

# Programme

**Mercredi 15 mai 2024**

09h00

Accueil et Café

10h00

Ouverture

10h10

**Emmanouil FRANTZESKAKIS**

**Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy: From basics to an application on the electronic structure of  $V_2O_3$**

10h50

**10h50 Joachim ALLOUCHE**

Étude et caractérisation des interfaces dans les nanomatériaux hybrides nanostructurés

**11h10 Tom IUNG**

Mesures HAXPES de la concentration en lacune d'oxygène ( $V_o$ ) pour des condensateurs ferroélectriques ultraminces à base d'hafnia

**11h30 Physical Electronics – Kateryna ARTYUSHKOVA**

Non-Destructive Characterization of Multi-Layered Thin Films Using XPS, HAXPES and Structure Modeling in StrataPHI

**11h45 Romain JOUANNEAUD**

Complémentarité REELS/XPS pour la détermination in situ de la composition en indium/gallium de nano-gouttelettes  $In_xGa_{1-x}$  sur GaAs(111)A

**12h05 Christian NJEL**

La force des spectroscopies d'électrons pour comprendre la conductivité de surface et la réactivité des nanodiamants hydrogénés

**12h25 Mariarosa CAVALLO**

Operando investigation of the energy landscape in nanocrystal-based devices

**12h45 Scienta Omicron – Hrag KARAKACHIAN**

Recent Developments in our Electron Spectroscopy Portfolio: A Brief Overview

13h00

Déjeuner – Stands

14h30

**Pascale CHEVALLIER**

**Spectroscopie par photoémission et applications médicales dans les biomatériaux : l'outil indispensable pour passer de la recherche en laboratoire aux applications industrielles**

15h10

**15h10 Anass BENAYAD**

Fiabilité des protocoles post-mortem pour l'étude de la SEI par XPS : de l'assemblage des cellules à l'analyse des données

**15h30 Jessem LANDOULSI**

Probing the composition of calcium phosphate minerals by X-ray photoelectron spectroscopy: Selectivity, accuracy and precision

**15h50 Thermo Fisher Scientific – Richard WHITE**

XPS surface analysis with in-situ correlative spectroscopy and ex-situ microscopy

16h05

Café – Stands

16h30

**16h30 Adityanarayan PANDEY**

Interlayer-engineered enhanced remnant polarization in  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  ferroelectric capacitors

**16h50 Mikhail PETUKHOV**

Evidence of 2D Cuprous Fluoride Existence

**17h10 Yassine TARMOUL**

Étude de l'activation de films minces getter à base de métaux de transition par spectrométrie de photoélectrons X après traitement thermique

17h30

Collation Régionale

20h00

Fin de journée

# Programme

## Jeudi 16 mai 2024

09h00

**Thomas GOUDER**  
Surface science lab station for in-situ corrosion studies  
of actinide model systems

09h40

**09h40 Saida MTAKHAM**  
Investigation of magnetite oxidation to maghemite via in situ XPS analysis during annealing in dry air

**10h00 Florian CHABANAIS**  
XPS and TEM investigations of antireflective TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films for  
concentrated solar power technology

**10h20 Gianluca VISAGLI**  
Analyse par p-ARXPS et Profilage ionique de films d'épaisseur nanométrique de polyphosphazène sur n-InP

**10h40 Kratos Analytical – Chris BLOMFIELD**  
Multi-technique capabilities of the AXIS Supra+ for biomaterial surface analysis

10h55

Café – Stands

11h25

**11h25 Jean-Marc LAYET**  
Étude par spectroscopie de rendement de photoémission (PYS) des propriétés électroniques  
de surface de matériaux exposés à un plasma d'hydrogène

**11h45 Kélian THIS**  
Déverrouiller le potentiel de la spectrométrie : la nouvelle méthode d'analyse de  
spectre MFSA et son implémentation dans PAPE

**12h05 Isidoro LOPEZ-MARIN**  
Application de la cryo-XPS à l'étude de l'interface eau/solide dans les ciments bas carbone

**12h25 Scientec/Prevac – Łukasz WALCZAK**  
Unique equipment solution for photoelectron spectroscopy

12h40

Photo des JNSPE 2024

13h00

Déjeuner – Stands

14h15

Session Poster

15h30

Les Défis Scientifiques de la FR SPE

16h30

Café – Stands

17h00

AG de la FR SPE, discussions, restitution des AAP

18h00

Visites du Pôle Analyses de Surface de l'Institut Chevreul

19h30

Soirée & Remise des prix

# Programme

Vendredi 17 mai 2024

09h00

Christèle LEGENS

L'XPS sur le chemin de la catalyse industrielle

09h40

09h40 Giovanni PAMPARARO

Modification de la phase active et dépôt d'espèces carbonées sur des catalyseurs usés à base de cuivre après la réaction de déshydrogénation de l'éthanol

10h00 Luis CARDENAS

Résilience des espèces de Cu(I) à la surface d'électrodes de cuivre lors de l'hydrogénation électrocatalytique du Furfural

10h20 SPECS – Brice HOFF

10h35

Café

11h05

11h05 Lucia PEREZ RAMIREZ

Adsorption de l'ammoniac sur TiO<sub>2</sub> en présence d'une fine couche d'eau

11h25 Mathieu FRÉGNAUX

*In situ* evaluation of the strontium vandate oxide reactivity by NAP-XPS

11h45 Rémi DUPUY

Structure de l'interface liquide-vapeur par mesure de la distribution angulaire des photoélectrons

12h05

Clôture

12h15

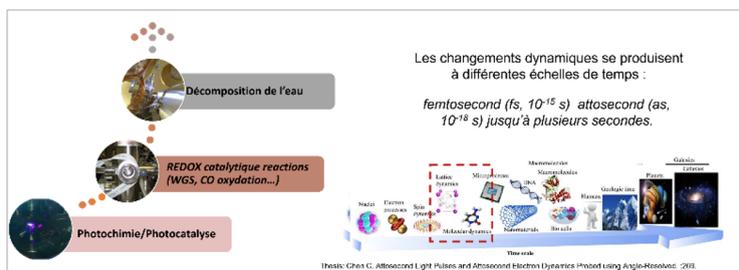
Déjeuner

## DÉFIS de la FR SPE

### Photoémission résolue en temps (Tr-PES)

L'objectif du défi est de répondre aux besoins de la communauté en termes de résolution temporelle dans les expériences de spectroscopie de photoémission appliquées à la photochimie et à la photocatalyse.

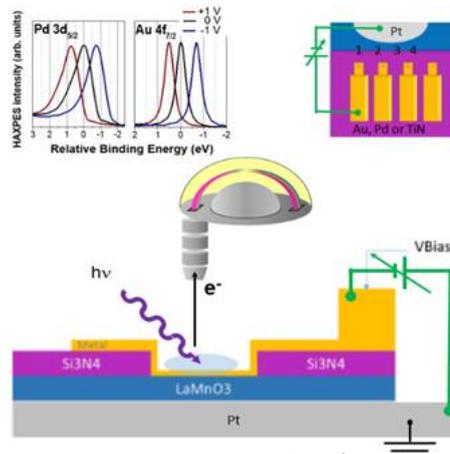
Les principaux acteurs ont été identifiés et un groupe de travail sur la problématique a été mis en place. Les besoins techniques en vue de réaliser les expériences sont en cours d'évaluation.



Des expériences de photoémission résolue en temps de laboratoire et en synchrotron vont être définies. Les expériences aux temps courts (fs) vont être abordées via le XFEL.

### Operando

- Développement des méthodologies et montages
- Operando sous stimuli électrique, optique & électrochimique
- Montage de projets communs aux différents partenaires
- PEPR OPENSTORM : Caractérisation operando des matériaux pour le stockage de l'énergie : du laboratoire aux grands instruments. Équipes impliquées : CEA-LITEN, IPREM, PHENIX, SOLEIL, CIRIMAT (6 ans + 3 thèse/post-doc)
- PEPR TASE MINOTAURE: Caractérisation in situ, operando, et ex situ et simulations pour de nouvelles générations de cellules photovoltaïques fiables. Equipes impliquées : IPVF, ILV, CEA-Liten

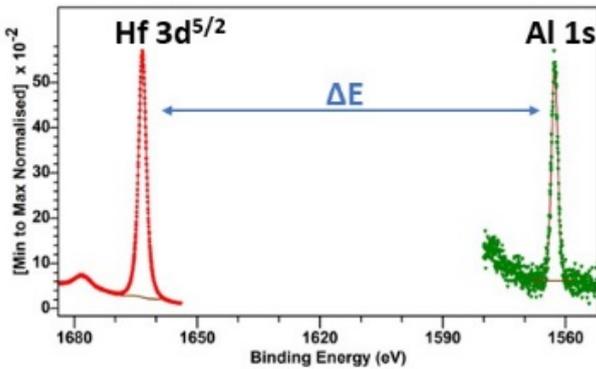


Accélérer la synergie autour des activités operando grâce aux programmes structurants.

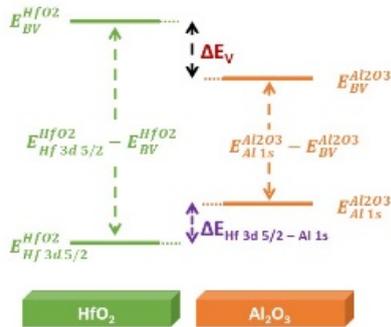
## Interfaces enfouies

L'accès aux interfaces enterrées constitue une problématique que le défi a tenté d'aborder à partir de systèmes modèles multicouches pour la microélectronique.

3 solutions ont été explorées et comparées : le polissage mécanique pour transformer une fine couche en une section oblique plus large ; l'aminçissement par abrasion ionique ; l'utilisation de sources de rayons X de haute énergie pour augmenter le libre parcours moyen.



Alignement des bandes à l'interface  $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$



Les discussions menées au sein du groupe ont abouti à des projets multipartenaires plus ciblés (dispositifs multicouches pour le photovoltaïque, ...).

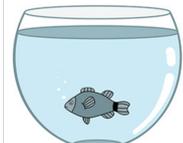
## NAP et réactivité aux interfaces

- Fédérer des membres et des laboratoires autour de l'utilisation et bonnes pratiques de la photoémission en conditions environnementales
- Structurer des actions collaboratives de recherche
- Recenser les besoins des communautés pour élargir son application.

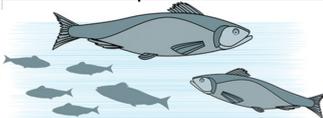
ex-situ



in-situ



operando

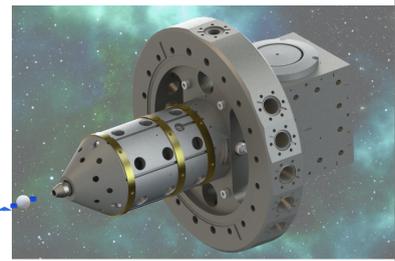


Adv. Energy Mater.2022, 12, 2200708

## Photoémission résolue en spin

Fédérer la communauté francophone intéressée par la photoémission résolue en spin et promouvoir des collaborations.

Présentation de techniques expérimentales du parc français basées sur des sources d'électrons polarisés en spin, dont la photoémission de semi-conducteurs en affinité électronique négative pour l'étude du transport électronique (LPMC, École Polytechnique/CNRS) ou la photoémission inverse résolue en angle et en spin (LPS, Université Paris-Saclay/CNRS).



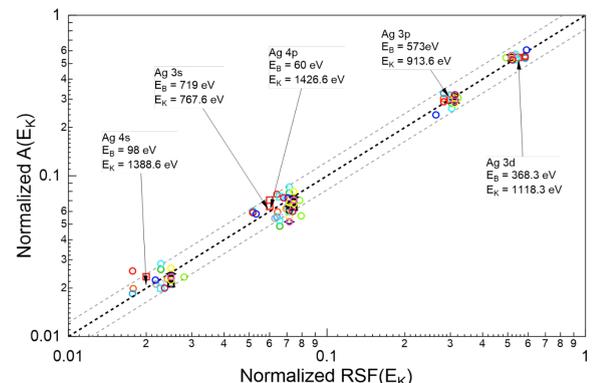
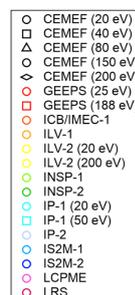
Une valise pour transfert d'échantillons montés sur plaquette a été aussi développée.

Approfondissement de la relation entre transport et photoémission, demandes communes de financement, élargissement de la communauté.

## Méthodologies - Fiabilité des données

Proposer des méthodologies d'analyse assurant une faible variabilité des résultats répondant au besoin des laboratoires travaillant autour de la photoémission afin d'obtenir une donnée fiable et comparable.

La méthode de détermination de la fonction de transmission développée par l'équipe Oxydes de l'INSP (J Electron Spectrosc 258 (2022) 147225) a été éprouvée sur plusieurs spectromètres de la FRSPÉ. Un article a été rédigé avec l'intégration des sources à haute énergie. Une présentation d'introduction au programme SESSA (simulation de spectres électroniques) a été réalisée par Thierry Conard (IMEC).



Une nouvelle action a été mise en œuvre à travers de mesures sur des cristaux AsGa. Un regroupement de bibliographie sur les bonnes pratiques en spectroscopie électronique est en cours de construction.

## Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy: From basics to an application on the electronic structure of $V_2O_3$

Emmanouil Frantzeskakis <sup>a\*</sup>

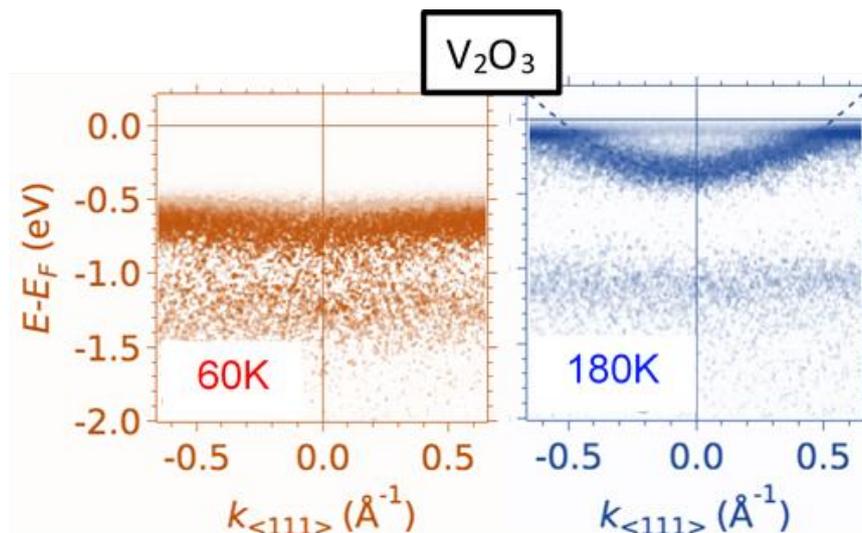
<sup>a</sup> Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Saclay

\* [emmanouil.frantzeskakis@universite-paris-saclay.fr](mailto:emmanouil.frantzeskakis@universite-paris-saclay.fr)

### Résumé

Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy (ARPES) is a state-of-the-art experimental technique that gives direct view into the electronic structure of materials. It has been well established as one of the principal experimental tools to provide important insights in hot topics of condensed matter physics such as high-temperature superconductivity [1], graphene [2], topological insulators [3], etc.

In this talk, I will start by reviewing the main principles of this experimental technique (working principle, research potential, technicalities). Subsequently, I will present our recent experimental results on  $V_2O_3$  thin films, and I will argue that we have for the first time succeeded to measure the electronic structure changes of  $V_2O_3$  across its metal-to-insulator transition (MIT). The MIT transition of  $V_2O_3$  is considered an archetype of a Mott transition but the microscopic mechanism behind it remains controversial after 50 years of research [4, 5]. The clear spectroscopic fingerprints of our experiments provide key missing evidence [6].



### Références

- [1] A. Damascelli et al., Rev. Mod. Phys. 75, 473 (2003).
- [2] M. Sprinkle et al., Phys. Rev. Lett. 103, 226803 (2009).
- [3] M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. 82, 3045 (2010).
- [4] D. B. McWhan et al., Phys. Rev. Lett. 23, 1384 (1969).
- [5] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998).
- [6] M. Thees et al., Science Advances 7, eabj 1161 (2021).

## Etude et caractérisation des interfaces dans les nanomatériaux hybrides nanostructurés

**Joachim Allouche<sup>a</sup>**

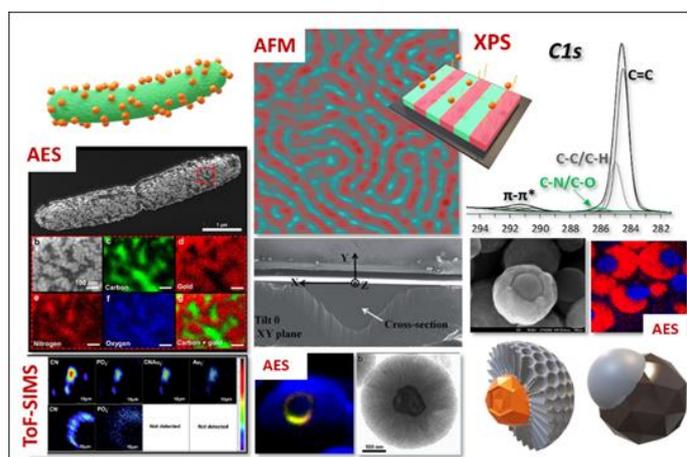
<sup>a</sup> Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, Institut des Sciences Analytiques et Physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM), UMR 5254, 2, Avenue du Président Angot, 64000 Pau, France.

\*Contact: joachim.allouche@univ-pau.fr

### Résumé

Avec l'essor de la chimie douce et des nanosciences au cours des dernières décennies, la conception et le développement de nanomatériaux fonctionnels avancés ont connu une expansion importante et rapide en raison de leur fort potentiel dans un large éventail d'applications telles que l'électronique, le stockage d'énergie, l'optique, la catalyse, la nanomédecine ou l'environnement. En particulier, les films multifonctionnels ou les nanoparticules cœur-coquille sont apparus comme des entités nanométriques prometteuses car capables de combiner plusieurs fonctions en une seule unité. Dans ce contexte, bien que la chimie sol-gel offre depuis des années un moyen polyvalent de concevoir une grande variabilité des matériaux multifonctionnels, la caractérisation de leurs interfaces reste difficile mais nécessaire non seulement pour ajuster les conditions de synthèse afin d'optimiser leurs propriétés mais aussi pour évaluer leur modification structurale ou chimique causée par des contraintes ou des entités externes.

Dans ce contexte, nous avons développé une méthodologie pluridisciplinaire pour l'étude et l'accès à plusieurs types d'interfaces à l'échelle nanométrique dans des matériaux fonctionnalisés hybrides élaborés par des méthodes sol-gel et de chimie douce. Cette méthodologie repose sur une combinaison de techniques de spectroscopie photo-électronique (XPS, Auger), de spectrométrie de masse (ToF-SIMS, ICPMS) et de procédures de préparation de section transverse par polissage ionique. La méthodologie permet d'accéder non seulement aux interfaces enfouies impliquées dans la structure intrinsèque des matériaux hybrides hiérarchiques (particules hybrides cœur-coquille à base de métal et d'oxyde, films et revêtements hybrides à base de polymères) mais aussi aux interfaces extrinsèques générées par l'interaction entre les matériaux et des entités externes comme des protéases ou les bactéries. Les présentations par les futurs docteurs et jeunes post-doctorants seront privilégiées, aussi bien dans les sessions orales que posters.



**Figure 1.** Panorama simplifié d'études d'interfaces dans des nanomatériaux hybrides par AES, XPS et ToF-SIMS

### Références

- Suárez, S. F.-C.; Courrèges, C.; Jiménez-Lamana, J.; Godin, S.; Nolivos, S.; Grimaud, R.; Ronga, L.; Szpunar, J.; Allouche, J. A. *Environ. Sci.: Nano* **2024** Advance article.
- Mawélé Loudy, C.; Allouche, J.; Bousquet, A.; Billon, L.; Martinez, H. *Polym. Chem.* **2022**, 13 (13), 1920–1930.
- Courrèges, C.; Bonnacaze, M.; Flahaut, D.; Nolivos, S.; Grimaud, R.; Allouche, J. *Chem. Commun.* **2021**, 57 (44), 5446–5449.

## Mesures HAXPES de la concentration en lacune d'oxygène (Vo) pour des condensateurs ferroélectriques ultraminesces à base d'hafnia

**Tom Iung<sup>a\*</sup>, Lucia Perez Ramirez<sup>a</sup>, Sourav De<sup>b</sup>, Chen-Yi Cho<sup>b</sup>, Andrei Hloskovski<sup>c</sup>, Nick Barrett<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup> National Yang Ming Chiao Tung University, Hsinchu 300, Taiwan

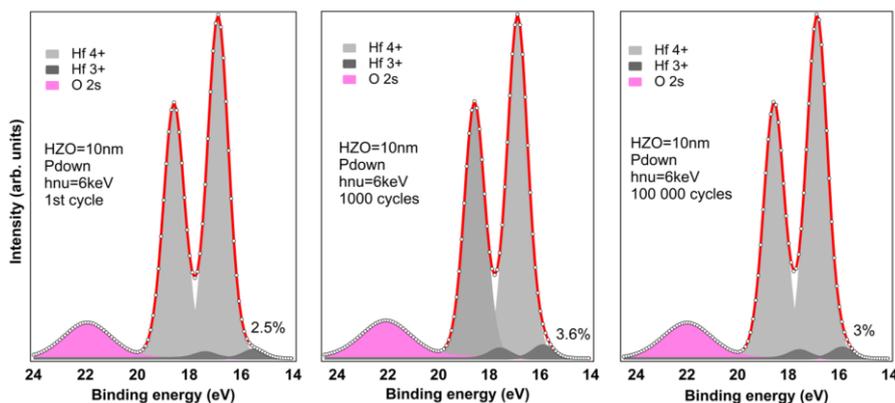
<sup>c</sup> Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, 22607 Hamburg, Germany

\*Contact: tom.iung@cea.fr

### Résumé

Les matériaux à base d'hafnia ( $\text{HfO}_2$ ) ont suscité un vif intérêt en raison de leur robuste propriété ferroélectrique dans leur phase polaire (orthorhombique) qui peut être stabilisée dans des films ultraminesces. [1] Cela a marqué un tournant majeur dans l'étude des technologies ferroélectriques pour la microélectronique grâce à leur compatibilité à l'industrie CMOS actuelle. Les films minces ferroélectriques (FE) à base d' $\text{HfO}_2$  permettent de résoudre les problèmes de mise à l'échelle et d'intégration des dispositifs de mémoire non volatile tels que les condensateurs FE ou les transistors à effet de champ FE. La tendance actuelle dans ce domaine est de réduire l' de ces dispositifs. Cependant, à l'échelle ultraminece, la distribution de Vo joue un rôle crucial en influençant les performances du dispositif, ce qui peut entraîner des problèmes de fiabilité tels que la rétention, l'endurance et l'imprint. Pour relever ces défis et optimiser les performances des dispositifs, il est impératif de comprendre le profil de concentration de Vo et son évolution lors du cyclage. [2]

Des mesures HAXPES ont été effectuées (sur la ligne P22 à DESY) sur deux échantillons présentant une épaisseur d' $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (HZO) différente W(10nm)/HZO(6&10nm)/TiN(2nm)/W(50nm)/Si structurés en condensateurs. La taille des structures est de  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ , entourées d'écrans d'or, mis à la masse pour éviter tout effet de charge lors de la mesure, pour éviter le signal parasite provenant de l'HZO nu hors des dispositifs. De plus, sur chaque échantillon, six dispositifs ont été connectés au porte-échantillon. Cela correspond à trois conditions de cyclage différentes pour les deux états de polarisation. Le but de ces mesures était de caractériser en profondeur la chimie de l'interface, la concentration de lacunes d'oxygène en fonction de l'épaisseur de HZO, du nombre de cycles et de l'état de polarisation. Ces mesures ont été effectuées en sondant les niveaux de coeur suivants : Hf 3d<sub>5/2</sub>, Hf 4f, W 4f, W 3d<sub>5/2</sub> et Au 4f. Pour les six dispositifs, deux énergies de photons différentes ont été utilisées (hν) : 3 keV et 6 keV donnant une profondeur sondée ( $3x\lambda$ ) respectivement de 11 nm et 18 nm pour le niveau de coeur de l'Hf 4f. La concentration de Vo sera mesurée à partir de l'intensité de la composante Hf<sup>3+</sup> dans les spectres du niveau de coeur de Hf 4f (Figure 1):



**Figure 1.** Niveau de coeur de l'Hf 4f fittés pour un état de polarisation, une énergie de photon et une épaisseur d'HZO pour trois cycles différents. Le pourcentage sur chaque figure représente le ratio d'intensité entre la composante Hf<sup>3+</sup> et l'intensité totale.

### Références

1. Böske, T. S. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, 99, 102903.
2. Silva, J. P. B. et al., *Appl. Phys. Lett. Mater.*, **2023**, 11, 089201.



## **Non-Destructive Characterization of Multi-Layered Thin Films Using XPS, HAXPES and Structure Modeling in *Strata*PHI**

**Kateryna Artyushkova, Norbert Biderman, Dave Watson**

*Physical Electronics*

\*Contact : [kartyushkova@phi.com](mailto:kartyushkova@phi.com)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a well-established technique for non-destructive analysis of the chemical composition of thin layers and interfaces. Angle-resolved XPS (AR-XPS) has been used to determine composition of depth profiles and layer thicknesses, traditionally with Al K $\alpha$  (1486.6 eV) X-ray beams for depths up to 5-10 nm below the surface. In recent years, new AR-XPS capabilities have been added to Physical Electronics XPS scanning microprobe instruments including Cr K $\alpha$  (5414.8 eV) hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) that can probe buried interfaces up to 15-30 nm below the surface. Coinciding with the HAXPES development, the *Strata*PHI analysis software was developed to reconstruct quantitative, non-destructive XPS/HAXPES depth profiles from angle-dependent and single-angle photoelectron spectra.

In this talk, we will show that the *Strata*PHI software has been further developed to combine Al K $\alpha$  and Cr K $\alpha$  XPS and HAXPES data within a single depth profile to enhance extracted analytical information from various depths below the surface. We will explore the method of the combined technique as well as its application to multilayered thin film samples. The updated *Strata*PHI software also includes a fractional coverage analysis mode, relevant in situations where ultra-thin films exist as discrete islands – commonly observed in early thin-film deposition stages on the substrate rather than as a continuous, uniform film. A model system of discrete molybdenum sulfide (MoS<sub>2</sub>) monolayer triangles deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrate will be discussed.

Such added *Strata*PHI capabilities allow for scientists and engineers in metrology and research & development to analyze multi-layered thin films and ultra-thin films rapidly and non-destructively without potentially damaging ion beam sputtering that might otherwise be required to depth-profile or sputter-clean adventitious contamination off the surface.

---

## Complémentarité REELS/XPS pour la détermination *in situ* de la composition en indium/gallium de nano-gouttelettes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ sur GaAs(111)A

Romain Jouanneaud<sup>a\*</sup>, Guillaume Monier<sup>a</sup>, Luc Bideux<sup>a</sup>, Philip Hoggan<sup>a</sup>, Christine Robert-Goumet<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France

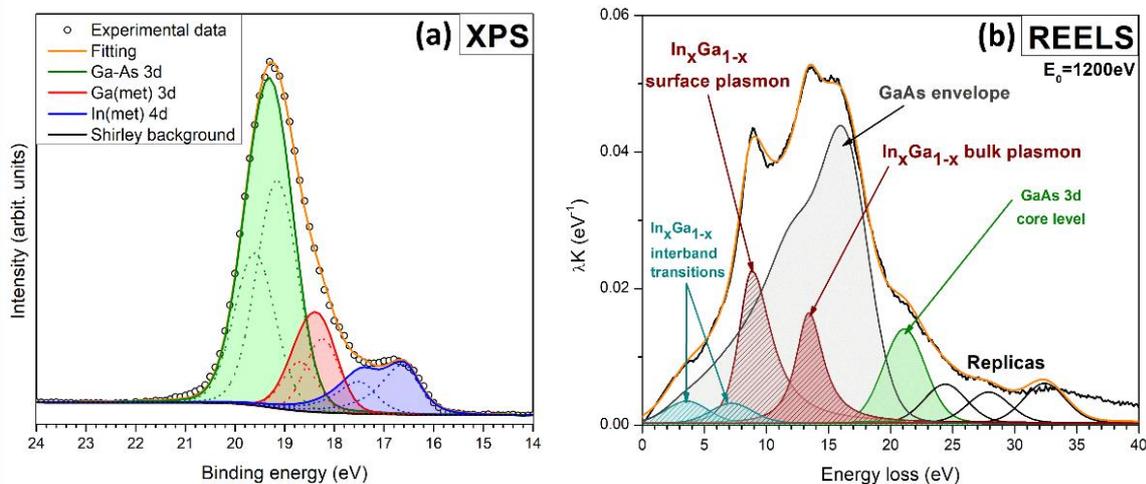
\*Contact: [romain.jouanneaud@uca.fr](mailto:romain.jouanneaud@uca.fr)

### Résumé

Les boîtes quantiques de nitrure d'indium gallium ( $\text{InGa}_x\text{N}$ ) offrent d'intéressantes perspectives pour la réalisation de LED, diodes et cellules photovoltaïques ainsi que pour la communication quantique. L'enjeu technologique associé est de faire varier la composition indium/gallium pour obtenir différentes longueurs d'onde allant de l'infrarouge ( $\text{InN}$ ) à l'UV ( $\text{Ga}_x\text{N}$ ), tout en assurant une bonne qualité cristalline.

Historiquement, la croissance de boîtes quantiques de semiconducteurs III-V sur substrat semiconducteur a d'abord été réalisée par mode Stranski-Krastanov résultant du fort désaccord de maille entre la couche épitaxiée et le substrat. Plus récemment, l'épitaxie de gouttelettes a émergé comme une technique de croissance prometteuse, permettant notamment un meilleur contrôle des distributions de taille et de composition, de la densité ( $\text{cm}^{-2}$ ) et de la cristallinité de boîtes quantiques III-V. La première étape consiste en le dépôt de gouttelettes métalliques d'élément III (In, Ga) soumises dans un second temps à un flux d'élément V (ici, N). Étudier la formation des gouttelettes  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$  est alors une étape clé vers l'obtention de boîtes quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  par épitaxie de gouttelettes. Pour cela, il devient nécessaire de développer un outil de caractérisation *in situ* de la composition en indium/gallium des gouttelettes.

L'objectif de cette présentation est alors de montrer que l'utilisation complémentaire de deux spectroscopies électroniques – X-ray Photoelectron Spectroscopy (**XPS**) et Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy (**REELS**) – permet la détermination *in situ* de la composition en indium/gallium des gouttelettes. Une modélisation des intensités XPS, basée sur la décomposition des niveaux de cœur Ga3d et In4d, permet dans un premier temps d'estimer la quantité d'indium et de gallium déposée sur la surface. En REELS, nous avons tout d'abord développé une méthode de décomposition des probabilités de pertes  $\lambda K$ . Puis, à partir de décompositions de référence (Ga, In, GaAs), nous avons pu décomposer les probabilités de perte pour les gouttelettes  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$  sur GaAs(111)A. En développant un modèle semi-empirique de l'énergie du plasmon de volume de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$  selon la stœchiométrie  $x$ , nous pouvons déterminer depuis la REELS la composition en indium/gallium des gouttelettes. La comparaison entre les valeurs obtenues en XPS et en REELS permet alors de discuter du mélange entre Ga et In pour former les droplets  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$ . Ces travaux conduisent à des résultats prometteurs pour la croissance de boîtes quantiques d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sur GaAs(111)A par épitaxie de gouttelettes.



**Figure 1.** (a) Décomposition XPS des niveaux de cœur In4d et Ga3d et (b) décomposition REELS des probabilités de pertes  $\lambda K$  ( $E_0=1200\text{eV}$ ) pour des nano-gouttelettes  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$  auto-assemblées sur GaAs(111)A.

## La force des spectroscopies d'électrons pour comprendre la conductivité de surface et la réactivité des nanodiamants hydrogénés

**Christian Njel<sup>a,b</sup>, Mathieu Frégnaux<sup>a</sup>, Jean-Charles Arnault<sup>b</sup>, Hugues A. Girard<sup>b</sup>,  
et Damien Aureau<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Institut Lavoisier de Versailles (ILV), UMR 8180, CNRS, UVSQ - Université Paris-Saclay, 78000 Versailles, France

<sup>b</sup> Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191 Gif sur Yvette, France

\*Contacts: [christian.njel2@uvsq.fr](mailto:christian.njel2@uvsq.fr) & [damien.aureau@uvsq.fr](mailto:damien.aureau@uvsq.fr)

### Résumé

Les nanodiamants (NDs) broyés tirent leurs propriétés chimiques, électroniques, thermiques et optiques exceptionnelles du diamant massif dont ils sont issus. Celles-ci sont fortement influencées par les terminaisons de surface dont l'importance est exaltée dans le cas d'un nanomatériau. La polyvalence de leur fonctionnalisation chimique joue un rôle majeur dans leurs propriétés physicochimiques et électroniques permettant d'envisager leur utilisation pour la photo(électro)catalyse ou la délivrance de médicament [1]. Cette étude vise à combiner les spectroscopies XPS, UPS et REELS, afin de déterminer la structure de bande des NDs (30 nm) présentant différentes chimies de surface : hydrogénés (H-MND) et oxydés (Ox-MND). Le rôle déterminant du substrat sur lequel sont déposés ces NDs sera démontré. En effet, la couche de H-MND apparaît clairement plus uniforme sur les substrats hydrophobes alors que la mouillabilité de la dispersion des Ox-MND est plus élevée sur les substrats hydrophiles. Les mesures REELS et FTIR ont montré l'efficacité de l'hydrogénation et l'absence de carbone  $sp^2$  en surface des NDs (transition  $\pi-\pi^*$  non détectée). La largeur de bande interdite des NDs a été estimée à environ 5,5 eV par REELS. Cette valeur est très proche de celle du semiconducteur massif. Les décalages rigides observés sur les spectres XPS des deux types de NDs reflètent une différence de conductivité et de réactivité de surface selon leurs terminaisons de surface [2]. La reconstruction du diagramme d'énergie de H-MND à partir des mesures UPS a révélé une affinité électronique négative (NEA) associée à une conductivité semblable à celle d'un diamant fortement dopé p.

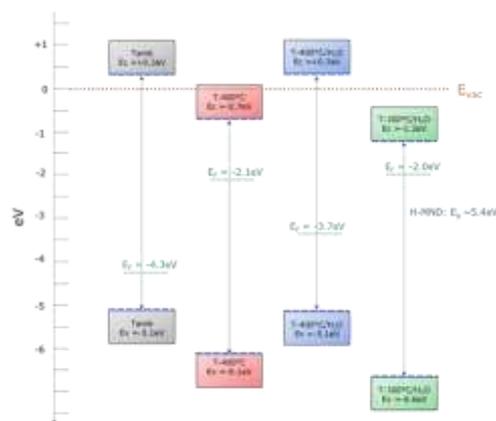


Figure 1: variation du diagramme énergétique de H-MND en fonction du traitement thermique et du contact à l'em

Afin d'étudier l'influence des adsorbats, des recuits *in situ* ont été effectués jusqu'à 400°C. Les mesures combinées UPS/XPS des H-MNDs montrent une évolution progressive du comportement de semiconducteur de type p vers un comportement de type intrinsèque avec l'augmentation de la température de recuit. Ce phénomène est donc associé à la désorption d'espèces chimiques. Sa réversibilité est obtenue lors de cycles successifs « exposition à l'eau - recuit », ce qui confirme le rôle clé des adsorbats dans la conductivité de surface (voir figure 1).

Ce travail a été réalisé dans un souci de répétabilité des analyses, afin d'affiner la fiabilité des résultats obtenus par ces spectroscopies pour la caractérisation des matériaux à base de carbone. Ces approches seront confrontées à la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et étendues aux NDs synthétisés par détonation moins cristallins (approche bottom-up) qui sont aussi des candidats prometteurs pour la photocatalyse ou diverses applications dans le domaine de l'énergie.

### Références

1. J.C. Arnault, H.A. Girard, Current Opinion in Solid State and Materials Science 21 (2017), 10-16
2. L. Saoudi et al, Carbon 202 (2023), 438-449

### Remerciements

Les auteurs remercient les LabEx CHARM3AT et NanoSaclay pour le financement des travaux de C. Njel.

## ***Operando* investigation of the energy landscape in nanocrystal-based devices**

**Mariarosa Cavallo<sup>a,\*</sup>, Erwan Bossavit<sup>a,b</sup>, Pavel Dudin<sup>b</sup>, Jose Avila<sup>b</sup>, Yoann Prado<sup>a</sup>, Debora Pierucci<sup>a</sup>, Emmanuel Lhuillier<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Sorbonne Université, CNRS, Institut des NanoSciences de Paris, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

<sup>b</sup> Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, 91190 Saint-Aubin, France.

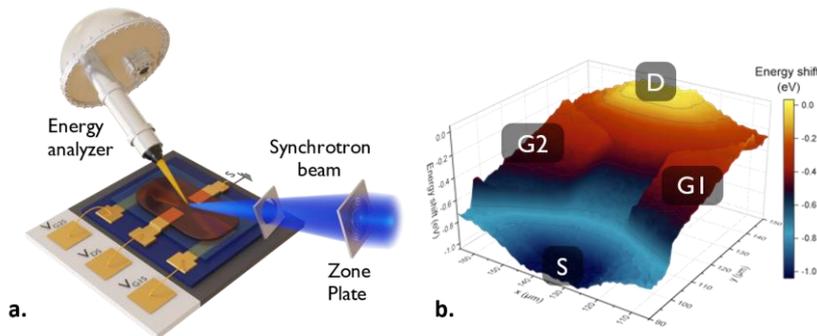
\*Contact: cavallo@insp.upmc.fr

### **Résumé**

Colloidal nanocrystals (NCs), thanks to their unique optical properties, have gained a central role in the fabrication of optoelectronic devices, ranging from light sources in displays to infrared imagers.

In the design of such devices, the integration of NCs requires a deep knowledge of the electronic structure. Conventionally, device optimization has relied on measurements of the pristine material, overlooking the realistic environment where nanocrystals are surrounded by dielectrics, electrodes, transport layers and in the presence of applied electric fields. Therefore, the need arises for methods that can provide insight into the electronic structure of these devices *in-situ* and *operando*.

In this work<sup>1</sup>, we explore the potential of nanobeam soft X-ray photoemission microscopy<sup>2</sup> as a probe for the investigation of the energy landscape in NC-based devices under operation. This technique offers a unique combination of photoemission's ability to reveal band alignment and sub-micron spatial resolution, which allows for the correlation of energy shifts with device geometry.



**Figure 1.** a. Schematic of the X-ray photoemission microscopy setup. b. 3D mapping of the energy shift under drain and gate bias application.

Results obtained for an HgTe NC-based field-effect transistor are presented. A core level in the NC film is tracked under various bias application on the gates and drain terminals, allowing for a complete 3D reconstruction of the energy landscape. Furthermore, thanks to the high spatial resolution, mapping of the vectorial distribution of the electric field is obtained, revealing the current flow paths in the NC film.

We also show that the method can be applied to a variety of geometries and materials,<sup>3</sup> allowing direct access to parameters such as the built-in potential of a diode<sup>4</sup> or the coupling of ferroelectric with nanocrystals.<sup>5</sup>

The results show that *in operando* photoemission microscopy is a promising tool for the optimization of NC-based devices, offering a deeper understanding of their electronic structure and performance under realistic working conditions.

### **Références**

1. Cavallo, M., Matrippolito, D., Bossavit, E., et al. **2024**, *submitted*.
2. Avila, J. and Asensio, M. C. *Synchrotron Radiation News*, **2014**, 27 (2), 24-30.
3. Cavallo, M., Bossavit, E., Zhang, H., et al. **2023**, *Nano Letters*, 23 (4), 1363-1370.
4. Cavallo, M., Alchaar, R., Bossavit, E., et al. **2023**, *Nanoscale*, 15 (21), 9440-9448.
5. Cavallo, M., Bossavit, E., Matzen, S., et al. **2023**, *Advanced Functional Materials*, 33 (34), 2300846.



## **Recent Developments in our Electron Spectroscopy Portfolio: A Brief Overview**

**Hrag KARAKACHIAN<sup>a\*</sup>**

*<sup>a</sup> Scienta Omicron*

*\* [Hrag.Karakachian@scientaomicron.com](mailto:Hrag.Karakachian@scientaomicron.com)*

## Spectroscopie par photoémission et applications médicales en biomatériaux

**Pascale Chevallier<sup>a\*</sup>, Andranik Sarkissian<sup>b</sup>, Laurent Houssiau<sup>c</sup>, Diego Mantovani<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Lab Biomatériaux et Bioingénierie, Chaire de Recherche du Canada Tier I, Dept Génie des min-mét-matériaux & Médecine Régénératrice, CHU de Québec, Université Laval, Québec, Canada

<sup>b</sup> Plasmionique Inc, Varennes, Canada

<sup>c</sup> Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique, Institut de la matière structurée (NISM), Université de Namur, Namur, Belgique

\*Contact: pascale.chevallier@crchudequebec.ualval.ca

### Résumé

Au cours des dernières décennies, les biomatériaux, les organes artificiels et la médecine régénérative ont sauvé et amélioré la qualité de vie de millions de patients dans le monde entier. Des polymères, des métaux, des céramiques et des matériaux hybrides ont été conçus, optimisés et validés pour la fabrication de systèmes performants transférables en clinique. Si les propriétés globales des biomatériaux sont essentielles pour garantir la stabilité structurelle des dispositifs, leurs propriétés de surface sont elles aussi la clé pour garantir leurs performances cliniques lorsqu'ils sont implantés chez l'homme.

Les revêtements à base de plasma ou de modifications chimiques ont été étudiés tout au long de la dernière décennie pour greffer des molécules bioactives afin d'améliorer l'intégration du dispositif dans l'organisme. La bactéricité, l'endothélialisation, l'activité cellulaire ne sont que quelques exemples des processus qui ont été développés en laboratoire puis transférés aux entreprises pour améliorer les performances cliniques des dispositifs médicaux et des implants. La plupart du temps, les performances biologiques, ainsi que l'adhésion, la cohésion et la stabilité à l'interface entre le substrat et le revêtement ont été les défis qui ont nécessité la spectroscopie de photoémission comme étape obligatoire pour la validation et l'optimisation des propriétés de surface.

Dans cet exposé, nous décrivons le rôle primordial que joue la spectroscopie de photoémission dans la caractérisation et optimisation des procédés tels que la fonctionnalisation, greffage de biomolécules, et/ou dépôt de nano-revêtement pour des applications dans le domaine de la santé et de la médecine régénérative. Des études de cas mettant en avant les résultats de la spectroscopie de photoémission pour concevoir et valider la prochaine génération de stents proactifs<sup>1</sup>, de surfaces antibactériennes pour les implants dentaires, cathéters, masques, etc.<sup>2-4</sup> et des implants biodégradables<sup>5</sup> seront présentées et discutées.

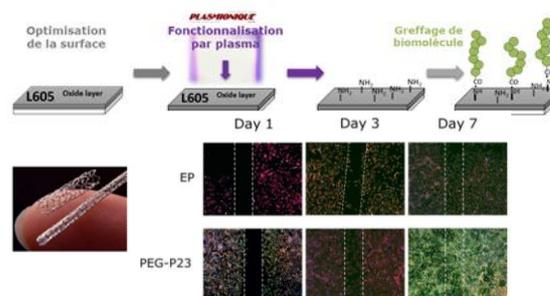


Figure 1. Vers un stent proactif

### Références

1. S. Diaz-Rodriguez, P. Chevallier, C. Paternoster, V. Montano-Machado, C. Noel, L. Houssiau, D. Mantovani, *RSC Advances*, **2019**; 9(4), 2292-2301 ; S. Diaz-Rodriguez, C. Loy, P. Chevallier, C. Noël, L. Houssiau, D. Mantovani, *Biointerphases*, **2019**, 14, 05100S ; Diaz-Rodriguez, C Rasser, J Mesnier, P Chevallier, R Gallet, D Mantovani, G Caligiuri. *European Heart J*, **2021**, 42(18), 1760-1769
2. L. Bonilla-Gameros; P. Chevallier; F. Copes; A. Sarkissian, D. Mantovani, *Diam. Relat. Mater.*, **2022**, 130, 109430 ; G. Morand, P. Chevallier, L. Bonilla-Gameros, S. Turgeon, M. Cloutier, M. Da Silva Pires, M. Tatoulian, L. Houssiau, D. Mantovani, *Surf Interf. Anal.* **2021**;1-14
3. F. Da Silva Veloso, P. Chevallier, H. J. Wiggers, F. Copes, B. Drouin, D. Mantovani, *Coatings, special issue Advances in Functional Bio-Coatings*, in press
4. G. Bedeschi Calais; J. Batista Maia Rocha Neto; R. Aparecido Bataglioli; P. Chevallier; J. Tsukamoto; C. Weis Arns; D. Mantovani; M. Masumi Beppu, *Appl. Surf. Sci.*, **2023**,
5. L. Marin de Andrade, C. Paternoster, P. Chevallier, S. Gambaro, D. Mantovani, *Bioactive Mater.*, **2021**, 11, 166-180 ; L. Marin de Andrade, P. Chevallier, C. Paternoster, F. Copes, D. Mantovani, *Key Eng. Mater.*, **2023**, 967(1):79-87



## Fiabilité des protocoles post-mortem pour l'étude de la SEI par XPS : de l'assemblage des cellules à l'analyse des données

**Anass Benayad<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *University Grenoble Alpes, CEA, LITEN 38054 Grenoble, France*

*\*Contact: anass.benayad@cea.fr*

### Résumé

Une étude inter-laboratoires a été réalisée pour examiner la composition de l'interphase électrolyte solide (SEI) sur une électrode de graphite après un cycle de charge et décharge dans deux électrolytes différents. Les résultats de cette étude ont montré que les protocoles post-mortem utilisés pour caractériser et analyser les électrodes peuvent être perturbés par plusieurs sources d'artefacts, de la fabrication des électrodes à l'analyse des données. Plusieurs laboratoires spécialisés dans la fabrication de batteries et la caractérisation par spectroscopie de photoémission à rayons X (XPS) ont participé à l'étude afin d'identifier les sources de cohérence et de disparité dans les résultats. Des recommandations ont été formulées pour identifier et minimiser ces sources d'artefacts, afin d'améliorer l'étude de la composition chimique des SEI. La mise en place d'un flux de travail détaillé, depuis l'assemblage de la cellule jusqu'à l'analyse des données XPS, est également proposée pour assurer une meilleure cohérence des résultats entre les laboratoires.

### Remerciements :

The authors acknowledge the support from the BIG-MAP, funded by the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Program under Grant Agreement No. 957189. The project is part of BATTERY 2030+, the large-scale European research initiative for inventing the sustainable batteries of the future.

We gratefully acknowledge the contributions of each co-author to this interlaboratory work-flow.

*Cinthya N. Herrera<sup>a</sup>, Federico Capone<sup>b</sup>, Roberto Fantin<sup>c,d</sup>, François Cadiou<sup>e</sup>, Nataliia Mozzhukhina<sup>f</sup>, Quentin Jacquet<sup>g</sup>, Jackson Flowers<sup>h</sup>, Stefan Fuchs<sup>h</sup>, Andrew Naylor<sup>i</sup>, Lucía Pérez Ramírez<sup>b</sup>, Alexandre Ponrouch<sup>j</sup>, Giorgio Baraldi<sup>k</sup>, Elixabete Ayerbe<sup>k</sup>, Christian Wölke<sup>l</sup>, Isidora Cekic-Laskovic<sup>l</sup>, Khawla Zrikem<sup>d</sup>, Shatakshi Saxena<sup>d</sup>, Lai Thanh Loan<sup>d</sup>, Jean-Pascal Rueff<sup>b</sup>, Poul Norby<sup>m</sup>, Sandrine Lyonnard<sup>g</sup>*

<sup>a</sup>*Institut Laue-Langevin, 71 av. de Martyrs, 38000 Grenoble, France*

<sup>b</sup>*Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint-Aubin, France*

<sup>c</sup>*Université Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France*

<sup>d</sup>*CEA-LITEN/DTNM, F-38054 Grenoble, France*

<sup>e</sup>*ESRF, 71 av. de Martyrs, 38000 Grenoble, France*

<sup>f</sup>*Department of Physics, Chalmers University of Technology, 412 96 Göteborg, Sweden*

<sup>g</sup>*Université Grenoble Alpes, CNRS, CEA, IRIG-SyMMES, 17 avenue des Martyrs, Grenoble, France*

<sup>h</sup>*Karlsruhe Institute of Technology (KIT) Institute of Physical Chemistry (IPC) Fritz-Haber-Weg 2, 76131 Karlsruhe, Germany*

<sup>i</sup>*Department of Chemistry – Ångström Laboratory Uppsala University Box 538, Uppsala S-751 21, Sweden*

<sup>j</sup>*Institut de Ciència de Materials de Barcelona, ICMA-B-CESIC, Campus UAB, Bellaterra 08193, Spain*

<sup>k</sup>*Centre for Cooperative Research on Alternative Energies (CIC energiGUNE), Basque Research and Technology Alliance (BRTA), 01510 Vitoria-Gasteiz, Spain*

<sup>l</sup>*Helmholtz Institute Münster (IEK-12), Forschungszentrum Jülich GmbH, Corrensstraße 46, 48149 Münster, Germany*

<sup>m</sup>*Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark*

## Probing the composition of calcium phosphate minerals by X-ray photoelectron spectroscopy: Selectivity, accuracy and precision

Brittany Foley <sup>a,b</sup>, Christophe Méthivier <sup>a</sup>, Antoine Miche <sup>a</sup>, Saremlé Guira <sup>a</sup>, Laetitia Valentin <sup>a</sup>, Karim El Kirat <sup>b</sup>, Clément Guibert <sup>a</sup>, **Jessem Landoulsi** <sup>a,b,\*</sup>

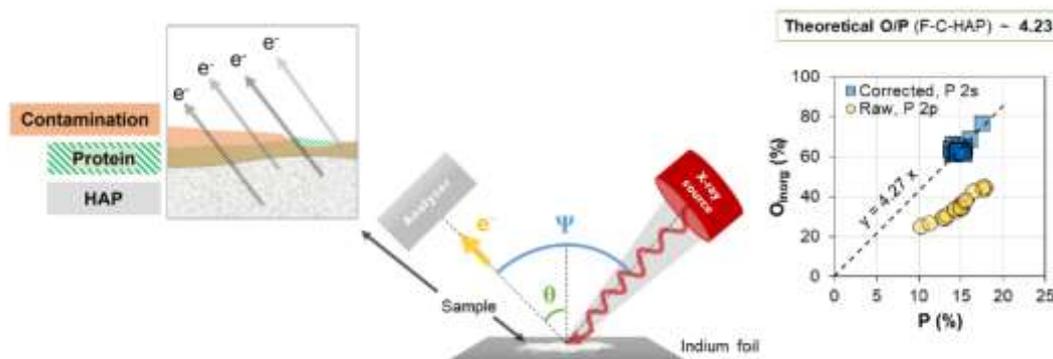
<sup>a</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, LRS, F-75005 Paris, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Biomécanique & Bioingénierie, CNRS, Université de Technologie de Compiègne, BP 20529, F-60205 Compiègne Cedex, France

\*Contact: [jessem.landoulsi@sorbonne-universite.fr](mailto:jessem.landoulsi@sorbonne-universite.fr)

### Résumé

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a surface science technique which is yet broadly used to probe the chemical composition of calcium phosphate (CaP) minerals. Quantification of chemical composition is less straightforward with the emergence of biomimetic mineralization strategies which give rise to the adsorption of various bio-organic compounds may occur at the mineral surface. This work addresses the state of real bio-organic/inorganic interfaces [1] in the context of (bio)-mineralization and the risk of inaccurate assessment of the mineral composition. For this purpose, we present methodological developments dealing with the reliability of XPS data and their interpretation on series of hydroxyapatites minerals with variable amounts of carbonate and fluoride ion substitutes and different (bio)-organic adlayers. A particular attention is dedicated to selectivity (adsorbed bio-organic compounds vs inorganic constituents), precision (generation of statistically meaningful data) and accuracy (differential screening effects and factors influencing the quantification) of XPS data. Through correlations established between experimental spectral data, guided by stoichiometry and charge balance, we show that significant discrepancies can be observed when quantifying phosphorus through the P 2p or the P 2s peak [2]. Importantly, we show that the O/P ratio is useful to assess the consistency of XPS data. By contrast, we suggest that the common interpretation of the Ca/P ratio with respect to surface chemistry should be approached cautiously, as quantification may require corrections that are rarely considered in the literature.



**Figure 1.** Schema depicting the configuration used for analyzing substituted hydroxyapatite minerals by XPS, and the correlations between spectral data providing discrepancy/consistency regarding the O/P ratio.

### Références

1. J. Landoulsi, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2024**, 325, 103054.
2. B. Foley, C. Méthivier, A. Miche, S. Guira, L. Valentin, K. El Kirat, C. Guibert, J. Landoulsi, *Applied Surface Science* **2024**, 647, 158577.



## **XPS surface analysis with in-situ correlative spectroscopy and ex-situ microscopy**

**Richard G. White\*, Paul Mack, Helen Oppong-Mensah, Robin E. Simpson, and Tim S. Nunney**

*<sup>a</sup> Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, West Sussex, UK.*

*\* richard.g.white@thermofisher.com*

### **Résumé**

Across a wide range of application areas, understanding the chemistry and structure of surfaces and interfaces is crucial. In the last fifty years, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has become established as a one of the key techniques for measuring surface and interface chemistry, and advances in instrumentation have enabled it to keep pace with the requirements for both academia and industry. XPS can deliver quantified surface chemistry measurements, and by using depth profiling, an understanding of layer and interfacial chemistry, but the limit on spatial resolution for XPS can prevent it from determining how the surface structure is related to the measured chemical properties. For example, how the changing morphology of the surface during a depth profile could influence the measured composition would be challenging to determine using XPS.

Other experimental techniques which are unable to match the surface selectivity of XPS are able to provide complementary information. Electron microscopy can provide high resolution imaging, with elemental composition provided by energy dispersive X-ray microanalysis, but without the same surface selectivity seen with XPS. This can be a perfect complement to XPS analysis, so long as the same points of interest can be identified. Other techniques such as reflected electron energy loss spectroscopy (REELS) and low energy ion scattering (ISS or LEIS) can provide additional information on electronic structure and surface segregation in-situ in the XPS instrument. Molecular spectroscopy, such as FTIR or Raman, can also provide complementary information to XPS, albeit with different sampling depths, which can be extremely useful to validate measurements or confirm particular molecular structures using the wide range of spectral libraries available for those techniques.

In this presentation, we will describe how instrumentation and software has been designed to facilitate correlative analysis. This takes one of two approaches: either measuring samples in an instrument designed to integrate XPS and HAXPES with reflected electron energy loss spectroscopy (REELS), low energy ion scattering (ISS or LEIS), and Raman spectroscopy, or by correlating data from SEM analysis with data from surface analysis instruments in an automated fashion. This will be complemented with examples in which utilizing correlative methods have led to a greater understanding of the material under investigation, using the combination of XPS, HAXPES & ISS to investigate perovskite materials, and using XPS, Raman and SEM to characterize 2D nano-materials.

## Interlayer-engineered enhanced remnant polarization in $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ferroelectric capacitors

**Adityanarayan Pandey<sup>a,b,\*</sup>, Rowtu Srinu<sup>b</sup>, Tom Iung<sup>a</sup>, Udayan Ganguly<sup>b</sup>, Nick Barrett<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

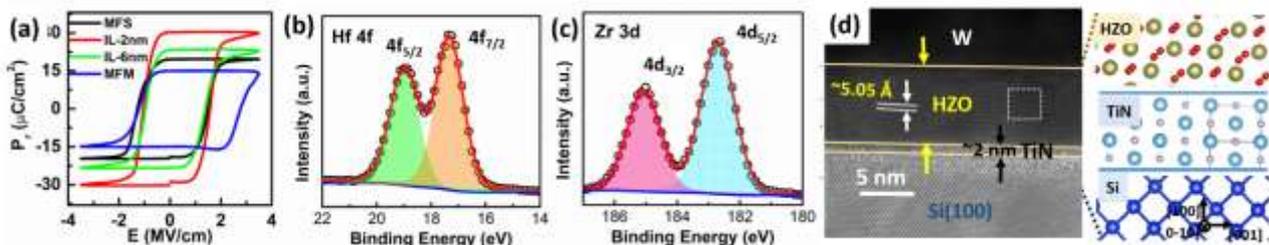
<sup>b</sup> Department of Electrical Engineering, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai 400076, India

\*Contact: adityanarayan.pandey@cea.fr

### Résumé

Ferroelectric  $\text{HfO}_2$ -based memory devices offer exciting potential for non-volatile memory and neuromorphic applications due to their low power consumption, excellent scalability, high switching speed, and compatibility with CMOS technology [1]. These devices harness ferroelectric properties attributed to a meta-stable non-centrosymmetric polar  $\text{Pca}_21$  orthorhombic phase (o-phase), which typically necessitates specific conditions such as strain, doping, or vacancies. Among these conditions, Zr-doping (HZO) stands out for its ability to yield high remnant polarization ( $P_r$ ) at relatively low thermal budgets. Also, the  $P_r$  value serves as a crucial metric for assessing the quality of ferroelectric films, particularly the o-phase. A higher  $P_r$  value indicates a larger fraction of the o-phase, leading to superior-quality ferroelectric films with reduced degradation effects such as imprint and drift during endurance cycling. Numerous methods have been explored in literature to enhance polarization in ferroelectric films, including high-pressure post-metallization annealing, thermal quenching, interlayer engineering, and plasma treatment during fabrication. In this study, we demonstrate the enhanced polarization in the HZO films by introducing  $\text{NH}_3$  plasma treated thin TiN interlayer [2].

The stacks with ammonia plasma treated TiN as interlayer (Si/TiN/HZO/W) is fabricated on heavily doped Si(100) substrate. The TiN and HZO layers are deposited by thermal ALD and the top electrode W (~50 nm), is patterned and deposited by sputtering followed by a lift-off process. Then full stack is annealed in  $\text{N}_2$  ambient at 600 °C for 30 s by using the rapid thermal annealing process. The X-ray diffraction (XRD), HRTEM is carried out to find the structural information, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is performed for the elemental study, and the electrical measurements are carried out by using Agilent B1500 semiconductor device analyzer with a B1530A waveform Generator module on  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  devices. The XRD confirmed polycrystalline nature of HZO and crystallized to almost o-/t-phases with suppressed m-phase due to in-plane strain applied by electrodes during annealing. The well-defined ferroelectric PUND hysteresis loops performed at 3.5 MV/cm applied field are compared in Fig. 1(a). The PUND measurement is performed to deduce ferroelectric polarization arising from domain switching by subtracting leakage current and linear dielectric response. The obtained  $2P_r \sim 62.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  values for interlayer film is higher in comparison to other standard stacks. Further, The Hf 4f and Zr 3d depict doublet peaks and the binding energy of Hf 4f<sub>7/2</sub> and Zr 3d<sub>5/2</sub> are located at 17.3 eV and 182.6 eV, respectively, revealing Hf-O/Zr-O bond formation and Hf to Zr ratio is close to ~1:1 (Fig. 1(b),(c)). Fig. 1(d) shows HRTEM images of the stack which reveals epitaxial relation between HZO and Si(100). The local epitaxy in HZO is possible as  $\text{NH}_3$  plasma exposed TiN acts as a seed layer for local epitaxial template formation and leading to improved ferroelectricity. This opens a new route to enhance the ferroelectric properties in HZO solid solution.



**Figure 1.** (a) Comparison of PE hysteresis loop, Fitted (b) Hf 4f, and (c) Zr 3d core levels spectra, and (d) HRTEM image of the Si/TiN(2nm)/HZO/W stack.

### Références

1. Böschke, T. S. et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, 99, 102903.
2. Srinu, R., et al., *IEEE Trans. Electron. Devices*, **2023**, 70, 6034.



## Evidence of 2D Cuprous Fluoride Existence

**Mikhail N. Petukhov\***

*ICB, Université de Bourgogne, Dijon, France*

*\*Contact: mikhail.petukhov@u-bourgogne.fr*

### Résumé

Two-dimensional (2D) metal halides have attracted a great interest for their tunable electronic, magnetic and topological properties. Copper halides are mainly stable components with a complex structure close to zinc blend. Copper(I) fluoride, in contrast to other cuprous halides, is recognized as unstable and not isolable. CuF readily transforms into CuF<sub>2</sub> and Cu, because of disproportionation reaction [1]. Nevertheless, possible existence of Cu(I) fluoride continues to be debated, especially in the theoretical literature [1,2]. Moreover, the data of single fluorine atom-copper surface interaction are missing or have attracted little attention [3]. The lack of detailed experimental studies of metal surface fluorination is partially caused by difficulties to work with aggressive fluoride compounds and ability to dose a low concentration of fluorine atoms on the surface.

The fluorinated fullerene molecules (C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> and C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>) have been used as a precursor of F-induced surface structures on Cu(001) and Cu(111). The fluorinated fullerene molecule, adsorbed in submonolayer coverage, self assembles on the surface and starts to lose the fluorine atoms gradually up to bare C<sub>60</sub>. Fluorine atoms further diffuse on the copper surface non covered by fullerene molecules and form surface superstructures. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is applied to track the interaction over time. The F-induced structures on Cu (001) and (111) planes are further studied by scanning tunneling microscopy (STM), and first-principles calculations based on density functional theory (DFT). The stable superstructures with (2√2×√2)R45-3F cell on Cu(001) and kagome-like structures with p(5×5)-12F and p(7×7)-24F periodicity on Cu(111) are observed by STM.

The XPS analysis, based on comparison of copper halides spectra at different copper valence state, indicates a strong chemisorption of fluorine atom and Cu(I) oxidation state on the surface. Absence of the final state splitting of Cu2p spectrum definitely excludes a presence of CuF<sub>2</sub> compound. From the obtained XPS and STM data, the model structures are verified by DFT calculations. The model of (2√2×√2)R45-3F on Cu(001) is proposed and fits well the observed STM contrast [4]. DFT confirms the existence of p(5×5)-12F and p(7×7)-24F superstructures for F/Cu(111), but predicts distortions of the kagome-like lattice which are not observed in STM at room temperature [5]. The stability of the structures is discussed in terms of the adsorption energy landscape and the F-F interaction. The results show that the interatomic F-F repulsion at submonolayer coverage stabilizes the ordered 2D fluorine superstructure on the copper surface and prevents the disproportionation reaction of cuprous fluoride predicted in the bulk case.

---

### Références

1. Walsh, A.; Catlow, C.R.A.; Galvelis, R.; Scanlon, D.O.; Schiffmann, F.; Sokol, A.A.; Woodley, S.M., *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 2565-2569.
2. Kuklin, M.S.; Maschio, L.; Usvyat, D.; Kraus, F.; Karttunen, A.J., *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 1-11.
3. Andryushechkin, B.V.; Pavlova, T.V.; Eltsov, K.N., *Surf. Sci. Rep.*, **2018**, 73, 83-115.
4. Petukhov, M.; Kruger, P.; Oreshkin, A.; Muzychenko, D.; Oreshkin, S., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, 126, 21390–21395.
5. Muzychenko, D.; Petukhov, M.; Kruger, P.; Oreshkin, S.; Surov, V.O.; Samorodskii, A.V.; Oreshkin, A., *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128, 6119–6125.

### Remerciements

Peter Kruger; Andrey Oreshkin; Dmitri Muzychenko; Sergei Oreshkin.

## Etude de l'activation de films minces getter à base de métaux de transition par spectrométrie de photoélectrons X après traitement thermique

**Yassine Tarmoul<sup>a\*</sup>, Géraldine Hallais<sup>a</sup>, Sylvain Lemettre<sup>a</sup>, Alain Bosseboeuf<sup>a</sup>,  
Clément Bessouet<sup>a</sup>, Charlotte Kutyla<sup>a</sup>, Johan Moulin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Université Paris-Saclay, CNRS, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, 91120, Palaiseau, France

\* [yassine.tarmoul@c2n.upsaclay.fr](mailto:yassine.tarmoul@c2n.upsaclay.fr)

### Résumé

Les films minces getter, constitués de métaux de transition, sont capables après activation par traitement thermique sous vide de piéger les molécules de gaz environnantes de manière irréversible. Un exemple de film getter est le film TiZrV développé et étudié par le CERN pour entretenir le vide dans les accélérateurs de particules [1]. Une deuxième application importante est leur utilisation dans l'encapsulation sous vide de micro/nanodispositifs afin d'obtenir un niveau de vide entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  mbar pendant toute la durée de vie du dispositif (10-20 ans). Le film getter le plus utilisé dans ce domaine est l'alliage Zr-Co-TR (TR pour terres rares).

Après dépôt et exposition à l'air ambiant, un film getter est inactif à cause de sa passivation par la couche d'oxyde natif. Pour qu'il devienne capable de sorber les molécules de gaz, il doit être traité thermiquement sous vide à une température dite « d'activation ». Au cours de cette étape, les atomes légers de surface (O, C, N, H) diffusent dans le volume pour libérer les liaisons métalliques de surface, réactives, et permettre la sorption de gaz (Fig. 1.a) [2].

Afin de diminuer la température d'activation du film getter, l'équipe MEMS et Instrumentation du C2N élabore des couches minces de nouveaux matériaux getter à base d'yttrium [3]. L'analyse sous ultra vide ( $< 10^{-8}$  mbar) de leur état de surface par spectroscopie de photoélectrons X, avant et après différents recuits effectués dans une chambre connectée à la chambre de caractérisation, a permis d'étudier la phase d'activation séparément de la phase de sorption. La température d'activation est déterminée lorsqu'une diminution de l'intensité des pics liés aux oxydes métalliques (Fig. 1.b) et une apparition de pics associés à des liaisons métalliques (Fig. 1.c) est mesurée. Ces phénomènes traduisent la dissolution de l'oxyde natif et donc l'activation du film getter. Les mesures XPS nous ont permis de déterminer une température seuil d'activation entre 100 et 150 °C pour un film YTi, pour 10 minutes de traitement thermique. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle d'un film getter de l'état de l'art, de 150 °C pendant 24 h [4]. Nous montrons aussi que les résultats des mesures XPS ont été cohérents avec d'autres méthodes d'analyses telles que des mesures électriques et les analyses par faisceau d'ions (RBS, NRA, ERDA).

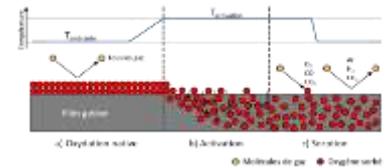


Fig. 1.a : Principe de l'activation getter

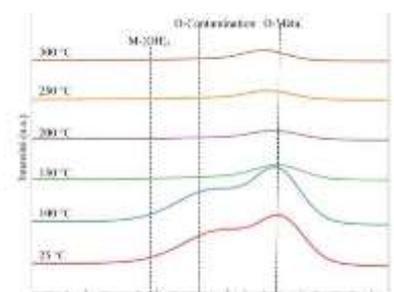


Fig. 1.b : Pics O1s en fonction de la température

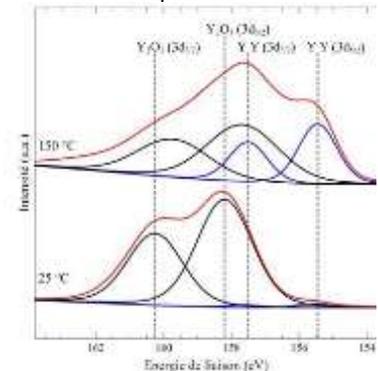


Fig. 1.c : Pics Y3d avant et après recuit à 150°C/10min

### Références

1. A. Prodromides, Thèse, Université de Lausanne, 2002
2. C. Bessouet, Thèse, Université Paris-Saclay, 2021
3. C. Bessouet et al., Journal of Vacuum Science & Technology A, 2021, 39 (5), pp.054202.
4. O. B. Malyshev et al., Vacuum, pp. 2035-2039, 2012

### Remerciements

Ces travaux ont été en partie financés par l'Agence Nationale de la Recherche (projet ANR-19-CE08-0011), le programme "IPCEI 2026", par le réseau RENATECH et le Conseil Général de l'Essonne.

## Surface science lab station for in-situ corrosion studies of actinide model systems

**T. Gouder<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> European Commission, Joint Research Centre – Directorate for Nuclear Safety and Security (JRC-Karlsruhe),  
Herrmann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

\*thomas.gouder@ec.europa.eu

### Abstract

Surface reactions play an important role in the handling of nuclear fuel. In particular, knowledge of the reaction mechanisms is important for prediction of the fuel behaviour under special conditions and under long term storage. One promising route for establishing the reaction mechanisms on the complex fuel is to replace it by simplified model systems. These allow addressing part-aspects of the overall process in single effect studies. In our approach, the fuel matrix is represented by sputter deposited thin films of actinide oxides or simulants for these (UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, mixed oxides, etc.) into which fission products, minor actinides, cladding or waste container materials are incorporated by co-deposition. The surface reactivity of these systems is studied in a two-step process.

- Single surface-gas interactions are investigated by studying the gas adsorption under UHV. While being different from real world corrosion conditions, the reaction parameters can be closely controlled (gas dosage, mixing, temperature...).
- Performing plasma reaction allows reaching high reaction stages (e.g. high oxides) and simulating the effect or radiolysis products on spent nuclear fuel.

The contribution presents the Surface Science Lab Station (Fig. 1) installed at JRC- Karlsruhe which is dedicated to such studies. The set-up integrates sample preparation, analysis and surface reactions in one single, well controlled environment to ensure unaltered, representative surfaces (avoiding e.g. contact with lab atmosphere). The laboratory is available to external users and its flexible design enables it fulfilling a great number of different tasks.



It allows carrying out sample preparation, and reactivity studies under UHV and ambient pressure. Special emphasis is given to the combination of spectroscopy techniques (XPS, UPS, BIS, TPD, HREELS, Kelvin probe) probing the average surface. The system has a modular setup, where the various techniques are mounted in individual chambers, which can be connected to the station on demand. Separation into independent devices ensures robust operation of such complex facility.

As example, we will report on the study of surface oxidation and reduction of uranium by oxygen, hydrogen and water, present either as molecular gases or as atomic gases (generated by ECR plasma). Films are analysed in-situ by X-ray and Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy. Pure U oxidation states of +4,+5 and +6 are observed and they correspond to U5f<sup>2</sup>, U5f<sup>1</sup> and U5f<sup>0</sup> configuration respectively [1]. The gradual oxidation of U under corrosive conditions can thus be followed in detail.

### References

1 G. El Jamal, T. Gouder, R. Eloirdi, and M. Jonsson, J. Nucl. Mater. 2022 (560), 153504.

## Investigation of magnetite oxidation to maghemite via in situ XPS analysis during annealing in dry air

**Saida Mtakham<sup>a\*</sup>, Hélène Magnan<sup>b</sup>, Antoine Barbier<sup>b</sup>, Olivier Heintz<sup>a</sup>, Bruno Domenichini<sup>a</sup>, C eline Dupont<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Département Interfaces, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), Dijon France*

<sup>b</sup> *Service Physique Etat Condense (SPEC), CEA-Université Paris Saclay-CNRS, Gif Sur Yvette, France*

\*Contact : [Saida.Mtakham@u-bourgogne.fr](mailto:Saida.Mtakham@u-bourgogne.fr)

### Résumé :

In an increasingly energy dependent world, finding and/or development of new sources of renewable and clean energy as well as storage media are mandatory. Consequently, hydrogen is regarded as a promising renewable alternative that minimizes CO<sub>2</sub> 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 thanks to their abundance in nature, their outstanding corrosion resistance and their non-toxicity even though their activity as photoelectrodes remains low. For this latter reason, we are conducting fundamental studies on the interfacial reactivity of these materials to understand the reasons for this low activity.

In this study, we have used *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to characterize the oxidation of an epitaxial film (6 nm) of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, spinel structure) grown on Pt(111) single crystal. The oxidation of magnetite to maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, still spinel structure) has been carried out under dry air (p = 1 hPa). Even though the Fe2p core level is complicated to interpret when the iron has mixed valences (see Figure 1), we have succeeded in showing that this oxidation takes place in two stages, one below 200 C and a second between 250 C and 275 C. This suggests that the thin film is made up of two types of ferrous ions, i.e. that Fe<sup>2+</sup> is found in two distinct environments. DFT calculations are currently being carried out to confirm this hypothesis.

Besides, we have also shown that maghemite returns to its initial magnetite state when annealed at 400 C in vacuum, epitaxy ensuring the spinel structure stability.

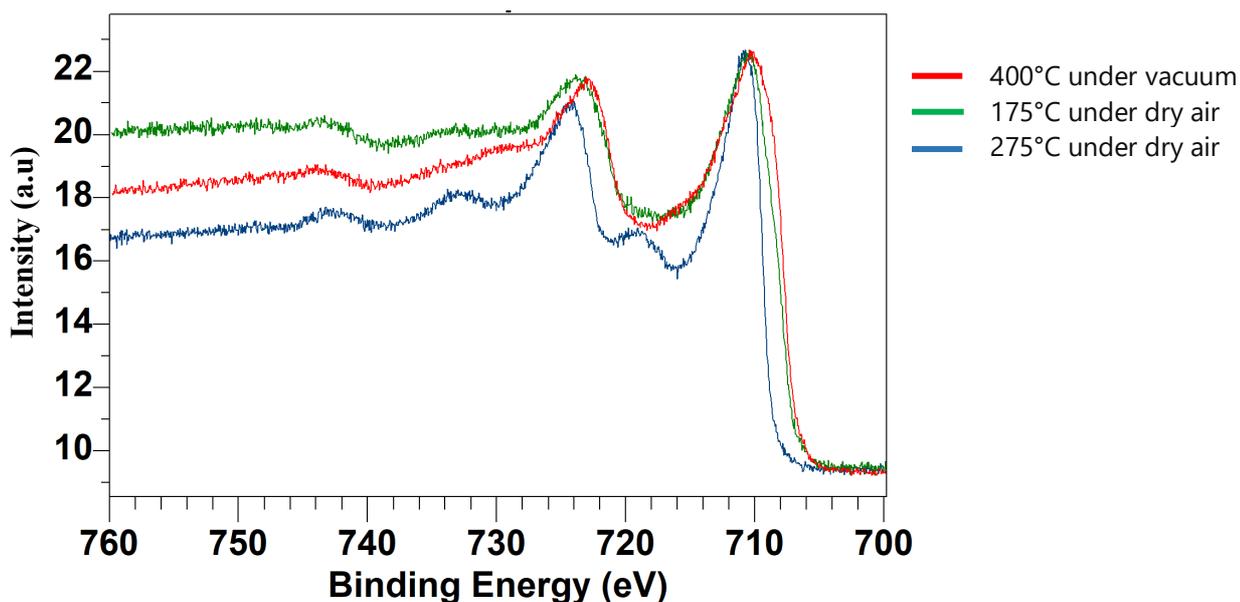


Figure 1: Fe2p core level for different oxidation stages of magnetite related to different annealing.

## XPS and TEM investigations of antireflective TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films for concentrated solar power technology

**Florian Chabanais<sup>1</sup>, Antoine Goulet<sup>1</sup>, Mireille Richard-Plouet<sup>1</sup>, Jonathan Hamon<sup>1</sup>, Nicolas Gautier<sup>1</sup>, Aissatou Diop<sup>2,3</sup>, Babacar Diallo<sup>4</sup>, Béatrice Plujat<sup>2</sup>, Angélique Bousquet<sup>3</sup>, Thierry Sauvage<sup>4</sup>, Audrey Soum-Glaude<sup>2</sup>, Éric Tomasella<sup>3</sup>, Laurent Thomas<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>PROMES-CNRS UPR 8521 (Laboratory of PROCESS, Materials, Solar Energy), Rambla de la Thermodynamique 66100 Perpignan, France / 7 rue du Four Solaire 66120 Font-Romeu-Odeillo-Via, France

Université de Perpignan Via Domitia, 52 Avenue Paul Alduy 66860 Perpignan, France

<sup>3</sup>Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, 24 Avenue Blaise Pascal 63178 Aubière, France

<sup>4</sup>CEMHTI-CNRS UPR 3079 (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation), Université d'Orléans, Site Cyclotron, 3A rue de la Férollerie 45071 Orléans, France

\*Contact: [florian.chabanais@cnrs-imn.fr](mailto:florian.chabanais@cnrs-imn.fr)

### Résumé

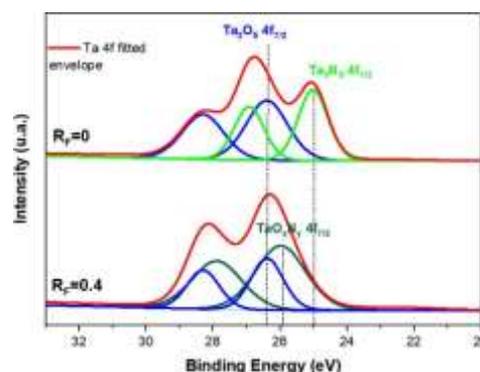
The solar energy resource is still relatively under-exploited although it could cover most of our energy needs. Beyond the development of photovoltaics, there is a worldwide challenge to deploy large-scale concentrated solar thermal power plants. One of their advantages is to propose storage of solar energy as heat that can be further transform into electricity on demand. The conversion of solar energy into heat needs to develop materials as thin films that fulfil the following requirements: high absorption in the visible range, low emissivity and good resistance at high temperatures. On top of this selective absorbing layer, an anti-reflective thin film has to be deposited in order to maximise the efficiency of the conversion. To this end, multi-layered optical coatings produced by plasma processes are developed in the NANOPLAST project ([nanoplast-project.cnrs.fr](http://nanoplast-project.cnrs.fr), ANR-19-CE08-0019).

The TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> anti-reflective layer is deposited by reactive magnetron sputtering from a metallic tantalum target by controlling the oxygen and nitrogen flow rates in the plasma discharge.

Characterisation by XPS (X-Ray Photoemission Spectroscopy) allowed us to better identify the chemical environments at the topmost surface of the anti-reflective layers produced and to estimate their different proportions which can be adjusted

according to the proportion of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in the chamber during deposition. In dedicated conditions, we were able to observe the coexistence of several chemical environments (Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or TaO<sub>0.9</sub>N<sub>0.9</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Figure 1).

To obtain additional information along the growth direction of the different films, Transmission Electron Microscopy (TEM) was performed on cross sections prepared by FIB (Focus Ion Beam). Scanning TEM (STEM) allowed us to ensure the structural and chemical homogeneity of the thin films, by combining HAADF (High Angle Annular Dark Field) imaging and EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) mapping. Selected Area Electron Diffraction (SAED) was used to confirm that the different chemical environments were present throughout the thickness of the thin films. This study illustrates the interest of multi-techniques characterisation to get a precise picture in terms of composition, structure, homogeneity of thin films and contributes to select the most suitable one for a targeted application.



**Figure 1** : High-resolution spectrum of Ta 4f. For R<sub>F</sub>=0 sample (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=0), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> chemical environments are present. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> are present in R<sub>F</sub>=0.4 sample (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=0.4).

### Remerciements

Acknowledgement for the financial support of the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) through the project NANOPLAST ANR-19-CE08-0019.

## Analyse par p-ARXPS et Profilage ionique de films d'épaisseur nanométrique de polyphosphazène sur n-InP

**Gianluca Visagli<sup>a\*</sup>, Mathieu Frégnaux<sup>a</sup>, Arnaud Etcheberry<sup>a</sup>, Anne-Marie Gonçalves<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Institut Lavoisier de Versailles UMR8180 CNRS\_UVSQ

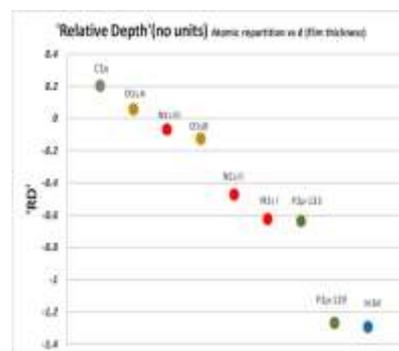
\*Contacts: gianluca.visagli@uvsq.fr, anne-marie.goncalves@uvsq.fr

### Résumé

La jonction  $\text{NH}_3(\text{liq})/\text{n-InP}$  permet de réaliser une passivation par dissolution anodique/précipitation d'un film de polyphosphazène (PPP). Les charges anodiques consommées, les modifications des réponses électrochimiques permettent de supposer l'existence d'un film de passivation nitruré, ultra-mince, d'une grande reproductibilité de recouvrement et de remarquable stabilité chimique post croissance. L'analyse XPS du film après extraction de la solution démontre la signature « phosphène-like » du film et renforce l'hypothèse électrochimique du recouvrement par un film ultra mince ( $e_{\text{PPP}} < 10\text{nm}$ ). La surface passivée peut être décrite chimiquement comme une hétérojonction polymère/SC :  $-(\text{NH}_2-\text{P}=\text{N})-(\text{n-InP})$ . Cette hypothèse conforme avec la réponse en photoémission implique implicitement un agencement chimique sur la surface très particulier qui implique une double distribution en énergie pour l'azote ainsi que pour le phosphore et un signal de matrice atténué par le recouvrement. Tous ces points ont été parfaitement établis, reste à travailler aussi précisément que possible l'organisation spatiale du film perpendiculairement à la surface d'InP. C'est aspect qui est présenté dans cette contribution.

Pour discriminer l'agencement spatiale du film PPP la réponse XPS résolue angulairement ont été utilisé. L'analyse es été effectué dans une configuration p-ARXPS (spectromètre Thermo Theta Probe) qui permet, par sectorisation angulaire de l'émission, de déterminer sans rotation l'évolution des différents signaux.

La dépendance angulaire de la « double » distribution en énergie de liaison du niveau N1s a été parfaitement établie ainsi que celle corrélée de la contribution P2p – 133eV en conformité avec les précédentes informations XPS. Le caractère enterré de la contribution In3d ainsi que celle du P2p-129eV a aussi été totalement démontré par cet approche. Enfin le travail sur la dépendance angulaire des signaux O1s et C1s présents dans les réponses a montré que ces deux éléments sont impliqués dans la partie la plus externe du film. Le point important les concernant est que l'on doit considérer pour décrire la contribution du carbone de contamination mais aussi une part de réactivité du film probablement sur une partie du « tapis externe de fonctionnalités amines » au moment de la rupture de la jonction et de l'extraction de la surface passivée. La figure 1 résume l'agencement spatial du film en travaillant de façon conjointe les évolutions angulaires des intensités des différentes composantes de chaque niveau de cœur. Notons que la distribution en échelle de profondeur de la figure 1 est constante si on cartographie la réponse dans le plan de surface. Pour compléter cette caractérisation spatiale non destructive du film nous avons procédé à son profilage XPS qui permet de réfléchir au « pelage » de sa structure stratifiée dès lors que le squelette polymère inorganique est partiellement déstructuré. La confrontation/complémentarité entre ces deux approches sera discutée en guise de conclusion.



**Figure 1. p-ARXPS et Répartition atomique dans le film de PPP**

## Multi-technique capabilities of the AXIS Supra+ for biomaterial surface analysis

C.J. Blomfield,\* A.J. Roberts, & J.D.P. Counsell

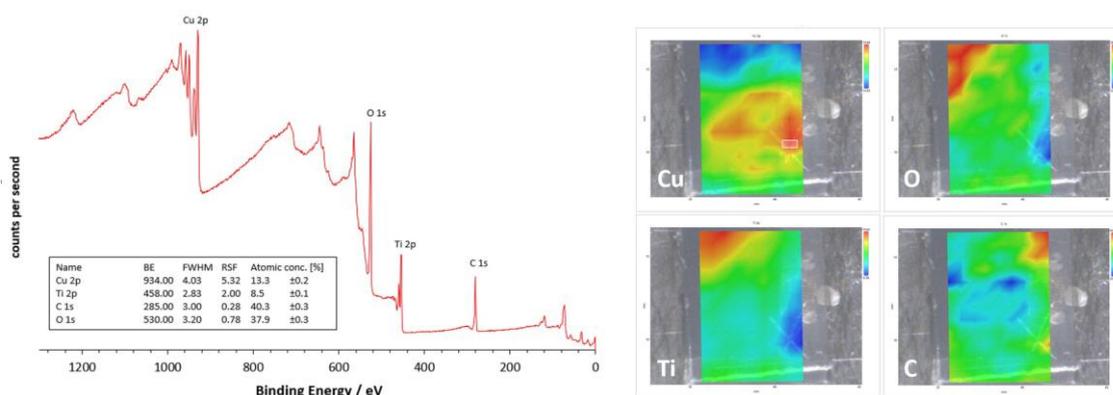
Kratos Analytical Ltd, Trafford Park, Manchester, M17 17GP, UK

\*Contact: [chris.blomfield@kratos.co.uk](mailto:chris.blomfield@kratos.co.uk)

Over 3 decades ago, Buddy Ratner contrasted a surface analyst's perspective of a surface with that of a biologist [1]. He observed that 'biologists will not invoke surface-induced effects in their hypotheses, whilst the surface-scientist on the other hand, will consider the problems of biology as being too complex and disorderly to be dealt with using the tools available'. Despite the disparity between disciplines, the gap is narrowing. Biologists are increasingly recognizing the significance of biomaterial surfaces, prompting a rise in surface analysis of biologically relevant substrates.

The most recent generation of photoelectron spectrometers provide unrivalled levels of automation, significantly reducing the complexity of data acquisition for expert and novice Users alike. The integration of additional analytical techniques has also facilitated a greater understanding of biomaterial surfaces. This presentation will highlight the capabilities of the multi-technique AXIS Supra+ for analysis of several interesting biomaterial samples.

A copper-based biocidal film was produced by an open environment CVD process, mimicking an online industrial process. X-ray photoelectron spectroscopy and sputter depth profiling were utilized to characterize the lateral and depth distribution of copper within the thin film [2]. Group array analysis facilitates the comprehensive examination of CVD film homogeneity across the entire sample, enabling the identification and further analysis of specific regions of interest.



**Figure 1.** (left) Large area survey spectrum, including relative atomic concentration, from as-received Cu biocidal thin film sample. (right) Elemental distribution displayed as a 'thermal map' overlaid on the optical microscope image of the sample.

A more complex analysis is introduced of drug distribution in anti-inflammatory coatings on bioresorbable polymer stents [3]. XPS provided quantitative information regarding drug distribution with  $Ar_n^+$  cluster depth profiling used to determine distribution of the drug into the stent structure. Analysis is also presented for stents submerged in buffer solution to mimic in-vivo effects on the drug concentration profile through the film as a function of time.

[1] B.D. Ratner, ed Surface characterization of biomaterials, Progress in biomedical engineering, vol. 6 Elsevier, 1988.

[2] Application note MO513(A) <https://www.kratos.com/resources/application-notes/> (accessed 8<sup>th</sup> April 2024)

[3] Application note MO441(A) <https://www.kratos.com/resources/application-notes/> (accessed 8<sup>th</sup> April 2024)



## Etude par spectroscopie de rendement de photoémission (PYS) des propriétés électroniques de surface de matériaux exposés à un plasma d'hydrogène.

**Jean Marc Layet<sup>1</sup>, Didier Guyomarc'h<sup>1</sup>, Marie-Amandine Pinault-Thaury<sup>2</sup>, Jocelyn Archard<sup>4</sup>, Mamiko Sasao<sup>3</sup>, Gilles Cartry<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Aix-Marseille Université, CNRS, ISFIN, PIIM, UMR7345, F-13013 Marseille, France

<sup>2</sup>GEMaC-CNRS/UVSQ, Université Paris-Saclay, Versailles, France.

<sup>3</sup>Organization for Research Initiatives and Development, Doshisha University, Kyoto 602-8580, Japan

<sup>4</sup>LSPM, CNRS-UPR 3407 Université Sorbonne Paris Nord, 99 Avenue J. B. Clément, F-93430 Villetaneuse, Fr

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

### Résumé

Le cadre de cette étude concerne le développement de sources d'ions négatifs d'hydrogène pour des applications en fusion thermonucléaire contrôlée. Ces sources d'ions négatifs sont constituées d'un plasma d'hydrogène dans lequel les ions négatifs sont majoritairement formés sur les surfaces en contact avec le plasma. Il s'agit d'un mécanisme de formation d'ions négatifs en surface : les ions positifs, les atomes issus du plasma, les atomes piégés dans le matériau et pulvérisés peuvent être éjectés de la surface après capture d'un ou deux électrons à la surface du matériau. La probabilité de création d'un ion négatif correspond à la probabilité de capture d'un ou deux électrons en surface. Cette probabilité dépend fortement des propriétés électroniques de surface du matériau. Les métaux à faible travail de sortie constituent un choix privilégié pour ces surfaces mais d'autres matériaux permettent de créer des flux importants d'ions négatifs notamment des matériaux isolants présentant une affinité électronique négative. En particulier nous comparons des surfaces métalliques au diamant ou encore à une électrode à faible travail de sortie dans le but de comprendre l'influence des propriétés électroniques de surface sur la probabilité d'ionisation. La difficulté de cette étude réside dans l'interconnexion entre le plasma et la surface. Le plasma hydrogène la surface et crée des défauts qui modifient les propriétés électroniques ce qui entraîne des modifications du taux de production des ions négatifs.

Pour comprendre les mécanismes en jeu et poursuivre l'évolution des états de surface, nous avons développé un diagnostic original de spectroscopie de rendement de photoémission (PYS) qui nous permet de mesurer *in-situ* après exposition au plasma l'énergie d'ionisation, le travail de sortie, l'affinité électronique et le rendement de photoémission. Cette spectroscopie consiste à balayer en longueur d'onde un faisceau lumineux et de mesurer le nombre d'électrons émis  $I_e/I_0$ . Nous avons développé et optimisé le système de mesure afin de travailler dans les conditions d'un réacteur plasma. Nous montrons que les propriétés électroniques de surface évoluent fortement en fonction des conditions expérimentales d'exposition au plasma (énergie des ions positifs, température de surface...) et nous corrélons ces changements avec l'évolution des rendements en ions négatifs.

---

### Références

1. D. Takeuchi, C. E. Nebel, S. Yamasaki *phys. stat. sol. (a)*, **2006**, 203, No. 12, 3100 – 3106



# Déverrouiller le potentiel de la spectrométrie : la nouvelle méthode d'analyse de spectre MFSA et son implémentation dans PAPE

**Kélian This**\*, Adrien Frigerio, Sébastien Colas

CEA Valduc, Laboratoire de Métrologie Nucléaire

\*Contact : [kelian.this@cea.fr](mailto:kelian.this@cea.fr)

## Résumé

*« Il est décevant de constater que la plupart des changements apportés aux programmes d'analyse spectrale ont été de nature cosmétique [...] plutôt que de s'attaquer aux problèmes connus des algorithmes de base qui ne sont toujours pas réglés. »*

G. Gilmore<sup>1</sup>

L'analyse de spectre consiste à identifier, déchiffrer et interpréter correctement les motifs (e.g. les pics) présents dans les données spectrales. Si les appareils de mesures sont matures et disponibles, l'analyse de spectre reste un défi technique majeur qui freine, voire empêche, l'adoption généralisée de la spectrométrie dans les divers secteurs industriels et scientifiques.

Plusieurs phénomènes contribuent à la difficulté mathématique de l'analyse, tels que la superposition des pics avec un continuum ou des motifs inconnus, la présence de multiplets, le bruit d'observation et la dérive de la chaîne de mesure dans le temps.

Pour des spectres simples, l'automatisation de l'analyse est possible, mais elle peut requérir des compromis difficiles, tels que la simplification du spectre, la nécessité de préparer les objets mesurés, des restrictions sur les conditions de mesure ou encore un temps de mesure plus long.

Pour des spectres complexes, l'automatisation n'est plus possible. L'analyse implique l'intervention d'un expert, ce qui donne lieu à des problématiques de gestion (i.e. de recrutement, de formation, d'éthique et d'intégrité) et de performances (i.e. capacités de mesure limitées, résultats non répétables et dépendants de l'expertise de l'opérateur, délais de traitement significatifs et occurrence d'erreurs aléatoires). L'analyse supervisée est une opération fastidieuse qui occupe une partie non négligeable du temps des experts.

La MFSA<sup>2</sup> (Model based Full Spectrum Analysis) est une nouvelle méthode d'analyse de spectre née d'un programme de 15 ans de recherche du CEA Valduc en réponse à un besoin opérationnel fort de l'industrie nucléaire. PAPE (Programme d'Analyse de sPEctre) est une implémentation logicielle de la MFSA actuellement en phase TRL7 pour son application à la spectrométrie gamma. Lors des JNSPE24, une démonstration technique sera dévoilée pour prouver l'automatisation, l'efficacité et la fiabilité de PAPE, en comparaison avec la méthode de référence.

En proposant une nouvelle solution qui repousse les limites classiques des méthodes d'analyse de spectre, PAPE promet de déverrouiller le recours en masse à la spectrométrie dans l'industrie.

---

## Références

1. Gilmore, G. (2008). *Practical gamma-ray spectroscopy*. John Wiley & Sons.
2. This, K. (2022). *Extraction semi-paramétrique de l'information issue de spectres gamma* (Doctoral dissertation, université Paris-Saclay).

## Application de la cryo-XPS à l'étude de l'interface eau/solide dans les ciments bas carbone

**Isidoro López<sup>a\*</sup>, Yannick Demeusy<sup>a</sup>, Olivier Heintz<sup>a</sup>, Anna Krystianiak<sup>a</sup>, Bruno Domenichini<sup>a</sup>, Sandrine Gauffinet<sup>a</sup>, Christophe Labbez<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup> Laboratoire ICB UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne, 21078 Dijon, France

\*Contact: [isidoro.lopez-marin@u-bourgogne.fr](mailto:isidoro.lopez-marin@u-bourgogne.fr)

### Résumé

Le béton est la substance la plus utilisée par l'humanité, juste après l'eau. Le ciment portland (CP) nécessaire à sa production représente environ 8 % des émissions de CO<sub>2</sub> d'origine humaine.<sup>1</sup> Bien qu'une petite partie de ces émissions puisse être réduite grâce à l'électrification des processus industriels, un grand pourcentage d'entre elles est intrinsèquement associé à la formation de l'un des composants essentiels du PC, le clinker. Ce matériau est essentiellement obtenu via la décomposition thermique du calcaire en oxyde de calcium :  $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$  ( $T \approx 1450$  °C). Le bilan massique correspondant se traduit par la formation de 0,8 tonnes de CO<sub>2</sub> pour chaque tonne de clinker produite. Dans ce contexte, l'une des solutions les plus prometteuses pour réduire l'empreinte carbone de l'industrie du ciment consiste à remplacer une partie du clinker présent dans le PC par des matériaux cimentaires supplémentaires (SCM). Parmi tous les SCM proposés, les argiles calcinées suscitent beaucoup d'intérêt et certains ciments qui en contiennent sont déjà produits et utilisés industriellement dans certains pays.<sup>2</sup>

Considérant que le durcissement du béton est dû aux réactions d'hydratation du clinker en présence de granulats, l'étude des interactions se produisant à l'interface eau/argile calcinée est essentielle pour comprendre la phase de durcissement de ce type de béton bas carbone. Une interaction particulièrement intéressante à analyser est l'interaction électrostatique qui se produit entre les particules d'argile et les ions présents dans l'eau. En effet, l'eau d'hydratation du béton a un pH élevé, ce qui signifie que les groupes silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) à la surface des particules d'argile calcinées peuvent être déprotonés. Par conséquent, les particules contiennent une charge négative à la surface qui est compensée par les cations présents dans l'eau.

Dans cette contribution, nous présentons nos premiers résultats sur l'étude XPS de l'interface eau/argile calcinée. Afin de préserver l'interface eau/solide dans des conditions d'ultravide, nous avons réalisé des expériences cryo-XPS, c'est-à-dire, l'interface a été congelée rapidement pour empêcher la cristallisation de l'eau et maintenue dans ces conditions pendant toute la durée du processus de mesure. Nous montrerons que les résultats ne peuvent pas être interprétés avec des méthodes simples basées sur l'utilisation des facteurs de sensibilité (RSF) des différents niveaux de cœur analysés. En lieu de cette approche, nous avons réalisé des simulations de l'aire des pics avec le logiciel SESSA en utilisant des modèles relativement simples compte tenu de la complexité de l'interface. L'optimisation du modèle nous a permis de calculer la densité de charge de surface des particules à différents pH et les valeurs ainsi obtenues se sont avérées cohérentes avec les mesures alternatives du même paramètre via titrage potentiométrique. Ainsi, nous démontrons que la méthodologie développée basée sur la combinaison d'expériences cryo-XPS + simulation SESSA est une approche plus puissante que les travaux précédents sur l'étude cryo-XPS de l'interface eau/solide inorganique basées sur l'utilisation de RSFs.<sup>3</sup>

### Références

1. Boden, T., Andres B. et Marland, G. Global CO<sub>2</sub> Emissions from Fossil-Fuel Burning, Cement Manufacture, and Gas Flaring, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, **2017**. [https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/emis/tre\\_glob.html](https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/emis/tre_glob.html).
2. Scrivener, K.; Avet, F.; Maraghechi, H.; Zunino, F.; Ston, J.; Hanpongpun, W.; Favier, A. *Green Materials* **2019**, 7 (1), 3–14.
3. Shchukarev, A. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2010**, 176 (1–3), 13–17.



## Unique equipment solution for photoelectron spectroscopy

**Lukasz Walczak** <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> *Science & Research Division, PREVAC sp. z o.o., Rogow, Poland*

\* *l.walczak@prevac.pl*

### Abstract

Nature has developed strategies to produce complex materials. Nanomaterials is an important and inspiring field and needs special attention from scientists and engineers to create new reasonable solutions. Photoelectron spectroscopy (PES) is valuable for the characterization of biomaterials [1], biointerfaces [2,3], polymer surfaces [4,5], solid-gas and solid-liquid interfaces with detailed chemical and elemental information of the surface composition. We would like to promote the latest equipment, technology solutions, and innovations in the photoelectron spectroscopies field. Here it will be presented an innovative and compact research platforms for the study of important phenomena in the current research. The design, construction, and technical parameters of a new equipment will be presented. We will report the technical solution and research results of XPS measurements conducted on the surface chemistry and electronic structures can be investigated.

---

### References

- [1] Sara A. M. El-Sayed et. al J Biomed Mater Res. 112 (2024) e35376.
- [2] Brittany Foley et. al Appl. Surf. Sci. 647 (2024) 158577.
- [3] Anna Taratuta et. al. Vacuum 214 (2023) 112187.
- [4] Vanessa de Cassia Gomes Videira et. al. Next Materials 3 (2024) 100071.
- [5] Krishna Priya Hazarika & J. P. Borah Scientific Reports 14 (2024) 427.)

## L'XPS sur le chemin de la catalyse industrielle

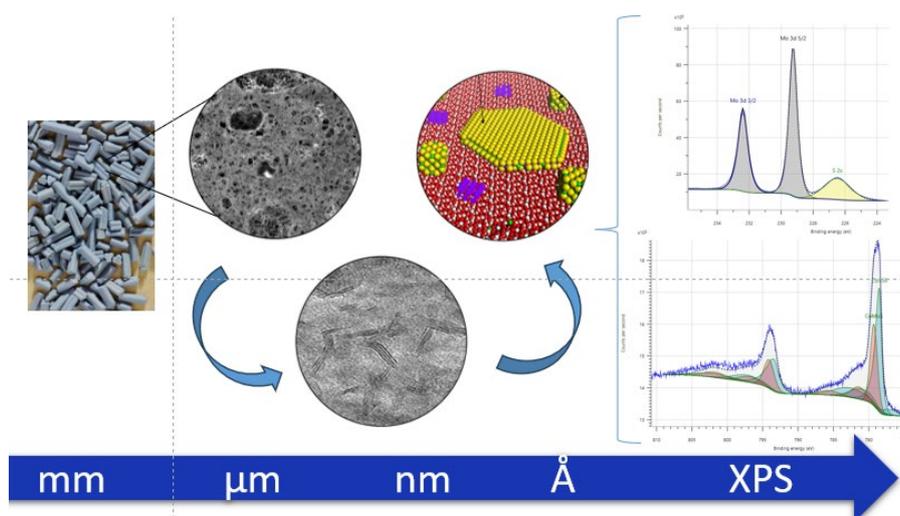
**Christèle Legens<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> IFPEN, Département Caractérisation des Matériaux, Rond-point de l'échangeur de Solaize, 69360 Solaize

\*christele.legens@ifpen.fr

### Résumé

Dans le contexte énergétique actuel et prévisionnel, les combustibles fossiles liquides représentent une part importante de la consommation mondiale d'énergie. Cependant, compte tenu de l'ambition de réduire les émissions nocives, telles que celles issues du soufre, les politiques sont devenues plus sévères, poussant l'industrie vers des carburants plus propres. Les catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) sont essentiels pour atteindre ces objectifs, qui sont fixés en Europe à 10 ppm de soufre dans les essences et gazoles<sup>1</sup>. Il existe donc une demande pour des catalyseurs plus efficaces, mais toujours économiquement compétitifs. Les catalyseurs industriels les plus utilisés pour l'HDS sont les catalyseurs à base de CoMo(P), supportés sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Afin d'améliorer les performances catalytiques, la caractérisation de ces matériaux est une étape essentielle. Outre les propriétés texturales, morphologiques, la spéciation de la phase active dite « CoMoS » est une donnée clef pour aller plus loin dans la compréhension de ses systèmes. La spectroscopie de photoélectrons X est une des techniques qui permet d'accéder à cette information, de part sa spécificité à discriminer les degrés d'oxydation et/ou environnement chimique des atomes concernés. Cela nécessite des développements méthodologiques et l'appui de techniques complémentaires telles que la microscopie électronique à transmission (MET) et les calculs de modélisation moléculaire (DFT)<sup>2</sup> pour aboutir à un modèle morphologique de la phase active en lien avec l'activité catalytique. Cette exposé sera l'occasion de présenter la démarche établie et d'illustrer de quelle manière les informations recueillies contribuent à la sélection des paramètres importants pour accompagner le développement de nouveaux catalyseurs plus performants.



### Références

<sup>1</sup> U.N. Environment Program, "The global sulphur progress tracker."

<sup>2</sup> H. Toulhoat, P. Raybaud, "Catalysis by transition metal sulphides", editions Technip, 2013

## Modification de la phase active et dépôt d'espèces carbonées sur des catalyseurs usés à base de cuivre après la réaction de déshydrogénation de l'éthanol

**Giovanni Pampararo<sup>a\*</sup>, Damien P. Debecker<sup>a</sup>,**

<sup>a</sup> Université catholique de Louvain (UCLouvain), Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN), Place Louis Pasteur 1, Louvain-la-Neuve, 1348, Belgium

\*Contact: giovanni.pampararo@uclouvain.be

### Résumé

La valorisation du bioéthanol en molécules plate-forme d'intérêt industriel est un domaine prioritaire du concept émergent de "bioraffinerie intégrée". Bien que des catalyseurs actifs aient déjà été mis au point pour convertir le bioéthanol en acétaldéhyde, leur désactivation rapide reste un défi non résolu. Dans cette réaction, le frittage et le coking des métaux sont préjudiciables à la durée de vie du catalyseur<sup>1</sup>. Qu'ils soient supportés par des matériaux à base de carbone<sup>2</sup> ou par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>3,4</sup> ou ZrO<sub>2</sub><sup>5</sup>, les catalyseurs à base de Cu les plus modernes se dégradent en quelques heures. Nous avons récemment développé des catalyseurs Cu-SiO<sub>2</sub> où le seule coking reste une limitation<sup>6</sup>. En particulier, nous avons développé des catalyseurs au moyen d'une méthode innovante soit AASG (Aerosol Assisted Sol-gel Method), qui permet d'obtenir des micro et nanosphères de silice où le composant métallique est constitué de nanoparticules fortement dispersées dans la matrice. Ici, nous avons suivi deux stratégies pour tenter de réduire la désactivation, soit en introduisant un deuxième élément (Ni) pour réduire le frittage, soit en introduisant des composés gazeux pour réduire la formation de coke. Nous avons étudié, au moyen d'une analyse XPS approfondie, les changements à la surface dans la phase active après la catalyse ainsi que les types d'espèces de carbone formées en fonction de l'environnement réactionnel.

En regardant le catalyseurs avant la catalyse, les signaux Cu2p apparaissent asymétriques et après déconvolution du Cu 2p<sub>3/2</sub>, deux contributions distinctes peuvent être mises en évidence, suggérant l'existence de deux espèces Cu(II) avec des environnements chimiques distincts à la surface du catalyseur. Comme documenté précédemment<sup>6</sup>, la première contribution à environ 933 eV est typiquement associée aux espèces CuO qui ressemblent aux oxydes «bulk», tandis que le seconde signal à une énergie de liaison plus élevée (environ 936 eV) indique la présence d'espèces Cu(II) bien dispersées interagissant avec le réseau de silice. De la même manière, aussi les catalyseurs bimétalliques Ni-Cu présentent des espèces similaires, suggérant un mélange homogène des deux éléments. Après catalyse, en XPS, la diminution du ratio Cu/Si est marquée, ce qui suggère la coalescence du cuivre mais il est intéressant de noter que l'utilisation de l'hydrogène comme dopant peut limiter considérablement le frittage. La région Cu 2p<sub>3/2</sub> a révélé la présence d'espèces Cu<sup>+</sup> et/ou Cu<sup>0</sup> avec des pics clairs à 932-933 eV. Cu<sup>+</sup> est également envisagée par l'épaule typique à environ 945 eV. La composante à 935-936 eV pourrait être attribuée à des espèces résiduelles de Cu(II). Leur présence peut s'expliquer par le fait que certaines des espèces interagissant avec le réseau de silice sont plus difficiles à réduire. Finalement, en examinant les ratios C/Si et C/Cu, la concentration globale de carbone augmente lors de la réaction, principalement en raison de la contribution du carbone aliphatique C-(C-H) et du carbone oxygéné C-O, C=O/O-C-O. Ces résultats indiquent une composition complexe des dépôts de carbone. En corrélant l'analyse XPS avec la technique ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), il a été possible d'obtenir des informations supplémentaires. En particulier, les fragments suivants peuvent être directement corrélés à l'acétaldéhyde (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), à l'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>), à l'acide acétique (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>). Les petits fragments aliphatiques (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>...) peuvent être corrélés à des espèces oligomérisées.

---

### Références

1. Y. Huang, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, 11(5):1652–64.
2. J. Ob-eye, et al, *Catalysts*, **2019**, 9, 66.
3. JF. De Wilde, et al. *ACS catal.*, **2014**, 12, 4425-33.
4. G. Pampararo, et al. *Appl catal A-gen*, **2020**, 602, 117710.
5. AG. Sato, et al. *J. Catal.*, **2013**, 307, 1-17.
6. G. Pampararo, et al. *Chem. Eng. J.* **2023**, 465, 142715.

## Résilience des espèces de Cu(I) à la surface d'électrodes de cuivre lors de l'hydrogénation électrocatalytique du Furfural

Luis Cardenas<sup>a\*</sup>, Clément Spadetto<sup>a</sup>, Cyril Hachemi<sup>a</sup>, Maxime Nouaille-Degorce<sup>a</sup>, Loïc Pendu<sup>a</sup>, Lou Bossert<sup>a</sup>, Robert Temperton<sup>b</sup>, Andrey Shavorskiy<sup>b</sup>, Mathieu S. Prévot<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université Lyon, Université Claude Bernard Lyon1, CNRS, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne, France

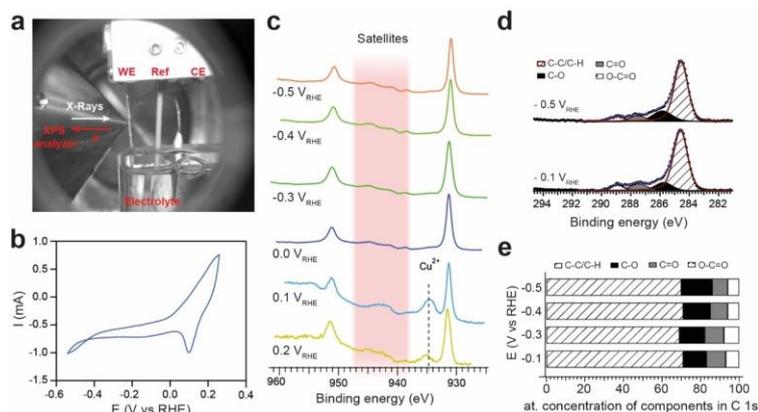
<sup>b</sup> MAX IV Laboratory, Lund University, 22100 Lund, Sweden

\*Contact: luis.cardenas@ircelyon.univ-lyon1.fr

### Résumé

La détermination de la nature de l'état chimique aux interfaces solide-liquide a pris une place essentielle dans la compréhension des mécanismes électrocatalytiques. Notamment, nous nous intéressons à la valorisation électrochimique de petites molécules aromatiques destinées à la production de biocarburants et de produits chimiques biosourcés [1]. Dans ce contexte, le furfural (FAL) a été identifié comme une molécule plateforme prometteuse pour la production de cibles stratégiques dans les chaînes de valeur de l'industrie chimique. La réduction électrochimique du FAL à la surface d'une électrode de Cu peut entraîner : la formation (i) d'alcool furfurylique (FOH) et de (ii) 2-méthylfurane (2-MF), tous deux résultant du transfert de charge à l'interface Cu-électrolyte. Ainsi la détermination de la nature électronique des espèces impliquées lors de la réduction électrochimique du FAL devient donc fondamentale.

Dans cette étude, les méthodes XPS *in-situ* « dip and pull » [2] (Fig. 1a) et XPS *quasi in-situ* ont été déployées pour déterminer les espèces actives de Cu lors de la réduction électrochimique du FAL à l'interface Cu-électrolyte [3]. En particulier, nous avons identifié l'évolution de l'état Cu 2p de l'électrocatalyseur Cu immergé dans un électrolyte contenant 0.01 M FAL. Différents potentiels entre +0.2V et -0.5V vs. RHE ont été appliqués à la cellule électrochimique afin de réduire le FAL en FOH ou en 2-MF. Nous avons constaté une réduction du FAL en-dessous de -0.4 V vs. RHE (Fig. 1b). Le niveau de coeur Cu 2p a révélé la résilience des espèces Cu(I) dans des conditions électrochimiques opératoires (Fig. 1c). L'analyse semi-quantitative des spectres C 1s (Fig. 1d,e) a montré que lorsque le potentiel était déplacé plus négativement, le rapport C-O/C=O augmentait sensiblement entre -0,4 V et -0,5 V par rapport à RHE, confirmant la réduction du FAL à l'interface de l'électrode. À cet égard, la méthode « dip and pull » combinée à la voltamétrie a permis d'examiner le mécanisme de réduction du FAL à l'interface de Cu ainsi que les espèces actives impliquées dans le mécanisme électroducteur.



**Figure 1.** a) Photo du montage expérimental à trois électrodes inséré dans la chambre XPS sur la ligne de lumière HIPPIE à MAX IV. Voltampérométrie cyclique (b), spectres : Cu 2p (c) et C 1s (d) acquises avec le montage illustré sur une feuille de cuivre immergée dans un électrolyte 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> contenant 0.01M FAL. e) Pourcentage atomique des composants du C 1s obtenus *in-situ* [3]

### Références

1. N. Dahmen, I. Lewandowski, S. Zibek, A. Weidtmann. *GCB Bioenergy*, **2019**, *11* (1), 107-117.
2. S. Axnanda, E. Crumlin, B. Mao, S. Rani, R. Chang, P. Karlsson, M. Edwards, et. al., *Sci. Rep.* **2014**, (5), 9788.
3. C. Spadetto, C. Hachemi, M. Nouaille-Degorce, L. Pendu, L. Bossert, R. Temperton, A. Shavorskiy, L. Cardenas, M. S. Prévot. *ACS. Cat.* **2024**, (14), 4489.

# Adsorption de l'ammoniac sur TiO<sub>2</sub> en présence d'une fine couche d'eau

**Lucía PÉREZ RAMÍREZ<sup>a\*</sup>, Bongjin Simon MUN<sup>b</sup>, Joachim SCHNADT<sup>c</sup>, Beomgyun JEONG<sup>d</sup>, Fabrice BOURNEL<sup>e,f</sup>, Jean-Jacques GALLET<sup>e,f</sup>, François ROCHET<sup>f</sup>, Lenart DUDY<sup>e</sup>**

<sup>a</sup> SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup> Department of Physics & Photon Science, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 61005, Republic of Korea

<sup>c</sup> Division of Synchrotron Radiation Research, Department of Physics, Lund University, Box 118, Lund, SE-221 00, Sweden

<sup>d</sup> Center for Advanced X-ray Science, Gwangju Institute of Science and Technology, 500-712, Gwangju, Republic of Korea

<sup>e</sup> Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, B.P. 48, Saint Aubin, Gif-sur-Yvette Cedex 91192, France

<sup>f</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, F-75005 Paris, France

\*Contact: lucia.perezramirez@cea.fr

## Résumé

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est l'un des photocatalyseurs les plus utilisés pour la dégradation des polluants organiques. Il est très stable, peu coûteux, non toxique et largement disponible. Cependant, il a deux inconvénients qui limitent son activité : (i) une large bande interdite qui limite sa photoactivité à la fraction UV du spectre solaire (seulement 3%), (ii) une faible capacité d'adsorption des polluants organiques non-polaires [1]. Les stratégies visant à augmenter le taux d'adsorption de composants organiques se concentrent principalement sur la modification de la surface avec différentes espèces acides ou alcalines. Zhang et al. ont récemment montré que la surface modifiée TiO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> avait une activité plus élevée pour la dégradation du toluène en raison de l'optimisation du nombre de groupes hydroxyles [2]. Une compréhension approfondie des mécanismes d'interaction de l'ammoniac avec le TiO<sub>2</sub> et des niveaux électroniques de la surface modifiée peut permettre une optimisation du photocatalyseur.

L'eau est omniprésente lorsqu'on parle de ces réactions en surface. Celle-ci s'adsorbe de façon dissociative sur la surface du rutile même à une humidité relative extrêmement faible (<10<sup>-4</sup> %), ce qui correspond à des pressions inférieures à 10<sup>-7</sup> mbar [3]. Il a de plus été démontré que les groupes hydroxyles jouent un rôle crucial dans tous les processus photocatalytiques [4,5]. En augmentant l'humidité relative en-dessus de 0.01%, il est possible de former une très fine couche d'eau moléculaire à la surface du TiO<sub>2</sub>.

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de l'eau sur le mécanisme d'adsorption de l'ammoniac sur TiO<sub>2</sub>. L'utilisation de techniques de spectroscopie operando, telles que la NAP-XPS (ligne TEMPO, SOLEIL), permet d'obtenir des informations sur les processus se déroulant à la surface du TiO<sub>2</sub> sous atmosphère gazeuse. D'un côté, les intermédiaires réactionnels formés à la surface peuvent être identifiés en mesurant les différents niveaux de cœur ; la présence des sites hydroxyles de caractère basique (adsorbés sur des atomes de Ti 5-fois coordonnés) observés sur le spectre de l'oxygène 1s semble favoriser l'adsorption dissociative de l'ammoniac. D'un autre côté, le changement du potentiel de surface peut être analysé ; le travail de sortie du photocatalyseur est plus fortement modulé par l'adsorption des espèces NH<sub>x</sub> quand une couche d'eau moléculaire est présente dans la surface.

## Références

1. Mamaghani, A. H., Haghghat, F., & Lee, C. S., *Chem. Eng. J.*, **2018**, 337, 60–73
2. Zhang, F., Wang, M., Zhu, X., Hong, B., Wang, W., et al., *Appl. Catal. B Environ.*, **2015**, 170–171, 215–224
3. Ketteler, G., Yamamoto, S., Bluhm, H., Andersson, K., et al., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 2, 8278–8282
4. Wu, C. Y., Tu, K. J., Deng, J. P., Lo, Y. S., & Wu, C. H., *Materials*, **2017**, 10(5), 566
5. Rychtowski, P., Tryba, B., Skrzypka, A., Felczak, P., et al., *Catalysts*, **2022**, 12(4), 386

## *In situ* evaluation of the strontium vandate oxide reactivity by NAP-XPS

**Mathieu Frégnaux**<sup>a\*</sup>, **Yoan Bourlier**<sup>a,b</sup>, **Bruno Berini**<sup>b</sup>, **Yves Dumont**<sup>b</sup>, **Arnaud Fouchet**<sup>c</sup>,  
**Jean-Jacques Gallet**<sup>d,e</sup>, **Fabrice Bournel**<sup>d,e</sup>, **Lenart Dudy**<sup>e</sup>, **Damien Aureau**<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ILV, UMR 8180, CNRS, UVSQ - Université Paris-Saclay, 78035 Versailles, France

<sup>b</sup> GEMaC, UMR 8635, CNRS, UVSQ - Université Paris-Saclay, 78035 Versailles, France

<sup>c</sup> CRISMAT, NORMANDIE UNIV, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Caen, France

<sup>d</sup> Sorbonne Université, , CNRS, LCPMR UMR 7614, 75005 Paris, France

<sup>e</sup> Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91190 St Aubin, France

\*Contact: mathieu.fregnaux@uvsq.fr

### Résumé

Indium tin oxide (ITO) is the most widely used material as a transparent conductive oxide (TCO). However, due to the scarcity and price of indium, new materials must be investigated. In this context, SrVO<sub>3</sub> (SVO) shows great potential for emerging optoelectronic applications. Due to electronic correlation, the frequency edge of the plasma shifts out of the visible range, leading to its transparency. It can therefore be considered as a metal, *i.e.* having excellent electronic conductivity with a low work function. However, its surface appears very sensitive to external stimuli. For example, migration of Sr ions is observed under ion (Ar<sup>+</sup>, He<sup>+</sup>) beam exposure.<sup>1</sup> SVO surface terminations can also be tailored from Sr-O to V-OH after immersion in water.<sup>2</sup> Controlling SVO surface reactivity is therefore crucial for practical applications.

NAP-XPS was used for studying the surface oxidation phenomena of SVO layers grown by PLD on SrTiO<sub>3</sub> substrates. Expositions to O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gases were conducted on TEMPO-B beamline at Synchrotron SOLEIL on the NAP-XPS station of Sorbonne Université. Uncapped SVO surface is known to be Sr-rich with respect to the bulk. This Sr accumulation modifies the structure and composition of the perovskite surface and strongly affects its stability and its reactivity with gas phases. The use of three excitation energy (530, 730 and 930 eV) allow us to estimate the thickness of the modified region to 2-3 nm according to inelastic mean free path (IMFP) of photoelectrons in SVO. *In situ* evolution of SVO surface was monitored for low pressure of H<sub>2</sub> (1-3 mbar) and short exposition time ( $\approx$  60 min). The high reactivity of the thin layer on top of bare SVO is clearly observed in Figure 1 with the progressive arising at low binding energy of the bulk crystal signature of SVO perovskite under H<sub>2</sub> exposure and increasing temperature. Similar behavior was observed, to a lesser extent, when increasing the sample temperature in the UHV chamber prior gas introduction. Exposure to 5 mbar O<sub>2</sub> did not affect significantly the Sr 3d core level spectrum but the combination with a thermal treatment accelerates the surface ageing and conducts to nanostructure growth according to AFM.

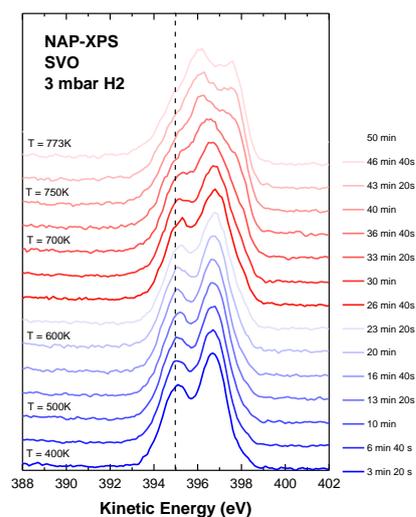


Figure 1 Sr 3d core level evolution over time of bare SVO surface under 3 mbar H<sub>2</sub>.

These results obtained under pure O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> atmosphere raised fundamental questions on the implied oxidation and reduction mechanisms, as well as possible etching effects. Finally, a similar protocol was applied to capped SVO thin films to evaluate their passivation efficiencies.

### Références

1. K. Ridier et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 21358–21363, K. Ridier et al. *Phys. Rev. B* **2018** 97, 035146
2. Y. Bourlier et al. *ChemNanomat* 5, **2019**, 67, Y. Bourlier et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 553, 149536

### Remerciements

The authors acknowledge SOLEIL synchrotron for the allocation of two radiation beamtimes on TEMPO-B beamline. The authors thank the LabEx CHARMMAT (ANR-11-LABEX-0039) from IDEX Paris-Saclay for Yoan Bourlier's post-doctoral fellowship.

## Structure de l'interface liquide-vapeur par mesure de la distribution angulaire des photoélectrons

**Rémi Dupuy<sup>a,b</sup>, J. Filser<sup>b</sup>, C. Richter<sup>b</sup>, T. Buttersack<sup>b</sup>, F. Trinter<sup>b,c</sup>, S. Gholami<sup>b</sup>, R. Seidel<sup>d</sup>, C. Nicolas<sup>e</sup>, J. Bozek<sup>e</sup>, H. Oberhofer<sup>f</sup>, S. Thürmer<sup>g</sup>, U. Hergenhan<sup>b</sup>, K. Reuter<sup>b</sup>, B. Winter<sup>b</sup> and Hendrik Bluhm<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Physique—Matière et Rayonnement, Paris, France

<sup>b</sup> Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany

<sup>c</sup> Institut für Kernphysik, Goethe-Universität, Frankfurt am Main, Germany

<sup>d</sup> Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, Germany

<sup>e</sup> Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, France

<sup>f</sup> Department of Physics, University of Bayreuth, Bayreuth, Germany

<sup>g</sup> Department of Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan

\*Contact: [remi.dupuy@sorbonne-universite.fr](mailto:remi.dupuy@sorbonne-universite.fr)

### Résumé

Depuis une vingtaine d'années, il est possible d'appliquer les techniques de spectroscopie de photoémission à l'étude de systèmes liquides. Le développement conjoint de la spectroscopie d'électrons à pression ambiante (APXPS) et de la technique du microjet liquide sous vide ont permis de grandes avancées dans ce domaine<sup>1,2,3</sup>. La sensibilité de surface de la spectroscopie d'électrons permet notamment d'étudier l'interface liquide-vapeur, qui joue un rôle particulièrement important dans des domaines comme la physico-chimie atmosphérique. Par exemple, de nombreuses réactions et processus ont lieu à l'interface des aérosols liquides et de l'air. La spectroscopie de photoélectrons donne accès à la composition chimique et la structure de cette interface au niveau moléculaire. Cependant, une analyse quantitative pour remonter à la répartition en profondeur des différentes espèces sur les quelques nanomètres constituant l'interface reste difficile.

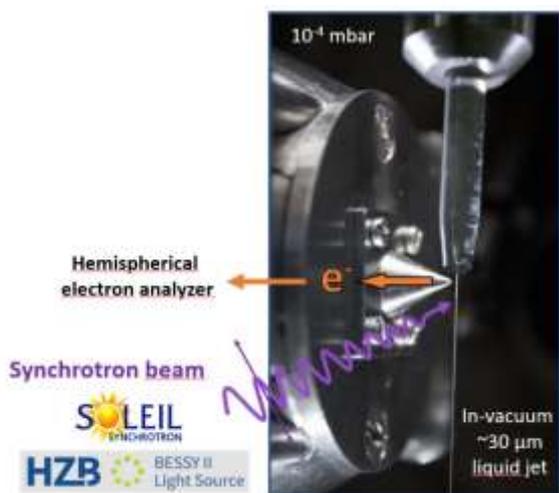


Fig. : Image d'un microjet liquide typique

Nous montrons ici<sup>4</sup> le potentiel que possède la mesure de la distribution angulaire des photoélectrons de cœur pour accéder à de nouvelles informations sur cette structure en profondeur. La distribution angulaire native des électrons de cœur émis est modifiée par la diffusion élastique au cours de leur transport vers la surface du liquide. L'amplitude de cette modification dépend de la profondeur d'émission des électrons, et peut donc être utilisée pour reconstruire une information sur la distribution en profondeur des espèces. L'exemple choisi ici porte sur une molécule modèle de surfactant, pour laquelle nous démontrons expérimentalement qu'il est possible de distinguer des différences de profondeur moyenne de l'ordre de 1 Å entre les atomes<sup>4</sup>.

### Références

1. Winter B. et Faubel F. *Chem. Rev.*, **2006**, 106 (4), 1176.
2. Dupuy R. et al., *J. Chem. Phys.*, **2021**, 154 (6), 060901.
3. Signorell R. et Winter B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24, 13438.
4. Dupuy R. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **2023**, 130 (15), 156901.