France.

*Contact : cyril.hachemi@ircelyon.univ-lyon1.fr

Résumé

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un photocatalyseur largement étudié, doté d'une structure de bande bien décrite, mais souffrant d'une faible absorption de la lumière visible et d'un taux élevé de recombinaison électron-trou.¹ Le dopage au cerium a été exploré pour pallier ces limitations, bien que le rôle des paires $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ demeure débattu. Une étude antérieure a montré que les titanates à base de Ce^{3+} ($\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_{2/3}\text{TiO}_3$ et $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$) présentent une forte absorption dans le visible, mais aucune activité photocatalytique, tandis que les titanates à base de Ce^{4+} (CeTiO_4 et CeTi_2O_6) se révèlent faiblement actifs sous lumière visible.² Dans cette étude, nous investiguons $\text{CeTi}_2\text{O}_{6-x}$ ($x < 0,4$) afin d'élucider l'impact du Ce^{3+} et des lacunes en oxygène sur la photoactivité.

Des films minces et des poudres de CeTi_2O_6 (CTO) ont été préparés, puis réduits sous atmosphère de H_2 pour ajuster la concentration de Ce^{3+} . Les propriétés structurales, électroniques et optiques ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman, spectroscopie UV-Vis (DRS UV-Vis), spectroscopie photoélectronique en laboratoire (PES) et spectroscopie photoélectronique résonante synchrotron (RPES). Les expériences et les calculs DFT ont permis d'examiner les contributions des états $\text{Ce}4f$, $\text{Ti}3d$ et $\text{O}2p$ à la structure de bande. La photoactivité sous une illumination d'un soleil a été évaluée dans une cellule photoélectrocatalytique (PEC) par voltampérométrie linéaire en lumière hachée et par mesure de l'efficacité de conversion photon-courant.

L'analyse par DRX a mis en évidence la formation de $\text{CeTi}_2\text{O}_{6-x}$ isostructural lors de la réduction, avec une densité élevée de Ce^{3+} et de lacunes en oxygène (jusqu'à $x = 0,4$). L'analyse XPS a révélé une réduction sélective du Ce^{4+} sans modification du Ti^{4+} , conduisant à l'apparition d'états intragap $\text{Ce}4f$. Pour la première fois, le CTO a été testé en cellule PEC et s'est révélé être une photoanode faiblement active avec un gap de 2,6 eV. Malgré une absorption accrue dans le visible, le CTO réduit a présenté des photocourants et une phototension plus faibles, probablement en raison de la localisation des états $\text{Ce}4f$, entravant le transfert de charge. Les calculs DFT ont également suggéré une diminution de la constante diélectrique, compromettant la séparation et le transport des charges. L'analyse RPES des états $\text{Ti}3d$ et $\text{Ce}4f$, couplée aux calculs DFT, a montré que la structure de bande restait globalement inchangée après réduction, hormis une augmentation des états $\text{Ce}4f$ partiellement remplis.

Cette étude propose une évaluation systématique des états Ce^{3+} dans les processus photo-induits, en utilisant le CTO comme oxyde modèle. Nous démontrons que, bien que les états $\text{Ce}4f$ améliorent l'absorption optique, ils ne favorisent pas le transfert de charge, apportant ainsi des informations cruciales sur le comportement des petits polarons dans les systèmes photoélectrochimiques.

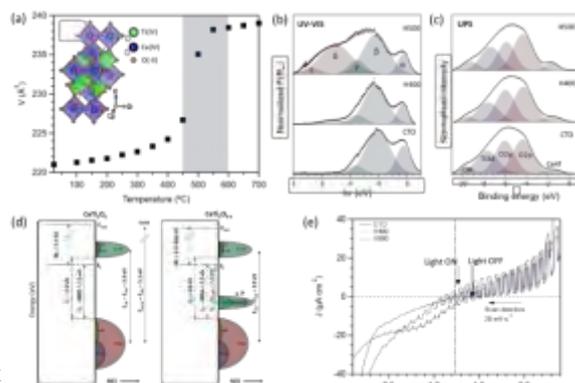


Figure 1. Changement de volume de CTO suite à la réduction in-situ par H_2 (a), et conséquences sur son absorption de la lumière (b) et sa bande de valence (c). Un diagramme de bande complet a été proposé (d) et comparé à l'activité PEC de CTO (e)

Références

- (1) Meng, A.; Zhang, L.; Cheng, B.; Yu, J. *Advanced Materials* **2019**, *31* (30), 1807660.
- (2) Otsuka-Yao-Matsuo, S.; Omata, T.; Yoshimura, M. *J. of Alloys and Compounds* **2004**, *376* (1), 262–267.

Remerciements

French Ministry of Education and the Lyon Doctoral School of Chemistry (ED206)



Electrochemical Activation-Driven Structural Evolution of Pt-Zn Nanoparticles

Ángel Bochs-Cruz ^{1a*}, Andrea Zitolo ^b, Caroline Salzemann ^c, Amandine Brige ^d, Christophe Petit ^c, Fabrice Bournel ^{a,b}, Jean-Jacques Gallet ^{a,b}

^a Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement, UMR 7614,
4 Place Jussieu, 75005, Paris, France

^b Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, 91190, Saint-Aubin, France

*Contact: angel.bochs_cruz@sorbonne-universite.fr

^c Sorbonne Université, CNRS, MONARIS, UMR 8233, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France

^d Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, 67087 Strasbourg, France

Résumé

Fuel cell technology has arisen as a clean alternative to fossil fuels for various applications, including the automotive industry, high-power reliability, and off-grid energy solutions. Fuel cells (FCs) can be classified based on their electrolyte type. Among them, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are a promising alternative to replace internal combustion engines. However, the benefits of this technology are limited by its constraints. To facilitate the oxygen reduction reaction (ORR), fuel cells require a platinum catalyst. However, platinum is scarce and has a high market price. To address this issue, numerous studies are being conducted to develop and test new materials that could, in the future, replace Pt as a catalyst. In this study, Pt-Zn nanoparticles are being investigated for their potential application in ORR and compared with Pt/C, the current benchmark.

Three different compositions of Pt-Zn nanoparticles were prepared: Pt₉₅Zn₅, Pt₈₅Zn₁₅, and Pt₇₇Zn₂₃, using thermal decomposition. The electrochemical behavior of the materials was tested in 0.5 M H₂SO₄ with N₂ bubbling. For Pt₉₅Zn₅, potential cycling was conducted between -0.1 V and 1.25 V (vs. RHE) for 50 cycles at a scan rate of 100 mV/s. For Pt₈₅Zn₁₅ and Pt₇₇Zn₂₃, the potential range was extended to 1.6 V, while keeping the same number of cycles and scan rate. Due to the electronic modification of Pt by Zn, the oxide region shifts to higher potentials.

Surface composition and electronic structure were investigated using near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS) at the TEMPO beamline and X-ray absorption spectroscopy (XAS) at the SAMBA beamline, both at the SOLEIL synchrotron. The Pt 4f and Zn 2p core levels were analyzed via NAP-XPS, while the Pt L3-edge and Zn-K edges were studied using XAS.

From an electrochemical perspective, during the first cycle, the materials exhibit little to no conductivity in cyclic voltammetry. However, as cycling progresses, the electrochemical response of each material evolves, eventually resembling that of polycrystalline platinum. This observation suggests an increase in Pt surface exposure during activation. Similar results have been reported in other studies, where the continuous application of potential leads to Pt enrichment at the surface.² XPS analysis provides insight into this process. The Pt 4f signal remains unchanged in terms of binding energy and shape, indicating that cycling does not alter the electronic state of platinum. In contrast, the Zn 2p signal disappears for all materials after cycling, indicating Zn dissolution into the acidic electrolyte. Prolonged cycling, as documented in the literature, promotes Zn leaching.³ This result aligns with XAS data, which detected a weak Zn signal in the electrolyte after cycling.

Structural changes are also observed. Pt remains structurally stable, but slight modifications emerge after cycling. This effect is particularly pronounced for Zn, as the XANES signal shows significant spectral changes, including edge shifts and increased white-line intensity, indicative of oxidation and structural rearrangement.

Références

1. Wang, Y. et al. *Energy Rev.*, **2024**, 3, 100054
2. Sode, A., Bizzotto, D., *Electrochimica Acta*, **2009**, 54(3), 1095-1101
3. Sode, A., Musgrove, A., Bizzotto, D. *J. Phys. Chem. C*. **2010**, 114(1), 546-553

Investigating the surface reactivity of undoped and Ni-doped maghemite with water by NAP-PES

S. Mtakham^{a*}, H. Magnan^b, A. Barbier^b, M. Silly^c, B. Domenichini^a, C. Dupont^a

^aDépartement INTERFACES, laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), CNRS-UB, Dijon, France

^bService Physique Etat Condense (SPEC), CEA-Université Paris Saclay-CNRS, Gif Sur Yvette, France

^cSynchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, France

*Contact: Saida.Mtakham@u-bourgogne.fr

Résumé

In the quest for sustainable energy solutions, hydrogen is regarded as a promising renewable alternative that minimizes CO₂ emissions and produces only water as a by-product during its use. Among the methods used to produce hydrogen in a cheaper and, maybe, simpler way, one can mention water photolysis. This reaction corresponds to the dissociation of water molecules from sunlight energy promoted by a photocatalyst. Promising catalysts belong to transition metal oxide materials because of their stability. Among them, iron oxides appear to be very interesting due to their abundance in nature even though their activity should be enhanced. Hematite and magnetite have been widely investigated. In particular, several strategies, including doping, nanostructuring, and coupling with another metal oxide, have been explored to enhance their performance. A third iron oxide, maghemite, has been less studied despite its promising efficiency. In this context we propose to focus on the interaction of pure and nickel doped maghemite with water.

A stage of this work involved performing Near Ambient Pressure PhotoElectron Spectroscopy (NAP-PES) experiments using synchrotron radiation (Sorbonne Université set-up on the TEMPO beamline at SOLEIL) to investigate the reactivity towards oxygen and water of pure and Ni-doped γ -Fe₂O₃ thin films epitaxially grown on Pt(001) single crystal substrates to reveal the potential role of nickel. PES allows the monitoring of the chemistry of each element (Fe, O), while NAP conditions are necessary to replicate the real conditions under which catalysts are typically used.

As seen in the O 1s spectra (Figure 1), pure and Ni-doped maghemite responds differently to increasing water vapor pressure. At P(H₂O) = 1 hPa, pure γ -Fe₂O₃ undergoes substantial molecular water and hydroxyl adsorption, whereas the Ni-doped sample exhibits much weaker adsorption.

In both samples, two distinct variants of adsorbed water were observed. In this regard, DFT calculations are currently underway to study the XPS core level shifts on maghemite surfaces after water adsorption, with the aim of identifying and characterizing these two types of water.

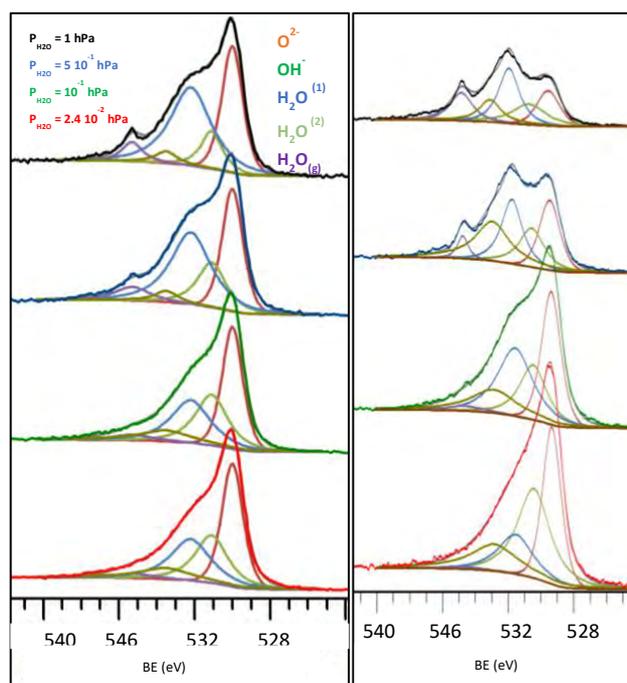
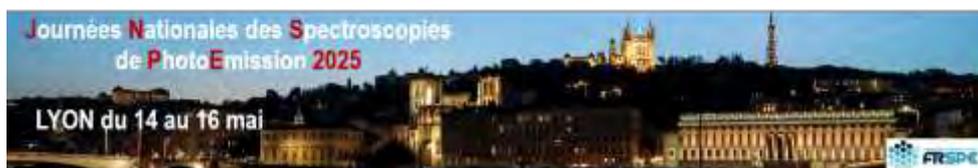


Figure 1. O 1s photoemission spectra (left) on the Ni: γ -Fe₂O₃ (111) and (right) on the γ -Fe₂O₃ (111) surfaces. Spectra have been recorded under different pressures of H₂O using a photon energy of 860 eV.



Systematic Study of Reactivity of Mg with Different Organic Solvents

Muath Radi ^{*a}, Alexandre Ponrouch ^{b,c}, Rémi Dedryvère ^{a,c,d}

^a IPREM, E2S-UPPA, CNRS, Université de Pau & Pays de l'Adour, 2, avenue du Président Angot, 64053 Pau, France

^b Institut de Ciència de Materials de Barcelona, ICMA-B-CSIC Campus UAB, 08193, Bellaterra, Spain

^c ALISTORE - European Research Institute - CNRS FR 3104, France

^d RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS FR 3459, France

*Contact: muath-m-m.radi@univ-pau.fr

Abstract

Li-ion batteries (LIBs) with graphite electrodes are widely used but are limited by graphite's low theoretical capacity ($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), which limits the energy density of the battery. Despite its much higher capacity, metallic lithium forms dendrites during charge/discharge cycles, creating safety risks. Rechargeable magnesium batteries (RMBs) offer high capacity, safety, and stability due to magnesium's lower reactivity and are less prone to dendrites formation. Magnesium is also abundant, making it a sustainable option for large-scale energy storage. However, magnesium batteries face challenges. One of them is the passivation layer formed at the surface of the Mg electrode in organic electrolytes, that hinders Mg^{2+} conductivity, unlike LIBs which form a solid electrolyte interphase (SEI) that conducts Li^+ ions.¹⁻³

While the metallic lithium electrode surface chemistry is well-understood, magnesium's surface chemistry remains less explored. In the present study, we investigate the magnesium's reactivity with various organic solvents through XPS characterization with a focus on the formation and composition of passivation layers. Short immersion times lead to uneven passivation, which becomes more uniform over time. Additionally, immersion in a 0.1 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{diglyme}$ electrolyte reveals minimal salt degradation. Contrary to previous findings,⁴ this study shows that solvent type and immersion duration significantly affect the chemical composition of the passivation layer, although its thickness remains unchanged. This study provides a detailed analysis of magnesium's passivation process, improving understanding of magnesium reactivity with organic solvents and contributing to the development of RMBs. Additionally, it explores phenomena such as differential charging effects that may influence XPS measurements and interpretation.

References

1. Zhang, H., Qiao, L., Armand, M., *Angew. Chem.*, **2022**, *61*, e202214054.
2. Forero-Saboya, J. D., Tchitchekova, D. S., Johansson, P., Palacín, M. R., Ponrouch, A., *Adv. Mater. Interfaces*, **2022**, *9*, 2101578.
3. Ponrouch, A., Palacín, M.R., *Phil.Trans.R.Soc.A*, **2019**, *377*: 20180297.
4. Gofer, Y., Turgeman, R., Cohen, H., Aurbach, D., *Langmuir*, **2003**, *19*, 2344–2348.

Programme

Vendredi 16 mai 2025



Résumés

09h00

Matthias Minjauw

In vacuo XPS studies of thin film growth during atomic layer deposition

09h40

09h40 Mireille Richard-Plouet

Nanocomposites ZnO-SiO₂ photoluminescents préparés par un procédé hybride couplant aérosol et dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

10h00 Liana Socaciu-Siebert – SPECS

Routine operando studies with Near Ambient Pressure (NAP) – XPS

10h15 Isidoro Lopez Marin

Étude XPS de la distribution de Ru et de Co dans des nanoparticules bimétalliques pour la réaction électrocatalytique d'évolution de l'hydrogène

10h35 Franck Morfin

In situ XPS investigation of MXene-based catalysts under reductive treatments

10h55

Café – Stands

11h25

11h25 Patrick Lömker – Scienta Omicron

Direct Observation of Catalytically Relevant Surfaces using the BAR-XPS :
Chemical Analysis under Reaction Conditions

11h40 Dario Matrippolito

Operando Scanning Photoemission Microscopy for probing the energy landscape of 2D Materials-based devices

12h00 Ahmad Zaarour

À la recherche de la transition de Lifshitz par intercalation d'erbium dans une nouvelle structure de supergraphène

12h20

12h20 – 12h30 Clôture

13h00

Départ du bus

13h15

Temps de la FR SPE 2050

- **Défis scientifiques : retour sur les stages financés**

- Interfaces Enfouies
- Fiabilité et Méthodologie des Données

- **AAP FR SPE : retours d'expériences**

- NAP-PES
- HaXPES

- **Bilan de l'année 2024 de la FR SPE**

- Perspectives FR SPE
- Discussions libres

In vacuo XPS studies of thin film growth during atomic layer deposition

Matthias Minjauw^{a*}, Jolien Dendooven, Christophe Detavernier

^a CoCooN research group, Dept. Solid State Sciences, Ghent University, Belgium

*Contact : matthias.minjauw@ugent.be

Résumé

Atomic layer deposition (ALD) is a high-precision thin film deposition technique in which the growing film is alternately exposed to different precursor vapors, each reacting with the surface in a self-limited way. This results in the sequential deposition of mono or sub-monolayers of material and enables the deposition of inorganic thin films with precise thickness control and excellent conformality at the nanoscale. ALD has proven, and continues to be, a key enabling technology for semiconductor device manufacturing. The continuous miniaturization of electronic devices requires that new materials and precursor chemistries for ALD are constantly being investigated. Next to the semiconductor industry, applications of ALD are emerging in other innovative technologies such as next-generation batteries, heterogeneous catalysis and electrocatalysis.

This continuous research and innovation in the field of ALD requires a toolbox of thin film characterization methods. The surface sensitivity and wealth of chemical information that can be extracted from XPS makes it ideal to investigate ALD. However, typically samples are transferred between the ALD tool and XPS through air, leading to a loss of chemical information due to surface reactions with air and contamination. Therefore, a custom setup for in vacuo ALD-XPS experiments was built at Ghent University (Figure 1). A direct vacuum connection between a Thermo Fisher Scientific Theta Probe XPS instrument and an ALD system allows the transfer of samples between the ALD reaction chamber (10^{-7} mbar) and the XPS analysis chamber (10^{-10} mbar) in less than 1 minute.

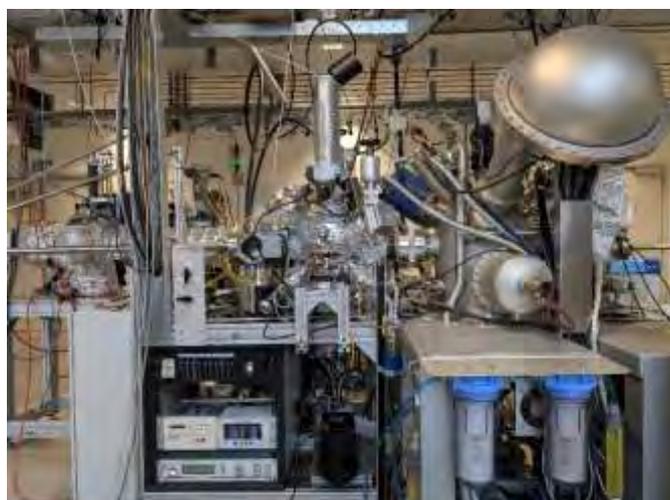


Figure 1. Picture of the in vacuo ALD-XPS setup built at the CoCooN research group

In the last 5 years, this setup contributed significantly to the ALD research performed in our lab. For example, the nucleation of Ru ALD was studied by in vacuo XPS and enabled area-selective Ru ALD, which is currently a hot topic in microelectronics.¹ For plasma-enhanced ALD (PEALD) of Pd, which is an important catalyst, in vacuo XPS was crucial to understanding the reaction mechanism and explained the differences in growth rates observed for different plasma co-reactant steps.² TiO₂ PEALD was studied by using a combination of in situ FTIR and in vacuo XPS measurements. While FTIR was very sensitive to changes in chemical bonds of the surface groups, it was not possible to quantify and therefore identify which groups were relevant to the reaction mechanism, and therefore in vacuo XPS was needed as a complementary technique.³ Finally, we also studied the reaction mechanism of several Pt ALD processes in detail, and could contradict the generally accepted idea that surface oxygen is playing a role during Pt ALD.^{4,5} In this talk, some of these examples will be selected and discussed in detail.

Références

1. Minjauw, M. *et al.*, *Chem. Mater.* **2019**, 31 (5), 1491–1499.
2. Feng, J. Y.; Minjauw, M. *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22 (16), 9124–9136.
3. Vandenbroucke, S. S. T.; Levrau, E.; Minjauw, M. M. *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22 (17), 9262–9271.
4. Li, J.; Klejna, S.; Minjauw, M. M. *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128 (6), 2449–2462.
5. Li, J.; Minjauw, M. M. *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128 (39), 16454–16466.



Nanocomposites ZnO-SiO₂ photoluminescents préparés par un procédé hybride couplant aérosol et dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

Julien Chevet^a, Michel Féron^{b,c}, Agnès Granier^a,
Myrtil L. Kahn^b, Richard Clergèreux^c, Antoine Gouillet^a and Mireille Richard-Plouet^{a*}

^a Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes

^b Laboratoire de Chimie de Coordination UPR8241, CNRS, 205 Rte de Narbonne, 31000 Toulouse Cedex 04

^c Laplace, Université de Toulouse, CNRS, UPS, INPT, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 9

*Contact : mireille.richard@cnrs-imn.fr

Résumé

En raison de leurs applications potentielles, les matériaux émettant de la lumière blanche suscitent un grand intérêt en recherche. Les domaines d'application couverts comprennent l'affichage d'informations, les capteurs fluorescents et l'éclairage. Parmi les matériaux d'intérêt, l'oxyde de zinc, dont la photoluminescence est caractérisée par deux bandes principales : l'une liée aux excitons en dessous de 400 nm et une émission large dans le domaine visible, pourrait permettre d'obtenir une telle émission. Afin de protéger les nanoparticules (NPs) de ZnO et conserver leurs performances d'émission, une stratégie consiste à les intégrer dans une matrice transparente. Parmi les oxydes possibles répondant aux spécifications, la silice a été identifiée comme un candidat approprié, en raison de sa stabilité chimique et de sa non-toxicité.

Les films minces ont été préparés par un procédé basé sur l'utilisation d'un plasma brumeux¹. Cette voie d'élaboration hybride combine l'injection, à basse pression, d'une solution colloïdale de nanoparticules, formant un aérosol, dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)^{2,3}. Son avantage réside dans le fait que les nanoparticules sont manipulées en solution puis immobilisées sous forme de film minces nanocomposites (NC), conférant au procédé un caractère sûr vis-à-vis d'une éventuelle toxicité des nanomatériaux.

Dans un premier temps, afin d'identifier l'impact du traitement plasma seul sur la photoluminescence des NPs de ZnO, des films préparés par enduction centrifuge ont été traités par un plasma de O₂ et caractérisés. Dans un deuxième temps, une solution colloïdale de ZnO dispersée dans de l'heptane a été injectée dans un plasma d'O₂ et d'hexaméthylsiloxane (HMDSO). Différentes techniques de caractérisation ont été réalisées⁴. Les nanoparticules sont concentrées dans des zones qui sont distribuées de manière aléatoire qui se forment lors du séchage des gouttelettes de solution qui ont atteint le substrat après avoir traversé le plasma. Grâce aux microscopies électroniques, nous avons démontré que les nanoparticules injectées sont effectivement incorporées dans les films sous forme d'oxyde de zinc. L'analyse XPS des films a montré que dans les films nanocomposites, les nanoparticules d'oxyde de zinc sont intégrées dans une matrice de silice.

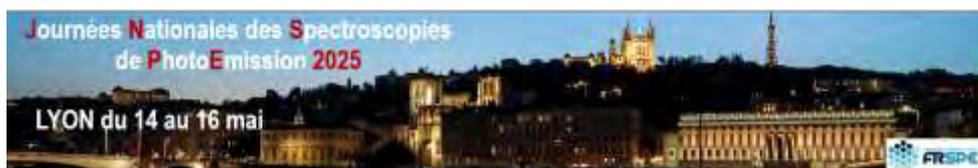
Nous avons également évalué l'émission de photoluminescence des films (i) avant et (ii) après traitement plasma, (iii) lorsqu'ils sont préparés par le procédé hybride et (iv) après vieillissement. Tous les films sont photoluminescents avec deux émissions : l'une dans le domaine visible et l'émission excitonique dans l'UV. La première est sensible à l'atmosphère environnante pour les films enduits par centrifugation, tandis que la seconde est renforcée pour les films préparés par le procédé hybride. Enfin, la matrice de silice a démontré son efficacité comme couche protectrice vis-à-vis du vieillissement.

Références

1. M. Mitronika, A. Granier, A. Gouillet, M. Richard-Plouet, *SN Appl. Sci.*, **2021**, *3*, 665
2. S. Chouteau, M. Mitronika, A. Gouillet, M. Richard-Plouet, L. Stafford, A. Granier, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2022**, *55*, 505303
3. S. Chouteau, L. Stafford, A. Granier, A. Gouillet, M. Richard-Plouet, *Langmuir*, **2024**, *40* (6), 3015.
4. Julien Chevet, Dépôt de couches minces nanocomposites luminescentes de nanoparticules de ZnO dans une matrice de SiO₂ par un procédé hybride associant plasma froid et injection de solutions colloïdales, Thèse de Nantes Université, 2025.

Remerciements

Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour le financement de LuMINA ANR-21-CE08-0011



Routine operando studies with Near Ambient Pressure (NAP) - XPS

Liana Socaciu-Siebert

SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Voltastr. 5, 13355 Berlin, Germany

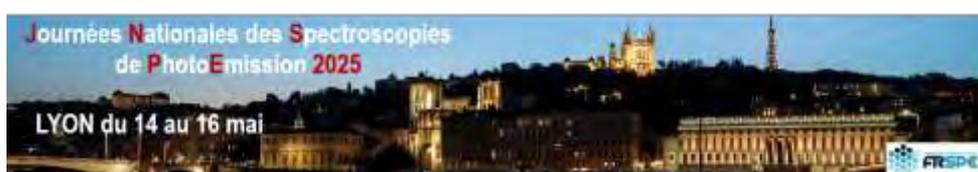
Contact : liana.socaciu-siebert@specs.com

Résumé

Over the last decades it has been possible to develop XPS systems that can work far beyond the standard conditions of high or ultrahigh vacuum. Thus, Near Ambient Pressure (NAP) - XPS has become a rapidly growing field and has demonstrated its capability in a wide variety of applications. Starting from operando studies of surface reactions in catalysis, the applications soon have been extended towards studies of processes at liquid surfaces. Since more than 15 years, the need for basic studies of the fundamental chemistry at solid-liquid interfaces has attracted growing interest. Dip-and-pull experiments at synchrotrons finally demonstrated, that in-situ and operando XPS in electrochemical experiments can be realized, significantly contributing to the basic understanding of modern energy converting or storing devices, like batteries, fuel cells, etc.

The development of pure laboratory NAP-XPS systems by using small spot and high photon flux density monochromatic X-ray sources together with the development of optimized sample environments, like Peltier coolers and operando electrochemical cells open the possibility for the preparation and analysis of a multitude of liquid samples or solid-liquid interfaces on a reliable daily base. Furthermore, the combination of various analysis methods (NAP-SPM, IRRAS, NAP-HAXPES etc.) allows for gaining insights into the fundamental processes that take place during a chemical reaction.

Existing solutions for NAP-XPS will be presented, with an emphasis on latest developments of instruments and material analysis methods. Examples and results will be shown as well as future perspective of applications and scientific contributions of routine operando NAP-XPS.



Étude XPS de la distribution de Ru et de Co dans des nanoparticules bimétalliques pour la réaction électrocatalytique d'évolution de l'hydrogène.

Isidoro López^{a*}, Nuria Romero^b, Olivier Heintz^a, Laura Mallón^c, Paul Fernández^c, Amar Luqman Mohd Ghazali^b, Pierre Lecante^b, Karine Philippot^b, Jordi Garcia-Antón^c, Xavier Sala^c, Roger Bofill^c

^a Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB UMR 6303, Université Bourgogne Europe, CNRS, F-21000 Dijon, France.

^b LCC-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, UPS, 205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France.

^c Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain.

*Contact : isidoro.lopez-marin@u-bourgogne.fr

Résumé

Les nanoparticules métalliques (NPs) trouvent de nombreuses applications dans le vaste domaine de la catalyse, notamment dans l'électrocatalyse et la photo(électro)catalyse. Dans ce contexte, l'utilisation de NPs bimétalliques comme électrocatalyseurs a suscité un intérêt croissant au cours des dernières années. Cet intérêt provient de l'effet bénéfique de la combinaison de deux atomes métalliques permettant de moduler les propriétés électroniques des NPs et d'augmenter leur activité catalytique par rapport à leurs homologues monométalliques.

Une question fondamentale qui se pose dans la synthèse des NPs bimétalliques est la distribution homogène ou hétérogène de chaque métal au sein de la structure tridimensionnelle, cette information étant essentielle pour rationaliser l'activité catalytique du matériau. Dans cette contribution, nous décrivons nos travaux de recherche visant à analyser, par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), des NPs bimétalliques de Ru et Co de diamètres extrêmement réduits (1.1 – 1.5 nm), synthétisées par l'approche dite organométallique en utilisant deux ligands différents. Notre objectif principal était d'évaluer la distribution homogène ou hétérogène du Ru et du Co au sein des NPs afin de rationaliser l'activité électrocatalytique observée dans la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER).

La géométrie particulière et la taille extrêmement réduite des nanoobjets rendent l'interprétation des données XPS particulièrement complexe, car l'approche couramment utilisée pour l'étude des couches minces de matériaux dans des échantillons plans semi-infinis empilés n'est plus rigoureusement applicable. De plus, les effets de diffusion élastique des photoélectrons dus à la présence de métaux de transition, en particulier le Ru, empêchent l'application de l'approximation « straight line » pour simplifier le traitement des données.

Nous avons donc décidé d'aborder la question de la distribution du Ru et du Co dans les NPs en simulant les aires de pics XPS dans le logiciel SESSA, qui réalise des calculs Monte Carlo des trajectoires des photoélectrons en tenant compte des collisions élastiques. À cette fin, nous avons choisi le modèle « single nanosphere », dans lequel les aires de pics sont calculées à partir d'une seule NP isolée. Ce modèle s'est déjà révélé satisfaisant pour interpréter quantitativement les résultats XPS de NPs.^[1] Nous discuterons de la manière dont ce modèle doit être implémenté afin de fournir des calculs cohérents sur les NPs bimétalliques sans information préalable par le moyen d'autres techniques de la distribution des deux métaux.

Malgré plusieurs hypothèses simples adoptées par les modèles proposés, la distribution du Ru et du Co dans les NPs, déduite de nos simulations pour chaque ligand et diverses relations Ru:Co, permet de rationaliser l'activité électrocatalytique de chaque système dans la HER. Ainsi, le modèle « single nanosphere », en combinaison avec les calculs SESSA, constitue une approche utile et pertinente pour examiner la distribution homogène ou en cœur-coquille des métaux dans les NPs bimétalliques.

Références

1. Chudzicki, M., Werner, W. S. M., Shard, A. G., Wang Y.-C., Castner, D. G. et Powell, C. J., *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17687-17696.

Remerciements

Nous remercions Mathieu Silly pour son assistance lors des expériences menées sur la ligne TEMPO de Soleil.

In situ XPS investigation of MXene-based catalysts under reductive treatments

Y. Yan ^a, F. Morfin ^{a*}, M. Prévot ^a, S. Célérier ^b, F. Bournel ^{c,d}, J.-J. Gallet ^{c,d}, L. Piccolo ^a

^aIRCELYON, Université Lyon 1, CNRS, 69100 Villeurbanne 69100, France

^bIC2MP, Université de Poitiers, CNRS, 86073 Poitiers, France

^cLCPMR, Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

^dSynchrotron SOLEIL, 91190 Saint-Aubin, France

*Contact: franck.morfin@ircelyon.univ-lyon1.fr

Résumé

MXenes are a recently discovered family of two-dimensional carbide and nitride materials with numerous potential applications in energy storage, electronic devices, and adsorption/catalysis.¹ We have previously shown that Ti₃C₂T_x (Ti/C/Ti/C/Ti layer stacking) and Mo₂Ti₂C₃T_x (Mo/C/Ti/C/Ti/C/Mo) MXenes can stabilize single platinum atoms – serving as hydrogen dissociation promoters – at their surface and thereby act as efficient catalysts for CO₂ reduction to CO (T_x represents termination groups such as O, OH and F).^{2,3} This reaction, also called reverse water-gas shift, is a key route to liquid fuel synthesis. We have also found that a proper thermal pretreatment under hydrogen flow at 400-500 °C is crucial to activate the catalysts.

In this work, with the help of near-ambient-pressure synchrotron XPS in complement to other methods (XAS, XRD, STEM...), we have investigated the thermal evolution of the materials in the presence of H₂ or H₂+CO₂.

Figure 1 reports the influence of thermal treatments on the Pt/Mo₂Ti₂C₃T_x system. Single Pt atoms are initially 2+, but they partially reduce to *ca.* 1+ state in the 200-350 °C range under UHV. Hydrogen treatments have no further effect on this state. This transition is ascribed to the decomposition of the Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ precursor, initially adsorbed at the MXene surface, followed by the diffusion of Pt atoms at Mo vacancies, as shown by EXAFS.³

Regarding the Mo-rich MXene surface, the UHV heating only reduces the residual surface oxides (MoO_x); solely the presence of H₂ leads to reduction of the main state, Mo⁴⁺, to Mo²⁺, through partial desorption of T_x species, while a further treatment under 1 bar H₂ enhances the phenomenon.

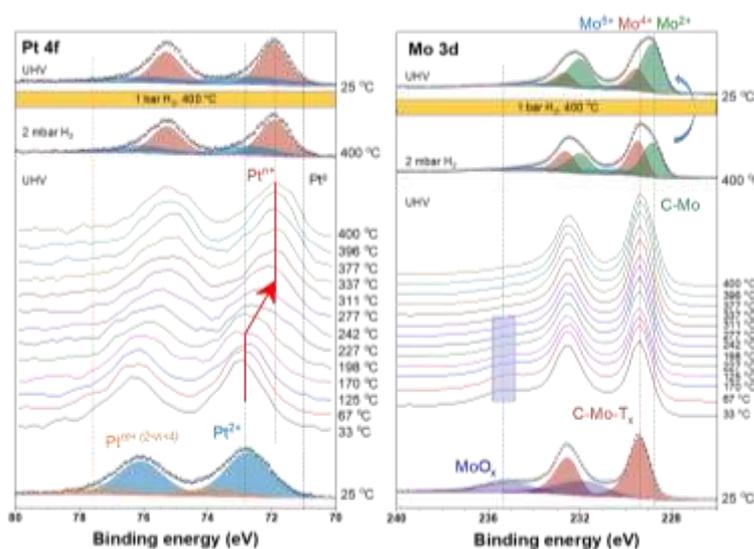


Figure 1. XPS analysis of Pt/Mo₂Ti₂C₃T_x (KE 800 eV) during heating under UHV, at 400 °C under 2 mbar H₂, and after *in situ* treatment under 1 bar H₂.

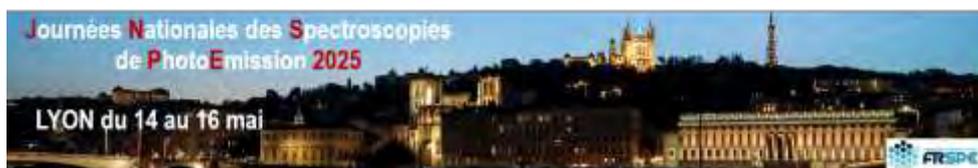
In this communication, we will also present a chemometric analysis of NAP-XPS results integrating those obtained at variable kinetic energies, corresponding to different probing depths.

Références

1. A. VahidMohammadi, J. Rosen, Y. Gogotsi, *Science* **2021**, 372, eabf1581.
2. Y. Yan, D. Sall, L. Loupias, S. Célérier, M. Aouine, P. Bargiela, M. Prévot, F. Morfin, L. Piccolo, *Mater. Today Catal.* **2023**, 2, 100010.
3. Y. Yan, F. Morfin, B.B. Xiao, S. Morisset, M. Aouine, M. Prévot, H. Guesmi, S. Célérier, L. Piccolo, *Mater. Today Catal.* **2024**, 7, 100069.

Remerciements

SOLEIL synchrotron, TEMPO-B beamline, run 20230149.



Direct Observation of Catalytically Relevant Surfaces using the BAR-XPS : Chemical Analysis under Reaction Conditions

Patrick Lömker^a, Ad Ettema^a

^a Scienta Omicron GmbH

*Contact: Patrick.loemker@scientaomicron.com

Résumé

Unraveling reaction paths and identifying rate limiting steps are essential ingredients in understanding and furthering the understanding of catalytic reactions and to enable rational design thereof. Reactions that are at the heart of society – think fertilizer, plastics, pharmaceuticals and fuels – and are undergoing a paradigm shift due to climate change concerns. While X-ray photoelectron spectroscopy with direct sample access is well established in the pressure regimes up to the tens of millibars, utilizing hard X-rays excites electrons with a long inelastic mean free path (IMFP) and thus enables studies at radically higher pressures, often required to investigate reactions in real conditions.

Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy (APPES) enables the study of catalytic reactions under operando conditions. While soft X-ray AP-XPS provides high surface sensitivity, it is typically limited to lower pressures due to electron scattering. By utilizing hard X-rays, AP-XPS can be extended into the high-pressure regime - reaching several bar - while still accessing surface and near-surface chemical information.

In this presentation, I introduce BAR-XPS, Scienta Omicron's upcoming product designed for high-pressure AP-XPS. Developed in close collaboration with partners in Stockholm, and currently operating at beamline P22 at DESY, POLARIS has shown that stable, high-quality APPES data can be obtained at pressures far beyond the traditional limits of the technique.

The system has demonstrated sustained operation at up to 2.5 bar, excitation energies of up to 9.8 keV, and more than eight years of continuous, reliable performance. Its innovative inlet geometry and the intense photon flux from PETRA III have been key to these advances.

But with the advent of 4th generation synchrotron facilities, BAR-XPS-type instruments will be well positioned to fully exploit these capabilities, making high-pressure AP-XPS experiments more routine and widely accessible.

In this presentation, I will share with you results obtained on operando studies of Haber-Bosch and Fischer-Tropsch synthesis reactions at up to 1 bar, exemplifying the kind of real-world chemical systems that BAR-XPS is built to explore.

Operando Scanning Photoemission Microscopy for probing the energy landscape of 2D Materials-based devices

Dario Matrippolito^{a,b,*}, Mariarosa Cavallo^a, Erwan Bossavit^{a,b}, Pavel Dudin^b, Jose Avila^b, Emmanuel Lhuillier^a, Debora Pierucci^a

^a Sorbonne Université, CNRS, Institut des NanoSciences de Paris, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

^b Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, 91190 Saint-Aubin, France

*Contact: matrippolito@insp.upmc.fr

Résumé

As electronic devices based on two-dimensional (2D) materials continue to advance in complexity and miniaturization, local probing techniques are essential for investigating material behavior at the nanoscale, particularly when integrated with electrodes and subjected to external electric fields. Understanding their electronic structure under realistic operational conditions is becoming increasingly critical. This talk explores the potential of operando scanning photoemission microscopy for studying field-effect transistors (FETs) made from thin flakes of transition metal dichalcogenides. By utilizing the high spatial resolution of a synchrotron soft X-ray beam focused with Fresnel zone plates,¹ a detailed mapping of the energy landscape is achieved while the devices are biased in situ. This technique directly accesses the vertical gate field and the in-plane vectorial electric field distribution with sub- μm resolution.² The method proves to be a local probe sensitive to device design and the flake geometry, thickness, and morphology, which influence the current flow within the device channel at the nanoscale.³ This enables a correlative description that connects the local bias-modified energy landscape with the macroscopic FET electrical response. Our findings demonstrate that this method is fully compatible with traditional photolithographic fabrication processes, with applications extending beyond 2D materials-based device technologies.

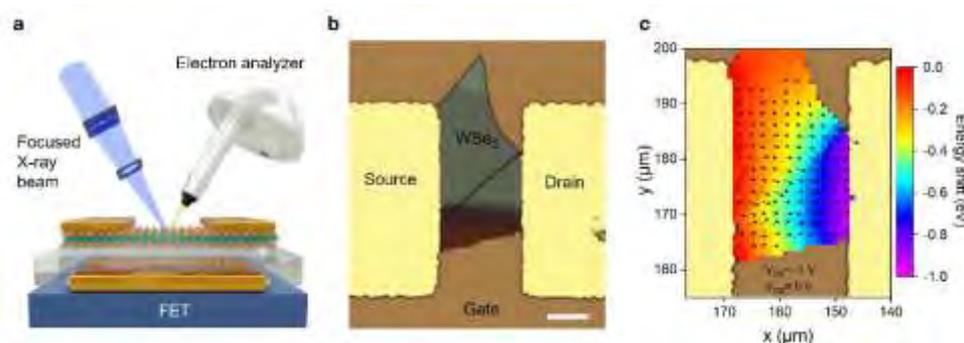


Figure 1. a) Schematic of the X-ray photoemission microscopy setup acquiring data on a WSe_2 -based planar FET. b) Optical image of the device. Scale bar is 20 μm wide. c) Scalar energy shift map and vectorial electric field map while -1 V drain-source bias is applied.

Références

1. J. Avila et al., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2023**, 266, 147362
2. M. Cavallo et al., *Nano Research*, **2024**, 17, 10376–10385
2. D. Matrippolito et al., *ACS Nano*, **2025**, 19 (9), 9241–9249

À la recherche de la transition de Lifshitz par intercalation d'erbium dans une nouvelle structure de supergraphène

A. Zaarour^a, V. Malesys^a, J. Teyssandier^a, M. Cranney^a, E. Denys^a, J. L. Bubendorff^a, A. Florentin^a, L. Josien^a, F. Vonau^a, D. Aubel^a, A. Ouerghi^b, C. Bena^c, et L. Simon^a

^a Université de Haute-Alsace, CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse UMR 7361, 3Bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France and Université de Strasbourg (UniStra), F-67081 Strasbourg, France

^b Université Paris-Saclay, CNRS, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, 91120 Palaiseau, France

^c Institut de Physique Théorique, Université Paris Saclay, CEA CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette Cedex, France

*Contact: ahmad.zaarour@univ-lyon1.fr

Résumé

Nous présentons une étude innovante explorant les propriétés du graphène à des points critiques de sa structure de bande, notamment dans la zone de très fort dopage en électron où se produit la singularité de van Hove puis la transition de Lifshitz. Nous rapportons donc ici la fonctionnalisation du graphène épitaxié sur SiC(0001) par intercalation d'Erbium [1], ce qui a permis d'atteindre un dopage record de $5,17 \times 10^{14} \text{ e}^-/\text{cm}^2$. Les analyses ARPES, montre une dispersion linéaire robuste près des points K, avec un déplacement record du point de Dirac à 1,6 eV sous le niveau de Fermi (Fig. 1b), ainsi que la surface de Fermi (Fig. 1c), mesurée par ARPES, montre une bande plate autour du point M, indiquant le dépassement de la transition de Lifshitz. Les analyses XPS démontrent que les atomes d'erbium restent libres entre la couche de graphène et le substrat, conservant leur caractère métallique.

Nous avons observé, en utilisant la microscopie à effet tunnel (STM) et la diffraction des électrons de basse énergie (LEED), une nouvelle surstructure ordonnée ($5,75 \times 5,75R \pm 19^\circ\text{-G}$), formant un réseau en nid d'abeille avec un paramètre de maille de 1,4 nm (Fig. 1a).

Les mesures XMCD sur la ligne DEIMOS du synchrotron SOLEIL ont révélé que l'Er est dans un état trivalent (Er^{3+}), avec des propriétés paramagnétiques et une transition antiferromagnétique AF à 12 K. Nos travaux montrent également que la modulation de la structure de bande par hydrogénation permet d'ajuster la température de transition antiferromagnétique.

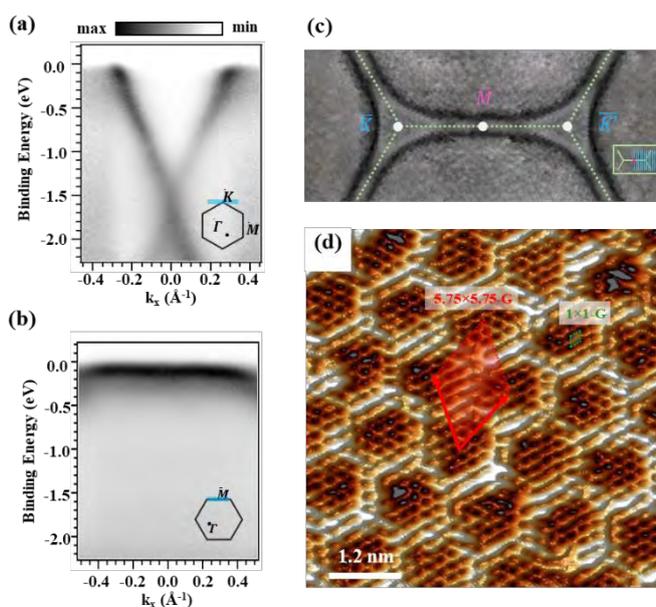


Figure 1: Mesures ARPES de la bande de dispersion autour du point K en (a) et autour du point M en (b). (c) Surface de Fermi du système. (d) Image STM topographique ($6 \times 6 \text{ nm}^2$) en 3D de la superstructure $5,75 \times 5,75R \pm 19^\circ\text{-G}$.

À l'aide de modèles de liaison forte, nous proposons un cadre théorique où les atomes d'erbium ordonnés agissent comme des impuretés sous le graphène. Nous discutons également des effets possibles du couplage spin-orbite sur la topologie de la surface de Fermi et sur l'aplatissement de la bande autour de M lors de la transition de Lifshitz.

Références

1. A. Zaarour, V. Malesys, J. Teyssandier, M. Cranney, E. Denys, J. L. Bubendorff, A. Florentin, L. Josien, F. Vonau, D. Aubel, A. Ouerghi, C. Bena, and L. Simon, Phys. Rev. Research 5, 013099 (2023).

Sessions Posters



Résumés

- 1 ALFONZO Rosinel** : Réactivité et propriétés de molybdates et niobates pour de nouveaux TCO
- 2 BAJOUN MBAJOUN Wilfried** : Surface structure of Nd-Fe-B permanent magnets
- 3 BESLAND Marie-Paule** : A la recherche du Ti^{3+} dans des films de Titanate de Lanthane obtenus par co-pulvérisation magnétron réactive
- 4 BOISRON Olivier** : Chemically ordered FeRh nanocrystals on perovskite oxide substrate studied by in situ UHV spectroscopy
- 5 BOUTTEMY Muriel** : New developments for the characterization of GaN based HEMT devices by electron spectroscopies
- 6 DEBEAUFORT Louis** : Spectres de référence d'acides aminés par XPS, CryoXPS et TOF-SIMS. Influence de la préparation des échantillons et des conditions d'acquisition
- 7 FERNANDEZ Vincent** : Présentation du Nouvel XPS de l'institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel performance et premiers résultats sur un métal avec une couche d'oxyde en surface
- 8 FOURNIER Marine** : Micro-jet liquide plat : nouvelles perspectives pour l'étude des dommages générés sur l'ADN par irradiation dans le domaine des Rayons-X mous
- 9 FRÉGNAUX Mathieu** : Couplage in situ des spectroscopies de photoémission et de photoluminescence : modifications chimiques par faisceau d'ions et recombinaisons de surface
- 10 GAUTHIER Nicolas** : Quantitative investigation of SiC binary layers using Lab-scale Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)
- 11 GEORGI Frédéric** : XPS study on the effect of stray current on formulated lubricants
- 12 GERMAN Gabriela** : Chemical vapor deoxidation of aged Cu(In,Ga)Se₂ solar absorber
- 13 GHOSTINE Mario** : Quantification of MoS₂ compound using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy (HAXPES)
- 14 HAJAR-GARREAU Samar** : XPS-UPS investigations of phthalocyanine /Co layers and graphene-based electrodes for spin-optoelectronic and optoelectronic devices
- 15 HAMON Jonathan** : Diagramme de structure électronique par XPS pour des systèmes de boîtes quantiques type CdS sur nanoparticules d'oxydes métalliques TiO₂
- 16 JOUANNEAUD Romain** : Monitoring InGaN quantum dots growth on GaAs(111)A by droplet epitaxy using Al-K α and Ag-L α anodes on lab-based XPS
- 17 JUGIE Yanis** : Analyse quantitative des oxydes lamellaires de métaux de transition pour le stockage d'énergie par spectroscopie de photoélectrons mous et durs de laboratoire
- 18 KOH Eujin** : Stoichiometry analysis of HZO for ferroelectric field effect transistor
- 19 KOROLEVA Aleksandra** : HAXPES and pARXPS for unveiling the physical mechanisms in analog memristors
- 20 KRYSZTIANIAK Anna** : Modélisation des signaux XPS et HaXPS pour la caractérisation de films minces d'oxydes déposés sur silicium
- 21 LAYET Jean-Marc** : Diamant dopé au bore et au phosphore : modification de la structure électronique après exposition à un plasma de deutérium basse pression et son effet sur la production d'ions négatifs
- 22 LECOQ Margaux** : Complémentarité des spectroscopies de photoémission et de photoluminescence pour l'étude d'absorbeurs photovoltaïques
- 23 MARTINEZ Eugénie** : HAXPES versus XPS pour l'analyse d'empilements de couches minces
- 24 MHASE Akash** : Effect of TiN Oxidation on the Ferroelectric Properties and Imprint in Hafnium Zirconium Oxide Capacitors
- 25 MONDACA FÉLIX Helí Esaú** : Probing the dual role of X-rays in perovskite solar cells: characterization tool or degradation source
- 26 SHARMA Sagar** : Probing the Catalytic Behavior of Delafossite and Perovskite Thin Films Using NAP-XPS
- 27 SILLY Mathieu** : Opportunities for in situ Time-Resolved Photoemission Spectroscopy at the TEMPO Beamline: Investigating Electronic and Chemical Evolution with Temperature
- 28 TCHOUTEZO Songnia N.** : Advanced XPS Characterization for comprehensive understanding of HfO₂/Al₂O₃/Si and Al₂O₃/HfO₂/Si multilayers

Réactivité et propriétés de molybdates et niobates pour de nouveaux TCO

R. Alfonso^{a, b*}, M. Frégnaux^a, B. Bérimi^b, A. Fouchet^c, Y. Dumont^b, D. Aureau^a

^a ILV, CNRS, UVSQ, Université Paris Saclay, 78035 Versailles cedex, France

^b GEMaC, CNRS, UVSQ, Université Paris Saclay, 78035 Versailles cedex, France

^c Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CRISMAT, 14000 Caen cedex, France

*Contact: rosinel.alfonzo@uvsq.fr

Les oxydes pérovskites génèrent beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés électroniques et structurales exceptionnelles. En particulier, leur conductivité électrique élevée combinée à leur transparence optique dans le visible en font des oxydes transparents et conducteurs (TCO) de choix pour réaliser des électrodes pour l'électronique, le photovoltaïque et les capteurs.^{1,2}

Ce travail se concentre sur deux oxydes à base de strontium, SrMoO₃ (SMO) et SrNbO₃ (SNO), déposés en couche mince sur des substrats de SrTiO₃ (STO) par ablation laser pulsé (PLD). Les films minces ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie à force atomique (AFM) et spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) afin d'accéder, respectivement à leur cristallinité, leur morphologie et la physico-chimie de leurs surfaces.

Parmi toutes les pérovskites connues à ce jour, SMO est considéré comme un matériau de référence car il présente la conductivité électrique la plus élevée surpassant même certains matériaux conventionnels, grâce à la présence du cation Mo⁴⁺, qui offre une concentration élevée de porteurs de charge.³ Sa réactivité de surface doit néanmoins être contrôlée. Les analyses XPS menées dans cette étude ont été réalisées en quatre étapes : (i) état initial, (ii) après immersion dans de l'eau ultrapure pendant 10 min, (iii) dans HCl 1M pendant 3 min, (iv) puis 10 min. L'étude approfondie de la région spectrale Mo 3d a révélé d'importantes modifications de l'intensité et de la position des doublets constitutifs du signal, mettant en évidence des changements d'environnement chimique. Une modification progressive du signal Molybdène et l'apparition de l'élément Titane constitutif du substrat après 10 minutes d'immersion dans l'acide ont été observés, suggérant une évolution chimique du film mince suivie d'une gravure du matériau. Ces résultats mettent en évidence la réactivité et à la dissolution du SMO dans des conditions neutres et acides, fournissant des informations précieuses sur sa stabilité et son application potentielle dans les dispositifs TCO.

Le SrNbO₃ (SNO) est souvent présenté comme plus robuste et plus stable. Néanmoins, comme observé dans la figure ci-contre, des états chimiques nettement différents sont observés dans la région Nb 3d ainsi que dans la bande de valence en fonction des conditions préparatoires. Il apparaît que les différents degrés d'oxydation du Niobium mis en évidence par ces analyses physico-chimiques de surface puissent être corrélé avec la résistivité des échantillons, ouvrant un domaine d'étude particulièrement prometteur.

Les résultats présentés ici ont motivé des demandes d'analyses par NAP-XPS pour étudier la différence de réactivité *in situ* de ces oxydes sous des atmosphères oxydantes ou réductrices.

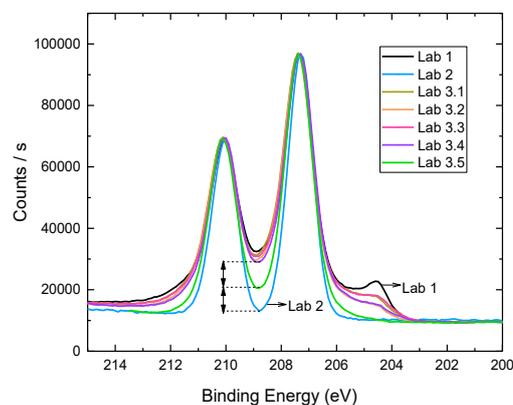


Figure 1. Spectres XPS dans la région Nb 3d de SNO déposés avec différents paramètres de croissance PLD.

Références

1. J. Jeong et al., J. Eur. Ceram. Soc., 44, 6764-6770, 2024, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.050
2. S. M. Rozati et al., Mater. Chem. Phys., 292, 126789, 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126789
3. S. Regensburger et al., J. Infrared Millim. Terahertz Waves, 41, 1170-1180, 2020, doi: 10.1007/s10762-020-00697-z

Remerciements

Ce travail a bénéficié de l'aide financière de l'ANR DisTCOVery (ANR-23-CE08-0008-03)

Surface structure of Nd-Fe-B permanent magnets

W. Bajoun Mbajoun^{a*}, A. Suresh^a, G. Lengaigne^a, J. Ledieu^a, V. Fournée^a

^a Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France

*Contact: Wilfried.bajoun-mbajoun@univ-lorraine.fr

Abstract

Rare-earth (RE)-based permanent magnets, such as Nd-Fe-B, are essential materials for Europe's energy future, playing a key role in the construction of motors for electric vehicles and wind turbines, among other applications. These materials exhibit exceptional magnetic properties, which are based on the Nd₂Fe₁₄B phase. The latter features a high saturation magnetization, a strong uniaxial magnetocrystalline anisotropy responsible for a significant remanence (Br), and a high intrinsic coercivity (H_{ci}), making it resistant to demagnetization. However, Nd-Fe-B magnets are complex, multiphase materials [1], whose properties are not solely dictated by the intrinsic characteristics of the Nd₂Fe₁₄B phase but also by the overall microstructure of the material, particularly the nature of the intergranular phases formed during the processing stage. In conventionally sintered magnets, Nd₂Fe₁₄B grains are microscopic, and intergranular phases form at grain boundaries. When the material is subjected to a demagnetizing field, the demagnetization process initiates at interfacial regions, which may exhibit lower coercivity, and then rapidly propagates (nucleation model). The coercivity is strongly influenced by the chemical, structural, and magnetic properties of the intergranular phases. Despite all the progress made so far, the coercivities observed in Nd-Fe-B permanent magnets account for only 20% of the theoretically achievable value (i.e., H_a), indicating that significant improvements are still possible. In this context, one approach is to develop Nd-Fe-B permanent magnets composed of Nd₂Fe₁₄B grains free from intergranular phases and parasitic impurities while recreating new, in-situ controlled interfaces using novel processing techniques.

In this work, the objective is to create model interfaces using Nd₂Fe₁₄B single crystals as substrates, onto which previously optimized, intergranular phase thin films will be deposited and thoroughly characterized. To achieve this, high-structural-quality Nd₂Fe₁₄B single crystals are grown using a flux method. The first challenge is to optimize the preparation conditions of Nd₂Fe₁₄B(001) surfaces and to characterize them under ultrahigh vacuum. Low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM) reveal that the surface exhibits a c(2×2)-type reconstruction with a terrace and step morphology separated by a unique step height. This indicates that a specific bulk plane is selected as the surface layer. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis shows the presence of neodymium oxide, which progressively disappears with successive preparation cycles.

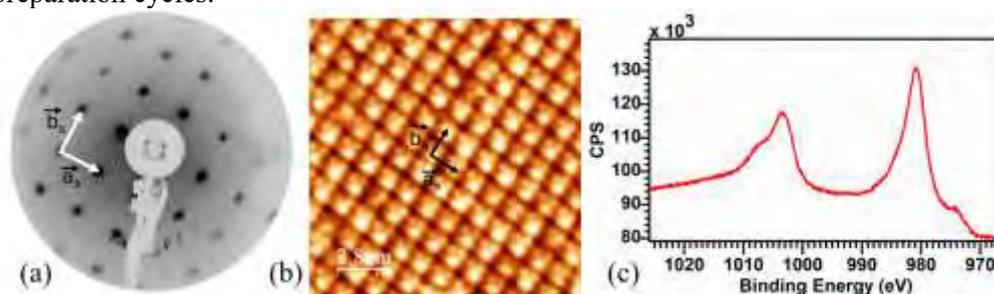


Figure 1: (a) LEED pattern recorded at 20 eV and (b) High-resolution STM image of Nd₂Fe₁₄B(001). (c) XPS spectrum of the Nd 3d core level.

References

1. H. Sepehri-Amin, S. Hirosawa, K. Hono, "Advances in Nd-Fe-B Based Permanent Magnets", *Ed. E. Brück, in Han Handb. Magn., Elsevier, 2018, 27, 269-372.*

Acknowledgement

This work has been funded by the European Union (EU) under Horizon Europe (101129888 GREENE). Views and opinions expressed are of the authors(s) and don't necessarily reflect those of the EU or the European Commission and HaDEA (both 'granting authority'). Neither the EU nor the granting authority can be held responsible for the

A la recherche du Ti^{3+} dans des films de Titanate de Lanthane obtenus par co-pulvérisation magnétron réactive

Oumar Touré¹, Jonathan Hamon¹, Anna Krystianiak³, Bruno Domenichini³,
Thierry Brousse^{1,2}, Jérémy Barbé^{1,2}, M.-P. Besland¹

¹ Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

² Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR 3459, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex.

³ ICB UMR 6303 CNRS-UB 9, Avenue Alain Savary, B.P. 47870 - 21078 DIJON Cedex – France

*Contact: marie-paule.besland@cnsr-immn.fr

Résumé

Pour l'Internet des Objets (IoT), il est nécessaire de développer de nouveaux micro-dispositifs de stockage et de restitution de l'énergie électrique tels que les micro-supercondensateurs ou les micro-batteries de puissance. Dans ce cadre, les oxydes de pérovskite suscitent un intérêt croissant pour une utilisation en tant que matériau d'électrode. Ces matériaux ont des propriétés fonctionnelles uniques, ce qui les rend très attractifs pour de nombreuses applications^{1,2}. Néanmoins, obtenir un matériau ternaire (type ABO_3) avec la bonne stoechiométrie et la bonne phase cristalline sous forme de couches minces n'a rien de trivial.

La pulvérisation cathodique réactive permet d'élaborer un grand nombre de matériaux en couches minces tout en contrôlant précisément les propriétés chimiques (composition/stoechiométrie), structurales (porosité, cristallinité, orientations...) et fonctionnelles, avec une bonne reproductibilité et une homogénéité en composition chimique. Très peu de travaux ont été consacrés au dépôt de pérovskites à composition et phase maîtrisées par pulvérisation cathodique. Dans cette étude, notre choix s'est porté sur les Titanate de Lanthane La_xTiO_y , en visant une sous-stoechiométrie en La soit la phase $La_{2/3}TiO_3$, afin de créer des sites lacunaires et autoriser la diffusion d'ions Li^+ au sein de la structure (Figure 1).

Des films d'oxydes ont ainsi été déposés par co-pulvérisation de deux cibles La et Ti en atmosphère réactive Ar/O_2 . Après optimisation du débit de O_2 dans la décharge, la puissance a été fixée à 150 W sur la cible La et la variation de la puissance appliquée à la cible de Ti entre 125 et 300 W a permis d'ajuster le rapport La/Ti entre 1,9 et 0,6 et donc la composition chimique des films. Après un recuit ex-situ à 800°C sous air et sous Ar/H_2 , les analyses par DRX ont révélé la cristallisation des films et la formation de la phase $LaTiO_3$ à faible puissance (125-175 W), la phase $La_2Ti_2O_7$ à puissance intermédiaire (200-225 W), et enfin la phase $La_{2/3}TiO_3$ à forte puissance (275 W-300 W). A ce stade de l'étude, un mélange de phases, la présence d'un gradient ou d'une phase différente en surface font partie des hypothèses.

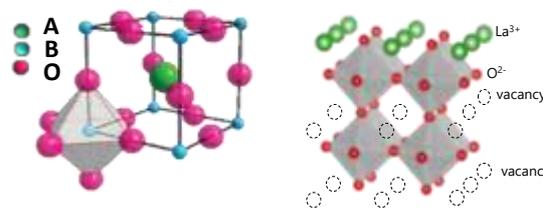


Figure 1. Illustration de l'arrangement atomique dans un composé ABO_3 (gauche) et de la structure lacunaire attendue pour une application de stockage (droite)

Les résultats présentés concerneront l'analyse par XPS des films déposés après recuit. Les analyses ont été réalisées avec une source Al (IMN, Nantes) et une source de Cr (ICB, Dijon) permettant une variation de la profondeur d'analyse jusqu'à environ 22 nm. L'objectif a été de détecter du Ti sous sa forme Ti^{3+} ou Ti^{4+} afin de confirmer ou non la présence de la phase $La_{2/3}TiO_3$ en surface. Pour s'affranchir de la contamination de surface (analyses en ex-situ avec passage à l'air), une érosion de 30s sous ions Ar^+ à faible énergie (500 V) a été utilisée. L'apparition de Ti^{3+} en surface est alors observée, mais peut aussi être liée à une modification du matériau par le faisceau d' Ar^+ . A ce stade de l'étude et sur la seule base des analyses XPS, il est difficile de conclure sur la présence ou non de la phase attendue et/ou un mélange de phases.

Références

¹ G. R. Monama, et al., Progress on perovskite materials for energy application, *Results Chem.*, **2022**, 4, 100321.

² P. Goel *et al.*, Perovskite materials as superior and powerful platforms for energy conversion & storage appl., *Nano Energy*, 2021, 80.

Remerciements

Les analyses par DRX et les analyses par XPS à basse énergie ont été effectuées sur les équipements de la plate-forme d'équipement(s) PLASSMAT de l'IMN (Nantes). Les analyses par XPS à haute énergie ont été réalisées à l'ICB (Dijon).

Chemically ordered FeRh nanocrystals on perovskite oxide substrate studied by *in situ* UHV spectroscopy.

O. Boisron^{1*}, G. Herrera¹, J. Moreau¹, V. Dupuis¹, D. Le Roy¹, F. Tournus¹, S. Gonzalez², I. C. Infante², M. Bugnet³, E. Otero⁴ and P. Ohresser⁴

¹ Institut Lumière Matière, UMR 5306, Université Lyon 1-CNRS, Université de Lyon, F-69622 Villeurbanne

² CNRS, INSA Lyon, ECL, UCBL, CPE, Institut des Nanotechnologies de Lyon, UMR5270, F-69621 Villeurbanne

³ CNRS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, MATEIS, UMR5510, F-69621 Villeurbanne

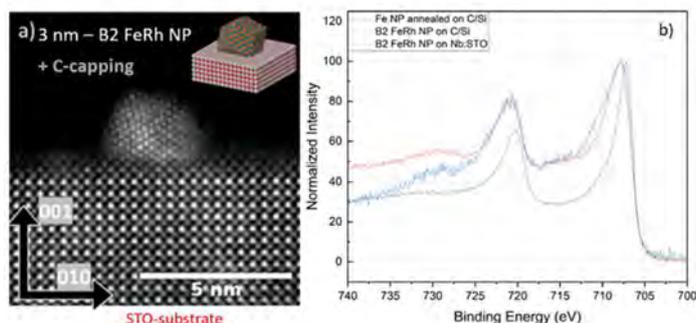
⁴ Synchrotron SOLEIL, L'Orme de Merisiers, F-91190 Saint-Aubin

*olivier.boisron@univ-lyon1.fr

Chemically ordered equiatomic FeRh thin films in B2-CsCl structure exhibit antiferro/ferromagnetic (AFM/FM) transition near room temperature accompanied by a 1% volume expansion. By using a ferroelectric substrate, such metamagnetic transition can be electrically driven by only few volts.¹ In our work, we have prepared mass-selected FeRh equiatomic nanocrystallites pre-formed in gas phase from LECBD (low energy cluster beam deposition) in order to study chemical and magnetic order phase transition at the nanoscale. We clearly evidenced a crystallographic phase transition from FCC chemically disordered A1 phase to B2 chemical ordered for FeRh nanoparticles (NPs) in a carbon matrix upon UHV annealing at 700°C but with a FM order persistence at low temperature even for equivalent NPs diameter as large as 10 nm.²

Due to the high sensitivity of the nanomagnets to their surface atoms, we investigate whether strain and/or charge transfer at the faces of B2 FeRh nanoparticles deposited on SrTiO₃ (001) crystals (STO) can tune the metamagnetic phase transition. Epitaxial relationships and atomic coherence between randomly oriented B2 FeRh nanocrystals in intimate contact with perovskite monocrystalline substrate have been obtained with unusual orientations at the metal/oxide interface from grazing incidence X-ray scattering technics³ but also by using advanced scanning electron transmission microscopy (STEM) (see Fig.1a). Here, we present the interfacial electronic properties of such multiferroic hybrid nanosystems studied both in lab, by using the chemical selectivity of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) connected to our UHV cluster deposition chamber and at the DEIMOS beamline of SOLEIL synchrotron using X-ray absorption spectroscopy/magnetic circular dichroism (XAS/XMCD). After transfer in air, we systematically observed the formation of an oxide shell passivating a metallic FeRh cluster core. To investigate this oxidation process and remediate the magnetic loss caused by the partial passivation of the NPs, surface-sensitive quantitative spectroscopic experiments were performed during progressive *in situ* UHV sample annealing. We show that FeRh NPs on perovskite oxide substrate, oxidized by exposure to O₂, can be reduced to their metallic state through a reversible process after *in situ* annealing at 430°C. By comparing the Fe 2p XPS peak of pure Fe metallic clusters and of FeRh NPs annealed *in situ* at 700°C, 0.8 eV induced binding energy shifts were observed due to charge transfer and hybridization effects in bimetallic nanoalloys (see Fig.1b). In agreement with theoretical calculations based on the Anderson impurity model, two XPS satellite peaks at 730 eV (resp. 717 eV) for Fe 2p_{1/2} (resp. Fe 2p_{3/2}) were clearly observed with an increase of the magnetic Fe moment in B2 FeRh NPs after reduction.⁴

This work has been supported by the IRN on Nanoalloys of CNRS and by the ANR through grants ANR-19-CE09-0023 VOLCONANO and PEPR SPIN – SPINMAT ANR-22-EXSP-0007PEPR.



¹ R. O. Cherifi et al. *Nature Materials* 13, 345 (2014)

² A. Hillion et al. *Phys. Rev. Lett.* 110, 087207 (2013), G. Herrera et al. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 97, 32 (2022)

³ A. Reyes et al. *Physical Review B* 109, 245410 (2024)

⁴ A. X. Gray et al. *Physical Review Letters* 108, 257208 (2012)

New developments for the characterization of GaN based HEMT devices by electron spectroscopies

Kirène Gaffar^a, Solène Béchu^a, Guillaume Monier^b, Romain Jouanneaud^b, Christine Robert-Goumet^b, Anna Krystianiak^c, Olivier Heintz^c, Arnaud Etcheberry^a, Farid Medjjoub^d, Gilles Patriache^e, Muriel Bouttemy^a

^a Institut Lavoisier de Versailles (ILV), UMR 8180, Versailles, France

^b Institut Pascal (IP), UMR 6602, Clermont-Ferrand, France

^c Institut Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303, Dijon, France

^d Institut d'Electronique, de Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), UMR 8520, Villeneuve-d'Ascq, France

^e Centre de Nanosciences été de Nanotechnologies (C2N), UMR 9001, Palaiseau, France

*Contact: muriel.bouttemy@uvsq.fr

Summary

Gallium nitride (GaN) is a well-suited material for the manufacture of high-performance integrated circuits operating at high frequencies. In particular, GaN technology enables improvements in power levels, efficiency and compactness of HEMTs (High Electron Mobility Transistors), unlocking new functionalities for terrestrial and space telecommunication applications, in the military field (e.g., radars with active antennas for target detection) and the civilian field (e.g., 5G telecommunications). Nevertheless, this technology still faces performance limitations and stability issues, requiring an optimization of the transistor structure and a better mastering of interfaces, particularly in the gate foot region and at the barrier/passivation and passivation/passivation interfaces. While the critical role of interfaces chemistry and structure on electrical performance is clearly established ¹, it remains nonetheless extremely complicated to correlate these three properties. Indeed, few analytical techniques are suited to the nanoscale dimensions of HEMTs, which now feature gate length of ≤ 150 nm and involving thinner and thinner barriers until 3-4 nm thickness. Although TEM, and STEM-EDS are among the most commonly techniques used, they require specific sample preparation and do not provide information on the chemical bonding. This is where XPS and AES offer significant added value. While Lab-XPS with a spot size (600-10 μm) is not compatible with the direct analysis on device, this technique has proven to bring accurate information for fabrication steps (e.g., chemical or physical etching, annealing steps...). Another drawback inherent to conventional XPS (Al source) concerns the overlapping of N 1s photopeak with the Ga $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ Auger transition, complicating the measurement of N content. We have addressed this issue by developing a meticulous decomposition procedure, using the NLLS (Non-Linear Least Square) method, over an extended energy range from side to side of the Ga $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ and Ga $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ transitions. The approach leverages the twin shape of these Auger lines to precisely fix the decomposition parameters. This procedure has successfully been applied to the binary, ternary and quaternary III-N compounds quantification. On the other hand, we have tackled the challenges of HEMT analyses by developing a methodology to perform Auger spectroscopy directly on cross-section of transistors using our nano-probe system. This innovative and unprecedented (to our knowledge) approach required the development of a dedicated methodology, including sample preparation by FIB, which represents also a real asset by enabling complementary STEM-EDS analysis on equivalent samples. This correlative approach will be illustrated with a real case study: a HEMT that underwent accelerated aging under drastic conditions and showing important changes of its electric behavior.

References

1. M. Dammann, et al., *Microelectronics Reliability*, **2017**, 76–77, 292–297.
2. K. Gaffar et al. *J. Vac. Sci. technol. A*, **2025**, XX, submitted.

Acknowledgements

The authors thanks DGA for funding GREAT project (2020 65 0049),SOITEC and UMS for providing samples within this project and the FR SPE for subsidizing Cryo and HAXPES analyses at ICB.



Spectres de référence d'acides aminés par XPS, CryoXPS et TOF-SIMS. Influence de la préparation des échantillons et des conditions d'acquisition

Louis Debeaufort, Anna Krystianiak, Olivier Heintz

*Université Bourgogne Europe, CNRS UMR 6303, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne ICB, 21000
Dijon, France*

**Contact : olivier.heintz@u-bourgogne.fr*

Résumé

Les acides aminés sont les briques de base pour les matériaux organiques complexes que sont les peptides ou les protéines.

La spectrométrie de photoémission (XPS) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) sont des techniques d'analyses de surface complémentaires qui sont très utilisées pour la détection et la caractérisation complète de ces matériaux. Toutefois, les conditions d'acquisitions classiques (ultraviolette et utilisation de rayons X et d'ions primaires) pour l'analyse peuvent poser des problèmes : utilisation d'un système de compensation de charge, dégradation sous vide et/ou sous faisceau d'excitation.

De nombreux travaux ont déjà été publiés sur ce sujet ^[1,2], et il apparaît que pour les analyses XPS, des dégradations légères sous faisceau sont observées dans des conditions classiques d'acquisition.

Nous montrons ici que les mesures quantitatives sont possibles sur une majorité des acides aminés étudiés et que le carbone de pollution attendu est souvent en faible concentration. La façon de préparer les échantillons (poudre libre dans un creuset ou impression sur une feuille d'indium) n'affecte pas les résultats obtenus.

En TOF SIMS il est assez facile de différencier les acides aminés, avec une résolution en masse optimale si les poudres sont préalablement broyées avant d'être installée sur un scotch double face.

Les mesures XPS à température de l'azote liquide permettent de diminuer les phénomènes de dégradation. L'ensemble des résultats est présenté. Les mesures constituent un début de base de données que nous allons continuer d'enrichir.

Références

¹Artemenko, A. *et al.*, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **2021**, 1050

²Stevens, J.S. *et al.*, *SIA*, **2013**, 45, 1238-1246

Remerciements

Les auteurs remercient EIPHI Graduate School (Contrat ANR-17-EURE-0002) pour le financement.

Présentation du Nouvel XPS de l'institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel performance et premiers résultats sur un métal avec une couche d'oxyde en surface

Vincent Fernandez^{a*} Neal Fairley^b

^a Nantes Université, CNRS, Institut des

Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France; CNRS

^b Casa Software Ltd, Bay House, 5 Grosvenor Terrace, Teignmouth, Devon TQ14 8NE, United Kingdom

*Contact: Vincent.fernandez@cnrs-imn.fr

Résumé

Un Nouvel XPS de type Kratos Supra+ est opérationnel depuis début décembre 2024 à l'institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel. Cet appareillage est équipé des options suivantes canon à ion type Gas Cluster Ion Source (GCIS), Source Haute énergie Argent Ag $L\alpha$ + Monochromator 2984.3 eV, Spectroscopy Ultra-Violet (UPS), support échantillon électrique 4 points, chauffage et refroidissement des échantillons, valise de transport inerte boîte à gant basic. En ce qui concerne les résolutions les premiers résultats montrent pour des échantillons conducteurs une résolution ultime au niveau de Fermi de l'argent de 0.25 eV avec la source Aluminium et de 0.48 eV avec la source Ag. Pour les échantillons isolants, la résolution ultime sur la composante Ester du PET est de 0.77 eV avec la source Aluminium et de 0.86 eV avec la source Ag.

Un échantillon d'aluminium de cuisine et des Saphirs monocristallins ont été analysés avec la Source Ag (niveaux de cœur Al 1s et Al 2p), et avec la source Al aux angles d'analyse (0,37,48,55,60,70°) relatif à la normale de l'échantillon. Les données ont été analysées avec le logiciel CasaXPS¹ et modélisées avec des fonctions Doniach-Sunjic modifiées pour les composantes métalliques et des fonctions Voigt pour les composantes oxydes.² Le fond continu, constitué d'une fonction constante et des intégrales des composantes métalliques, a été ajusté en même temps que les composantes des niveaux de cœur (figure 1). La stabilité des mesures des niveaux de cœur des composantes métalliques est de 0.007eV.³ Le modèle de fit est stable indépendamment de la « passe énergie » et de la source X et des niveaux de cœurs. Les données angulaires sont suffisamment stables pour extraire la forme de composante oxyde par la méthode vectorielle [4].

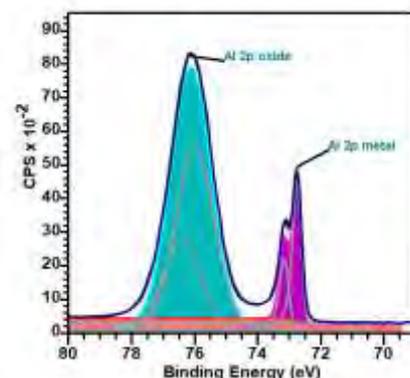


Figure 1. Al 2p fit

Références

1. N. Fairley et al., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 5, pp 100112.
2. B. Moeini et al., *Surface & Interface Analysis*, **2022**, 1, 54, pp 67–77,
3. P Bargiela, N Fairley, J Baltrusaitis and V Fernandez, *Submitted to SIA*
4. J. Baltrusaitis et al., *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 326, pp. 151–161.

Remerciements

Les saphirs synthétiques ont été fournis par le Professeur Emmanuel FRITSCH, IMN-CNRS, Des mesures ont été effectuées sur la plate-forme d'équipement(s) PLASSMAT de l'IMN, Nantes, France. la machine Kratos Supra+ a été financé par le Plan Etat-Région (CPER 2021-2027) et 2027 et le fonds européen de développement régional (FEDER) des Pays de la Loire.

Micro-jet liquide plat : nouvelles perspectives pour l'étude des dommages générés sur l'ADN par irradiation dans le domaine des Rayons-X mous

Marine FOURNIER^{a,b,*}, Jérôme PALAUDOUX^a, Rémi DUPUY^a, Marie-Anne HERVE DU PENHOAT^c, Frank Wien^b, Jean-Philippe RENAULT^d, Loïc JOURNEL^a, Anthony BOUCLY^a, Jean-Michel GUIGNER^c et Christophe NICOLAS^b

^a Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement, LCPMR, F-75005 Paris, France

^b Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, France

^c Sorbonne Université, CNRS, MNHN, Institut de Minéralogie de Physique des Matériaux et Cosmologie, IMPMC, F-75005 Paris, France

^d NIMBE UMR CEA-CNRS 3685, Saclay, France

*marine.fournier@sorbonne-universite.fr

Résumé

L'interaction de l'Acide DéoxyriboNucléique (ADN) ou de son environnement avec un rayonnement ionisant dans le domaine des Rayons-X (RX) mous peut induire des modifications de structure de l'ADN telle que la rupture des doubles brins qui peut entraîner par la suite la mort de la cellule [1]. Les dommages induits par l'exposition aux RX sont générés principalement selon deux processus : directs et indirects. Les dommages directs sont provoqués par l'ionisation de la molécule d'ADN. Les dommages indirects sont consécutifs à l'interaction entre les produits oxygénés réactifs de la radiolyse de l'eau ou les électrons émis de faible énergie et l'ADN. En milieu hydraté ou aqueux, la rupture des doubles brins de l'ADN est davantage induite par la voie indirecte [2]. B. Hahn et co-auteurs ont étudié les dommages induits par RX par spectroscopie de photoélectrons (XPS) sur des échantillons d'ADN hydratés [3]. Le dispositif de micro-jet liquide permet l'étude d'échantillons entièrement solvatés, continuellement renouvelés sans être soumis entre autre à une contamination de carbone en surface.

Des solutions préparées à partir d'ADN commercial ont été irradiées, en micro-jet liquide plat (voir Figure 1.a.) et en utilisant tout le spectre électromagnétique émis par l'onduleur de la ligne PLEIADES (Synchrotron SOLEIL) réglé à 600 eV d'énergie de photons. Les spectres XPS au seuil 1s du carbone (voir Figure 1.b.) et de l'azote des solutions irradiées et non irradiées ont été enregistrés sur la ligne PLEIADES. Ces mesures XPS ont été complétées par des mesures de dichroïsme circulaire avec rayonnement synchrotron (SRCD) sur la ligne de lumière DISCO, sensible à la structure secondaire en hélice de l'ADN. De plus, en mesurant le SRCD à différentes températures pour un échantillon, il est possible de déduire la température de dénaturation (TD) de celui-ci ; température à laquelle l'agitation thermique est plus grande que les forces de liaison entre les deux brins qui alors se séparent. Une diminution de la TD pour un ADN irradié, par rapport au même échantillon non-irradié, suggérerait une fragilisation de la structure moléculaire par l'irradiation. La combinaison des résultats obtenus par les deux méthodes spectroscopiques citées ci-dessus révèle que des modifications ont été générés sur l'ADN pour la première fois en jet liquide. Cette preuve de concept encourage à poursuivre ces études pour des échantillons d'ADN avec une séquence de bases nucléiques définies et en changeant l'énergie d'irradiation dans le but d'éventuellement distinguer les dommages directs des dommages indirects.

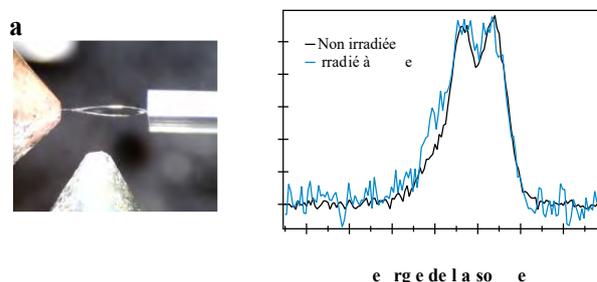


Figure 1. a. Photographie du micro-jet liquide plat sous vide. **b.** Comparaison de spectres XPS C 1s entre une solution d'ADN non irradiée et une solution irradiée à 600 eV

Références

1. Prise, K. *et al. Lancet Oncol.*, **2005**, 6(7), 520-528.
2. Alizadeh, E. *et al. Eur. Phys. J. D.* **2014**, 68(4), 97.
3. Hahn, M. B. *et al. Commun. Chem.* **2021**, 4(1), 50.

Couplage *in situ* des spectroscopies de photoémission et de photoluminescence : modifications chimiques par faisceau d'ions et recombinaisons de surface

Mathieu Frégnaux^{a,*}, Tim Nunney^b, Richard White^b, Arnaud Etcheberry^a

^a Institut Lavoisier de Versailles, UMR 8180, CNRS, UVSQ - Université Paris-Saclay, 78035 Versailles, France

^b Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, West Sussex, RH19 1XP, United Kingdom

* Contact: mathieu.fregnaux@uvsq.fr

Résumé

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une méthode optique puissante utilisée pour caractériser les matériaux semi-conducteurs. Son principe repose sur la génération de paires électrons-trous par transition d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction après absorption de photons d'énergie supérieure à l'énergie de gap. Après thermalisation, les paires électron-trou se recombinent de façon radiative (lorsque le semi-conducteur est à gap direct) en émettant un photon d'énergie inférieure ou égale à la largeur de bande interdite. Cette technique permet d'accéder aux propriétés optoélectroniques et à des paramètres caractéristiques du matériau que sont la largeur de bande interdite, le niveau de dopage ou la courbure de bande à la surface. Point crucial, elle permet aussi d'estimer la vitesse de recombinaison de surface, grandeur très sensible à des modifications de la physicochimie superficielle. La PL est donc une sonde optique d'une très grande sensibilité qui s'avère remarquablement complémentaire de la photoémission (XPS) renseignant plutôt sur la nature des éléments, les degrés d'oxydation et les environnements chimiques des atomes en surface.

Dans ce contexte, l'ILV-CEFS₂ a fait le choix d'un développement expérimental pour combiner ces deux approches de caractérisation (physicochimique et optoélectronique) sur un même bâti ultravide. Pour obtenir le couplage XPS/PL recherché (Figure 1), une optique d'adaptation extérieure à la chambre à vide a été implémentée sur un hublot du spectromètre XPS (Escalab 250xi, Thermo Fisher Scientific). Ce système de lentilles a été conçu pour répondre à deux exigences : (i) la focalisation du faisceau laser (532 nm, 100 mW) sur le point d'impact du spot de rayons X, et (ii) la collecte du signal de PL issu de l'interaction photon-matière *via* le chemin optique inverse. Le système de détection (Horiba Scientific) est une sonde PL à fibre optique (SuperHead) couplée à un monochromateur (iHR-320, 3 réseaux 300, 600 et 1800 tr.mm⁻¹) équipé d'un détecteur CCD refroidi par effet Peltier.

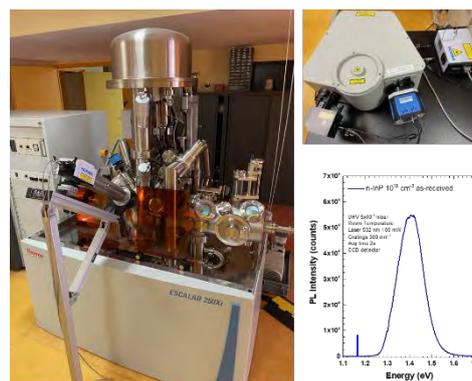


Figure 1. Spectromètre XPS Escalab 250xi avec optique d'adaptation pour mesures XPS/PL co-localisées. Spectre de PL *in situ* sur n-InP

La preuve de concept du couplage XPS/PL a été réalisée sur des substrats d'InP (type n et p), matériau connu pour sa très faible vitesse de recombinaison de surface (10^{-4} cm.s⁻¹) ce qui lui confère une grande sensibilité à la moindre perturbation en surface. Pour cette étude, le semiconducteur III-V a été soumis à des faisceaux d'ions monoatomique (Ar⁺) et/ou cluster (Ar_n⁺). Habituellement utilisé pour générer des profils de composition ou accéder à des zones d'interfaces enterrées, l'abrasion ionique est utilisée ici pour modifier la composition chimique de surface du composé binaire en exploitant le phénomène de pulvérisation préférentielle. L'écart à la stœchiométrie dépend alors des paramètres du canon à ions appliqués (énergie, courant, temps d'exposition, taille des projectiles...). L'évolution du rapport In/P dans le cratère d'érosion est alors suivi et quantifié par XPS. L'analyse de cette même zone bombardée grâce au couplage, montre que l'intensité de PL diminue progressivement avec le temps d'exposition au faisceau d'ions. L'extinction du signal (quenching) peut s'expliquer par une augmentation de la vitesse de recombinaison en surface du réseau cristallin (désordre, échauffement local, amorphisation). Pour des expositions plus longues, des transformations morphologiques sont mises en évidence par microscopie électronique à balayage. Cette structuration s'accompagne de l'enrichissement en élément III (In) plus lourd. Cette accumulation de métal en surface est clairement visible sur le spectre de bande de valence. L'évolution corrélée des signaux PL et XPS sera au cœur de la discussion.

Remerciements

Les auteurs remercient Julien Roumignac (Roumi Développement) pour les pièces mécaniques de l'optique d'adaptation.

Quantitative investigation of SiC binary layers using Lab-scale Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)

N. Gauthier^{a*}, S. Greenhorn^{*b,c,d}, V. Stambouli^b, E. Bano^c, F. Pierre^a, M. Weber^b, A. Lagoyannis^e, E. Taimpiri^e, B. Pelissier^f, K. Zekentes^{c,d}

^a: Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France

^b: Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Grenoble, FR

^c: Centre de radiofréquences, optique et micro-nanoélectronique des Alpes, Grenoble, FR

^d: Foundation for Research and Technology – Hellas, Heraklion, GR

^e: National Centre for Scientific Research “Demokritos”, Institute of Nuclear and Particle Physics, Athens, GR

^f: Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LTM, Minatec campus, 38000 Grenoble, France

*Contact: nicolas.gauthier@cea.fr

Abstract

Amorphous semiconductor thin films are challenging to optimize for specific applications due to the inherent complexity of their chemical bonding structures, particularly in binary systems such as amorphous silicon carbide deposited by PECVD [1]. A thorough understanding of the chemical composition and bonding configurations is essential for determining the physical properties of these films. In this study, the chemical composition and bonding states of various amorphous silicon carbide films were investigated primarily using non-destructive techniques, namely X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES). Although Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) is a well-established technique, its application to thin film characterization is limited. Alternative techniques with higher quantification capabilities, such as Atom Probe Tomography and Transmission Electron Microscopy, are both time-consuming and constrained by their limited sampling volume, which reduces their sensitivity. Conventional XPS provides valuable quantitative insight; however, its low in-depth information significantly limits its ability to probe the bulk composition, in contrast to lab-based HAXPES, which enables deeper analysis [2]. To validate the compositions obtained from XPS/HAXPES, the same films were comprehensively analyzed using complementary characterization techniques.

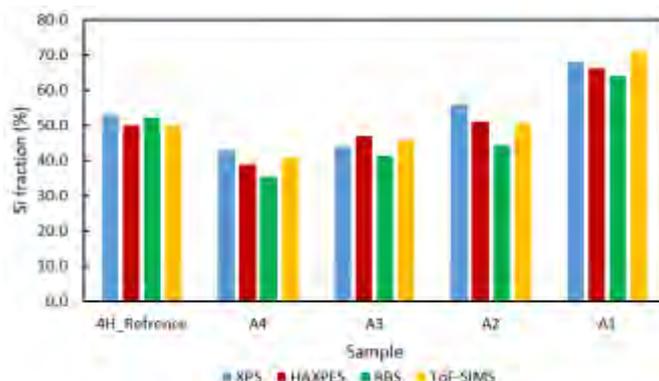


Figure 1: Comparison of composition results.

These included Ion Beam Analysis (which includes RBS, Elastic Recoil Detection Analysis, and Nuclear Reaction Analysis), as well as Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) Raman spectroscopy, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. This multi-technique approach enabled the assessment of measurement accuracy and the evaluation of oxidation effects on the thin films.

References

1. S. Guruvenket, et al., *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 21–22, pp. 3358–3365, Aug. 2010.
2. Renault O. et al., *Faraday Discuss.*, **2022**, 236, 288-310.

Acknowledgments

This work, carried out on the Platform for Nanocharacterisation (PFNC), was supported by the “Recherche Technologique de Base” and “France 2030 - ANR-22-PEEL-0014” programs of the French National Research Agency (ANR).

Chemical vapor deoxidation of aged Cu(In,Ga)Se₂ solar absorber

Maria Gabriela German Lopez^{*a}, Anna Gagliardi^a, Amelle Rebai^b, Negar Naghavi^b, Arnaud Etcheberry^a, Jean-François Guillemoles^b, Muriel Bouttemy^a, Solène Béchu^a

^a Institut Lavoisier de Versailles, UMR 8180, Versailles, France

^b Institut Photovoltaïque d'Ile de France, UMR 9006, Palaiseau, France

*Contact: maria-gabriela.german-lopez@etu-upsaclay.fr

Résumé

Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ (CIGS) layers are known to be competitive absorber layers for solar applications, with cell efficiencies currently reaching 23.6%.¹ This quaternary material presents interesting and complex surface chemistry variation depending on the conditions it is exposed to (water,² basic or acidic environment,³ light/dark...). In a recent study, we have enhanced that surface oxidation implies different oxidation kinetics according to the element's nature (I, III, VI) by means of a comprehensive study of CIGS surface reactivity using XPS.⁴

Based on this work, we decided to explore a new facet of the reactivity of CIGS, this time when exposed to more severe conditions such as acidic or basic media in the form of vapors. Indeed, as some of the manufacturing steps for CIGS solar cells are carried out in ambient conditions, the surrounding environment can significantly impact the chemical properties of the CIGS material, leading to chemical vapor deoxidation processes.

Air aged CIGS absorbers presenting rather identical Ga₂O₃, In₂O₃, Cu₂O, SeO₂ oxides phases at the surface and elementary selenium (corrosion intermediate) were placed in a glass bell to enhance the system's reactivity and exposed to HCl vapor for different concentrations and time exposures. The decomposition of the photopeaks and examination of X-AES transitions of the constitutive elements - Ga, In, Cu and Se - give important information for exploring the mechanisms of chemical vapor deoxidation.

Figure 1 illustrates as an example the evolution of Se 3d photopeak from pristine to 2 years air ageing and after a subsequent exposition of 1 minute to pure HCl. The final surface does not correspond to the pristine one, and we observe that HCl vapor atmosphere leads to the elimination of SeO₂ phase while Se⁰ is still detected and in a slightly higher amount. Increasing the exposure time leads to even higher elementary selenium amount. The general trends for each element will be presented, and potential applications will be proposed.

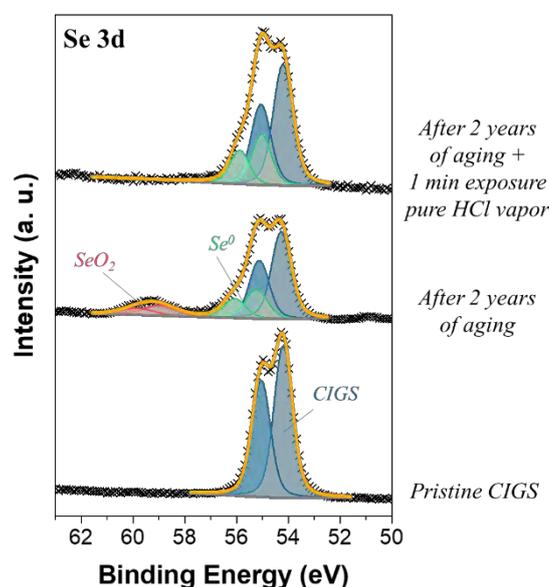


Figure 1. Se3d evolution for a CIGS after different expositions.

Références

1. NREL, "Best Research-Cell NREL Efficiency Chart," <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 2025
2. S. Béchu, M. Bouttemy, J. Vigneron, D. Lincot, J.-F. Guillemoles, A. Etcheberry, *SIA*, **2020**, 52, 975-979
3. A. Loubat, M. Bouttemy, S. Gaiaschi, D. Aureau, M. Frégnaux, D. Mercier, J. Vigneron, P. Chapon, A. Etcheberry, *TSF*, **2017**, 633, 87-91
4. S. Béchu, M. Bouttemy, J. Guillemoles, and A. Etcheberry, *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 576, 151898

Remerciements

The authors thank the "Agence Nationale de la Recherche" for funding the project under the contract ANR-22-CE50-0008.

Quantification of MoS₂ compound using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy (HAXPES)

Mario Ghostine^{a,b}, Olivier Renault^a, Nicolas Gauthier^a, Rémi Lazzari^b

^aUniv. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France.

^bSorbonne Université, CNRS, Institut Des Nanosciences De Paris, 75005 Paris

*Contact : mario.ghostine@cea.fr

Abstract

Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) significantly enhances the analytical capabilities of conventional X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) by employing a higher photon energy (Cr K α = 5414.17 eV) to probe deeper into materials. Unlike XPS, which uses an Al K α source at 1486.6 eV and is limited to surface-sensitive analysis, HAXPES enables the investigation of bulk properties and deeper electronic orbitals, providing a thorough analysis of material composition.

Despite its advantages, HAXPES data quantification faces several challenges, including inelastic losses, which affects the quantification of higher binding energy peaks due to losses from electrons originating from lower binding energy orbitals and the material dependent corrections of experimental Relative Sensitivity Factors (RSFs), which often assume sample homogeneity—a condition not always met in real-world materials [2].

This study aims to address these issues by focusing on the optimization of HAXPES data quantification for molybdenum disulfide (MoS₂). To achieve this, we compare several inelastic background subtraction methods, such as the Linear, Shirley, and Tougaard using CasaXPS with the Quases Tougaard-Analyze tool. This allows us to evaluate their effectiveness in correcting for inelastic losses and improving data accuracy. By examining various MoS₂ orbitals, we assess potential quantitative errors arising from these subtraction techniques and the influence of experimental RSFs on the results. Furthermore, we perform a detailed comparison between our HAXPES findings and conventional XPS data to validate the accuracy of the quantification process.

The objective of this work is establish a reproducible, reliable, and standardized methodology for HAXPES quantification, thereby enhancing its applicability for advanced material characterization across diverse scientific and industrial contexts.

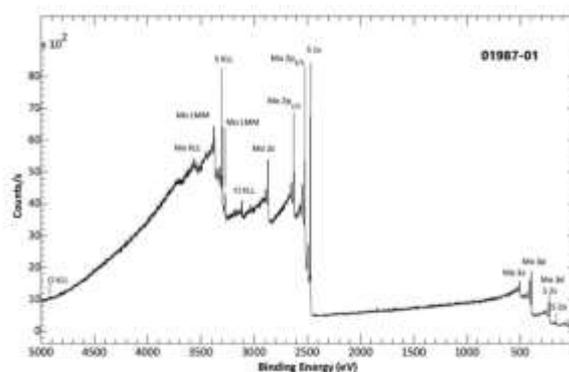


Figure 1: HAXPES Survey spectrum of MoS₂. [1]

References

- Boyer, A., Gauthier, N., & Renault, O. (2024). HAXPES reference spectra of MoS₂ with Cr K α excitation. *Surface Science Spectra*, 31(2).
- Artyushkova, K., Leadley, S. R., & Shard, A. G. (2024). Introduction to reproducible laboratory hard x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology a Vacuum Surfaces and Films*.

Acknowledgement

This work, carried out on the Platform for Nanocharacterisation (PFNC), was supported by the “Recherche Technologique de Base” and “France 2030 - ANR-22-PEEL-0014” programs of the French National Research Agency (ANR).



XPS-UPS investigations of phthalocyanine /Co layers and graphene-based electrodes for spin-optoelectronic and optoelectronic devices

S. Hajjar-Garreau^{a,b,*}, R. Meyer^c, F. Stock^c, F. Antoni^c, P. Wetzel^{a,b}, and G. Garreau^{a,b}

^aIS2M, UMR, 7361 (CNRS / UHA), 15 rue Jean Starcky, 68037 Mulhouse Cedex – France

^bUniversité de Strasbourg, F-67081, France.

^cICube, UMR 7357 (CNRS / Unistra), 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg –France

* Contact: samar.hajjar@uha.fr

Résumé

The transparent conducting oxide (TCO) like Indium Thin Oxide (ITO) is one of the essential components for organic optoelectronic devices mainly used as transparent electrode. The demand of this oxide has increased considerably and the world's indium reserves will be soon exhausted. Therefore, an appropriate and reliable alternative has to be found. In this work, we demonstrate the possibility to synthesize transparent conductive electrodes only made from pure carbon by using a fully laser-based method.

A Diamond-Like Carbon (DLC) thin layer is synthesized by Pulsed Laser Deposition (PLD) leading to a highly adamant material transparent in the visible range, with high wear resistance, chemically inert but highly insulating^[1-3]. Then, an UV laser surface annealing of the DLC leads to the formation of a conductive Thin Graphitic Layer (TGL) at the surface. X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy (RS) experiments performed before and after laser annealing clearly demonstrate the graphitization of the top of the DLC surface. Measurements of transmittance and surface conductivity indicate that the new material shows performances very close to those of ITO^[4-6].

We have also studied the growth of phthalocyanine /Co multilayers. It has been shown previously that this system has a spinterface states detected at room temperature by Spin-polarised photoemission^[7]. The goal of this work is to achieve an optimal Co/molecular spacer/ferromagnetic stack that could exhibit interesting spintronics properties.

The physico-chemical and electronic structure properties of the molecular monolayer located right at the interface are determined with XPS, UPS and STS. We found a self-metallation of the first metal-free phthalocyanin monolayer that becomes metallic.

Due to the strong Co surface/molecular interaction we observe a strong modification of the electronic band structure of the monolayer right at the interface. Thick molecular multilayers consist of crystalline grains, that are semiconducting with an electronic gap close to 2 eV.

Références

1. J. Robertson, Materials Science and Engineering R37, 0927-796X/02/\$ 129-281 (2002).
2. A. A. Voevodin, M. S. Donley, Surface and Coatings Technologies 82, 119-213 (1996).
3. F. Stock et al. Applied Physics A 123, 590 (2017).
4. F. Stock et al. Applied Surface Science 464, 562-566 (2019).
5. F. Stock et al. Applied Surface Science 505, 144505 (2020).
6. R. Meyer et al, J Mater Sci: Mater Electron 34, 1368 (2023).
7. F. Djeghloul et al, Sci. Rep. **3**, 1272 (2013).

Diagramme de structure électronique par XPS pour des systèmes de boîtes quantiques type CdS sur nanoparticules d'oxydes métalliques TiO₂

Jonathan Hamon^{a,*}, Vasilis Nikolaou^b, Deborah Romito^b, Eric Gautron^a, Florian Massuyeau^a, Pierre-Emmanuel Petit^a, Stéphane Jobic^a, Fabrice Odobel^b, Clément Maheu^{a,*}

^a Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France; CNRS

^b Nantes Université, CNRS, Chimie Et Interdisciplinarité Synthèse Analyse Modélisation, CEISAM, UMR 6230, F-44000 Nantes, France.

*Contact: jonathan.hamon@cnrs-imn.fr, clement.maheu@cnrs-imn.fr

Résumé

Le réchauffement climatique et notre dépendance aux énergies fossiles sont des préoccupations majeures, il est donc capital de travailler sur des technologies durables et neutres en carbone. La production photocatalytique d'hydrogène (H₂) est une solution intéressante, car l'énergie solaire est une source inépuisable et propre, de plus l'H₂ a une forte capacité de stockage. Les systèmes photocatalytiques basés sur les semi-conducteurs d'oxydes métalliques (notamment TiO₂) proposent une première approche intéressante. Cependant le TiO₂ a une large bande interdite (*i.e.* 3.0 – 3.2 eV), absorbe uniquement la partie ultraviolette du spectre solaire, ce qui nécessite une sensibilisation avec les matériaux absorbant la lumière visible pour étendre sa gamme d'absorption et maximiser ses propriétés photocatalytiques.

L'utilisation de boîtes quantique (QDs), des nanocristaux de semi-conducteurs inorganiques, comme sensibilisateurs de TiO₂ constitue une approche intéressante mais reste peu explorée. La méthode SILAR (méthode d'absorption et de réaction par couches ioniques successives) est une méthode novatrice pour la croissance de QDs sur TiO₂. Durant cette étude, elle a permis de déposer des QDs de sulfure de cadmium sur des nanoparticules de TiO₂ (CdS-TiO₂) [2]. Les nanoparticules résultantes ont été caractérisées par plusieurs techniques de caractérisation dont la spectroscopie à photoémission X (XPS).

L'instrument exploité au sein de l'IMN était un ULTRA Axis Kratos. L'XPS a été utilisé pour confirmer le dépôt du CdS sur le TiO₂ et identifier les états d'oxydation, mais aussi et surtout pour mesurer la bande de valence (BV) des nanoparticules de CdS-TiO₂. La composition orbitale de la BV ainsi que la différence en énergie entre le maximum de la BV et le niveau de Fermi (E_{VB}-E_F) ont ainsi pu être mesurées (Figure 1, a). La différence E_{VB}-E_F de TiO₂ et CdS-TiO₂ ont été mesurées respectivement à 2.6 eV et 1.0 eV après vérification de la concordance de la calibration. Les calibrations ont été réalisées via l'orbitale Ti 2p de TiO₂ et calculées entre le niveau de cœur et E_{VB} ($\Delta_{Ti2p-VB} = 456.0 \text{ eV}$). La méthode vectorielle [2] a été essentielle pour extraire le spectre de la BV des QDs de CdS seul. En effet l'absence de support TiO₂ lors de la synthèse SILAR aurait altérée entre autres la taille du CdS et la mesure de la BV qui n'aurait pas été représentative des matériaux utilisés en photocatalyse.

Le diagramme de structure électronique (Figure 1, b) a mis en évidence que les transferts des électrons du CdS vers le TiO₂ et à l'inverse des trous du TiO₂ vers le CdS étaient favorisés. En conclusion, l'étude menée en XPS fondée sur une calibration, une méthode vectorielle innovante et l'interprétation méticuleuse de nos résultats a permis de déduire un diagramme de structure électronique nécessaire à la discussion du mécanisme de photoproduction de H₂ par le photocatalyseur CdS-TiO₂.

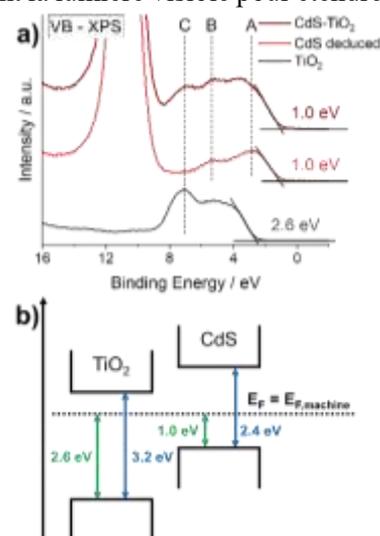


Figure 1. a) Spectres de la BV mesurés par XPS de TiO₂, CdS-TiO₂ et celui de CdS déduit avec la méthode vectorielle. b) Diagramme de structure électronique pour l'hétérojonction CdS-TiO₂.

Références

1. Nikolaou, V., Romito, D., Maheu, C., Hamon, J., Gautron, E., Massuyeau, F., Petit, P.-E., Jobic, S., Odobel, F., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12, 30885-30891.
2. S. Bechu, B. Humbert, V. Fernandez, N. Fairley and M. Richard-Plouet, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 447, 528–534.

Remerciements

Les mesures ont été effectuées sur la plate-forme d'équipement(s) PLASSMAT de l'IMN et spécifiquement en XPS sur la machine Kratos ULTRA.



Monitoring $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ quantum dots growth on GaAs(111)A by droplet epitaxy using Al-K α and Ag-L α anodes on lab-based XPS

Romain Jouanneaud^{a*}, Guillaume Monier^a, Luc Bideux^a, Alberto Pimpinelli^a, Hydrice Dylane Nzomo^a, Simon Falvard^b, Emmanuel Gardes^b, Mamour Sall^c, Christine Robert-Goumet^a

^a Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F- 63000 Clermont-Ferrand, France

^c CIMAP Normandie Univ, CEA, CNRS, ENSICAEN, UNICAEN, 14000 Caen, France

*Contact: romain.jouanneaud@uca.fr

Résumé

III-N materials such as indium gallium nitride (**InGaN**) and their nanostructures offer unique opportunities in the future of optoelectronic devices. More precisely, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ have raised a lot of attention since decades due to the ability to tune its bandgap by controlling the indium content x , from UV (GaN, $x=0$) to infrared (InN, $x=1$). However, it is well known that the growth of InGaN is complex due to the significant lattice mismatch between GaN and InN, which primarily leads to phase separation and indium segregation.

Our goal is to grow InGaN quantum dots (QD) on GaAs(111)A substrate using the droplet epitaxy method. It consists in 1) the self-assembly of metallic nanodroplets and 2) their nitridation to obtain the crystalline InGaN QD. Based on the complementary use of two electronic spectroscopies (XPS and REELS), we showed in a previous work¹ the ability to grow homogenous $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ metallic nanodroplets for indium content up to 60%. The next stage is now to nitride these droplets.

Indium is the key element to monitor during the formation of InGaN QD. Our study focuses on an *in situ* XPS analysis of the nitriding process of InGaN nanodroplets. In order to follow the migration of indium atoms into GaAs substrate during the nitridation, three experimental XPS configurations are used to vary the analysed depth : the monochromatized **Al-K α source** ($h\nu=1486.6$ eV) with a collection angle of 60° and 0° offers a probed depth of 5 nm and 10 nm, respectively, and the monochromatized **Ag-L α source** ($h\nu=2984.3$ eV) allows to access to larger analysed depth up to 15 nm.

Moreover, this work shows some applications of the method developed in collaboration with the Institut Lavoisier to overcome the **overlap between the N1s photopeak and the GaL₂M_{4,5}M_{4,5} Auger transition** on XPS studies of GaN based compounds using Al-K α anode².

Ex-situ, the InGaN QDs have been observed using Scanning Electron Microscope (**SEM**) and Scanning Transmission Electron Microscope (**STEM**). Comparisons between XPS results and STEM chemical maps by EELS and EDS are drawn to adjust the nitridation process.

Références

1. Jouanneaud R., Monier G., Bideux L., Pauly N., Robert-Goumet C., *Appl. Surf. Sci.* **2025**, 679, 161218.
2. Gaffar K., et al., *J. Vac. Sci. technol. A*, **2025**, XX, submitted.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support from the project SASS AV0027152 from FEDER-FSE-2014-2020, the project QBOX 16-IDEX-0001 CAP 20-25 and the project ECLOSION from "Institut des Sciences UCA".



Analyse quantitative des oxydes lamellaires de métaux de transition pour le stockage d'énergie par spectroscopie de photoélectrons mous et durs de laboratoire

Yanis JUGIE^a, Roberto FANTIN^b, Ambroise VAN ROEKEGHEM^a, Anass BENAYAD^{a,c*}

^aUniv. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38000 Grenoble, France

^bUniv. Grenoble Alpes, LEPMI, 38400 St Martin d'Hères, France

^cKIT, IAM-ESS, 76131 Karlsruhe, Germany

*contact : Anass.Benayad@kit.edu

Résumé

En sciences des matériaux, la caractérisation et l'analyse des premiers 20 nanomètres reste aujourd'hui un défi majeur. En particulier, lorsqu'appliquée aux oxydes de métaux de transitions (LiMO_2 , M : Co, Ni et Mn) utilisés en tant qu'électrode dans le domaine des batteries Li-ions. La compréhension des changements de la structure électronique pendant le processus de charge et décharge électrochimique est confrontée aux différentes hétérogénéités latérales et en profondeur des électrodes.

Il est nécessaire de développer des méthodes expérimentales qui offrent une résolution de surface et une sensibilité à la structure électronique suffisantes, pour pouvoir caractériser les variations de la structure chimique et cristallographique le long des premiers nanomètres depuis la surface des électrodes. Dans ce contexte, la spectroscopie de photoélectrons à rayons X, mous (XPS) et durs (HAXPES), est une méthode de caractérisation privilégiée.

Dans ce poster nous présentons une nouvelle approche de quantification des matériaux d'électrode LiCoO_2 , LiNiO_2 et Li_2MnO_3 basée sur le couplage XPS (Al $K\alpha$: 1.5 keV) et HAXPES (Cr $K\alpha$: 5 keV) de laboratoire. Afin d'identifier les états d'oxydation des métaux de transitions (M), nous présentons une analyse d'échantillons de référence stoechiométrique (NiO , NaNiO_2 et Co_3O_4) aux états d'oxydation bien définis. L'exploitation des différents spectres des niveaux de cœur profonds « deep » O 1s-M 2p et superficiels « shallow » M 3p permet d'évaluer la variation de stoechiométrie des LMO_2 en fonction de la profondeur sondée et des taux de lithiation^{1,2}. Nous discutons l'effet des structures satellites et des transitions Auger selon le métal M sur la quantification stoechiométrique. Une telle approche pourrait être utile pour quantifier les matériaux d'électrode après cyclage quand la surface est modifiée par la présence de la SEI.

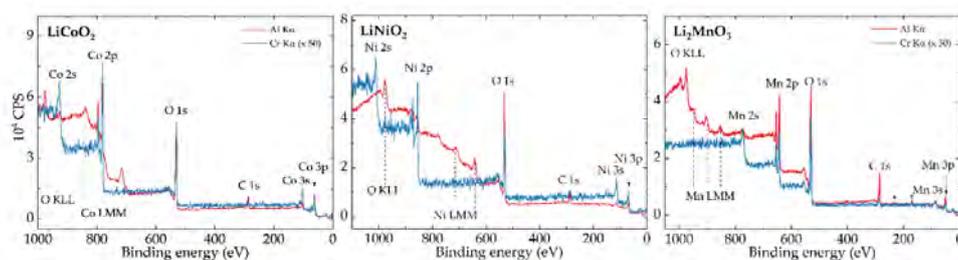


Fig. 1 : Spectres de survol XPS (tracé rouge) et HAXPES (tracé bleu) pour le film mince LiCoO_2 (gauche), la poudre LiNiO_2 (centre) et la poudre Li_2MnO_3 (droite)³.

Références

- (1) Fantin, R.; Van Roekeghem, A.; Benayad, A. Self-Regulated Ligand-Metal Charge Transfer upon Lithium-Ion Deintercalation Process from LiCoO_2 to CoO_2 . *PRX Energy* **2023**, 2 (4), 043010. <https://doi.org/10.1103/PRXEnergy.2.043010>.
- (2) Fantin, R.; Jousseau, T.; Ramos, R.; Lefevre, G.; Van Roekeghem, A.; Rueff, J.-P.; Benayad, A. Depth-Resolving the Charge Compensation Mechanism from LiNiO_2 to NiO_2 . *ACS Energy Lett.* **2024**, 9 (4), 1507–1515. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c00360>.
- (3) Fantin, R. Study of positive electrode materials for lithium-ion batteries by experimental and theoretical soft and hard X-ray photoemission spectroscopy. **2024**.

Remerciements

Nous remercions le programme de batteries FOCUS-Batteries CEA soutenu par le ministère de la Recherche et de la Technologie de la Commission des énergies alternatives et de l'énergie atomique (CEA). Le programme Recherches Technologiques de Base de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) a soutenu une partie de ces travaux, réalisés sur la PlateForme de NanoCaractérisation (PFNC) du CEA.



Stoichiometry analysis of HZO for ferroelectric field effect transistor

**Eunjin Koh^{a,*}, Lucía Pérez Ramírez^a, Ludovic Tortech^{b,c}, Athira Sunil^d, Ruben Alcalá^d,
Uwe Schroeder^d, and Nick Barrett^a**

^a SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^b NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^c Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, IPCM, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

^d NaMLab gGmbH/TU Dresden, Nöthnitzer Str. 64a, 01187 Dresden, Germany

*Contact: eunjin.hong-koh@cea.fr

Résumé

Ferroelectric hafnia thin films have unique characteristics compared to traditional perovskite ferroelectrics, preserving their properties even under 10 nm thickness¹. This revived the interest in development and implementation of ferroelectric field effect transistors (FeFET), hitherto impeded by the limit of downscaling of perovskites. With the increasing utilization and development of artificial intelligence (AI), today's hardware has encountered problems such as high power consumption and expensive prices linked to cloud and data-centers usage. Moreover, cloud AI computing raises additional concerns related to limited network infrastructure for data transfer from edge to the cloud, vulnerability to attacks, and transmission delay. To cope with these problems, hafnia based FeFETs have been proposed as a suitable alternative to build energy efficient and scalable accelerators (computing engines) for use at the edge. Specifically, the device is a FeFET-2 consisting of a ferroelectric capacitor (FeCAP) wired to the gate of a complementary metal oxide semiconductor (CMOS) transistor. For use in an edge accelerator, the hafnia based FeCAP needs to have a large memory window and reduced power consumption. These properties can be achieved by investigation of process parameters, adjustment of thickness² and chemical composition³, etc.

In this research, we analyzed ferroelectric HfZrO₂ (HZO) with 4 different thicknesses (6, 7, 8, and 9 nm) and 5 nominal Hf contents (44, 50, 56, 60, and 66%) produced by German partner NaMLab within the framework of the Horizon Europe Ferro4EdgeAI project. The samples were fabricated via atomic layer deposition (ALD) in TiN/HZO/TiN capacitor structures. Chemical etching of the top electrode was subsequently done using the SC1 process to allow for stoichiometric analysis of the buried HZO layer via standard X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) laboratory analysis. In addition, annealing and ozone treatment were used to remove the contamination on the surface. The stoichiometry analysis shows that the measured Hf contents are stable along different values of film thickness and follow the same trend as the nominal Hf contents. However, the measured values are consistently lower than the expected Hf contents by at least 10%. This has triggered further investigation on how to improve the reliability of the deposition process, particularly in regards to the HZO layer step. Although, we are at the starting point of the research, future studies on the interfacial layer and electric characteristics of the ferroelectric hafnia will lead us to develop thin film FeFETs for edge accelerators and improve today's limited hardware, bringing AI to the masses.

Références

1. S. S. Cheema, D. Kwon, N. Shanker, et al., *Nature*, **2020**, 580, 478–482
2. X. Tian, S. Shibayama, T. Nishimura, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2018**, 112, 102902
3. J. Müller, T. S. Böske, U. Schröder, et al., *Nano Lett.*, **2012**, 12, 4318-4323

Remerciements

This work received funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation program (Grant agreement No. 101135656 Ferro4EdgeAI)

HAXPES and pARXPS for unveiling the physical mechanisms in analog memristors

Aleksandra Koroleva^{a*}, Bernard Pelissier^b, Carmen Jimenez^a, Mónica Burriel^a

^a Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LMGP, Grenoble, France

^b Université Grenoble Alpes, CNRS, CEA/LETI Minatec, LTM, Grenoble, France

*Contact: koroleva@univ-grenoble-alpes.fr

Abstract

Resistive switching (RS) devices, also known as memristors, are one of the promising candidates for the next generation of memory devices because of their simple metal/insulator/metal structure, scalability, potential CMOS compatibility, high speed, and low energy consumption. The key property of an analog memristor is the ability to gradually change the resistance of the device between high and low resistance states (HRS/LRS) under the applied electric field, which allows to use them as artificial synapses in hardware implementations of neuromorphic architectures. At the same time, the properties of the device can vary drastically depending on the RS mechanism, which makes the study of the physics of the RS process a crucial task.

Contrary to the most common memristive oxides, which are primarily oxygen deficient, oxygen hyperstoichiometric $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) exhibits oxygen storage capability and high oxygen mobility. The presence of highly mobile interstitial oxygen ions can be viewed as an acceptor dopant, which results in p-type conductivity observed in LNO. Due to the oxygen surplus in the LNO films deposited by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) at 600 °C, a nonstoichiometric TiO_xN_y layer forms at the metal/oxide interface when a chemically active electrode (TiN) is deposited on top. Such TiN/LNO/Pt devices show non-volatile gradual multilevel RS, which makes them promising candidates for neuromorphic applications¹. On the other hand, if the LNO deposition temperature is decreased to 450 °C, the films are partly amorphous and are not expected to exhibit high ionic conductivity. These TiN/LNO/Pt devices based on an amorphous-nanocrystalline lanthanum nickelate composite exhibit volatile self-rectifying RS with low current.

In this work, we demonstrate two examples of how Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) and parallel angle-resolved XPS (pARXPS) techniques can be used to provide insights into the RS mechanism in various types of memristive devices. The interfacial dynamics in memristors play a key role in the RS process, so probing of buried electrode/film interfaces directly in the device by HAXPES becomes extremely useful. In particular, we applied this technique to investigate the chemistry of the TiN/LNO interface in different resistance states. We focused our investigation on the analysis of the Ti2p spectra and observed that the ratio between the TiO_2 , TiN_xO_y and TiN components changes between different resistance states. These changes indicate oxygen migration within the device under the application of electric bias. Next, we used the pARXPS technique to investigate the changes in the valence band maxima (VBM) level between the LNO films deposited at different temperatures. We found that the distance to the Fermi level in the case of amorphous composite films is larger by ~ 0.3 eV, which leads to an increase in the barrier for hole conduction, and therefore can be a key factor for the observed differences in current conduction and RS behavior. Our study demonstrates the power of photoelectron spectroscopy techniques in providing detailed insights into the chemical and electronic structure of materials, making them indispensable tools for understanding and optimizing RS devices.

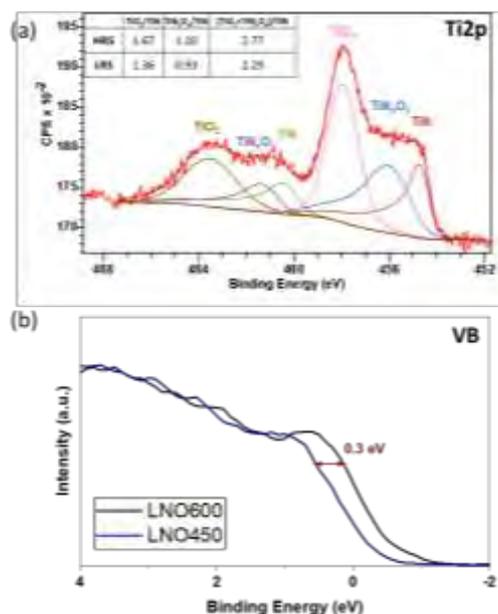
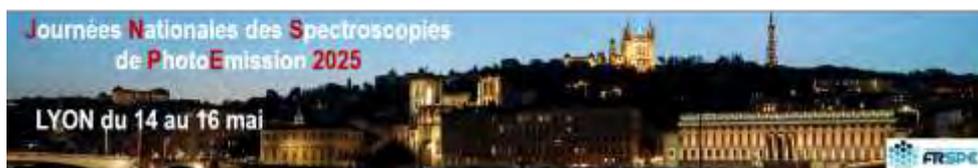


Figure 1. (a) HAXPES Ti2p spectra collected from a TiN/LNO(600 °C)/Pt device and ratio between components in HRS and LRS. (b) pARXPS VB spectra collected from LNO films deposited at 600 °C and 450 °C.

Références

1. Khuu, T.-K. et al. *J Phys D Appl Phys*, **2024**, 57(10), 10LT01



Modélisation des signaux XPS et HaXPES pour la caractérisation de films minces d'oxydes déposés sur silicium

Anna Krystianiak^a, Isidoro Lopez-Marin^a, Olivier Heintz^a, Christine Robert-Goumet^b, Guillaume Monier^b, Bernard Pelissier^c, Thierry Conard^d, Bruno Domenichini^a

^a *Université de Bourgogne Europe, CNRS UMR 6303, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), 21078 Dijon, France*

^b *Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France*

^c *Université Grenoble Alpes, CNRS, LTM, Minatec campus, 38000, Grenoble, France*

^d *Semiconductor Technology and System, Institut de Micro-électronique et Composants (IMEC), B-3001 Leuven, Belgium,*

**Contact : anna.krystianiak@u-bourgogne.fr*

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre du groupe de travail "Interfaces enfouies" de la Fédération de Recherche "Spectroscopies de Photoémission" (FR SPE) et vise à valider les modèles de calculs d'épaisseurs de couches minces à partir de mesures XPS et HaXPES et de différents logiciels de traitements de données.

Pour la fabrication de composants électroniques de type CMOS, les oxydes à haute constante diélectrique (high k) sont aujourd'hui utilisés pour pouvoir réduire les épaisseurs sans générer de problèmes de conductivité aux interfaces (courants de fuite). La présente étude porte sur la caractérisation de multicouches d'oxydes d'hafnium et d'aluminium d'épaisseurs totales de l'ordre de 20 nanomètres. Ces films sont déposés par ALD (Atomic Layer Deposition) et ont été préalablement étudiés par réflectométrie X (XRR).

L'utilisation combinée de la photoémission classique (XPS) et à haute énergie (HaXPES, source chrome) permet d'accéder aux répartitions des éléments sur des épaisseurs typiquement entre 1 et 25 nanomètres pour de tels systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

Différents calculs en utilisant le logiciel StrataPHI et la base de données SESSA ont été effectués et les valeurs d'épaisseurs calculées sont comparées à celles obtenues par XRR. StrataPHI est un logiciel permettant d'estimer la structure des empilements de couches minces à partir de données XPS et HaXPES dépendantes de l'angle. Ce logiciel permet de calculer l'épaisseur des couches minces multicouches composées de couches discrètes de chimie distincte avec des lois d'atténuation classiques et en utilisant des modèles de libres parcours moyens inélastiques qui peuvent donner différents résultats. SESSA (Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis [1]) est un logiciel de simulation d'intensité puissant qui prend en compte à la fois la composition des couches mais également leur structure et leur morphologie.

Pour ces deux méthodes (atténuation ou calculs d'intensité), les modèles utilisent des données d'entrée qui présentent un certain niveau d'incertitude.

Enfin, des mesures absolues réalisées en microscopie électronique en transmission (MET) pourraient nous permettre d'apporter des éléments d'information complémentaires sur la validité des différents modèles et des grandeurs physiques habituellement utilisées dans ce type de calcul.

Références

[1] W.S.M. Werner, W. Smekal and C. J. Powell, Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA) - Version 2.1, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2016)

Remerciements

Les auteurs remercient le défi "Interfaces enfouies" pour les données acquises et la Fédération de Recherche FR SPE 2050 pour le financement. Les auteurs remercient le LETI/CEA Grenoble pour les échantillons réalisés dans le cadre de la thèse de Taylor R. Bure.



Diamant dopé au bore et au phosphore : modification de la structure électronique après exposition à un plasma de deutérium basse pression et son effet sur la production d'ions négatifs.

**J.M. Layet¹, R. Magee², D Guyomarc'h¹, M-A Pinault-Thaury³, J.Archard⁵,
James P Dedrick², T. Gans⁴, M. Minissale¹ G. Cartry¹**

¹Aix-Marseille Université, CNRS, ISFIN, PIIM, UMR7345, F-13013 Marseille, France

²York Plasma Institute, School of Physics, Engineering and Technology, University of York, Heslington, York YO10 5DD, United Kingdom

³GEMaC-CNRS/UVSQ, Université Paris-Saclay, Versailles, France.

⁴School of Physical Sciences, National Centre for Plasma Science and Technology, Faculty of Science and Health, Dublin City University, Dublin, Ireland

⁵LSPM, CNRS-UPR 3407 Université Sorbonne Paris Nord, 99 Avenue J. B. Clément, F-93430 Villetaneuse, Fr

*Contact: jean-marc.layet@univ-amu.fr

Résumé :

La production d'ions négatifs présente un intérêt significatif pour le traitement des matériaux et les systèmes d'injection de faisceaux neutres de haute énergie ($>1\text{MeV}$) pour les réacteurs de fusion par confinement magnétique [1]. Le mécanisme de production en surface est nécessaire pour les applications à courant élevé. Les matériaux diélectriques, y compris le diamant dopé, sont des candidats intéressants pour augmenter la production de surface en tant qu'alternative potentielle aux métaux à faible travail de sortie [2]. Dans ce but, il est nécessaire de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents d'échange de charge en surface dans un milieu plasma de deutérium. Dans cette étude, nous avons mis au point un diagnostic *in-situ* de spectroscopie de rendement de photoémission. Nous utilisons cette spectroscopie couplée avec le modèle de Fowler et la spectrométrie de masse, pour mesurer le rendement des ions négatifs et le seuil d'ionisation du diamant microcristallin ($\mu\text{c-D}$), du diamant microcristallin dopé au bore ($\mu\text{c-BDD}$) et du diamant monocristallin dopé au phosphore (PDD) sous exposition plasma d'échantillon comprises entre 30 et 700 C.

Nous observons que l'exposition au plasma de deutérium du PDD à 400 C réduit son seuil d'ionisation d'environ 4,0 eV à 2,1 eV, ce qui est similaire au travail de sortie du césium. Bien que le seuil d'ionisation du diamant soit sensible à la température de l'échantillon et au dopant utilisé, cela semble avoir un effet négligeable sur la production d'ions négatifs. Une meilleure compréhension des propriétés des matériaux qui sont les plus importantes pour la production d'ions négatifs aidera au développement de sources d'ions négatifs améliorées.

Références :

1. Fantz U, Wunderlich D, Riedl R, Heinemann B and Bonomo, Fusion Eng. Des. **156** 111609
2. Fantz U, Franzen P and Wunderlich D 2012 Development of negative hydrogen ion sources for fusion: Experiments and modelling Chem. Phys. (**398**) 7–16

Complémentarité des spectroscopies de photoémission et de photoluminescence pour l'étude d'absorbeurs photovoltaïques

M. Le Coq^{a,b,*}, M. Frégnaux^a, P. Schulz^b, D. Aureau^a

^a Institut Lavoisier de Versailles (ILV), UMR 8180, CNRS, UVSQ - Université Paris-Saclay, Versailles, France

^b Institut Photovoltaïque d'Île-de-France (IPVF), UMR 9006, CNRS, Ecole Polytechnique - IP Paris, Chimie Paristech - PSL, Palaiseau, France

*Contact: margaux.le-coq@cnrs.fr

En France, l'énergie photovoltaïque participe activement à l'accélération de la transition énergétique. Pour concevoir des dispositifs photovoltaïques qui tirent pleinement parti du potentiel des matériaux actifs, une compréhension approfondie des processus physiques et chimiques mis en jeu est indispensable. Les principaux mécanismes à appréhender pour améliorer les rendements des cellules solaires sont d'une part l'absorption des photons, la génération des paires électrons-trous, la séparation et le transport des charges qui dépendent de la qualité et des propriétés optoélectroniques du matériau absorbeur et d'autre part la collection des charges qui nécessite une maîtrise de la physicochimie des interfaces aux couches de transport, *i.e.* l'alignement de bande favorable et recombinaisons limitées.

Dans ce contexte, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permet une analyse détaillée de la composition chimique en surface du matériau actif, offrant des données essentielles sur les éléments présents et leur environnements chimiques mais aussi la présence de contaminants qui peuvent compromettre l'efficacité du dispositif. Elle s'avère aussi particulièrement utile pour l'étude des interfaces : effets de diffusion, contrôle des processus de passivation qui peuvent améliorer la collecte de charges et limiter les pertes par recombinaison. La photoluminescence (PL), quant à elle, fournit des informations sur les propriétés optoélectroniques des matériaux. [1] Elle permet d'évaluer la qualité des matériaux semi-conducteurs en détectant la présence de défauts ou de zones de recombinaison. Un signal intense et bien défini suggère une faible recombinaison des charges et donc une bonne performance potentielle pour la cellule solaire. Au contraire, une forte recombinaison non radiative, détectée par une faible émission de PL, peut signaler des défauts dans la structure cristalline ou des interfaces, ce qui peut limiter l'efficacité de la cellule solaire.

Dans cette étude, ces deux techniques ont été utilisées séparément pour caractériser des matériaux stables sous vide et irradiations, tels que l'Arséniure de gallium, GaAs, utilisé en tant qu'absorbeur dans les cellules haut rendement. Les échantillons de GaAs sont naturellement couverts d'un oxyde natif pouvant générer des recombinaisons susceptibles de modifier les propriétés optoélectroniques du semiconducteur. Pour s'affranchir de cet oxyde, deux voies ont été envisagées : **l'érosion par faisceau d'ions Ar⁺** ainsi que des **traitements par voies chimiques** (acides et basiques). Le bombardement ionique à l'Argon a été étudié en faisant varier le temps de pulvérisation ainsi que l'énergie des ions. La spectroscopie XPS a mis en évidence la gravure des oxydes en surface mais la largeur augmentée des pics à mi-hauteur peut s'expliquer par une amorphisation de la surface, connue pour être une source de diminution de l'intensité de la PL (quenching). Différents traitements chimiques (HCl, H₂SO₄, (NH₄)₂S) ont également été étudiés. [2] La figure présentée montre l'élimination des contributions à haute énergie de liaisons (oxydes) initialement détectées sur les photopics Ga3d. Des différences sont observées sur les photopics As 3d mettant en évidence l'efficacité supérieure du traitement basique. L'hypothèse d'une passivation par sulfuration de la surface est proposée et sera étudiée à l'aide d'une analyse XPS comparative avec les excitations Al K_α et Mg K_α (twin anode).

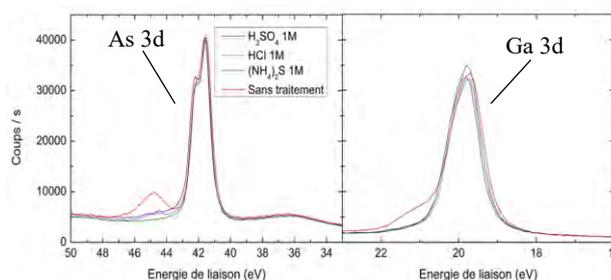


Figure 1 : Spectre XPS de la région Ga3d et As3d d'un GaAs de type n avec différents traitements chimiques

Références

1. Cacovich et al., *A. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14 (30), 34228–34237.
2. Rebaud et al. *ECS Trans.* **2015**, 69 (8), 243–250.

Remerciements

Ce travail a bénéficié de l'aide financière du PEPR TASE (Projet Minotaure ANR-22-PETA-0015)

HAXPES versus XPS pour l'analyse d'empilements de couches minces

E. Martinez^{a*}, S. El-kady^a, J. Patouillard^a, M. Bernard^a, T. Mota-Frutoso^a, E. Arnoux^a, R. Gassilloud^a, M. Foret^a, L. Colas^a, H. Boutry^a, C. Guerin^a

^a Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France

*Contact: eugenie.martinez@cea.fr

Résumé

La spectroscopie de photoélectrons à rayons X de haute énergie (HAXPES)¹ permet une sensibilité en profondeur plus importante que l'XPS. Cette technique a fait récemment son apparition en laboratoire grâce à des instruments équipés de sources Cr K α ($h\nu=5415$ eV) ou Ga K α ($h\nu=9251$ eV)². Elle est particulièrement intéressante pour une analyse non destructive de la chimie des interfaces enterrées. En microélectronique, elle permet de mieux comprendre les performances des composants, étroitement reliées aux interfaces critiques³.

L'HAXPES présente de nombreux avantages qui seront illustrés sur des exemples concrets ainsi que des inconvénients qui seront aussi discutés. L'accès aux niveaux de cœur plus profonds simplifie la décomposition des raies, de par l'absence de doublets (pour les niveaux *s*) et la diminution des interférences via l'analyse d'orbitales plus éloignées. Le déplacement des raies Auger participe à cette simplification en supprimant les interférences entre raies XPS et Auger.

L'accès aux interfaces enterrées est facilité par une épaisseur sondée plus importante (~30 nm). De plus, l'HAXPES est moins sensible aux dommages créés en surface par l'abrasion ionique. Il est donc possible de coupler cette technique avec l'abrasion Ar⁺ pour accéder à des interfaces plus enterrées⁴.

Cependant, la quantification reste plus délicate qu'en XPS⁵. En effet, les niveaux de cœur analysés peuvent être plus éloignés en terme d'énergie de liaison, les signaux plus bruités et les pertes en intensité liées aux plasmons et/ ou shake-ups plus importantes.

Ces aspects seront illustrés au travers de l'étude d'interfaces critiques pour des empilements de couches minces élaborés pour la nouvelle génération de transistors MOSFETs sur Si ou de transistors bipolaires à hétérojonction sur III-V pour des applications radiofréquence.

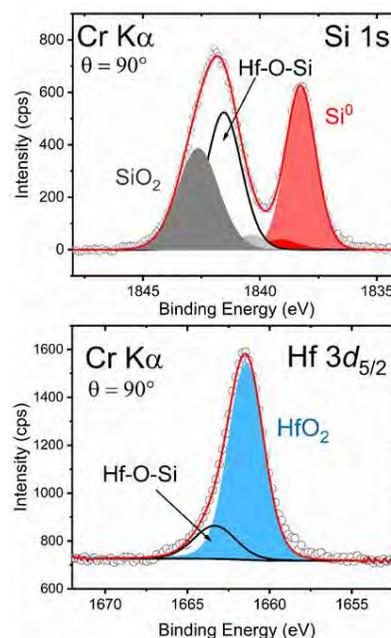


Figure 1. Spectres Si1s et Hf3d_{5/2} mesurés par HAXPES sur TiN/HfO₂/SiO₂/Si.

Références

1. Kalha, C. *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **2021**, 33, 233001.
2. Artyushkova, K. *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2024**, 42, 052801.
3. Spelta T. *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, **2024**, 56, 399-407.
4. Spencer B. F. *et al.*, *Faraday Discuss.* **2022**, 236, 311-337.
5. Renault O. *et al.*, *Faraday Discuss.*, **2022**, 236, 288-310.

Remerciements

Ce travail, réalisé en partie sur la Plate-Forme de Nano-Characterisation (PFNC), a bénéficié d'un financement gouvernemental géré par l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre des programmes « Recherche Technologique de Base » et France 2030 (ANR-22-PEEL-0014). Il a aussi été partiellement réalisé dans le cadre de la ligne pilote FAMES du Chips JU, financée par la subvention Horizon Europe 101182279 et le projet ANR NextGen ANR-22-NEXTG-001 de France 2030.

Effect of TiN Oxidation on the Ferroelectric Properties and Imprint in Hafnium Zirconium Oxide Capacitors.

Akash Mhase^{a*}, Alexandre Boyer^c, Claude Botella^a, Anjana Thomas^a, Bertrand Vilquin^a, Jordan Bouaziz^a, Ingrid C. Infante^b, Damien Deleruyelle^c, Sara Gonzalez^b

^a Ecole Centrale de Lyon, INSA Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, INL, UMR5270, 69130 Ecully, France

^b CNRS, INSA Lyon, Ecole Centrale de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, INL, UMR5270, 69622 Villeurbanne, France

^c INSA Lyon, Ecole Centrale de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, INL, UMR5270, 69622 Villeurbanne, France

*Contact: akash.mhase@ec-lyon.fr

Abstract

The performance of ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) capacitors is highly influenced by the properties of constituting capacitor electrodes in interface contact with HZO. Titanium Nitride (TiN), a commonly used electrode material, tends to oxidize, forming a Ti_xNyO_z interlayer. This study investigates the controlled oxidation of TiN via Reactive Ion Etching (RIE) using O_2 plasma to form a TiOx interlayer, aiming to optimize the electrical properties of HZO-based ferroelectric capacitors by mitigating imprint effects, enhancing polarization switching, and improving overall device stability.

The TiOx interlayer is expected to play a critical role at the electrode/HZO interface by reducing charge trapping and stabilizing ferroelectric polarization¹. Additionally, the tensile strain induced by this interlayer at the TiN/TiOx/HZO interface is anticipated to promote the formation of the orthorhombic ferroelectric phase in HZO, thereby facilitating favorable crystalline properties to enhance ferroelectric switching behavior².

To explore these effects, different thin film heterostructures and capacitors based on HZO and differently RIE-treated TiN layers were grown and manufactured. Various characterization techniques were employed to investigate the key parameters influencing device behavior. X-ray diffraction (XRD) was used to study strain-related effects in the HZO layer, particularly those induced by this TiOx-interlayer³, which may enhance polarization stability, an essential factor for endurance and data retention. Electrical measurements were conducted to evaluate overall device performance. At the same time, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) served as the primary tool to analyze the oxidation states and chemical interactions at the electrode/oxide interface. XPS revealed how the TiOx interlayer influences charge distribution, reduces leakage currents, and mitigates imprint effects.

The results reveal a strong effect of controlled TiN oxidation on the wake-up effect and an impact on imprint behavior. These findings contribute to a better understanding of how TiN oxidation can enhance device reliability, thereby improving the suitability of HZO-based capacitors for ultra-low-power and embedded memory applications.

References

1. Tai, L.; Wei, W.; Jiang, P.; Sang, P.; Li, X.; Zhao, G.; Dou, X.; Zhan, X.; Luo, Q.; Wu, J.; Chen, J. *IEEE Electron Device Lett.* **2023**, *44* (12), 1959–1962.
2. Koroleva, A. A.; Chernikova, A. G.; Zarubin, S. S.; Korostylev, E.; Khakimov, R. R.; Zhuk, M. Yu.; Markeev, A. M. *ACS Omega* **2022**, *7* (50), 47084–47095.
3. Gaddam, V.; Das, D.; Jung, T.; Jeon, S. *IEEE Electron Device Lett.* **2021**, *42* (6), 812–815.

Acknowledgments

This work has been supported by the ANR through grant ANR-23-CE24-0015 ECHOES

Probing the dual role of X-rays in perovskite solar cells: characterization tool or degradation source

Héli Mondaca^a, Raphaël Ramos^a, Damien Aureau^b, Philip Schulz^c, Anass Benayad^{a,d}

^a Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38000 Grenoble, France

^b Institut Lavoisier de Versailles (ILV), Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Université Paris-Saclay, CNRS, UMR 8180, 45 avenue Etats-Unis, 78035 Versailles, France

^c Institut Photovoltaïque d'Île-de-France (IPVF), UMR 9006, CNRS, Ecole Polytechnique - IP Paris, Chimie Paristech - PSL, 18 Boulevard Thomas Gobert, Palaiseau 91120, France

^d KIT, IAM-ESS, 76131 Karlsruhe, Germany

*Contact: heli-esau.mondacafelix@cea.fr

Summary

In the context of the energy transition, perovskite solar cells (PSCs) have attracted significant interest due to their high efficiency and low production costs. However, hybrid organic-inorganic halide perovskite materials still suffer from stability issues related to their physicochemical properties such as ion migration and reactivity with extrinsic species, which limits their long-term performance.¹ To address these issues, advanced characterization techniques are essential for assessing perovskite properties. Nevertheless, many of these techniques rely on X-ray, laser, and electron beam sources, which can accelerate the degradation of perovskite materials and complicate data interpretation.¹

In this study, we investigate X-ray-induced damage on PSCs using two photon energy sources: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, $h\nu = 1.5$ keV) and Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES, $h\nu = 5.4$ keV). To achieve this, two different configurations were studied, as illustrated in Fig. 1: (i) a perovskite film directly exposed to X-rays and (ii) a buried perovskite layer beneath an electron transport layer (ETL). Our methodology relies on photoemission spectroscopy to probe changes in surface composition and electronic structure.²

For the exposed perovskite sample (i), we track the evolution of the relative peak positions and atomic concentrations of organic and inorganic elements under continuous X-ray exposure, enabling us to correlate surface chemistry with electronic properties.³ Notably, we observe the reduction of Pb and a gradual shift in peak positions over time, as illustrated in Fig. 1(a).

For the buried perovskite sample (ii), we propose an approach to determine the ETL thickness by analyzing the inelastic background of the main core-level peaks extracted from its survey spectra, as depicted in Fig. 1(b). By carefully adjusting parameters such as the inelastic mean free path, inelastic cross-section, and sample morphology, we extract quantitative insights into layer distribution and thickness.⁴ In conclusion, this study provides a clearer insight into X-ray induced degradation in PSCs and offers a strategy for optimizing ETL characterization through the combined use of dual X-ray sources, Al K α and Cr K α .

References

- Kim, M. C., et al. *Advanced Energy Materials*, **2021**, 11 (15), 2001753.
- Béchu, S., et al. *Advanced Energy Materials*, **2020**, 10 (26), 2070116.
- Ralaivisoa, M., et al. *Small Methods*, **2023**, 7 (11), 2300458.
- Zborowski, C., et al. *Applied Surface Science*, **2022**, 585, 152758.

Acknowledgements

The authors thank the PEPR TASE "MINOTAURE" project (ANR-22-PETA-0015) under the France 2030 program for Héli Mondaca's grant and supply of the perovskite samples by CEA INES. This work was carried out on the CEA Platform for Nanocharacterization (PFNC).

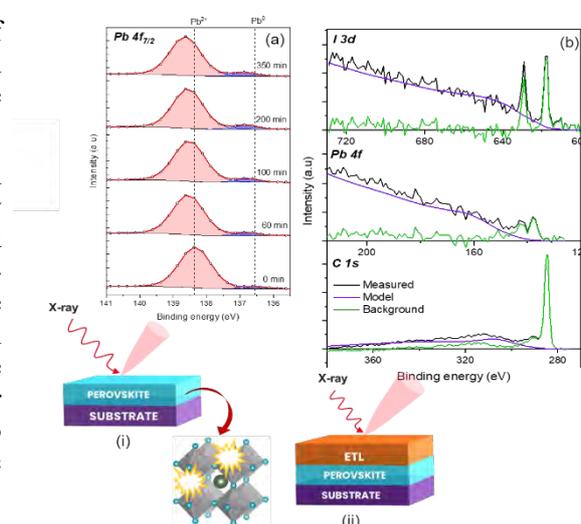


Figure 1. (a) Evolution of Pb 4f_{7/2} core level spectra after different irradiation times. (b) Inelastic background modeling of XPS data from a PSC half-cell sample

Probing the Catalytic Behavior of Delafossite and Perovskite Thin Films Using NAP-XPS

Sagar Sharma^{a*}, Michele De Rocco, Valerie Theuns, Shreya Nandi, Pardis Simon, Anne-Sophie Mamede, Elise Berrier and Héloïse Tissot

^a Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS –, F-59000 Lille, France; 1

*Contact: sagar.sharma@univ-lille.fr

Résumé

Model catalysts provide a simplified yet representative approach to understanding reaction mechanisms and optimizing catalytic performance. Among these, thin films are particularly valuable, as they closely mimic bulk catalyst properties while enabling precise control over key parameters such as thickness, composition, and surface structure. This level of control facilitates in-depth investigations into catalytic mechanisms and reactivity.

Delafossite thin films (CuFeO_2) have gained renewed interest due to their catalytic versatility, which arises from the interplay between Cu and Fe cations. Under reaction conditions, surface dynamics can induce phase transformations or selective cation activity, enhancing catalytic efficiency. Similarly, perovskite thin films (ABO_3) are widely studied due to their tuneable catalytic properties, dictated by the selection of different cations within the perovskite lattice. A key phenomenon in perovskites is exsolution, where metal cations selectively segregate from the host oxide lattice under reducing conditions, forming metal nanoparticles on the surface. These exsolved particles are highly active and robust catalysts, as they remain strongly anchored within the oxide matrix.

Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy (NAP-XPS), along with complementary surface science techniques, enables real-time insights into surface chemistry, reaction intermediates, and catalytic mechanisms under operando conditions. By coupling NAP-XPS with CO oxidation, we can probe catalytic activity and redox behavior in a controlled environment.

In this study, we present the preparation and surface characterization of delafossite and perovskite model thin films. The catalytic reactivity was investigated using NAP-XPS during CO oxidation. Our analysis of LaFeO_3 and $\text{La}_{0.67}\text{FeO}_3$ polycrystalline thin films revealed distinct surface and bulk dynamics. At elevated temperatures, Fe^{3+} undergoes reduction to Fe^{2+} and Fe^0 ($\sim 600^\circ\text{C}$), followed by a partial reoxidation upon cooling (Figure 1). These findings highlight the dynamic and reversible redox behavior of perovskite thin films under reaction conditions, underscoring their catalytic potential. Furthermore, our results emphasize the importance of thin-film model catalysts in advancing spectroscopy-based investigations of catalytic materials.

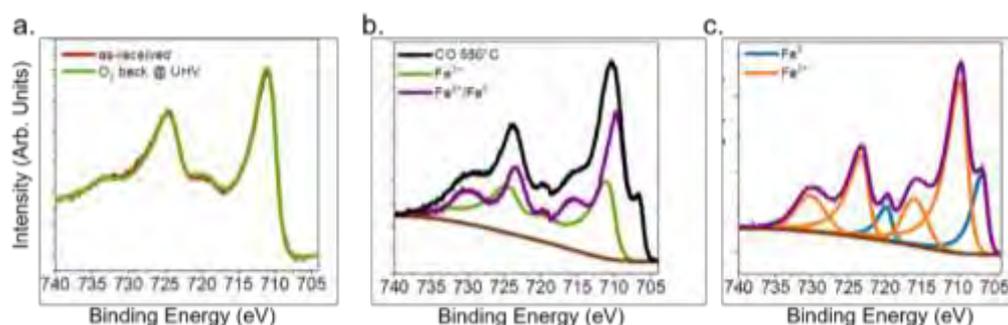


Figure 1. NAP-XPS Fe 2p spectra of $\text{La}_{0.67}\text{FeO}_3$ thin film showing Fe reduction from Fe^{3+} to Fe^{2+} and Fe^0 under CO exposure, highlighting its catalytic activity



Opportunities for *in situ* Time-Resolved Photoemission Spectroscopy at the TEMPO Beamline: Investigating Electronic and Chemical Evolution with Temperature

Mathieu G. Silly ^{1a*},

^a*Synchrotron SOLEIL L'Orme des Merisiers Départementale 128 91190 Saint-Aubin, FRANCE*

*Contact: mathieu.silly@synchrotron-soleil.fr

Résumé

Photoemission spectroscopy is a powerful technique for probing the electronic and chemical properties of materials. At the TEMPO beamline of Synchrotron SOLEIL, we leverage time-resolved photoemission spectroscopy (tr-PES) to investigate the dynamic evolution of surface and bulk states as a function of temperature. This is made possible by our advanced sample manipulator, which allows *in situ* annealing directly in front of the photoelectron analyzer, enabling precise control over thermal conditions during measurements.

In this work, we explore the application of tr-PES in studying thermally induced processes such as thermodesorption and surface chemical reactions. By monitoring the electronic structure and chemical composition of materials in real time, we gain insights into adsorption-desorption mechanisms[1,2], phase transitions, and reaction intermediates[3]. Our studies provide valuable information on surface interactions and kinetics, with implications for catalysis, energy materials, and functional surfaces.

The unique capabilities of the TEMPO beamline allow us to track these temperature-dependent transformations with high temporal and energy resolution. This approach is particularly relevant for understanding key processes in heterogeneous catalysis, surface oxidation, and energy conversion materials. Our findings demonstrate the versatility of tr-PES in capturing the fundamental mechanisms governing electronic and chemical modifications, paving the way for advanced material design and optimization.

Keywords: time-resolved photoemission spectroscopy, TEMPO beamline, thermodesorption, surface chemistry, temperature-dependent studies, catalysis, electronic structure.

Références

1. J.-J. Gallet, M. G. Silly, M. El Kazzi, F. Bournel, F. Sirotti & F. Rochet “Chemical and kinetic insights into the Thermal Decomposition of an Oxide Layer on Si(111) from Millisecond Photoelectron Spectroscopy” *Sci Rep.* **2017** 27;7(1):14257
2. Djawhar Ferrah, José Penuelas, Frédéric Boudaa, Claude Botella, Mathieu Silly, Fausto Sirotti, and Geneviève Grenet “A Photoemission Analysis of Gold on Silicon Regarding the Initial Stages of Nanowire Metal-Catalyzed Vapor–Liquid–Solid Growth” *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 18692–18703
3. Timo Glaser, Christian Länger, Julian Heep, Jannick Meinecke, Mathieu G. Silly, Ulrich Koert, and Michael Dürr, “Starting from a Fixed Geometry: Real-Time XPS Investigation of a Surface Reaction with Controlled Molecular Configurations” *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 22619–22624

Advanced XPS Characterization for comprehensive understanding of HfO₂/Al₂O₃/Si and Al₂O₃/HfO₂/Si multilayers

Songnia N. Tchoutezo^a, Christine Robert-Goumet^{a*}, Guillaume Monier^a, Romain Jouanneaud^a, Hydrice Nzomo^a, Luc Bideux^a, Bernard Pelissier^b, Thierry Conard^c, Isidoro Lopez Marin^d, Olivier Heintz^d, Anna Krystianiak^d, Bruno Domenichini^d, Mathieu Fregnaux^e, Rémi Lazzari^f

^a Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b Université Grenoble Alpes, CNRS, LTM, Minatec campus, 38000, Grenoble, France

^c Semiconductor Technology and System, Institut de Micro-électronique et Composants (IMEC), B-3001 Leuven, Belgique

^d Université de Bourgogne Europe, CNRS UMR 6303, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), F-21078 Dijon, France

^e UVSQ-Université Paris-Saclay, CNRS UMR 8180, Institut Lavoisier de Versailles (ILV), F-78000 Versailles, France

^f CNRS/Sorbonne Université, Institut des NanoSciences de Paris, F-75005 Paris, France

*Contact: Christine.robert-goumet@uca.fr

Résumé

Les matériaux high-k, à forte permittivité diélectrique, tels que HfO₂ et Al₂O₃, sont aujourd'hui incontournables dans le domaine des technologies CMOS. En effet, en atteignant des dimensions nanométriques, les faibles épaisseurs d'oxyde de grille font apparaître un problème majeur : l'apparition de courants de fuite se produisant par effet tunnel. L'adoption de matériaux high-k, comme l'oxyde d'hafnium (HfO₂) ou l'oxyde d'alumine (Al₂O₃), a permis de surmonter cette limite en remplaçant notamment le SiO₂.

Cependant, la stabilité chimique et structurale des interfaces entre ces oxydes et le silicium est un enjeu critique, notamment en raison des phénomènes d'interdiffusion et de la formation de silicates d'hafnium (HfSiO_x) et d'aluminium (AlSiO_x), susceptibles d'altérer les propriétés électriques des dispositifs. La technique ALD s'est avérée une technique de dépôt permettant de limiter ces effets et de contrôler l'épaisseur des couches minces avec une précision nanométrique.

Ce travail repose sur la complémentarité des techniques de spectroscopie XPS et HAXPES pour analyser, de manière non destructive des empilements HfO₂/Al₂O₃/Si et Al₂O₃/HfO₂/Si. Les mesures présentées ont été réalisées dans quatre laboratoires utilisant différentes sources X (Al, Ag, Cr et Ga) permettant de sonder plus ou moins profondément la matière. L'objectif principal est de caractériser précisément les couches superficielles et enfouies de faibles épaisseurs (10 et 20 nm) tout en s'affranchissant des effets de charges de surface. Pour cela, l'étude s'appuie sur une modélisation des intensités spectrales, avec une attention particulière portée à l'optimisation des protocoles d'analyse. L'enjeu est de réduire au maximum l'incertitude expérimentale et d'améliorer la reproductibilité des mesures.

Remerciements

Les auteurs remercient le défi « Interfaces enfouies » pour les données acquises et la Fédération de Recherche FR SPE 2050 pour le financement.

Sponsors

Scienta
Omicron



Accelerating Materials Innovation



1 000+
Installations



6 000+
Publications



200+
Staff

Nobel Prize Technologies Supporting Science and Industry

Scientia Omicron is a leading innovator in Surface Science and Nanotechnology. Supporting more than 85 technologies including Scanning Probe Microscopy, Thin Film Deposition and Electron Spectroscopy.

Our mission is your scientific success!
At our technology centres in Uppsala, Sweden and Taunusstein, Germany we develop and produce high-tech research instruments that are sold and serviced from our four regional hubs around the world.

www.scientaomicron.com
info@scientaomicron.com



Sponsors

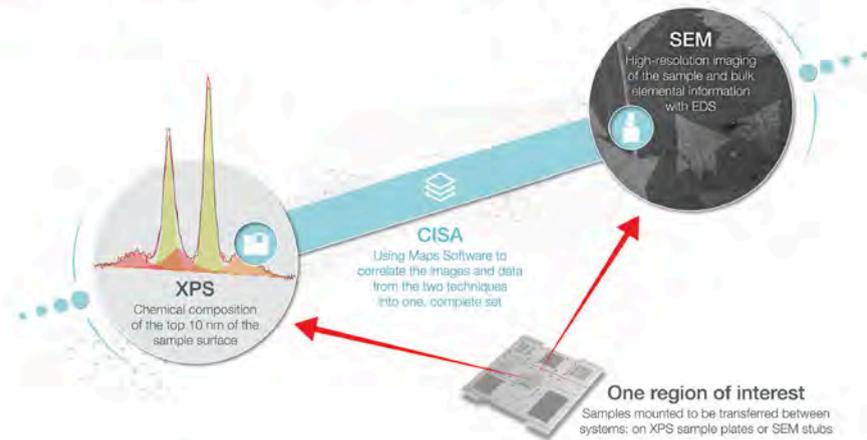
Thermo-
Fisher

ThermoFisher
SCIENTIFIC

Surface Analysis

Correlative Imaging and Surface Analysis Workflow

Combining X-ray photoelectron spectroscopy and SEM imaging



Learn more at thermofisher.com/CISA
or email us at brice.hoff@thermofisher.com

thermo scientific

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. © 2025 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its associates unless otherwise specified.

Specs

Routine operando NAP-XPS Analysis

COVERING THE FULL SPECTRUM – FROM FULLY AUTOMATED HIGH-THROUGHPUT NAP-XPS SYSTEMS TO TAILORED RESEARCH SOLUTIONS



SPECS Surface Nano Analysis GmbH www.specs-group.com

SPECSGROUP

Sponsors

Scientec



SCIENTEC

Precision and Vacuum
Technology

PES/HPPES SYSTEM FOR RESEARCH AND INDUSTRY



Sponsors

Kratos
Analytical

KRATOS
ANALYTICAL
A SHIMADZU GROUP COMPANY

AXIS SUPRA⁺ leading surface analysis



The AXIS Supra+ combines multi-technique surface analysis capabilities with complete automation. High sample throughput does not compromise market-leading performance.

biomaterials



battery materials



thin films & coatings



www.kratos.com

Physical
Electronics



**PHYSICAL
ELECTRONICS**
A DIVISION OF ULVAC-PHI

Discover PHI.COM

Infos Pratiques

- Réseau WIFI : Wifizone valpre
- Accessible sans identifiant ni mot de passe

Lieu des JNSPE
Hôtel Valpré

Hôtel Valpré

1 Chemin de Chalin
69130 Écully



Visite du Vieux Lyon

Départ à 15 heures

Jeudi 15 mai

Visite guidée du vieux Lyon



Soirée de la conférence

À partir de 19h



Jeudi 15 mai

Restaurant le Modulo

15 Quai du Général Sarrail
69006 LYON

