Sessions Posters

1 **ALHAYEK Anthony** : Surface modifications during the activation process of Ti-based metallic alloys for solid-state hydrogen storage

2 **AUREAU Damien** : Etats d'oxydation de couches métalliques dans un empilement : suivi in situ vs profilage ionique

3 **BOUTTEMY Muriel** : The challenge of GaN compounds quantification with photoemission

4 **CANAFF Christine** : Suivi d'une particule de Gallium dans une zéolithe par NAP-XPS

5 **CONARD Thierry** : Détermination des énergies de liaison en HAXPES : Un challenge

6 **DE ROCCO Michele** : Exploring Surface Reactivity of Size Controlled Monocrystalline Cu_2O Nanocubes for the investigation of Catalytic Reactions

7 **GALIPAUD Jules** : REELS and AES mapping of amorphous carbon films for tribological applications

8 **GAUTHIER Nicolas** : Caractérisation XPS de la nitruration thermochimique d'une couche de MoS_2 pour prévenir la délamination de l'AlN pendant la reprise de croissance

9 **GEORGI Fréderic** : L'apport de l'XPS dans la compréhension des interactions entre nanoparticules et additifs à action tribologique pour la formation de tribofilms performants

10 **GLORIOD Antoine** : Structure vibronique du cation d'acide formique et sa décomposition unimoléculaire : théorie et expérience

11 **HAJJAR-GARREAU Samar** : Metal-free phthalocyanine growth on epitaxial cobalt films : from monolayer to thick multilayers

12 **HEKKING Sarah** : Traitements par plasma O_2 de solutions d'acétate de fer déposées par enduction centrifuge, en vue d'élaborer des couches minces nanocomposites Fe_2O_3/TiO_2

13 **JOLLY Lionel** : Étude de la réactivité de la surface de films minces d'oxydes de cérium

14 **KARAKACHIAN Hrag** : Studying Catalytic Reactions Using Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy

15 **KRYSTIANIAK Anna** : Caractérisation d'oxy-sulfure de molybdène par XPS

16 **LAI Thanh-Loan** : Optimizing Lithium-Ion Battery Efficiency: Surface Modification of NMC811 Electrode with tris(trimethylsilyl) phosphite

17 **LEDIEU Julian** : Films minces d'un alliage à haute entropie à base de terres-rares

18 **MAHMOUDI Aymen** : Direct imaging of band structure for CVD grown rhombohedra-stacked bilayer WSe_2 using nanospot angle-resolved photoemission

19 **MARTINEZ Eugénie** : L'HAXPES de laboratoire pour l'étude de multicouches en microélectronique

20 **MONDACA-FELIX Heli Esau** : Probing oxidation states and surface terminations of LSMO

21 **RICHARD-PLOUET Mireille** : $ZnO-SiO_2$ nanocomposites prepared by a hybrid process coupling aerosol and Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition: Valence Band by XPS

22 **ROBERT-GOUMET Christine** : Inelastic Background analysis from lab-based HAXPES spectra for critical interfaces in nano-electronics

23 **SILLY Mathieu** : Etude théorique et expérimentale de la réactivité et l'interaction de la phtalocyanine sur la surface 6H-SiC(0001)-(3x3) par spéctroscopie de photoémission de niveaux des cœur et d'absorption X

24 **SMAGGHE Thomas** : Greffage de polymères innovants sur surface d'or pour applications biomédicales

25 **SMIRI Badreddine** : Étude de l'oxydation à l'air de couches 2D de séléniure de gallium (GaSe) : Approche combinée pARXPS et spectroscopie Raman

Surface modifications during the activation process of Ti-based metallic alloys for solid-state hydrogen storage

Anthony Alhayek[a,b*], **Thierry Grosdidier[a]**, **Vincent Fournée[b]**, **Patricia de Rango[c]**, **Julian Ledieu[b]**

[a] *Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, 57070 Metz, France*

[b] *Univérsité de Lorraine, CNRS, Institut Jean Lamour, F-54000 Nancy, France*

[c] *Université Grenoble Alpes, CNRS, Institut Néel, 38000 Grenoble, France*

**Contact: anthony.alhayek@univ-lorraine.fr*

Résumé

The solid-state storage of hydrogen in the form of reversible metal hydrides offers numerous advantages, including high volumetric density and safety, in comparison with the cryogenic liquid and high-pressure gas vessels storages[1]. However, an "activation" step is usually required to weaken the oxide layer on the surface of the material so that it becomes able to absorb hydrogen[2]. In addition to heat-treatments under vacuum or high-pressure hydrogen, an effective way to activate metals consists in modifying their microstructure via severe plastic deformation applied to bulk samples or their surfaces, as demonstrated respectively on TiFe[3] and Ti-Cr-V[4] alloys.

The mechanisms responsible for an easier activation depend on the exact nature of the alloy and remain hardly understood. Thus, surface and interface characterizations before and after hydrogenation are necessary to understand the role of the surface microstructure and its chemical composition. In this work surface and sub-surface analysis have been carried out on titanium-based materials - with and without initial plastic deformation - by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission, scanning electron microscopies (TEM/SEM) and electron backscattered diffraction to gain new insight in our understanding of the mechanisms of hydrogen absorption.

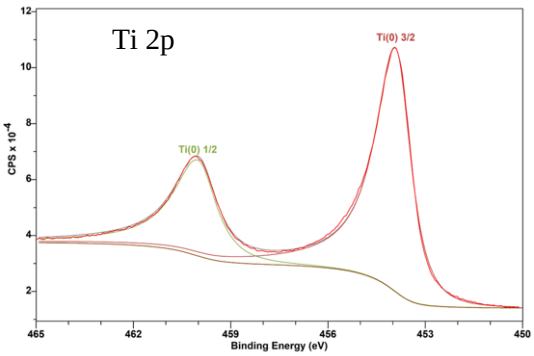


Figure 1. XPS spectrum of the Ti 2p core level after annealing an Ti-based metallic alloy.

The evolution of titanium-based oxides has been characterised under ultra-high vacuum (UHV) conditions as a function of the annealing temperature. Additional surface modification such as adsorption of elemental iron was performed on UHV prepared surfaces to understand the interplay between the Ti and Fe elements present at the surface. Cross-sectional characterisations carried out by TEM have been crucial to determine the phases present in the near-surface region and to monitor potential Fe diffusion within bulk of Ti alloys. The influence of surface treatments on hydrogen storage will be discussed.

Références

1. A. Züttel, *Materials Today*, **2022,** *6*, 24-33.
2. J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, *44*, 15077-15086.
3. K Edalati, J Matsuda, H Iwaoka, S Toh, E Akiba, Z Horita, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 4622.
4. M Novelli, K Edalati, S Itano, HW Li, E Akiba, Z Horita, T Grosdidier *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, *45*, 5326-5336.

Etats d'oxydation de couches métalliques dans un empilement: suivi *in situ* vs. profilage ionique

Hervé Montigaud[a], Mathieu Fregnaux[b], Damien Aureau[b,*]

[a] *Surface du Verre et Interfaces, UMR 125 CNRS/Saint-Gobain Recherche, 39 quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers Cedex, France)*

[b] *ILV, UMR 8180, CNRS, UVSQ - Université Paris-Saclay, 78035 Versailles, France*

**Contact: damien.aureau@uvsq.fr*

Résumé

L'accès aux interfaces et couches enfouies au sein d'un empilement de couches nanométriques reste un des défis majeurs que doivent relever les spectroscopies de photoémission. L'objectif de l'étude qui sera présentée ici est de confronter deux approches analytiques complémentaires pour caractériser un empilement de référence (schématiquement représenté sur la Figure 1) et plus particulièrement les états d'oxydation des deux bloqueurs en titane qu'il comporte. Les différentes couches ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron. Cette technique PVD peut générer, selon les protocoles de dépôt choisis, des espèces énergétiques qui interagissent avec la surface du substrat et du matériau en croissance. A l'exception de l'encapsulant en nitrure de silicium (~30 nm), les épaisseurs de chaque couche sont inférieures à une dizaine de nanomètres. Grâce au faible libre parcours moyen des photoélectrons, la spectroscopie de photoémission peut donc devenir un outil de choix pour la caractérisation de ce type d'empilements.

La première approche a consisté à caractériser *in situ* par XPS, à différentes étapes du dépôt, les états de surface des métaux d'intérêt. Il a ainsi été mis en évidence une quantité d'oxygène différente sans doute imputable aux matériaux adjacents, les conditions de dépôt des deux couches étant identiques.

La seconde approche a été de réaliser un profil XPS de l'ensemble de l'empilement final par bombardement argon. Cette technique permet d'analyser l'ensemble des couches qui ont été déposées de la plus externe à celle la plus proche du substrat. Il est néanmoins bien connu que cette abrasion ionique peut engendrer des modifications au niveau de la surface ainsi générée, qui est alors sondée par XPS [1], susceptibles de mener à des erreurs d'interprétation. Des mécanismes de réduction sont notamment observés sous faisceau d'ions dans le cas de nombreux oxydes métalliques.[2] Une attention particulière a été portée au niveau des couches autour de l'argent situées en dessous de la couche de passivation. L'optimisation des paramètres d'abrasion (énergie, durée, nature des ions) a permis de confimer les différences de degré d'oxydation de part et d'autre de la couche d'argent, complétant ainsi les analyses *in situ*.

En conclusion, la comparaison de ces deux approches complémentaires renseigne sur les divers matériaux constitutifs de cet empilement et permet de progresser dans la caractérisation de ces couches d'interfaces. A travers cet exemple « modèle », les biais occasionés par l'étude d'interfaces enfouies seront discutés.

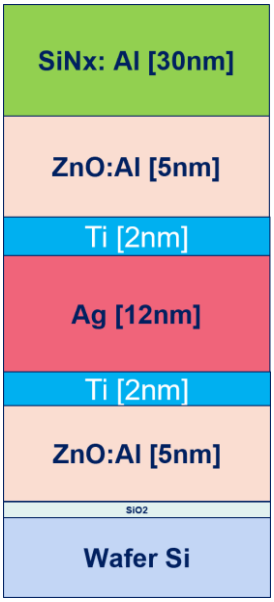


Figure 1. mulitcouche de référence étudiée

Références

1. HY Chang et al. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, 5, 3, 4260–4268
2. K. Ridier et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 21358−21363, K. Ridier et al. *Phys. Rev. B* **2018** 97, 035146

The challenge of GaN compounds quantification with photoemission

Kirène Gaffar[a], Solène Béchu[a], Anna Krystianiak[b], Olivier Heintz[b], Guillaume Monier[c], Romain Jouanneaud[c], Christine Robert-Goumet[c], Muriel Bouttemy[a]

[a] *Institut Lavoisier de Versailles (ILV), UMR 8180 CNRS/UVSQ, Versailles*

[b] *Institut Pascal, UMR 6602, UMR 6602 UCA/CNRS, Clermont-Ferrand*

[c] *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), Dijon*

**Contact: muriel.bouttemy@uvsq.fr*

Résumé

Thanks to their spontaneous and piezoelectric polarisations (2-DEG) and their optical properties, GaN and GaN alloys ($Al_xGa_{1-x}N$) are valuable materials for power electronic devices (LEDs, HEMTs), finding applications in telecommunication and energy domains (solar cells, photocatalysis). Such devices are very complex stacks, and, to guaranty high performances and durability, a key point resides in the mastery of the interfaces properties. In particular, recent works have demonstrated that interfaces chemistry and electric properties are intimately linked [1,2]. If XPS appears as a good candidate at first sight for chemical diagnostic, data interpretation is not straightforward due to the unfortunate overlap between N 1s photopeak and Ga $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ Auger transitions preventing a direct measurement of the N content in GaN compounds with the conventional Al k-alpha source. We propose a reliable decomposition procedure based on the modelization of the enlarged spectral window [1050-1125 eV] to take advantage of the similarity between the Ga $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ - Ga $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ transitions to adjust fitting parameters. To do so, high quality reference samples were analysed, starting with chemically deoxidized samples (GaAs, GaSb, GaP and GaN) and a fully oxidized Ga_2O_3 sample. However, perfect deoxidation could not be achieved leaving doubt on the exact shape of the Ga-$L_2M_{4,5}M_{4,5}$ when no oxygen bond exists (shoulder around 1062 eV). Surface cleaning using Ar^+ sputtering was considered, but showed a quick evolution of the Auger transition shape, attributed to metallic Ga formation during ionic bombardment, as confirmed by the Ga 2p modification. This work was presented in the previous editions of the JNSPE 2023 with the prospect of refining the decompositon procedure thanks to perfectly deoxidized references and adjusting the integration of the metallic Ga contribution formed during profiling. This could be achieved thanks to two collaborations. With the PHOTON - Minamat team (Institut Pascal), the complete in-situ deoxidation of a GaAs sample was carried out and the exact spectrum of the alloy (total absence of Ga oxide) enabled us to certify the shape of the Ga-LMM transitions. With the team from Surface – ARCEN (ICB) platform equipped with cryo-XPS and HAXPES (Cr source), an additional reference of metallic Ga could be analyzed ($T_{melting}$ = ~30 °C ambient pressure). Thanks to HAXPES, a higher depth could be probed (~ 20 nm) on reference samples with caping, enabling to analyse through the coatings instead of employing Ar^+ sputtering. Additionally, we were able to evidence that the O measured during depth profiling with the k-alpha source is an artifact inherent to the sputtering process, as no oxide was detected with the Cr source. Another advantage was the separation of N 1s and Ga $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ Auger line due to the Auger transitions shift by ~4300 eV giving us direct access to N content, which, in complement to STEM-EDS measurements, confirms the robustness of our N 1s - Ga $L_2M_{4,5}M_{4,5}$ decomposition procedure.

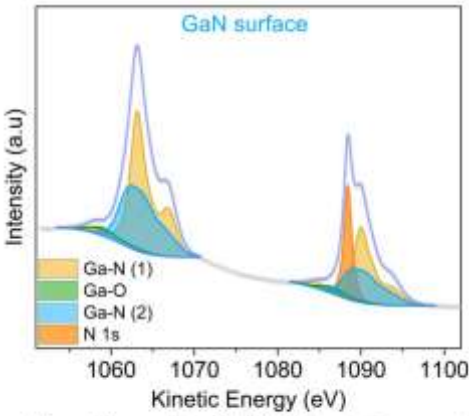


Figure 1. Decomposition of Ga-LMM/N 1s region measured on GaN.

Références

1. Zou, X et al., *Micromachines*, **2023**, *14*, 2044.
2. Ofuonye, B. et al., *Semicond. Sci. Technol.*, **2014,** *29*, 095005.

Remerciements

This work is supported by DGA in the framework of GREAT project. We thank the FR SPE for funding analyses in ICB.

Suivi d'une particule de Gallium dans une zéolithe par NAP-XPS

Sophie Morisset[a*], Christine Canaff[a*], Luis Cardenas[b], Simona Moldovan[c], Miquel Gamon Rodriguez[d], Ludovic Pinard[e]

[a] *Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS et Université POITIERS*

[b] *Universite Lyon, Université Claude Bernard Lyon1,CNRS, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne, France*

[c] *Université Normandie & INSA ROUEN, France*

[d] *Dpt of Surface and Plasma Science, Charles University, PRAGUE*

[e] *ENSICAEN, Laboratoire Catalyse & Spectrochimie, CAEN, France*

* *sophie.morisset@univ-poitiers.fr , christine.canaff@univ-poitiers.fr*

Résumé

La transformation d'alcanes légers en aromatiques suscite l'intérêt de l'industrie en raison de la demande croissante de BTX (Benzène, Toluène, Xylènes). L'aromatisation des alcanes légers sur des catalyseurs zéolithiques acides tels que que la zéolithe H-ZSM-5 sont utilisées pour l'aromatisation d'alcanes légers avec l'ajout de composants métalliques tels que Zn, Pt, Ga afin d'améliorer les performances de déshydrogénation.

Le but de cette étude est d'étudier le Gallium incorporé dans une zéolithe HZSM5 (5% Ga) préparée par mélange mécanique et comprendre l'évolution de la mobilité du Gallium concomitante avec l'évolution de l'état chimique pendant les étapes de reduction et d'aromatisation du propane.

Une première série d'analyse a été réalisée par XPS UHV (Kratos). Des étapes de réductions successives[1] suivies par XPS ont permis de voir une diminution du rapport Ga/Si sans toutefois observer de modification distincte du pic Ga2p, la profondeur d'analyse XPS ne permettant pas de sonder l'intérieur d'une zéolithe. Une étude cinétique a été réalisée sur le même type d'échantillon, en NAP-XPS, sur l'équipement EnviroESCA (CERIC, Charles University, Prague), à une pression de 3mbar. Il apparait que les cations réduits de Ga dérivent vers la surface tandis que l'oxyde de Ga diffuse dans les pores de la zéolithe pour réagir avec les sites acides de Brønsted. Des analyses de microscopie électronique ex-situ confirment la présence de Gallium sous forme de Ga_2O_3 à la surface externe de la zéolithe avant réduction et ces oxydes semblent se diffuser pendant la réduction dans les pores de la zéolithe. Des études Infrarouge Opérando viendront compléter l'analyse XPS.

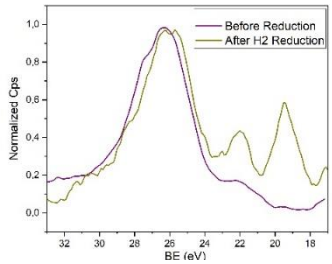


Figure 1: Spectre du Ga3d (O2s) avant après réduction

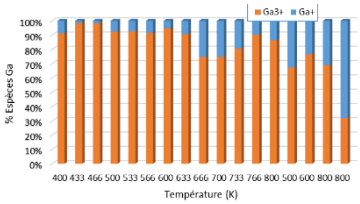


Figure 2: Variation du % des espèces de Ga en fonction de la température

Les intermédiaires et les mécanismes de réaction font encore l'objet de débats, en particulier, la nature et la localisation du gallium et les propriétés électroniques liées à sa synthèse et aux mécanismes de réaction. L'étude XPS opérando a permis de suivre la migration du Ga vers la surface de la zéolithe et d'observer des espèces intermédiaires réduites probablement impliquées dans les mécanismes réactionnels.

Références

1. M. Raad, A. Astafan, S. Hamieh, J. Toufaily, T. Hamieh, J.D. Comparot, C. Canaff, T.J. Daou, J. Patarin, L. Pinard, *Journal of Catalysis*, **2018**, 365, 376-390

2. Moritz W. Schreiber, Craig P Plaisance, Martin Baumgärtl, Karsten Reuter, Andreas Jentys, Ricardo Bermejo-Deval, and Johannes A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 4849-4859

Détermination des énergies de liaison en HAXPES : Un challenge

Thierry Conard[a*], Anja Vanleenhove[a], Ilse Hoflijk[a], Inge Vaesen[a]

[a] *Imec, MCACSA, Kapeldreef 75, 3001 Leuven, Belgique*

**Contact:tconard@imec.be*

Résumé

La spectroscopie par photoémission des rayons X (XPS) est une technique bien établie pour l'analyse non destructive de la composition chimique des couches minces et des interfaces. Traditionnellement, elle utilise un rayonnement Al Kα (1486,6 eV), ce qui limite son application aux 5-10 nm de la surface. Cependant, l'émergence récente de la spectroscopie de photoémission des rayons X durs en laboratoire (HAXPES) ouvre de nouvelles possibilités d'analyse. Ces techniques permettent d'explorer des structures de films plus épais et des interfaces enfouies jusqu'à 20-50 nm, en fonction de l'énergie des photons, tout en préservant les couches enfouies fragiles contre les dommages chimiques induits par les ions.

L'augmentation du nombre de couches analysées (isolantes) accroît le risque de charge différentielle verticale importante, rendant la répétabilité de la détermination de l'énergie de liaison plus difficile. Bien que l'effet de charge doive être pris en compte en XPS, l'analyse de la plupart des spectres XPS reste relativement simple tant que la charge de surface reste stable et uniformément distribuée latéralement dans la zone d'analyse. En revanche, pour les HAXPES, la distribution verticale de la charge devient un facteur crucial, surtout pour les structures complexes. La nature de l'accumulation de charges verticales peut être complexe, en particulier dans les structures multicouches avec plusieurs interfaces et une variété de matériaux.

Dans ce contexte, nous examinerons l'influence des conditions de mesure sur la détermination précise des énergies de liaison, en se concentrant sur des échantillons technologiquement pertinents tels que des couches d'oxyde, des échantillons de silicium et des empilements de métal/high-k/silicium, comprenant des matériaux à permittivité élevée comme HfO2 et Al2O3. Pour assurer une précision maximale, le potentiel de surface sera défini et surveillé in situ en déposant une couche métallique (comme Ag ou TiN) sur la couche d'intérêt et en appliquant un potentiel externe, plutôt que de recourir à une source de neutralisation d'électrons.

Toutes les expériences seront menées dans un système PHI Quantes et/ou un laboratoire Scienta Omicron HAXPES, équipés de deux sources de rayons X monochromatiques : une source Al Kα (1486,6 eV) et une source Cr Kα (5414,8 eV - Quantes) ou Ga Kα (9252,1 eV - HAXPES lab).

Exploring Surface Reactivity of Size Controlled Monocrystalline Cu_2O Nanocubes for the investigation of Catalytic Reactions

Michele De Rocco [a,b*], Anna Capitaine[c], Ali Dabbous[c], Beniamino Sciacca, Jean-Jacques Gallet[d,e], Fabrice Bournel[d,e], Debora Pierucci[f,g], Sylvain Cristol[a], Pardis Simon[a], Héloïse Tissot[a]

[a] *Université de Lille, CNRS, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181, 59655, Villeneuve d'Ascq, France*
[b] *Scuola Galileiana di Studi Superiori, Università di Padova, Italia*
[c] *Aix Marseille Univ, CNRS, CINAM, France*
[d] *Sorbonne Université, Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement (LCPMR), F-75005 Paris, France*
[e] *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette, France*
[f] *Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, UMR 7588, INSP, F-75005 Paris, France*
[g] *CNRS, UMR 7588, Institut des NanoSciences de Paris (INSP), F-75005 Paris, France*

**Contact: michele.de-rocco@univ-lille.fr*

Résumé

Cu_2O-based catalysts offer great potential to replace noble metal-based catalysts in several important reactions, such as the water-gas-shift reaction, CO hydrogenation or oxidation, and oxidation of propylene. However, Cu_2O suffers deactivation by oxidation to CuO, which is much less active in the target reactions.[1]

The reactivity of Cu_2O as a catalyst is found to be dependent on its morphology, and in particular on the exposed surfaces as shown by the reactivity observed on different reconstructed single crystal surfaces. For this reason, model systems such as nanoparticles with high uniformity in shape and size allow to separate contributions and observe behaviours of the specific type of surface as well as to investigate the role of particle size in the mechanism.[2] Obtaining an ordered surface of well-defined monocrystalline Cu_2O nanostructures of tunable dimensions is a challenge: with this goal, Cu_2O nanocubes with sizes of 10 nm to 500 nm have been synthesized according to the method described by Ke et al.[3] The procedure involves a water-based synthesis in which Cu_2SO_4, the copper precursor, gets reduced by ascorbic acid in basic environment (obtained by adding NaOH to the copper solution). This procedures aims to limit as much as possible carbon contamination, avoiding capping ligands. Obtained shape and size were confirmed by SEM.

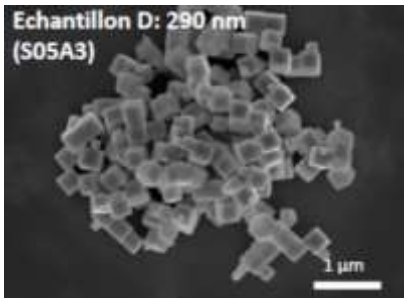


Figure 1. SEM image of Cu_2O nanocubes with an average size of 290nm.

To further elucidate surface reactivity and sensitivity to redox reactions, the synthesized Cu_2O nanocubes underwent XPS and NAP-XPS analysis (TEMPO beamline at synchrotron Soleil and Lab NAP-XPS set-up in Institut Chevreul/UCCS) . Under ultra-high vacuum (UHV) conditions, we examined the prepared nanocubes to gain insights into their surface structure (surface hydroxylation, carbon contamination) in comparison to single crystal surfaces prepared under UHV clean conditions. The analysis at room temperature and under 2 mbar O_2 revealed the presence of CuO oxide and surface hydroxyl groups. Upon heating, the CuO oxide film desorbed, consistent with the thermodynamic instability of CuO on Cu_2O.[4] SEM images verified that the nanocubes retained their shape without significant structural changes after analysis.

References

1. Wang, C., Tissot, H., Escudero, C., Perez-Dieste, V., Stacchiola, D. J., Weissenrieder, J.. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122* (50), 28684-28691
2. Hua, Q., Cao, T., Bao, H., Jiang, Z., Huang, W.. *Chem. Sus. Chem.*, **2013**, *6*, 1966-1972
3. Ke, W.-H., Hsia, C.-F., Chen, Y.-J., Huang, M. H.. *Small*, **2016**, *12* (26), 3530-3534
4. Gurevich, A. B., Bent, B. E., Teplyakov, A. V., Chen, J. G.. *Surf. Sci.*, **1999**, *442* (1), L971-L976

REELS and AES mapping of amorphous carbon films for tribological applications

Jules Galipaud[a,b*], Antoine Normant[a], Julien Fontaine[a]

[a] *CNRS, Ecole Centrale de Lyon, ENTPE, LTDS, UMR5513, 69130 Ecully, France*

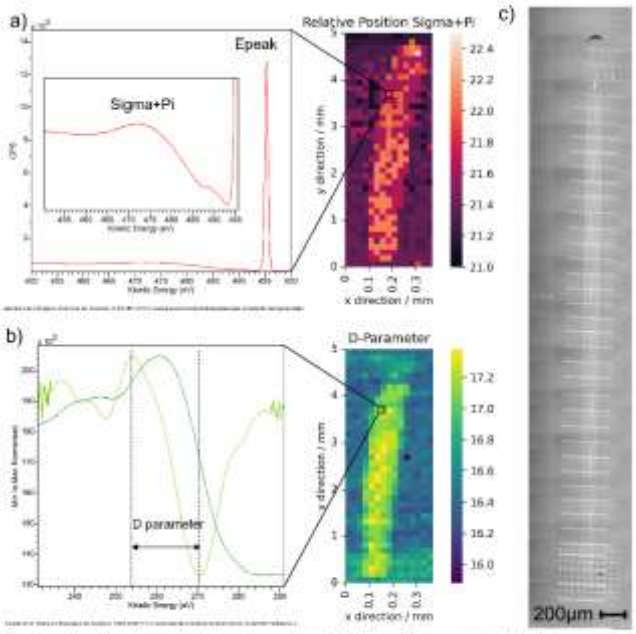
[b] *CNRS, INSA Lyon, Universite Claude Bernard Lyon 1, MATEIS, UMR5510, 69621 Villeurbanne, France*

**Contact: jules.galipaud@ec-lyon.fr*

Résumé

Amorphous carbon films have been used widely for solid lubrication purposes with various tribological properties depending on their diamond-like features (ratio of sp2/sp3 carbon) or doping, e.g. hydrogen or fluorine amount [1]. These properties can modify greatly the films' mechanical properties as well as the lubrication mechanism underwent when used against various counterparts. Some formulations, in particular hydrogen-rich amorphous carbons a C:H films, have shown extremely low friction coefficient ($\mu < 0.01$) when rubbed against steel under vacuum [2,3]. This behavior can be partly explained by a modification of the surface physicochemical properties during friction [4]. However, attempts at observing these modifications are hindered by lack of surface sensitive techniques able to probe small rubbed areas without exposing the samples to contamination.

Indeed, amorphous carbon films are a real challenge to study by common photoemission spectroscopy techniques due to the difficulty to separate carbon sp2 and sp3 contributions by XPS and the lack of hydrogen quantification. The addition of XAES C KVV spectra can help unravel some of these films' characteristics properties , in particular the D-parameter has shown some sensitivity to sp2/sp3 carbon ratio and has been used for amorphous carbon coatings[5,6]. However, this technique is limited by the very high signal to noise ratio needed for proper differentiation and analysis.



Example of spectra and extracted values for mapping of a) the Sigma+Pi plasmon position taken from REELS spectra at 500 eV primary energy and b) D-parameter extracted from C KVV measured from Auger spectras taken with 2kV primary energy. c) optical image of the friction track after electron beam analysis.

In this work, we used a combination of X-Ray photoemission techniques and Electron beam techniques (Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy), to understand the surface modifications induced by friction on hydrogenated amorphous carbon. A comparison of all these techniques and thorough spectral processing shows that the rubbed areas differ quite sensitively at the topmost surface (first nanometer). Analysis of electron induced C KVV maps and REELS spectra evidences a densification and an enrichment in sp2 carbon at the top surface, while XPS reveals a measurable decrease in oxygen content. The hydrogen amount estimated form the hydrogen quasi-elastic peak in REELS spectra, shows no sign of decrease in the friction area.

Références

1. Robertson J. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. **2002**; *37*(4–6): 129-281.
2. Donnet C, Grill A. *Surface and Coatings Technology*. **1997**; *94-95*: 456-462
3. A. Normant, J. Galipaud, F. Dubreuil, J. Fontaine. *Tribology Online*, **2023**, *18* (5), pp.239-248.
4. Mangolini F, Koshigan KD, Benthem MHV, Ohlhauson JA, McClimon JB, Hilbert J, Fontaine J, Carpick RW. *ACS Applied Materials and Interfaces*. **2021**; *13*(10): 12610-12621
5. L. Calliari, *Diamond and Related Materials*, **2005**, *14*, 8, 1232-1240,
6. B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, J. Zemek, P. Jiricek, A. Kromka, N. Rangam, *Appl.Surf. Sci.*, **2018**, *452*, 223-231

Caractérisation XPS de la nitruration thermochimique d'une couche de MoS_2 pour prévenir la délamination de l'AlN pendant la reprise de croissance

Nicolas Gauthier [a], Julien Patouillard [a,b], Rémy Gassilloud [a], Amélie Dussaigne[a], Bérangère Hyot[a], Stéphane Cadot [a], Nicolas Vaxelaire [a], Nicolas Bernier [a], Chrisitne Raynaud [a], Frederic Gianesello [b]

[a] *CEA-Leti, Univ. Grenoble Alpes, FR-38000 Grenoble, France.*

[b] *STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, F-38926 Crolles, France*

**Contact: nicolas.gauthier@cea.fr*

Résumé

Les filtres acoustiques à base d'AlN jouent un rôle crucial dans les communications radiofréquences (RF). Les performances actuelles de ces dispositifs sont limitées sur substrats de silicium en raison de la mauvaise qualité cristalline de l'AlN. Cela pourrait être amélioré en utilisant un film mince de MoS_2 2D déposé par ALD (Atomic Layer Deposition) sur du silicium comme sous-couche à la reprisede croissance de l'AlN. Cependant, après le dépôt de films d'AlN par pulvérisation plus épais (≥ 200 nm), une délamination systématique de l'empilement AlN/MoS_2 se produit, ce qui limite drastiquement l'intégration de ces matériaux dans les dispositifs RF[1]. C'est pourquoi un nouveau processus d'élaboration pour faire croître des films épais d'AlN avec une qualité cristalline améliorée tout en évitant le problème de délamination est proposé dans ce travail. Ce processus est basé sur la conversion chimique du MoS_2 à travers une très fine couche d'AlN de 5 nm en utilisant un traitement thermique à l'ammoniac (NH3)[2]. Une étude approfondie par XPS a été menée pour optimiser le pocédé et atteindre le bon compromis entre l'épaisseur de l'AlN et les conditions de recuit réactif permettant la diffusion du NH3 à travers l'AlN jusqu'au MoS_2 enterré et sa conversion en Mo(Ox)Ny. La synthèse et l'analyse de l'oxynitrure de molybdène obtenu par nitruration d'une couche uniforme de MoS_2 bien contrôlée via le traitement thermique réactif à l'ammoniac NH3 sans couche initiale d'AlN ont été réalisées au préalable comme référence[3]. La réaction de nitruration du MoS_2 a également été démontrée par une analyse par diffraction des rayons X dans le plan et sa conversion progressive a été contrôlée par des mesures de réflectance *in situ*.

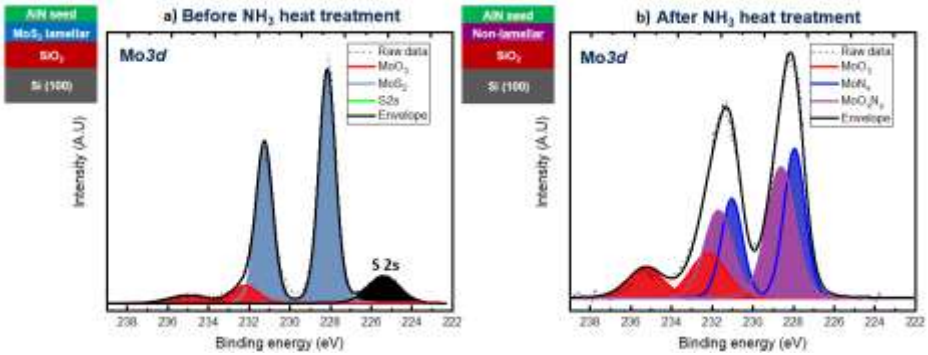


Figure 1: Spectres XPS du Mo3d avant a) et après b) un traitement thermique de NH_3 à 1000 °Cde MoS_2.

Pour conforter les mesures XPS mentionnées ci-dessus, les films ont aussi été caractérisés en combinant la micro-spectroscopie Raman et la microscopie électronique à transmission (MET). De plus, une analyse ToF-SIMS a mis en évidence la conversion du MoS_2 et l'extrusion du soufre via l'analyse d'un film épais d'AlN évitant toute exposition à l'air de l'interface d'intérêt (AlN/MoNx). Finalement, cette nouvelle voie de synthèse pourrait permettre d'améliorer la qualité cristalline des couches épaisses d'AlN déposées sur substrat de silicium bas coût.

Références

1. Benech, P.; Duchamp, J.-M. *Piezoelectric Materials*; Ogawa, T., Ed.; InTech, 2016. https://doi.org/10.5772/63125.
2. Patouillard, Thesis, Grenoble Alpes, Grenoble, 2023.
3. Cadot, S.; Renault, O.; Frégnaux, M.; Rouchon, D.; Nolot, E.; Szeto, K.; Thieuleux, C.; Veyre, L.; Okuno, H.; Martin, F.; Quadrelli, E. A. *Nanoscale* 2017, *9* (2), 538–546. https://doi.org/10.1039/C6NR06021H.

L'apport de l'XPS dans la compréhension des interactions entre nanoparticules et additifs à action tribologique pour la formation de tribofilms performants

Adam Nassif, Frédéric Georgi*, Pierre Montmitonnet, Imène Lahouij

MINES Paris, PSL Research University, Centre de mise en forme des matériaux (CEMEF), CNRS, UMR 7635, 1 rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

**Contact : frederic.georgi@minesparis.psl.eu*

Résumé

Afin d'être efficaces en régime de **lubrification limite**, les huiles de lubrification sont formulées avec des **additifs modificateurs de frottement** comme le **MoDTC** (Dithiocarbamate de Molybdène) et **anti-usure** comme le **ZDDP** (Dialkyl-dithiophosphate de Zinc). Ces derniers agissent dans le contact entre deux solides en mouvement en formant un **tribofilm** sous l'effet **du frottement, de la température et de la pression** générés. Ce tribofilm peut limiter l'usure des pièces en contact ou encore diminuer le frottement, selon la nature des additifs utilisés. L'objectif de cette étude est d'**améliorer les propriétés des additifs à action tribologique traditionnels en les associant à des nanoparticules** dans le but de former des **tribofilms plus performants** (réduction du frottement et de l'usure, résistance mécanique, vitesse de formation, etc…).

D'autre part, **l'électrification des moteurs** et la **diminution de la viscosité des huiles** impliquent une sévérisation des contraintes thermomécaniques appliquées aux lubrifiants.[1] C'est dans ce contexte que nous proposons d'explorer le potentiel des **nanoparticules** à améliorer les performances tribologiques des additifs à action tribologique traditionnels. Les premiers résultats obtenus confirment ce potentiel comme illustré en Figure 1. On compare ici deux tribofilms, formés en présence de ZDDP à 100°C pour l'un et en ajoutant des **nanoparticules de TiO_2** dispersées à l'aide d'acide oléique en plus du ZDDP pour l'autre. On constate effectivement une réduction importante de l'usure (indiquée par la largeur de la trace) en présence des nanoparticules de TiO_2.

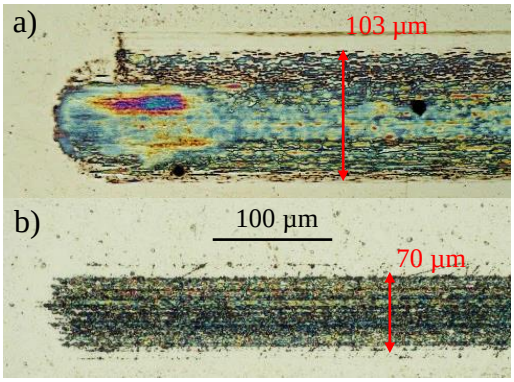


Figure 1 : Tribofilms observés au microscope optique après un essai tribologique bille-plan avec une huile contenant du ZDDP (a) et du ZDDP + nano-TiO_2 (b) à 100°C

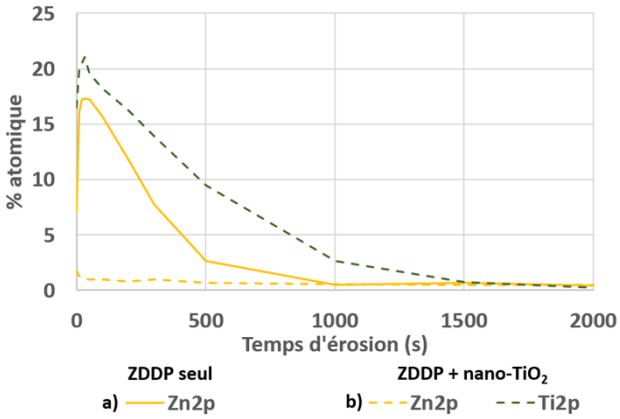


Figure 2 : Evolution du pourcentage atomique de Zn et de Ti en fonction du temps d'érosion (s) pour les tribofilms (a) (traits pleins) et (b) (tirets) de la Figure 1.

Les analyses **XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)** confirment l'intégration des nanoparticules de TiO_2 dans le tribofilm comme le montrent les **profils en érosion** obtenus (Figure 2). On constate aussi une augmentation de l'épaisseur du tribofilm formé en présence de ZDDP et nanoparticules de TiO_2, ce qui pourra être confirmé ultérieurement par des observations TEM.

Ce poster mettra donc en évidence les **différences chimiques des tribofilms formés** (épaisseur de quelques dizaines de nanomètres) au travers d'analyses **XPS** afin de mieux comprendre le rôle de chaque additif dans les résultats tribologiques observés et d'en déduire les **mécanismes de formation** des différents tribofilms, notamment en présence de nanoparticules.

Références

1. J. Van Rensselar, « Lubrication and tribology trends and challenges in electric vehicles », Society of Tribologists and Lubrication Engineers - STLE, **juillet 2020**. https://www.stle.org/files/TLTArchives/2020/07_July/Webinars.aspx

Structure vibronique du cation d'acide formique et sa décomposition unimoléculaire : théorie et expérience

Antoine Gloriod[a*], Jérôme Palaudoux[b], Francis Penent[b], Rémi Dupuy[b], Marine Fournier[b], Iyas Ismail[b] et Majdi Hochlaf[a].

[a] *Université Gustave Eiffel, COSYS/IMSE, 5 Bd Descartes, 77454 Champs sur Marne, France.*

[b] *Sorbonne Université, LCPMR, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France*

**Contact: antoine.gloriod@univ-eiffel.fr*

Résumé

L'acide formique (HCOOH) est le plus simple des acides carboxyliques. Il est le plus abondant dans l'atmosphère où il participe activement à l'acification des pluies. Il est majoritairement produit *in-situ* depuis des réactions de décomposition/oxydation des composés organiques volatiles (COVs). A une altitude supérieure à 30 km, il est établi que la photolyse de HCOOH est la cause principale de sa décomposition. Alors que en dessous de 30 km, c'est la réaction de HCOOH avec le radical OH· qui est le chemin de décomposition dominant. Néanmoins, son impact atmosphérique est sous estimé étant donné que sa physico-chimie n'est pas encore comprise entièrement. De plus, HCOOH a été détecté dans le milieu interstéllaire où les rayons ionisants sont abondants, induisant ainsi à la production du cation $HCOOH^+$ et de sa décomposition unimoléculaire. En outre, des études ont été réalisées sur cette dernière espèce [1]. Cependant, la photoionisation dissociative de HCOOH n'est pas encore entièrement comprise.

Dans cette présente étude, nous combinons l'utilisation de méthodes de chimie quantique très poussées et de méthode expérimentale TOF-PEPICO afin d'élucider la spectroscopie de $HCOOH^+$ dans ses états electroniques les plus bas, leurs couplages et leurs évolutions ultérieures. Expérimentalement, nous utilisons une lampe à hélium couplée à spectromètre à temps de vol à bouteille magnétique[2] afin d'enregistrer les spectres photoélectronique et photoionique de HCOOH ionisé avec des photons de 21.21 eV. Théoriquement, nous optimisons la géométrie de HCOOH et des 6 premiers états excités de $HCOOH^+$. Ceci nous a permis de simuler des bandes du spectre photoélectornique de HCOOH. Ainsi, nous déterminons l'énergie de première ionisation de HCOOH experimentalement et avec precision et elle a été calculée avec précision à l'aide d'une méthode composite avancée. Par ailleurs, l'analyse du spectre photoélectronique révèle qu'il existe de forts couplages entre les états excités de $HCOOH^+$, signature du caractère multi configurationel prononcé de leurs fonctions d'onde électroniques. De plus, nous étudions théoriquement la fragmentation de ces états excités. Tous ces calculs ont été réalisés en utlisant les codes de chimie quantique GAUSSIAN 16[4] et MOLPRO 2015[5].

Références

1. Randi, P. A. S.; Pastega, D. F.; Bettega, M. H. F.; Jones, N. C.; Hoffmann, S. V.; Eden, S.; Souza Barbosa, A.; Limão-Vieira, P.. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2023**, *289*, 122237.
2. Leach, S.; Schwell, M.; Talbi, D.; Berthier, G.; Hottmann, K.; Jochims, H.-W.; Baumgärtel, H *Chemical Physics* **2003**, *286* (1), 15–43.
3. Eland, J. H. D.; Vieuxmaire, O.; Kinugawa, T.; Lablanquie, P.; Hall, R. I.; Penent, F. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90* (5), 053003.
4. Gaussian 16, M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
5. MOLPRO, verions 2015, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, and others, see https://wwwmolpro.net

Metal-free phthalocyanine growth on epitaxial cobalt films : from monolayer to thick multilayers.

Samar Hajjar-Garreau[a,b]*, Patrick Wetzel[a,b], and Guillaume Garreau[a,b]

[a]*Université de Haute-Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), CNRS UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France*

[b]*Université de Strasbourg, F67081 Strasbourg, France*

**Contact: samar.hajjar@uha.fr*

Résumé

We have investigated the growth of organic/metal hybrid heterostructure and adressed the fundamental understanding of structural, chemical and electronic properties of the stack, with a particular focus on the interfaces. The ultimate goal of this work is to design an optimal Co/molecular spacer/ferromagnetic stack that could exhibit interesting spintronics properties. To reach this we have explored the growth (morphology, chemical reaction, cristallographic structure, electronic structure) at the different steps of the growth of the molecular layer (metal free- or Mn-phthalocyanine). All the experiments have been carried out in the same UHV set-up equipped with all the necessary deposition facilities and a vast range of complementary surface analysis techniques such as STM-STS, XPS, UPS, and LEIS and LEED. One of the major strength of our equipment is that we are able to probe the spectroscopic properties of the surface at the atomic scale and the macroscopic scale at the same time.

We concentrated first on the system Co/H2Pc system for wich a robust spinterface states has been detected at RT by Spin-polarized photoemission one decade ago[1] [Scientific Report 2013].

A complete view of the physico-chemical (hybridization and reaction) and electronic structure (charge transfert, dipole formation) properties of the molecular monolayer located rigth at the interface will be carefully determined with XPS, UPS and STS. We will show that unlike the case of perfectly flat Co or Fe single crystal surface, the Co surface of Co films of technical interest exhibits a significant roughness that could lead to the self-metallation of the first metal-free phthalocyanin monolayer, already at room temperature.

Due to the strong Co surface/molecular interaction we observe a strong modification of the electronic band structure of the monolayer rigth at the interface. It also leads to a modification of the molecules orientation inside the molecular layer versus molecular thickness. Whereas the two first layers are flat-lying, a continuous reorientation occurs with increasing coverage. We also observe a disorder/order transition above 4 MLs. Thick molecular multilayers consists of crystallines grains, that are semiconducting with an electronic gap close to 2 eV. It is worth to note that we were able to probe by STM the relative orientation of the molecules up to several nanometer-thick molecular layers despite the relative wide gap of the phthalocynanin layers.

From our XPS analysis, we found that the absence of magnetotransport in Co/H2PC/Co junctions[2] is probably due to the capping of the molecular layer with the top ferromagnet electrode.

Références

1. Djeghloul F., et al, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1272
2. Boukari S., et al, *Phys. Rev. B* , **2007**, *76*, 033302

Traitements par plasma O_2 de solutions d'acétate de fer déposées par enduction centrifuge, en vue d'élaborer des couches minces nanocomposites Fe_2O_3/TiO_2

Sarah Hekking[1,2], Antoine Goullet[1], Agnès Granier[1], Luc Stafford[2] et Mireille Richard-Plouet[1]

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

[2] Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

**Contact : sarah.hekking@cnrs-imn.fr*

Résumé

Dans un contexte de crise environnementale, il est essentiel de développer des procédés permettant l'utilisation d'énergies renouvelables. En utilisant des matériaux conjuguant performance et faible pollution, la recherche représente un rôle crucial dans la mise en place d'un avenir durable. Le travail présenté ci-dessous apporte un nouvel élément dans le domaine de la photocatalyse, en particulier un matériau nanocomposite liant nanoparticules de Fe_2O_3 et couches minces de TiO_2, permettant une dégradation de polluants organiques présents dans l'eau et l'air.

Le TiO_2 est un semiconducteur largement étudié, de par son bas coût de fabrication et ses propriétés d'absorption dans l'UV. La variété anatase de TiO_2 est mise en oeuvre dans de nombreux dispositifs photovoltaïques, de stockage d'énergie ou encore photocatalytiques[1].Cette étude propose de disperser des nanoparticules de Fe_2O_3 dans une matrice de TiO_2 obtenue par PECVD, ce qui permettrait un élargissement du spectre d'absorption du matériau nanocomposite, et une meilleure séparation spatiale des charges photogénérées[2]. La préparation de ce film nanocomposite implique l'injection d'une solution contenant un précurseur des nanoparticule dans un plasma oxygène/isopropylate de titane, précurseur de TiO_2. Une étape préliminaire à ce travail est d'analyser l'effet d'un plasma O_2 sur la solution de sel de fer déposée par enduction centrifuge afin d'évaluer l'impact qu'aura le plasma lors de l'injection.

Deux types de films préparés à partir de solutions de concentrations de fer différentes ont été traités pendant une durée de 0, 2, 10 et 20 minutes par un plasma 400 W O_2/Ar basse pression (3 mTorr) dans la chambre de diffusion d'une source plasma radiofréquence (13.56 MHz) à couplage inductif (ICP). Ces solutions sont préalablement préparées par solubilisation d'une poudre d'acétate de fer de structure $Fe(CH_3CO_2)_2xH_2O$ dans du propylène glycol (PG). Ces solutions sont ensuite déposées par enduction centrifuge sur un substrat de silicium avec 500 nm de silice thermique à sa surface, avant d'être transférées dans le réacteur pour le traitement plasma. Une analyse de la composition de surface de la couche mince résultante a été faite par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). La composition du plasma d'oxygène est suivie par spectrométrie d'émission optique (OES) pendant la totalité du traitement.

L'exposition des solutions déposées au plasma d'oxygène permet l'évaporation du solvant : on observe à l'XPS une réduction de la quantité de carbone dans la couche mince dès 2 minutes de traitement plasma. Cette observation est confirmée par l'analyse des spectres OES qui indiquent une décroissance rapide de la quantité de CO dans le plasma dès les premières secondes de traitement. L'interprétation du pic Fe 2p du spectre XPS obtenu est comparable à celle proposée par Mark Biesinger et al.[3]. Selon la concentration initiale, l'oxydation de la couche après traitement n'est pas la même : les degrés d'oxydation du fer sont comparés dans les deux configurations. Les résultats de caractérisation seront présentés et discutés en détail.

Références

1. Ravisy, William. Thèse Nantes Université, **2021**. https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac1ec1

2. Liu, Jun, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3, 11, 2975–2984 https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00956

3. Biesinger, Mark C., et al. *Applied Surface Science* 257.7 (**2011**): 2717-2730. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier Nantes Université et l'Université de Montréal de soutenir la collaboration franco-québécoise et financement de thèse. Ce travail de thèse bénéficie du soutien financier du Cursus Master et Doctorat "Matériaux Innovants et Systèmes Énergétiques" (E-Mat).

Etude de la réactivité de la surface de films minces d'oxydes de cérium

Clémence Thomas[a,b], Thomas Gouder[c], Lionel Jolly[a]*, Olivier Politano[b], Brice Ravat[a], Ioana Popa[b]

[a] *CEA-Centre de Valduc, 21120 Is sur Tille, France*

[b] *ICB UMR 6303 CNRS University of Bourgogne, 9 avenue Savary, 21078 Dijon cedex, France*

[c] *JRC, European Commission, Eggenstein-Leopoldshafen, 76344, Germany*

**Contact: lionel.jolly@cea.fr*

Résumé

L'objectif de cette étude est de comparer la réactivité de surface des oxydes de cérium afin de mieux appréhender la corrosion du Ce métal. Les oxydes étudiés sont le CeO_2 et le Ce_2O_3 stoechiométriques, et le CeO_2 déficient en oxygène en extrême surface. Il a été choisi de coupler deux approches, une approche théorique par simulation par dynamique moléculaire et une approche expérimentale par fabrication de couches minces et leur caractérisation *in situ* par spectroscopie de photoémission X et UV dans le dispositif appelé « LabStation » au sein du JRC Karlsruhe.

Côté expérimental, des couches minces homogènes des oxydes CeO_2 et Ce_2O_3, ont été élaborées par technique PVD sous plasma cerium/argon/oxygène. La teneur finale en oxygène a été ajustée par exposition à un plasma d'oxygène crée par ECR (Electron Cyclotron Résonance). Des lacunes en extrême surface des couches de CeO_2 ont été introduites par pulvérisation ionique. Ces surfaces ont été exposées à différentes températures à H_2O et H_2 et à leur plasma, augmentant ainsi la réactivité des espèces par production de $OH^{\bullet}$, OH^-, $H^{\bullet}$, H^-, H_2O_2. L'extrême surface a ainsi été caractérisée par UPS.
Les résultats montrent les effets des lacunes d'oxygène de surface sur la réactivité du CeO_2 sous H_2O, H_2 et leur plasma. L'adsorption et dissociation de H_2O ou la création de H_2O sous exposition H_2 sont plus importantes en présence de lacunes d'oxygène en extrême surface. Cette différence est observée même sous exposition au plasma de H_2.

Afin de comprendre au mieux les mécanismes de réactivité de ces surfaces d'oxydes, des simulations en Dynamique Moléculaires d'exposition de H_2O et H_2 ont été réalisées sur des surfaces de différentes orientations du CeO_2 : (111), (110) et (100) avec ou sans lacunes d'oxygène, ainsi que sur des surfaces Ce_2O_3. Les résultats mettent en évidence l'adsorption, la dissociation et la recombinaison des espèces et sont en adéquation avec les différentes contributions observées sur les spectres UPS et les résultats d'expositions à H_2O issus de la littérature [1-2].

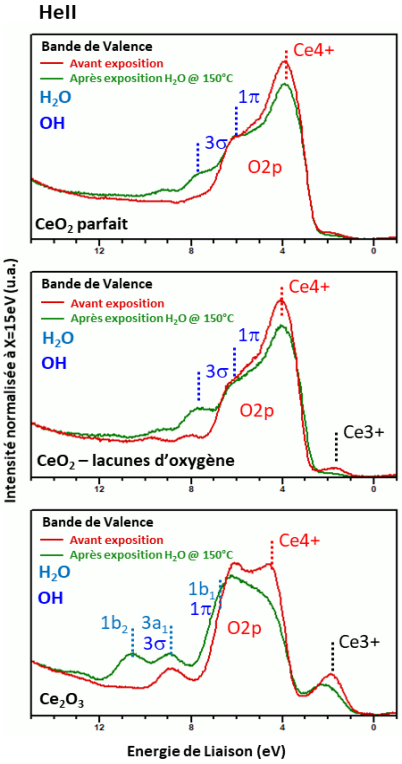


Figure : Bandes de valence mesurées par UPS (HeII) des oxydes CeO_2, CeO_2 avec lacunes d'oxygène et Ce_2O_3 avant et après exposition à H_2O à 150°C

Références

1. V. Matolin, I. Matolinova, F. Dvorak, V. Johanek, J. Myslivece, K.C. Prince, T. Skala, O. Stetsovych, N. Tsud, M. Vaclavu, B. Smid. *Catalysis Today*; **2012,** 181, 124– 132.
2. R. Mullins, *Surface Science Reports*, **2015**, 70, 42–85

Remerciements

The experimental data used in this research were generated through access to the ActUsLab/PAMEC under the Framework of access to the Joint Research Centre Physical Research Infrastructures of the European Commission (CESAR, Research Infrastructure Access Agreement N°36619/03).

Studying Catalytic Reactions Using Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy

H. Karakachian[a*], P. Amann[a,b], J. T. Wätjen[b], S. Eriksson[b]

[a] *Scienta Omicron GmbH, Limburgerstrasse 75, 65232, Taunusstein, Germany*

[b] *Scienta Omicron AB, Danmarksgatan 22, 75323, Uppsala, Sweden*

* *hrag.karakachian@scientaomicron.com*

Catalyst materials help transforming chemical species in an energy efficient way and therefore find applications in almost all sectors of the chemical industry. An estimated 90% of chemical products are produced with the help of catalyst materials in the process chain. This makes investigating reaction intermediates, oxidation states, solid-liquid interfaces, and buried interfaces under ambient pressure conditions highly desirable in materials science applications. Here, we present a unique instrument called BAR XPS, which enables XPS measurements at up to 1 bar. Instead of using a backfilling or in-situ-cell approach, in the BAR XPS system, the sample is brought very close to the specially designed front cone forming a virtual gas cell with a high pressure "cushion" between sample and the analyzer front cone. The CO oxidation on a Pd(100) surface is studied in operando, showcasing the performance of the BAR XPS system [1].

---

[1] Blomberg et al. ACS Catalysis 11, 9128 (2021)

Caractérisation d'oxy-sulfure de molybdène par XPS

Anna Krystianiak[a], Alexis Aussonne[b,e], Olivier Heintz[a], Jean-Cyrille Hierso[c], Marjorie Cavarroc,[d] Richard Clergereaux,[e] Myrtil L. Kahn[b]

[a] *ICB, UMR CNRS 6303 Université de Bourgogne, Dijon 21000, France*

[b] *LCC, UPR CNRS 8241, Toulouse 31077, France*

[c] *ICMUB, UMR CNRS 6302 Université de Bourgogne, Dijon 21000, France*

[d] *Safran Tech, Materials and Processes Department, 78114 Magny-Les-Hameaux, France*

[e] *Laboratory on Plasma and Conversion of Energy (LAPLACE), University of Toulouse, 31062 Toulouse, France*

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

Résumé

Le disulfure de molybdène (MoS_2) est un dichalcogénure de métaux de transition peu coûteux très utilisé comme lubrifiant [1]. Il forme généralement des feuillets d'atomes de molybdène enfermés entre deux couches d'atomes de soufre. Ce matériau est un catalyseur très prometteur pour la production d'hydrogène (Hydrogen Evolution Reaction) [2]. Il est également étudié en tant que catalyseur [3]. Dans ces exemples, le MoS_2 est utilisé pour la catalyse hétérogène sous forme de nanoparticules pour améliorer les propriétés de réactivité par rapport à un matériau massif.

La stabilisation colloïdale des nanoparticules (NP) peut être obtenue par l'introduction d'agents stabilisants dans la solution de réaction. Les acides carboxyliques, les amines ou d'autres molécules à longue chaîne alkyle avec un ou plusieurs groupes fonctionnels qui peuvent se coordonner à la surface des NP ont déjà été signalés comme étant de bons agents stabilisants [4].

L'objet de cette étude est de caractériser principalement par XPS des nanoparticules de MoS_2 obtenues par une nouvelle méthode de synthèse en une seule étape à température ambiante dans le cadre de travaux financés par l'agence de l'innovation de défense (AID). Ce composé a déjà fait l'objet de nombreuses études en XPS [5, 6]. Des mesures par microscopie électronique en transmission, microscopie à force atomique et RMN DOSY ont mis en évidence de petites NP de deux à huit nanomètres. Ces colloïdes de petites NP de MoS_2, stables pendant des mois, semblent très prometteurs. Dans ces conditions, l'analyse XPS sur des épaisseurs de quelques nanomètres nous a semblé suffisante pour caractériser ces matériaux.

Chaque MoS_2 obtenu a été caractérisé de façon quantitative par XPS et les résultats ont été reportés sur un diagramme ternaire Mo-O-S. En analysant près de 50 échantillons synthétisés dans différentes conditions, il a été possible d'extraire différentes familles de composés et de proposer une méthode d'identification à partir des rapports de concentrations, des décompositions des niveaux 3d du molybdène et 2p du soufre ou des positions en énergie de ces mêmes niveaux [7].

Références

1. Vellore A., Romero Garcia S. ,Nicholas W., Duval J., Kennet A., Hevelry M & Martini A., *Surf. Sci.*, **2022**, *12* (4), 36-52.
2. Shiraz H. G., Crispin X., & Berggren M.,. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2021**, 46, (47), 24060–24077.
3. Du X., Zhang C., & Liu S. (2022). *Dalton Trans.*, **2022**, *51* (40), 15322–15329.
4. Coppel Y., Spataro G., Pagès C., Chaudret B., Maisonnat A., & Kahn M. L. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18* (17), 5384–5393.
5. Baker M.A., Gilmore R., Lenardi C. & Gissler W. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 150, 255-262
6. Ozaki F., Tanaka S., Choi Y., Osada W., Mukai K., Kawamura M., Fukuda M., Horio M., Koitaya T., Yamamoto S., Matsuda I., Ozaki T. & Yoshinobu *ChemPhysChem* ***2023***, *24*
7. Olander B. & Albertsson A.N. *Surf. Interface Anal.* ***2002***, *33, 541-544*

Optimizing Lithium-Ion Battery Efficiency: Surface Modification of NMC 811 Electrode with tris(trimethylsilyl) phosphite

Thanh-Loan Lai[a*], Gauthier Lefevre[a], Vasily Tarnopolskiy[a], Anass Benayad[a]

[a] *University Grenoble Alpes, CEA, LITEN 38054 Grenoble, France*

**Contact: thanhloan.lai@cea.fr*

Résumé

Mixed oxide type lithium-ion battery (LIB) cathode materials, particularly $Li(Ni_{1-x-y}Mn_xCo_y)O_2$ (NMC), have garnered significant attention due to their high specific electrical capacity and ability to achieve high voltages. Expanding the voltage range to higher levels, such as 4.2 V to 4.8 V or even 5 V, can enhance their specific electrical capacity and energy storage. However, at these potentials, conventional electrolytes become unstable, leading to their decomposition on the electrode material surfaces and the formation of a harmful passivation layer that impacts electrode performance. Enhancing electrode materials by coating[1,2,3] or introducing additives into the electrolyte[4, 5] represent the most common and effective strategies to address these issues. In this context, we are interested in the coating of tris(trimethylsilyl) phosphite (TMSPi) on the surface of NMC 811 electrode material. The electrochemical test results indicate that the coating of TMSPi on NMC 811 surface notably decreases resistance in Li/NMC cells employing standard liquid electrolyte, while promoting superior stability throughout cycling. The cathode materials with and without coating layer, before and after cycling were analyzed using transmission electron microscopy (TEM), Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The analyses revealed a thinner cathode electrolyte interphase (CEI) layer in the TMSPi@NMC electrode, elucidating its superior rate performance. In particular, in this study, we demonstrated the benefits of utilizing XPS analysis for evaluating surface layer thickness, employing a thin film model.

[1]References

. Y. Morino, A. Shiota, S. Kanada, W. S. K. Bong, K. Kawamoto, Y. Inda, H. Tsukasaki, S. Mori, Y. Iriyama, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15, 36086−36095.

[2]. F. Xin, H. Zhou, X. Chen, M. Zuba, N. Chernova, G. Zhou, M. S. Whittingham, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11, 34889-34894.

[3]. Chen, Z.; Qin, Y.; Amine, K.; Sun, Y.-K., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 7606−7612.

[4]. Y.-M. Song, J.-G. Han, S. Park, K. T. Lee, N.-S. Choi, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 9506-9513.

[5]. H. Liu, A. J. Naylor, A. S. Menon, W. R. Brant, K. Edstrom, R. Younesi, *Adv. Mater. Interfaces*, **2020**, 7, 2000277.

Acknowledgements

This research was funded by AM4BAT project under grant agreement 101069756 – HORIZON-CL5-2021-D2-01.

Films minces d'un alliage à haute entropie à base de terres-rares

Julian Ledieu[a,c,*], **Karine Dumesnil**[a,c], **Mélanie Emo**[a,c], **Sylvie Migot**[a,c], **Sašo Šturm**[b,c], **Sorour Semsari Parapari**[b,c] **et Vincent Fournée**[a,c]

[a] *Institut Jean Lamour UMR7198 CNRS, Université de Lorraine, Campus ARTEM, 2 allée André Guinier, 54011, Nancy, France*

[b] *Jožef Stefan Institute Department for Nanostructured Materials Jamova cesta 39,1000 Ljubljana Slovenia*

[c] *IRP MATERIOMICS, CNRS - Université de Lorraine, Nancy France and JSI Ljubljana Slovenia*

**Contact: julian.ledieu@univ-lorraine.fr*

Résumé

Les alliages à haute entropie (HEA) font référence à une solution solide métallique aléatoire composée d'au moins cinq éléments, chacun dans une concentration équiatomique ou quasi équiatomique. Initialement étudiées pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles, les propriétés de surface des matériaux ont récemment fait l'objet d'un intérêt particulier, notamment leur résistance à l'oxydation, à la corrosion et à l'usure, ainsi que leur activité catalytique. D'autres études se concentrent actuellement sur l'utilisation potentielle des HEA, notamment de terres-rares (TR), comme matériaux magnétocaloriques [1].

Dans l'optique d'étendre leurs domaines d'applications et d'accroître notre compréhension sur le comportement des surfaces de HEA dans différents environnements, de récentes études ont montré la possibilité de former des alliages de Cantor (FeCrCoMnNi) monocristallins de haute qualité structurale sous forme de films minces épitaxiés par dépôt physique en phase vapeur [2]. Cette approche permet également de palier à la difficulté rencontrée avec la synthèse de monocristaux de HEA de taille centimétrique, souvent considérés comme des systèmes modèles.

Inspirés par ces études, nous nous sommes concentrés sur la croissance épitaxiale d'un film mince HEA quinaire de TR par épitaxie par jet moléculaire. Les mesures de diffraction des rayons x couplées à une analyse en microscopie électronique à transmission et à des mesures de spectroscopie à rayons x à dispersion d'énergie sur lame mince révèlent la croissance d'une solution solide aléatoire DyGdHoLuTb de structure hexagonale compacte. Une fois insérée sous ultra-vide, la surface du film mince a été caractérisée par microscopie à effet tunnel (STM), par diffraction d'électrons lents et par spectroscopie de photoémission de rayons x résolues en angle (XPS). Les résultats indiquent une surface DyGdHoLuTb(0001) non reconstruite et bien ordonnée. Les images STM montrent une morphologie en marche et en terrasse avec une hauteur de marche unique égale à c/2. Dans la gamme de température de recuits explorée, les mesures XPS pointent vers une absence de ségrégation de surface d'un ou de plusieurs éléments. L'exploitation des niveaux de cœur $3d_{5/2}$ des TR pour déterminer la compostion de la surface est fortement affectée par un fond continu inleastique important pour les énergies de liaison des éléments Dy, Gd, Ho, et Tb.

Enfin,les mesures magnétiques *ex situ* effectuées sur le film mince reproduisent la principale caractéristique du diagramme de phase champ magnétique-température (H, T) rapportée sur des échantillons polycristallins, à l'exception d'un état de verre de spin à basse température [3].

Références

1. L. Wang, Z. Lu, H. Guo, Y. Wu, Y. Zhang, R. Zhao, S. Jiang, X. Liu, H. Wang, Z. Fu, J. Zhao, D. Ma, Z. Lu, Journal of Alloys and Compounds 960 (2023) 170901.

2. H. Schwarz, J. Apell, H.K. Wong, P. Henning, R. Wonneberger, N. Rösch, T. Uhlig, F. Ospald, G. Wagner, A. Undisz, and T. Seyller, Advanced Materials 35 (2023) 2301526.

3. S. Vrtnik, J. Lužnik, P. Koželj, A. Jelen, J. Luzar, M. Krnel, Z. Jagličić, A. Meden, M. Feuerbacher, J. Dolinšek, Intermetallics 105 (2019) 163.

DIRECT IMAGING OF BAND STRUCTURE FOR CVD GROWN RHOMBOHEDRAL-STACKED BILAYER WSe_2 USING NANOSPOT ANGLE-RESOLVED PHOTOEMISSION

Aymen Mahmoudi[1], Meryem Bouaziz[1], , Nathan Ullberg[2], Geoffroy Kremer[1], Pavel Dudin[3], José Avila[3], Mathieu Silly[3], Vincent Derycke[2], Marco Pala[1], Iann C. Gerber[4], Julien Chaste[1], Fabrice Oehler[1], Abdelkarim Ouerghi[1]

[1]*Université Paris-Saclay, CNRS, Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, 91120, Palaiseau, Paris, France*

[2]*Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LICSEN, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

[3]*Synchrotron-SOLEIL, Université Paris-Saclay, Saint-Aubin, BP48, Paris, F91192, Gif sur Yvette, France*

[4]*Université de Toulouse, INSA-CNRS-UPS, LPCNO, 135 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France*

**Contact: : aymen.mahmoudi@universite-paris-saclay.fr*

Résumé

Twisted layers of atomically thin two-dimensional materials support a broad range of novel quantum materials with engineered optical and transport properties[1,2]. Transition metal dichalcogenides (TMDs) in the rhombohedral (3R i.e. 0° twist) crystal phase have been the focus of significant research interest in optical applications due to their particular broken inversion symmetry. Here, we report an experimental and theoretical study of WSe_2 homo-bilayers obtained in stable 3R configuration by chemical vapor synthesis[3,4,5]. We investigate the electronic and structural properties of these 3R WSe_2 bilayers with 3R stacking using micro-Raman spectroscopy, angle-resolved photoemission nano-spectroscopy measurements (nano-ARPES) (figure 1) and Density Functional Theory (DFT) calculations. Our results demonstrate that WSe_2 bilayers with 3R crystal phase (AB stacking) show a significant spin-orbit splitting estimated to 550 ± 20 meV. We derived experimentally effective hole masses of 0.48 m_e and 0.73 m_e at K point for upper and lower bands, respectively. Our work opens up new perspectives for the development of optoelectronic and spintronic devices based on 3R TMD homo-bilayers.

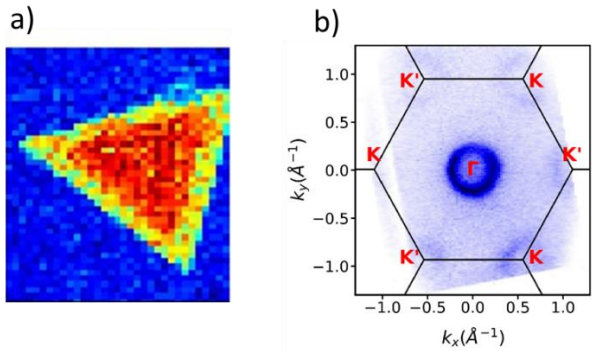


Figure 1: a) Spatially resolved ARPES map of the bilayer 3R-WSe_2 sample; b) Iso-energy cut in the ΓK plane obtained in surface-sensitive conditions (hν = 100 eV) at - 2 eV binding energy

Références

1. Ruitao Lv et al. . *Acc. Chem. Res.*, **2015,** 48 (1), 56–64.
2. G. Wang et al, *Rev. Mod. Phys*. **2018**, 90, 3721.
3. Jiangang He, et al. *Phys. Rev. B*, **2014**, 89, 075409
4. Zhijie Li et al. *Phys. Rev. B*, **2022**, 106, 045411.
5. K. M. McCreary et al. *Nanoscale* , **2022**, 14, 147.

L'HAXPES de laboratoire pour l'étude de multicouches en microélectronique

Eugénie Martinez[a*], Pierre-Marie Deleuze[a•], Nicolas Gauthier[a], Tarek Spelta[a••], Marc Veillerot[a], Olivier Renault[a]

[a] *Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France*

**Contact: eugenie.martinez@cea.fr*

Résumé

La spectroscopie de photoémission à haute énergie (HAXPES) est en plein développement grâce à l'apparition d'instruments de laboratoire équipés de sources de rayons X durs (hν ≤ 9.2 keV)[1]. Cette technique, qui donne accès à la composition chimique d'interfaces et/ou de couches actives enterrées[2], s'avère très utile pour l'optimisation des dispositifs développés en microélectronique, où les interfaces jouent un rôle clé.

Nous présentons des développements récents effectués en utilisant un instrument de laboratoire (Quantes, ULVAC-PHI) équipé d'une source Cr Kα (hν=5415 eV) pour permettre une utilisation plus facile de cette technique, notamment à travers l'acquisition de spectres de référence et la measure de facteurs de sensibilité pour des composés élémentaires et binaires[3]. Nous illustrons les performances de cette technique en termes de quantification via l'étude de couches de SiP à teneur en phosphore variable.

Nous présentons ensuite quelques résultats concernant l'analyse de dispositifs tels que les transistors à haute mobilité électronique (HEMTs). L'HAXPES fournit des informations sur l'oxydation du GaN à l'interface critique Al_2O_3/GaN[4]. Cette technique est aussi utilisée pour mettre en évidence l'impact de la gravure du GaN[5] et des recuits post-dépôt d'alumine[6] sur la qualité de cette interface enterrée. Les résultats sont corrélés aux caractéristiques électriques des dispositifs afin d'optimiser les procédés de fabrication de ces transistors.

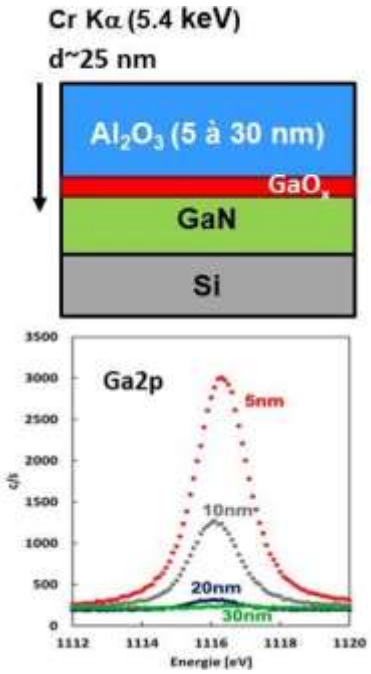


Figure 1. Schéma de l'empilement représentatif du HEMT et spectres $Ga2p_{3/2}$ mesurés en source Cr Kα en fonction de l'épaisseur d'Al_2O_3.

Références

1. Kalha, C. *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **2021,** *33*, 233001.
2. Renault, O. *et al.*, *Faraday Disc.*, **2022**, 236, 288-310.
3. Deleuze, P. M. *et al.*, *Surf. Sci. Spectra*, **2024**, 31, 014006 & **2023**, 30, 024029.
4. Spelta, T. *et al.*, *Surf. Int. Anal.*, **2024**, 1-9.
5. Spelta, T. *et al.*, *Solid-State Elec.*, **2023**, 208, 108743.
6. Fernandes Paes Pinto Rocha, P. *et al.*, *Power Elec. Dev. Comp.*, **2023**, 4, 100033.

Remerciements

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

Affiliations actuelles: •ST Microelectronics, ST Crolles, France, ••SOITEC, Bernin, France.

Probing oxidation states and surface terminations of LSMO

Helí Mondaca[a], Mathieu Frégnaux[a], Damien Aureau[a]

[a] *Institut Lavoisier de Versailles (ILV), Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Université Paris-Saclay, CNRS, UMR 8180, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France*

**Contact: heli-esau.mondaca-felix@universite-paris-saclay.fr*

Résumé

In the realm of sustainable development, prioritizing the emergence of new materials that avoid rare and potentially toxic chemical atoms has become essential. Aiming to demonstrate and validate transparent conductive oxides (TCOs) that allow the optimization of spintronic devices, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) has emerged as a promising candidate due to its unique electronic and magnetic properties. The interest in LSMO arises from its full spin-polarization conduction band at the Fermi level, alongside its compatible work function with various organic semiconductors and polymers, making it a popular choice as a magnetic electrode in both inorganic and organic spin-based structures.[1]

This study focuses on validating LSMO thin films grown by pulsed laser deposition (PLD). Our methodology employs photoemission to analyze both the LSMO target material and derived thin film samples to confirm the expected stoichiometry and adjust deposition parameters. This analysis extends to the quantification of critical values such as doping levels of Sr (x), Mn oxidation states, and the chemical environments of the La atoms. Depending on the core levels considered and therefore their kinetic energies, XPS provides access to different probed thicknesses. Thus, this work will be focused on the study of Mn 3s, La 4d, and Sr 3d, and will be compared to Mn 2p, La 3d, and Sr 3p to assess the in-depth homogeneity of the thin films.

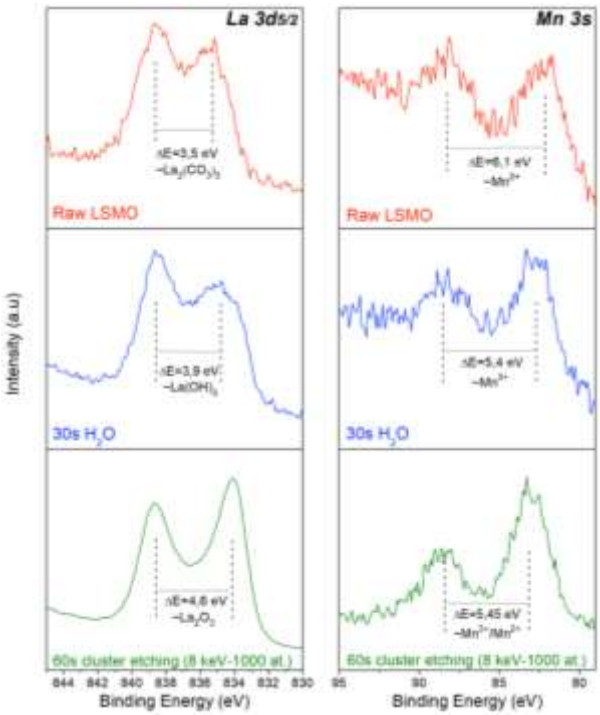


Figure 1. Evolution of La $3d_{5/2}$ and Mn 3s spectral signatures of the raw LSMO sample, rinsed in water and after gas cluster ion beam treatment.

Figure 1 depicts the La $3d_{5/2}$ and Mn 3s spectral regions starting from a raw sample, then rinsed in water and finally cleaned with a high-energy gas cluster ion beam (GCIB). Noteworthy chemical findings emerged from the analysis by looking at the magnitude of the multiplet splitting and intensity ratio of each multiplet-split component. Three distinct contributions of La were identified: La_2O_3, $La(OH)_3$, and $La_2(CO_3)_3$, and a mixture of oxidation states was observed for Mn.[2,3] A transition from a main $La_2(CO_3)_3$ to hydroxylated La and finally La_2O_3 type contribution with GCIB along with a shift in the oxidation states of Mn from 2^+ to a mixture of $3^+/2^+$ were observed.

In conclusion, photoemission spectroscopy gave crucial information to monitor the expected values regarding complex oxide composition and thus assisting the PLD process. The results of this study, particularly regarding the effect of various treatment methods on LSMO samples, provide valuable insights for future research and development in the field of spintronics and material science.

References

[1] Majumdar, S., & van Dijken, S- *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2013** 47 (3), 034010.

[2] Li, J. P. H., et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2019,** *21*(40), 22351-22358.

[3] Ilton, E. S., Post, J. E., Heaney, P. J., Ling, F. T., & Kerisit, S. N. *Applied Surface Science*, **2016**, 366, 475-485.

Remerciements

The authors thank the Institut de l'Energie Soutenable (IES) from Université Paris-Saclay for Helí Mondaca's grant.

$ZnO-SiO_2$ nanocomposites prepared by a hybrid process coupling aerosol and Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition: Valence Band by XPS

Julien Chevet[a], Vincent Fernandez[a], Neal Fairley[b], Agnès Granier[a], Michel Féron[c,d], Myrtil L. Kahn[c], Richard Clergereaux[d], Antoine Goullet[a] and Mireille Richard-Plouet[a*]

[a] *Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes*

[b] *Casa Software Ltd, Teignmouth, Devon, UK*

[c] *Laboratoire de Chimie de Coordination UPR8241, CNRS, 205 Rte de Narbonne, 31000 Toulouse Cedex 04*

[d] *Laplace, Université de Toulouse, CNRS, UPS, INPT, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 9*

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

Résumé

Due to their potential applications in lighting devices and display media, white-light emitting materials have attracted extensive research interest in recent years. The covered fields of applications include information display, fluorescent sensors, and solid-state lighting. While recently revitalized with the discovery of strong white-light emission of organic-inorganic lead halide perovskites, there is still intense research in the field of white inorganic phosphors. Among them zinc oxide is one of the most widely studied. The photoluminescence (PL) of zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs), is characterized by two main bands: one related to excitons below 400 nm and a broad emission in the visible range that enables to obtain wide light emission. Its origin is controversial since this emission may depend on the surrounding atmostphere. Some authors attribute this PL to defaults such as oxygen vacancies or zinc interstitial or to surface superoxide formation under oxygenated conditions. In order to protect nanocrystalline phosphors such as ZnO and keep their emission performance, a strategy is to embed them in transparent film either organic or inorganic in nature. Among the possible oxides fulfilling the specification as host matrix, silica was identified as a very suitable candidate thanks to its chemical stability, biocompatibility and non-toxicity in addition to its transparency.

In this work, photoluminescent nanocomposite (NC) thin films are prepared by a hybrid process combining injection of colloidal ZnO solution in a Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) reactor, at low pressure. The plasmagen gaz encompasses O_2 and hexamethyldisiloxane (HMDSO) as a precursor of high quality silica in terms of optical transparency. As a first step, in order to identify the impact of plasma treatment on the PL of ZnO NPs, films prepared by spin-coated are plasma treated in O_2 plasma and characterised. In a second step, ZnO colloidal solution dispersed in hexane are injected in the plasma leading to NC. We demonstrated that photoluminescence emission can be tuned by plasma treatment and aging.

In this study, using CasaXPS, we determined the valence band maximum positions in order to get a picture of the schematic energy diagrams for the different NC with the hope to shed light on the mechanisms lying under the PL evolution.

Remerciements : This work was funded by the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) through the project LuMINA ANR-21-CE08-0011

Inelastic Background analysis from lab-based HAXPES spectra for critical interfaces in nano-electronics

Christine Robert-Goumet[a*], Taylor R. Bure[a,b], Thierry Conard[c], Emmanuel Nolot[b], Nicolas Pauly[d], Olivier Renault[b]

[a]*Institut Pascal, Univ. Clermont Auvergne, UMR CNRS 6602, Clermont-Ferrand, France*

[b]*CEA-Leti, Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France.*

[c]*IMEC, Kapeldreef 75, B-3001, Leuven, Belgium*

[d]*Service de Métrologie Nucléaire, Université libre de Bruxelles, Brussels, Belgium*

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

Résumé

The framework of this study is nanodevice technology and the need for nondestructive thickness confirmation of the deeply buried layers that make up increasingly complex semiconductor components. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is widely used as it allows to obtain the chemical environment of an element nondestructively. The limiting factor of XPS measurements, however, is the probing depth of 3xIMFP which is not beyond 9 nm with soft X-ray laboratory sources. Increasing the probing depth through analysis of the inelastic background (IBA) allows to retrieve the depth distribution of deeply buried layers many times past that of core peak analysis. The IBA technique[1] was originally developed for soft X-ray energy.

The goal of this study is to provide a comprehensive study of IBA when applied to lab-based HArd X-ray PhotoElectron Spectroscopy (HAXPES). Two types of novel laboratory spectrometers fitted with Cr Kα (hν = 5.41472 keV) and Ga Kα (hν = 9.25174 keV) photon sources have been used which allow the IMFP to increase over 10 nm for many core transitions. Lab-based HAXPES-IBA was tested on bilayer stacks of Al_2O_3 and HfO_2 produced by Atomic Layer Deposition (ALD)[2]. Samples of Al_2O_3 and HfO_2 with increasingly thick overlayers up to 24.4 nm and buried layers of approximately 2.5 nm were measured with Cr Kα and Ga Kα sources to give maximum O1s IMFPs of 8.4 and 13.6 nm, respectively. Then, we applied the method to more realistic samples with applications in well-defined technologies: Al_2O_3 deposited over GaN by ALD representative of a recessed gate metal oxide semiconductor channel High Electron Mobility Transistor.

Finally, an error correction applied to the IBA solution presented the challenges of a semi-automated method, highlighting the previously-presented case studies and comparing the error correction to a visual inspection of the IBA result. IBA results from buried Hf 3d5/2 and Ga 2p3/2 yielded similar solutions for mean squared error (MSE) and visual inspection of the spectra.

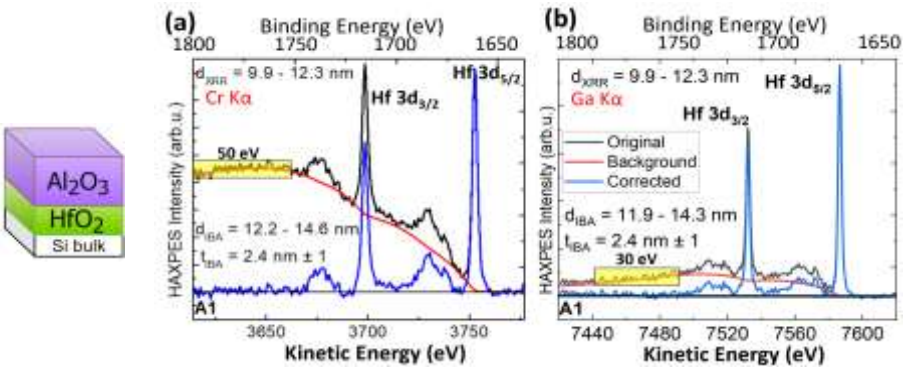


Figure 1: HAXPES-IBA of Hf3d in QUASES-Analyze (a) Cr Kα (hν = 5.41472 keV) and (b) Ga Kα (hν = 9.25174 keV) photon sources, case of Al_2O_3/HfO_2 stacks.

Références

1. S. Tougaard, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2010**, 178–179, 128-153.
2. T.R. Bure, O. Renault, E. Nolot, T. Lardin, C. Robert-Goumet, N. Pauly, *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 609, 155317.

Etude théorique et expérimentale de la réactivité et l'interaction de la phtalocyanine sur la surface 6H-SiC(0001)-(3x3) par spéctroscopie de photoémission de niveaux des cœur et d'absorption X.

Anu Baby[a], Guillaume Marcaud[b], Yannick Dappe[c], Marie D'Angelo[b], Jean-Luc Cantin[b], Guido Fratesi[a], M. G. Silly[d*]

[a] *Dipartimento di Scienza dei Materiali, Universita` di Milano-Bicocca, Via Roberto Cozzi 55, 20125 Milano, Italy*

[b] *Institut des NanoSciences de Paris, Sorbonne Universite´ and CNRS-UMR 7588, Paris 75005, France*

[c] *SPEC, CEA, CNRS, Universite´ Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

[d] *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91192 Saint-Aubin, France*

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

Résumé

L'adsorption de phtalocyanine sans métal (H2 Pc) sur la surface de 6H-SiC(0001)-(3x3) terminée silicium est étudiée à l'aide de la spectroscopie de photoélectron à rayons X mous (XPS), de la spectroscopie de structure fine d'absorption des rayons X près du bord (NEXAFS) et de calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT).[1] Les caractéristiques spectrales sont examinées du régime de croissance sous-monocouche au régime de croissance multicouche. Une modification significative des signaux spectroscopiques est observée à faible taux de couverture par rapport aux films multicouches, où les molécules interagissent faiblement. Les molécules restent presque plates à la surface aux niveaux des monocouche et sous-monocouche. Les modèles d'adsorption précédemment proposés,[2] dans lesquels la molécule se lie par deux atomes de N aux deux adatomes de Si correspondants, ne reproduisent pas les spectres expérimentaux à la sous-monocouche. Nous constatons plutôt qu'un autre modèle d'adsorption où la molécule remplace les deux atomes d'hydrogène centraux par un adatome de Si, formant ainsi de la Si-phtalocyanine (SiPc), est à la fois énergétiquement plus stable et produit en combinaison un meilleur accord entre les spectres expérimentaux et simulés. Ce travail suggère que la surface 6H-SiC(0001)-(3x3) pourrait être un candidat pour la synthèse en surface des molécules SiPc.

Références

1. Baby, A., Marcaud, G., Dappe, Y.J., D'Angelo, M., Cantin, J.L., Silly, M.G., Fratesi, G. "" *PCCP - Physical Chemistry Chemical Physics*., **2022**, *24*(24): 14937-14946.
2. G. Baffou, A. J. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin, P. Sonnet and L. Stauffer, *Appl. Phys. Lett*., **2007,** *91*, 073101.

Greffage de polymères innovants sur surface d'or pour applications biomédicales

Thomas Smagghe[a*], Stéphanie Deville-Foillard[b], Anouk Galtayries[a]

a, Institut de Recherche de Chimie Paris, UMR CNRS - Chimie ParisTech-PSL 8247, PSL University, 11 Rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris

b Institut de Chimie des Substances Naturelles, UPR CNRS 2301, 1, avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette

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

Résumé

Les nanoparticules d'or sont prometteuses pour des applications biomédicales comme l'imagerie et la thérapie[1] mais leur utilisation implique leur fonctionnalisation pour les rendre stables en solution et antiadhésives aux composants du milieu biologique. Parmi les bons candidats à la fonctionnalisation, figure le thiol- polyéthylène glycol (thiol-PEG). Néanmoins, le greffage du thiol-PEG est instable en milieu biologique, notamment à cause des composés biologiques (cystéine, glutathion) présentant des fonctions thiol qui entrent en compétition pour se lier à la surface d'or. En outre, le PEG peut être toxique pour le corps humain[2].

Une alternative est d'utiliser des polymères polydentates, monodisperses, antiadhésifs innovants, élaborés au laboratoire par synthèse peptidique. La fonction d'accroche sur la surface d'or est l'acide lipoïque et la fonction antiadhésive étudiée ici est la polysarcosine. Plusieurs polymères ont été préparés afin d'étudier l'influence de la structure (linéaire, cyclique) et la taille de la fonction antiadhésive en vue de sélectionner le polymère optimal.

La fonctionnalisation de l'or par les différents polymères a été suivie *in situ* en temps réel par microbalance à cristal de quartz (QCM-D) sur quartz recouverts d'or ainsi que les propriétés antiadhésives du greffage polymérique en présence d'albumine sérique bovine (BSA), et sa robustesse, en présence d'un compétiteur chimique de la liaison thiol-or, le dithiothreitol (DTT). En complément du suivi cinétique, la spectroscopie XPS (spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X), nous permet d'étudier la composition chimique de notre échantillon à différentes étapes : suivi de la nature des liaisons principalement du soufre, de l'azote et du carbone, et analyse quantitative de plusieurs éléments en vue de proposer des mécanismes réactionnels.

Les résultats montrent une supériorité de la fonctionnalisation de surface d'or par ces polymères polydentés innovants, par rapport au thiol-PEG, en termes de stabilité dans des conditions biologiques.

Références

1. G. De Crozals, R. Bonnet, C. Farre, et C. Chaix. *Nano Today*, **2016,** 11, 435-463.
2. S. Lowe, N. M. O'Brien-Simpson et L. A. Connala. *Polymer Chemistry*, **2015,** 2, 173-332.

Étude de l'oxydation à l'air de couches 2D de séléniure de gallium (GaSe) : Approche combinée pARXPS et spectroscopie Raman

Badreddine Smiri[a,b,c*], **Mickael Martin**[a], **Jean Luc Deschanvres**[c], **Emmanuel Nolot**[b], **Thierry Baron**[a], **Bernard Pelissier**[a*]

[a]*Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA/LETI Minatec, Grenoble INP, LTM, 38000 Grenoble, France*
[b]*Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, 38000 Grenoble, France*
[c]*Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LMGP, F-38000 Grenoble, France*
*Contact : badreddine.smiri@cea.fr & bernard.pelissier@cea.fr

Résumé

Depuis la découverte du Graphène, les sulfures de métaux de transition lamellaires, tels que séléniure de gallium (GaSe), suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés semi-conductrices dépendantes de l'épaisseur. Ces caractéristiques ouvrent de nouvelles s perspectives en opto/micro-électronique. En revanche, la stabilité à l'air de la couche GaSe, constitue un obstacle au développement de ces matériaux. Nous rapportons une étude optique et structurelle de la stabilité du GaSe. La spectroscopie de photoélectrons X résolue en angle parallèle (pARXPS) et la spectroscopie Raman sont utilisées pour déterminer comment les propriétés du GaSe changent lorsqu'il est exposé à l'air à température ambiante.

En conditions ambiantes, l'intensité de tous les modes Raman diminue rapidement avec l'exposition à l'air, liée à une réduction de l'épaisseur du GaSe [1]. Simultanément, plusieurs produits d'oxydation apparaissent dans les spectres XPS et Raman : Ga_2Se_3, Ga_2O_3 et du Sélénium amorphe [1-3]. Les mesures en pARXPS permettent d'accéder de manière plus précise à l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps. Parallèlement, les analyses Raman à différentes longueurs d'ondes permettent l'exploration de plusieurs profondeurs de pénétration, et ainsi de réaliser une caractérisation spécifique de la couche du GaSe 2D. Plus précisément, nous observons que l'épaisseur de Ga_2O_3 atteint 0,8 nm après seulement 15 minutes d'exposition à l'air, augmentant progressivement jusqu'à 1,6 nm après 2 mois [1]. L'analyse plus approfondie des spectres Raman en mode polarisé suggère une évolution structurale particulière de la couche de Ga_2O_3 formée lors de l'oxydation à l'air.

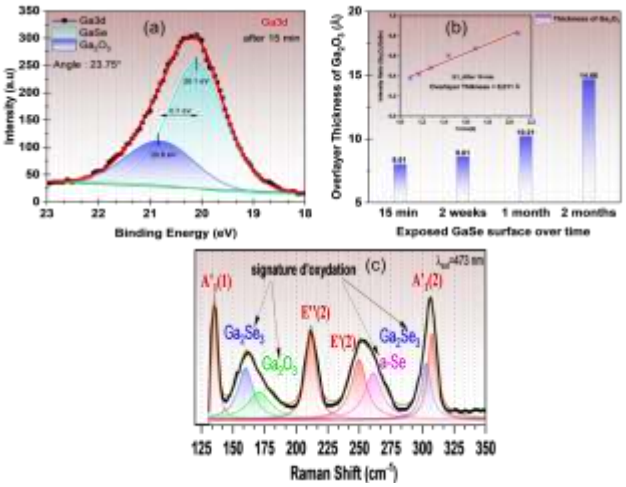


Figure 1. (a) Décomposition spectrale du niveau d'énergie Ga3d. La mesure correspond à une exposition à l'air pendent 15 minutes. (b) Evolution des épaisseurs de Ga_2O_3 mesurées par pARXPS en fonction des durées d'exposition à l'air. L'insert montre le principe de la mesure de l'épaisseur obtenue à partir de la réponse angulaire. (c) Spectre Raman de la couche GaSe exposée à l'air pendant 2 mois.[1]

Références

1. B. Smiri, R. Bernardin, M.Martin, H. Roussel, J. L. Deschanvres, E. Nolot, N. Rochat, F. Bassani, Th. Baron, B. Pelissier. *Submitted to Appl. Surf. Sci.*, **2024.**
2. Drapak, S. I., Gavrylyuk, S. V., Kovalyuk, Z. D. & Lytvyn, O. S. *Semiconductors*, **2008,** *42*, 414-421**.**
3. Bergeron, A., Ibrahim, J., Leonelli, R. & Francoeur, S. *Appl. Phys. Lett.*, **2017,** *110*, 241901.