Programme

Mercredi 20 mai 2026

Résumés

08h30 Accueil et Café

10h00 Mot de bienvenue

10h10 Samuel BEAULIEU
Floquet Engineering in Valleytronic Materials / Manipulation des états de Floquet dans les matériaux valleytroniques

10h50 10h50 Cynthia NDJIMI
Étude des propriétés électroniques et structurales des films ultra minces de Bi sur AU(111)

11h10 Pierre NONNON
Spin Polarization dynamics of free carriers in 2H-WSe_2

11h30 Kyriaki SAMIOTI
Band structure and ultrafast dynamics of $MnSb_2Te_4$

11h50 Patrick LE FEVRE
Hétérostructures ferroélectrique/TMD : structure de bandes et chimie de l'interface

12h10 Prevac, Łukasz WALCZAK

12h25 Pause Déjeuner

14h00 Christine ROBERT-GOUMET
Analyse in-situ de nanostructures III-V par spectroscopies électroniques

14h40 14h40 Mariarosa CAVALLO
Nanobeam Photoemission Microscopy for Operando Studies of Nanocrystal and 2D Material Devices

15h00 Pilar LOPEZ-VARO
Operando X-Ray Photoemission Spectroscopy in Perovskite-based Lateral Devices

15h20 Dario MASTRIPPOLITO
Clarifying the 1T'/1H Phase Transition in Colloidal WS_2 Monolayers

15h40 15h40 SPECS, Liana SOCACIU-SIEBERT

15h55 Pause Café

16h30 16h30 Mario GHOSTINE
Quantification challenges of binary compounds using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

16h50 Clément MAHEU
À la recherche de mesures UPS reproductibles et fiables pour comprendre le transfert des porteurs de charge au sein de matériaux pour l'énergie

17h10 17h10 Kratos Analytical, Chris BLOMFIELD
Seeing is believing: laterally resolved surface characterisation

17h25 SESSION POSTERS

19h00 Cocktail tour Zamansky

22h00

Floquet Engineering in Valleytronic Materials

Samuel Beaulieu

Université de Bordeaux - CNRS - CEA, CELIA, UMR5107, Talence, France

Contact: samuel.beaulieu@u-bordeaux.fr

Résumé

Light-driven control of quantum materials opens powerful routes to creating nonequilibrium states of matter. Floquet engineering, based on the coherent dressing of solids by time-periodic electromagnetic fields, enables the tailored manipulation of electronic structure through the amplitude, frequency, and polarization of light.

Valleytronics exploits momentum-space energy extrema as a novel degree of freedom for information processing, with symmetry-driven optical selection rules allowing valley-selective excitation.

In this talk, I unite Floquet engineering and valleytronics by extending symmetry-guided selection rules to hybrid light–matter states. I first demonstrate valley-polarized Floquet–Bloch states in 2H-WSe_2 induced by below-bandgap circularly polarized driving. I then establish group-IV transition-metal monochalcogenides (here SnSe and SnS) as a new valleytronic platform, revealing ultrafast highly anisotropic valley polarization dynamics and polarization-controlled manipulation of Floquet–Bloch wavefunction symmetry.

These results are enabled by a newly developed time- and polarization-resolved extreme-ultraviolet momentum microscope at CELIA (Bordeaux).

Spin polarization dynamics of free carriers in 2H-WSe_2

P. Nonnon[a,b*], S. Ayari[c], D. Ortiz Espinoza[a,b], A. Ismo Olavi Pulkkinen[c] , H. Rostami[d] , E. Cappelluti[e], O. Heckmann[a,b] , K. Hricovini[a,b], J. Minar[c], T. Ruchon[b] , M-C. Richter[a,b], R. Géneaux[a,b] , D. Bresteau[b] & M. Fanciulli[a,b]

[a] *CY Cergy Paris Université, CEA, LIDYL, 91191, Gif-sur-Yvette, France*

[b] *Université Paris-Saclay, CEA, LIDYL,91191, Gif-sur-Yvette, France*

[c] *New Technologies Research Center, University of West Bohemia,30100, Pilzen, Czech Republic*

[d] *Istituto di Struttura della Materia, CNR (CNR-ISM), Trieste, Italy*

[e] *Department of Physics, University of Bath, Claverton Down, Bath BA2 7AY, United Kingdom*

**Contact: pierre.nonnon@cea.fr*

Abstract

We present Spin, Time-, and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (STARPES) measurements of photoexcited free carriers in centrosymmetric bulk 2H-WSe_2. The experiment has been performed on the recently developed Panoramix beamline at Attolab, CEA Saclay, which combines a high harmonic generation (HHG) setup with tunable repetition rate, pulse duration and photon energy and polarization, and a hemispherical analyzer with a 3D VLEED spin detector. In this configuration, STARPES is an emerging technique that permits to study charge and spin ultrafast dynamics in material surfaces with full access to the Brillouin zone.

The electron spin polarization in photoexcited 2H-WSe_2 has been already studied in different regimes. In the excitonic case[1], resonant pumping close to the 2H-WSe_2 optical bandgap at the K valleys with a fluence lying in an excitation regime below the critical Mott density leads to the creation of bound excitonic states. In this condition, a strong spin-integrated circular dichroism has been reported, along with valley and helicity dependence of the bright excitons' (K, K') spin polarization decaying within less than 100fs. In contrast, the momentum-forbidden dark exciton (once the electrons scatter into the Σ valleys) exhibits a time- and helicity-independent spin polarization, acting as a local momentum-space spin-reservoir. At higher fluence regime[2], the excitonic regime breaks into an electron-hole plasma; in this case the spin polarization in Σ valleys has been reported to become valley and helicity dependent. Moreover, a spin polarization flip at longer timescale has been observed for only one pump helicity, claimed to be related to the intrinsic conduction band spin polarization. These two regimes lead to different spin polarization behaviors, but are both limited by optical selection rules due to pumping at resonance

Here, we study the free carrier regime, accessed by pumping well above resonance with a 2.4eV, 350fs pulse. In ongoing measurements, we observe free carriers in K and Σ valleys, finding a decay time at K of an order of magnitude slower than in the resonant case, comparable to that at Σ. Due to the large number of allowed transitions, scattering processes and spin polarization dynamics are expected to be significantly more complex than in the resonant case.

An example of a spin-resolved energy distribution curve of the conduction band at Σ is shown in Figure 1. At time zero, the K and Σ spin polarization sign is valley dependent but helicity independent, while only at K the magnitude of the spin polarization is helicity dependent. Furthermore, no spin polarization reversal is observed at longer timescales either at K or Σ. These results differ from both the excitonic and electron-hole plasma resonant regimes, providing a better insight into the complex spin dynamics in 2H-WSe_2.

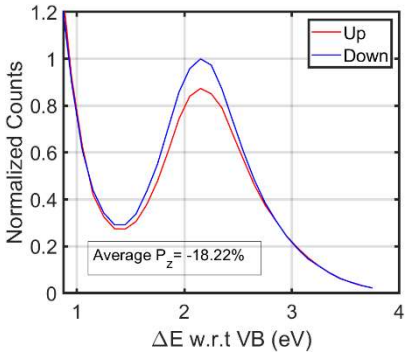


Figure 1. Spin-up (red) and spin-down (blue) normalized photoemission intensities at Σ using right circularly polarized pump at time zero

References

1. Fanciulli et al., Phys. Rev. Lett. 131(6), 066402 (2023)
2. Hedwig et al., Phys. Rev. Lett. 135(18), 186903 (2025)

Band structure and ultrafast dynamics of $MnSb_2Te_4$

K. Samioti[a*], W. Qi[b], S. Ponzoni[b], E. Buzi[c], A. Salamé[a], L. Krusin-Elbaum[c], L. Perfetti[b], E. Papalazarou[a], M. Marsi[a]

[a] *Université Paris-Saclay, CNRS, laboratoire de Physique des Solides , 91405 Orsay, France*

[b] *Laboratoire des Solides Irradiés, CEA/DRF/lRAMIS, Ecole Polytechnique, CNRS, Institut Polytechnique de Paris, F-91128 Palaiseau, France*

[c] *Department of Physics, The City College of New York - CUNY, New York, New York 10031, USA*

**Contact: kyriaki.samioti@universite-paris-saclay.fr*

Résumé

$MnSb_2Te_4$ (MST) is a layered magnetic material belonging to the family of intrinsic magnetic topological insulators, along with its well-studied sibling $MnBi_2Te_4$. However, its topological character remains under active debate, with experimental and theoretical studies variously suggesting topological insulator[1-3], trivial[1,4] , or Weyl semimetal phases[2,5]. This ambiguity is widely attributed to Sb–Mn antisite disorder, which strongly influences the electronic and magnetic structure[4]. Consequently, a direct spectroscopic determination of its low-energy electronic properties is essential.

In this work, we present an Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES) and Time-resolved ARPES study of single-crystal $MnSb_2Te_4$, based on synchrotron and femtosecond laser sources. This approach provides access to both occupied and unoccupied electronic states, allowing us at the same time to determine the size of the bulk band gap and investigate the ultrafast dynamics of the excited states. The absence of topological surface states inside the band gap points towards either a trivial or a Weyl semimetal phase, consistent with transport measurements[5].

By comparing samples with different magnetic ground states: ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM), we highlight the importance of Sb-Mn substitution in shaping the low-energy band structure and dynamics. We further examine the effect of hydrogen intake and find no systematic modification of the band structure beyond increased spectral broadening, pointing to a predominantly disorder-driven response rather than intrinsic electronic changes.

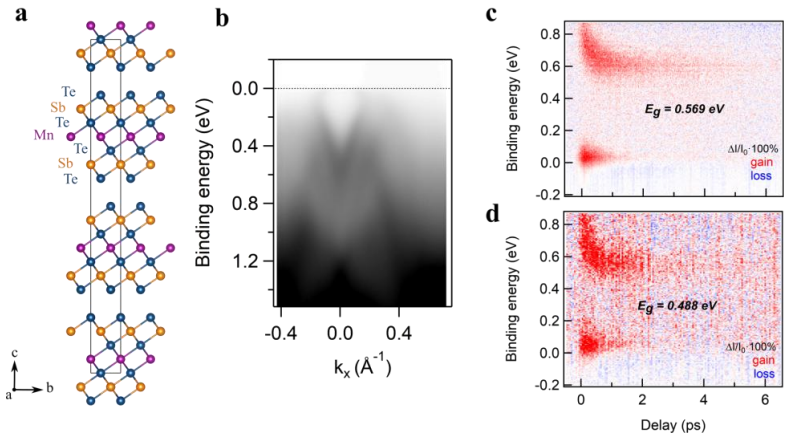


Figure 1. a. Crystal structure of $MnSb_2Te_4$ **b.** Electronic band structure of FM MST along $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ measured at T = 16 K, showing a strong p-type nature. **c.** Population lifetime of unoccupied states for FM and **d.** AFM MST respectively.

Références

1. Zhou, L., Tan, Z., Yan, D., Fang, Z., Shi, Y., et Weng, H., *Phys. Rev. B*, **2020**, 102(8), 085114.

2. Li, P., Yu, J., Wang, Y., Luo, W., *Phys. Rev. B*, **2021**, 103(15), 155118.

3. Wimmer, S., Sánchez-Barriga, J., Küppers, P., Ney, A., Schierle, E., et al., *Adv. Mater*., **2021**, 33(21), 2105095.

4. Xi, M., Chen, F., Gong, C., Tian, S., Yin, Q., et al. J., *Phys. Chem. Lett*., **2022**, 13(45), 10897.

5. Tamanna, A. N., Lakra, A., Ding, X., Buzi, E., Park, K., et al., *Nat. Commun*., **2024**, 15(1), 1462.

Remerciements

We gratefully acknowledge SOLEIL synchrotron and the staff of the CASSIOPEE beamline for their support and assistance during the experiments performed in this work.

Hétérostructures ferroélectrique/TMD : structure de bandes et chimie de l'interface

R. Salazar[a,b], S. Varotto[c], M. Bibes[c], J. Chaste[d], C. Brochard[d], A. Ouerghi[d], M. Jamet[e], J. Avila[b], P. Dudin[b], F. Bertran[b], C. Bigi[b], J. Rault[b,e], T. Jaouen[f] et P. Le Fèvre[b,f]*

[a] *New Technologies Research Centre, University of West Bohemia, 30100 Pilsen, Czech Republic*

[b] *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, F-91190 Saint-Aubin, France*

[c] *Laboratoire Albert-Fert, CNRS / Thales / Université Paris-Saclay, 91767, Palaiseau, France*

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

[e] *ABB Switzerland Ltd, Baden Dättwil, Switzerland*

[f] *Univ Rennes, CNRS, IPR - UMR 6251, F-35000 Rennes, France*

**Contact: patrick.lefevre@univ-rennes.fr*

Résumé

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMD) sont des matériaux à fort caractère bi-dimensionnel, formés de feuillets de formule chimique MX_2 (où M est un élément de transition et X un chalcogène) liés entre eux par de faibles interactions de van der Waals et peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Comme le graphène, ils peuvent être facilement exfoliés et, quand on atteint la limite de la monocouche, les TMD semi-conducteurs passent d'un gap indirect à un gap direct, ce qui les rend très intéressants pour les applications en optoélectronique. A ces épaisseurs ultimement petites, les TMD peuvent subirent de forts effets de proximités quand ils sont intégrés dans des hétérostructures. Nous étudions ici des films macroscopiques ainsi que des flakes microscopiques de WSe2, d'épaisseurs comprises entre 1 et 3 feuillets, déposés sur une couche ferroélectrique de $BiFeO_3$ (BFO). Nous montrons tout d'abord, par des mesures de photoémission résolue en angle (réalisées sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL), que la bande de valence du TMD se décale de plusieurs centaines de meV quand on inverse la direction de la polarisation électrique du BFO. Afin de mieux comprendre l'interface et les éventuels transferts de charges entre le TMD et le matériau ferroélectrique à l'origine de ce phénomène, nous avons utilisé la spectroscopie de niveaux de cœur sur des flakes d'une trentaine de micromètres déposés sur le même substrat. Pour cela, nous avons utilisé la ligne ANTARES de SOLEIL, qui permet des mesures avec une résolution de l'ordre du micromètre.

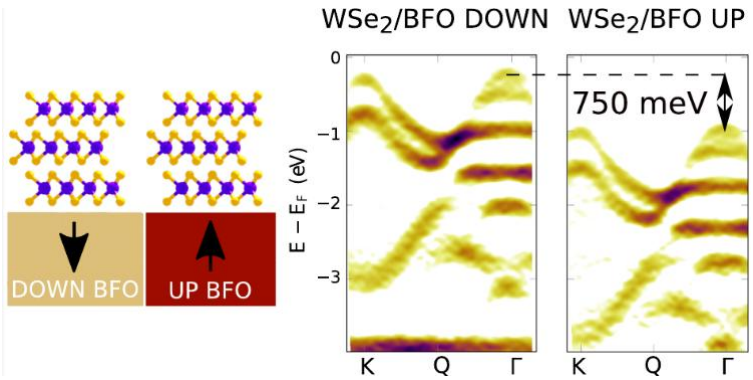


Figure 1. La bande de valence de 3 feuillets de WSe_2 mesurée sur CASSIOPEE, déposés soit sur du BFO avec sa polarisation électrique pointant soit vers le haut (BFO-UP, à droite), soit vers le bas (BFO-DOWN, à gauche).

Références

1. R. Salazar et al., *Nano Lett.*, **2022**, 22, 9260−9267.

Remerciements

ANR CORNFLAKE (ANR-18-CE24-0015-01), ANR (MOSAICS project, ANR-22-CE30-0008), projet Quantum materials for applications in sustainable technologies (QM4ST, No. CZ.02.01.01/00/22_008/0004572 du Programme Johannes Amos Commenius, call Excellent Research, projet TWISTnSHINE (No. LL2314 by Programme ERC CZ).

Programme

Mercredi 20 mai 2026

Résumés

08h30 Accueil et Café

10h00 Mot de bienvenue

10h10 Samuel BEAULIEU
Floquet Engineering in Valleytronic Materials / Manipulation des états de Floquet dans les matériaux valleytroniques

10h50 10h50 Cynthia NDJIMI
Étude des propriétés électroniques et structurales des films ultra minces de Bi sur AU(111)

11h10 Pierre NONNON
Spin Polarization dynamics of free carriers in 2H-WSe_2

11h30 Kyriaki SAMIOTI
Band structure and ultrafast dynamics of $MnSb_2Te_4$

11h50 Patrick LE FEVRE
Hétérostructures ferroélectrique/TMD : structure de bandes et chimie de l'interface

12h10 Prevac, Łukasz WALCZAK

12h25 Pause Déjeuner

14h00 Christine ROBERT-GOUMET
Analyse in-situ de nanostructures III-V par spectroscopies électroniques

14h40 14h40 Mariarosa CAVALLO
Nanobeam Photoemission Microscopy for Operando Studies of Nanocrystal and 2D Material Devices

15h00 Pilar LOPEZ-VARO
Operando X-Ray Photoemission Spectroscopy in Perovskite-based Lateral Devices

15h20 Dario MASTRIPPOLITO
Clarifying the 1T′/1H Phase Transition in Colloidal WS_2 Monolayers

15h40 15h40 SPECS, Liana SOCACIU-SIEBERT

15h55 Pause Café

16h30 16h30 Mario GHOSTINE
Quantification challenges of binary compounds using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

16h50 Clément MAHEU
À la recherche de mesures UPS reproductibles et fiables pour comprendre le transfert des porteurs de charge au sein de matériaux pour l'énergie

17h10 17h10 Kratos Analytical, Chris BLOMFIELD
Seeing is believing: laterally resolved surface characterisation

17h25 SESSION POSTERS

19h00 Cocktail tour Zamansky

22h00

Analyse in-situ de nanostructures III–V par spectroscopies électroniques (AR-XPS, REELS)

C. Robert-Goumet,

Institut Pascal, Equipe « Surfaces et Interfaces, Clermont-Ferrand

L'étude in situ de nanostructures III-V par spectroscopies électroniques constitue un outil essentiel pour comprendre, contrôler et optimiser les mécanismes de croissance à l'échelle nanométrique. Dans ce séminaire, nous présenterons une analyse approfondie des procédés de formation de couches minces de GaN, obtenues par nitruration plasma à faible puissance de GaAs, et de nanostructures (nanodots) de Ga_xIn_{1-x} et $Ga_xIn_{1-x}N$ obtenues par droplet epitaxy.

En combinant spectroscopies électroniques (AR-XPS, REELS), diffraction d'électrons (LEED) et caractérisations morphologiques et structurales (SEM, AFM, HRTEM), complétées par des modélisations ab initio et cinétiques, nous montrons comment la nature du plasma ou les conditions de nitruration pilotent la phase cristalline, la morphologie et les propriétés électroniques des structures III–N réalisées.

Une première partie centrée sur le cas de la nitridation de GaAs(100) montre que l'utilisation sélective de sources plasma radicalaire (ECR) ou ionique (GDS) permet d'obtenir respectivement des couches planes de GaN hexagonal (w-GaN) ou des nanostructures pyramidales de GaN cubique (zb-GaN). Les spectroscopies électroniques révèlent les mécanismes successifs d'adsorption du N, de formation des liaisons Ga–N et de diffusion/désorption de l'arsenic, conduisant à un modèle cinétique complet décrivant la quasi-saturation du processus.

Une deuxième partie porte sur l'étude in situ de la nitruration de gouttes de Ga déposées sur GaAs(111)A qui met en évidence les conditions optimales pour obtenir des nanodots de GaN de haute densité ($\geq 10^{11}$ cm^{-2}). Les analyses XPS montrent l'évolution des états chimiques lors de la conversion métal/nitrure, tandis que les images HRTEM révèlent la cristallisation en phase cubique lorsque la température est contrôlée. Les simulations Monte-Carlo cinétiques montrent comment la diffusion de l'azote, la dynamique du Ga liquide et le transport de surface gouvernent la formation des nanostructures.

Une troisième partie porte sur la caractérisation in situ de la composition In_xGa_{1-x} dans des gouttes auto-assemblées grâce à la complémentarité XPS–REELS. Cette méthode permet de déterminer précisément la teneur en indium via l'analyse des plasmons et des rapports d'intensité des photoélectrons. Nous avons obtenu une miscibilité homogène In-Ga pour $x < 0,5$ et des comportements complexes pour les fortes teneurs en indium. Cette approche permet le suivi in situ de la composition d'alliages In_xGa_{1-x} sur toute la gamme 0–100 %, ouvrant des perspectives majeures pour la croissance contrôlée de quantum dots d'InGaN.

Ces travaux démontrent l'efficacité des spectroscopies électroniques in situ pour suivre les réactions plasmas, les transitions structurales et les mécanismes atomiques fondamentaux impliqués dans la formation de nanostructures III–V, et ouvrent la voie à un contrôle toujours plus précis indispensable pour les domaines de l'optoélectronique et de la photonique avancée.

Nanobeam Photoemission Microscopy for Operando Studies of Nanocrystal and 2D Material Devices

Mariarosa Cavallo[a*], Dario Mastrippolito[a], Pavel Dudin[b], Jose Avila[b], Yoann Prado[a], Debora Pierucci[a], Emmanuel Lhuillier[a]

[a] *Sorbonne Université, CNRS, Institut des NanoSciences de Paris, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France*

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

**Contact: cavallo@insp.upmc.fr*

Résumé

Colloidal nanocrystals and two-dimensional materials are increasingly integrated into field-effect transistors for electronic and optoelectronic applications. While device optimization often relies on electrical measurements, these approaches implicitly assume ideal device operation and homogeneous electrostatic control. In realistic devices, however, local defects, geometry variations and complex dielectric environments can strongly perturb the energy landscape and compromise the extraction of intrinsic material parameters.

In this work, we show how nanobeam soft X-ray photoemission microscopy[1] enables a direct, *operando* visualization of the electronic structure in functioning transistors, bridging the gap between material-scale properties and macroscopic electrical output. By combining photoemission surface sensitivity and sub-micron spatial resolution, this approach allows the direct measurements of local energy shifts and the reconstruction of electric field distributions under applied bias.

A first result concerns the investigation of a nanocrystal-based FET affected by a localized gate defect.[2] By tracking core-level energy shifts across the channel, we quantity the long-range impact of the defect on the electrostatic landscape and identify its role in device degradation and electrical breakdown. These results highlight how non-idealities can dominate device behavior beyond what is inferred from transport measurements alone.

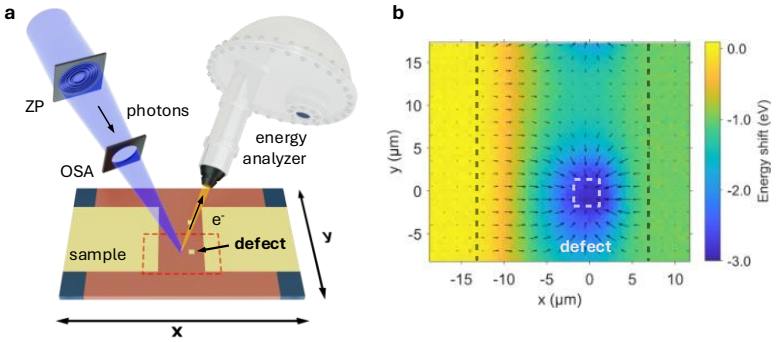


Figure 1. a. Schematic of the X-ray photoemission setup applied to a NC based transistor with a localized gate defect. b. Energy shift and electric field distribution maps of the active area.

We then extend the method to transistors based on transition metal dichalcogenides and van der Waals heterostructures.[3,4] *Operando* photoemission mapping reveals how flake geometry, thickness variations, contacts and overlapping regions govern both in-plane and out-of-plane electric field distributions, directly shaping current flow paths.

Overall, this work demonstrates that operando photoemission microscopy is a powerful and versatile tool for the investigation of realistic electronic devices, providing essential insight for the rational optimization of both nanocrystal and 2D material-based technologies.

Références

1. Cavallo, M., Mastrippolito, D., Bossavit, E. et al. *Nano Res.*, **2024**, 17 (12), 10376–10385.
2. Cavallo, M., Mastrippolito, D., Bossavit, E. et al. *Nanoscale,* **2025,** *17* (21), 13410-131418.
3. Mastrippolito, D., Cavallo, M., Borowski, D. et al. *ACS Nano*, **2025**, *19* (9), 9241–9249.
4. Mastrippolito, D., Cavallo, M., Bossavit, E. et al. *Nano Lett.*, **2025**, *25* (29), 11340–11346.

Operando X-Ray Photoemission Spectroscopy in Perovskite-based Lateral Devices

Pilar López-Varo[a*], Mathieu Frégnaux,[b] Solene Béchu[b], Chiara Mello[c], Poyoja Rout[c,d], Javid Hajhemati,[c] José Ávila[e], Pavel Dudin[e], Philip Schulz[a,c]

[a] *Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF), 18 Boulevard Thomas Gobert, 91120 Palaiseau, France*

[b] *Institut Lavoisier de Versailles UMR 8180 CNRS/UVSQ. Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines. 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France.*

[c] *Institut Photovoltaïque d'Île-de-France, UMR 9006, CNRS, 18 Boulevard Thomas Gobert, Palaiseau 91120, France*

[d] *Indian Institute of Science, Bangalore*

[e] *Synchrotron SOLEIL. ANTARES. L'Orme des Merisiers - Départementale 128 - 91190 Saint-Aubin, France*

**Contact: pilar.lopez-varo@ipvf.fr*

Abstract

Halide-based perovskite solar cells have reached outstanding power conversion efficiencies over the past decade; however, their stability remains limited mainly due to ion migration. To achieve better device performance and stability, we require a dedicated understanding of how ion migration in the absorber layer affects the bands during device operation. A perovskite-based lateral cell (PLC) is employed, where two charge transport layers for holes (HTL) and electrons (ETL) in coplanar configuration are separated by a perovskite channel, forming an effective p–i–n structure (Figure 1a) [1,2]. This geometry enables direct probing of band alignment at the interfaces and band bending profiles by combining nano-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) performed at the ANTARES beamline at Synchrotron SOLEIL with drift–diffusion simulations.

Measurements of the perovskite related core levels (Figure 1b) are performed under zero, forward, and reverse bias, as well as varying illumination intensity, to work under realistic operating conditions. We then track the evolution of band bending over time and correlate it with the redistribution of mobile ions within the perovskite layer.

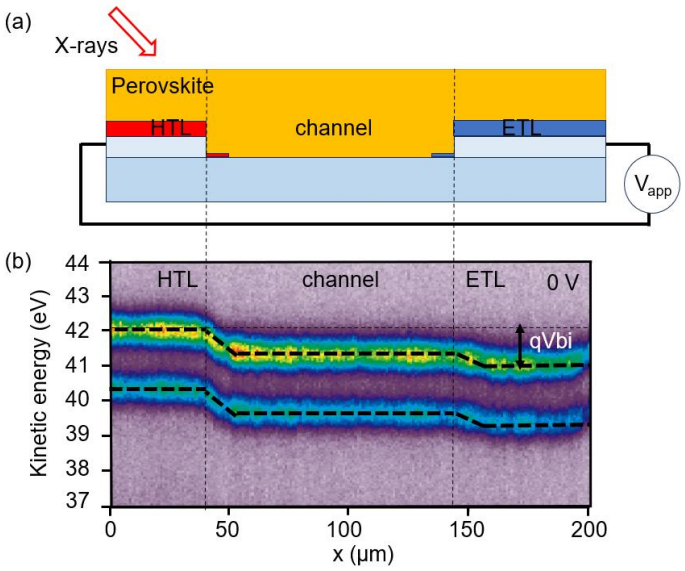


Figure 1. (a) Schematic of the measured lateral solar cell. (b) PES of I 4d across the surface of a perovskite lateral solar cell revels the band bending under 0V due to the built-in potential created by the hole- and electron-transport layers, p-type and n-type layers, respectively

To interpret these transient changes in the XPS data, we develop a two-dimensional drift–diffusion model that explicitly includes ion migration. This combined experimental–theoretical approach provides a consistent framework to link core level shifts, that track with the change of the electrostatic potential, to underlying electrostatic and transport mechanisms. Our results highlight the critical role of coupled ionic and electronic dynamics and demonstrate the necessity of integrating operando XPS with advanced modeling for a reliable analysis of perovskite solar cells. Specifically, we identify how the origin of the device breakdown is linked to the migration of iodine and the accumulation of iodine vacancies at the perovskite / transport layer interface.

References

1. Dunfield, S.P; Schulz, P.; et al. Cell Reports Physical Science **2021**, 2 (8), 100520
2. Regaldo, D.; Lopez-Varo,P.; Schulz, P.; et al.*Prog Photovolt Res* Appl. **2021**;1.

Clarifying the 1T′ /1H Phase Transition in Colloidal WS_2 Monolayers

Dario Mastrippolito[a], Mathieu G. Silly[b], Francesco Capitani[b], Andrea Zitolo[b], José Avila[b], Francesco Carlà[c], Cesare Tresca[e], Emmanuel Lhuillier[a], Benoit Mahler[d], Debora Pierucci[a]

a) Sorbonne Université, CNRS, Institut des NanoSciences de Paris, INSP, F-75005 Paris, France

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

c) Diamond Light Source Ltd, Harwell Science and Innovation Campus, Didcot, OX11 0DE UK.

d) Universite Claude Bernard Lyon 1, Institut Lumiere Matière (iLM), UMR 5306, CNRS, 69622 Villeurbanne, France

e) CNR-SPIN c/o Dipartimento di Scienze Fisiche e Chimiche, Università degli Studi dell'Aquila, L'Aquila, Italy

Contact: mastrippolito@insp.upmc.fr

Résumé

Controlling the crystalline phase of transition metal dichalcogenides (TMDs) is crucial for tailoring their electronic and optical properties. Among the polymorphs of WS_2, the metastable 1T phase exhibits a semimetallic or narrow-bandgap character distinct from the semiconducting 1H phase, making their interconversion a key challenge in phase engineering. Here, we employ a multi-technique synchrotron approach combining in situ XPS, XAS, and GIXD to track both the structural and electronic evolution during the temperature-induced 1T′ → 1H phase transition in colloidally synthesized WS_2 monolayers stabilized by organic ligands. Measurements were performed at the SOLEIL Synchrotron (TEMPO, SAMBA) and Diamond Light Source (I07). XPS provides direct insight into the evolution of the W 4f and S 2p core levels, allowing us to monitor changes in ligand chemistry and electronic doping associated with ligand stabilization of the 1T′ phase. The reducing ligands used during synthesis stabilize the 1T′ phase through strong electron donation, ensuring phase stability up to ~300 ° C. Upon annealing above this threshold, ligand decomposition triggers a reconstructive transformation toward the 1H phase. The combined structural and spectroscopic data reveal the progressive disappearance of the 1T′ superstructure and the emergence of the prismatic 1H lattice, accompanied by clear XPS signatures of modifications in W coordination and electronic structure. The kinetics of this transformation are strongly influenced by the nanosheet's lateral size and surface chemistry, highlighting the interplay among charge doping, ligand decomposition, and lattice reorganization.

These insights offer new perspectives on the controlled phase stabilization and scalable synthesis of polymorphic TMD nanostructures.

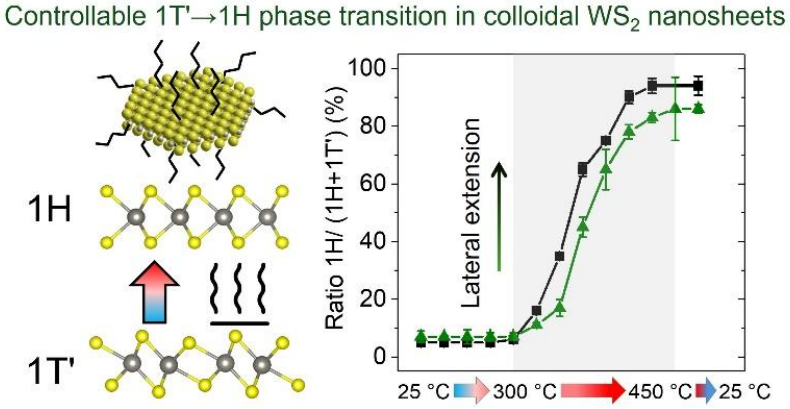


Figure 1. Evolution scheme of the relative weight of the 1H phase with respect to the 1T′

Références

1. Mahler et al., J. Am. Chem. Soc. 136, 40, 14121–14127 (2014)

2. Pierucci et al., Appl. Phys. Lett. 115, 032102 (2019)

3. Mastrippolito et al., Nanoscale 17, 43, 25174-25186 (2025)

EnviroMETROS:

The future of surface hybrid metrology

Liana Socaciu-Siebert

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

liana.socaciu-siebert@specs-group.com

The relevance of ultrathin films and 2D materials in modern devices is continuously increasing, prompting a growing interest in the chemical analysis of these multilayer systems and their surfaces. A thorough characterization of stoichiometries, composition, and depth distribution of elements is crucial. The novel EnviroMETROS series revolutionizes the field of surface hybrid metrology and serves as an ideal tool for routine analysis in this research and development field. It is a unique metrology platform for the chemical analysis of ultrathin films and 2D materials that allows for a detailed characterization of stoichiometries, composition and depth distribution of elements. In combination with optical and other analytical techniques it enables depth dependent composition analysis of unsurpassed precision, reliability and repeatability.

The new EnviroMETROS series consists of fully automated XPS/HAXPES metrology systems consequently designed for depth dependent chemical analysis of samples, utilizing multi-wavelength X-ray excitations and parallel angle detection (PARXPS). Furthermore, it can work in variable atmospheres from UHV to NAP-conditions. The (NAP)-XPS/ HAXPES analysis is accompanied by several measurement techniques on the same spot, like UPS/IPES/REELS for electronic structure studies, small spot XPS and SEM/SAM for chemical mapping correlated to morphology, LEISS for ultimate surface sensitivity, Raman as well as IRRAS as optical methods for structural information. It can be used for large samples (EnviroMETROS LAB) as well as wafer handling (EnviroMETROS FAB).

The presentation will highlight the details of the EnviroMETROS series, as an ideal tool for routine analysis of ultrathin films and 2D materials for modern devices and give an insight into the large field of applications.

Quantification challenges of binary compounds using Hard X-ray Photoemission Spectroscopy (HAXPES)

Mario Ghostine[a,b], Olivier Renault[a], Nicolas Gauthier[a], Rémi Lazzari[b]

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

[b]*Sorbonne Université, CNRS, Institut Des Nanosciences De Paris, 75005 Paris*

**Contact : mario.ghostine@cea.fr*

Abstract

Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) extends the probing depth of conventional laboratory XPS and enables access to chemistry of buried elements. This gain in information depth, however, also makes quantitative analysis more challenging, since peak intensities become increasingly sensitive to photon-energy-dependent photoionization cross sections, (in)elastic electron transport, experimental geometry and analyzer transmission [1,2]. Recent literature has therefore emphasized that reliable HAXPES quantification requires careful treatment of both the inelastic background and the relative sensitivity factors used for composition calculations [1,2,5].

In this work, these challenges are investigated on simple binary compounds, using SiO_2 and TiO_2 as model systems. Their well-defined stoichiometry makes them suitable materials for evaluating the consistency of different quantification strategies. Peculiar attention is paid to the Tougaard background treatment, since inelastic loss contributions become more pronounced in the hard X-ray regime and can significantly influence the peak area assigned to the main photoemission line [3,4]. The effect of the sensitivity-factor formalism is also examined through a comparison between experimental and theoretical RSFs [5].

The objective is to contribute to the development of a more robust and broadly applicable workflow for HAXPES quantification, by clarifying how background treatment and sensitivity-factor formalisms influence the reliability, consistency, and physical meaning of composition measurements.

References

1. Herrera-Gomez et al., Surf. Interface Anal. 56, e7340 (2024).
2. K. Artyushkova, S. R. Leadley, and A. G. Shard, J. Vac. Sci. Technol. A 42, 052801 (2024).
3. S. Tougaard, J. Vac. Sci. Technol. A 39, 011201 (2021).
4. F. Spencer et al., Appl. Surf. Sci. 541, 148635 (2021).
5. J. H. Cant et al., Surf. Interface Anal. 54, 705 (2022).

Acknowledgement

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

À la recherche de mesures UPS reproductibles et fiables pour comprendre le transfert des porteurs de charge au sein de matériaux pour l'énergie

Clément Maheu[a,b*], Rik Hooijer[c], Aleksandra Koroleva[d], Erkan Aydin[c], Mónica Burriel[d], Luis Cardenas[b]

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

[b] *Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, Villeurbanne F-69626, France*

[a] *Department of Chemistry and Center for NanoScience, Ludwig-Maximilians-Universität, Munich, 81377, Germany*

[d] *Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LMGP, Grenoble, France*

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

Résumé

L'UPS est souvent présentée comme une technique complémentaire à l'XPS pour mesurer des niveaux énergétiques. Elle permet notamment de mesurer la différence en énergie entre la bande de valence (E_{VB}) et le niveau de Fermi (E_F), ainsi que la fonction de travail (W_f) (*i.e.* la différence en énergie entre le niveau du vide, E_{vac}, et E_F). Néanmoins, si les travaux autours des bonnes pratiques en XPS se font de plus en plus nombreux, comme par exemple sur la calibration, le fit des spectres ou encore les problèmes de dégradation sous faisceau aux rayons X, les équivalents en UPS sont plus rares. La publication en 2023 de James E. Whitten dans App. Surf. Sci. Adv. est notamment à souligner[1]. Il met, entre autres, en avant le problème d'effet de charge induit par de la contamination de surface. Cet effet est d'autant plus problématique que contrairement à l'XPS, on ne peut pas se référer à des états de cœur bien identifiés et/ou au pic du carbone de contamination,

Trois types de matériaux liés à l'énergie (photocatalyseur, cellule solaire, et memristor) ont été mesurés par UPS avec une source He I (21.22 eV) (Kartos Axis Ultra DLD et Axis Supra +). Au travers de ces exemples, nous démontrerons le rôle clé de l'UPS dans l'étude des transferts de charges dans ces matériaux et dans d'hypothétiques hétérostructures. C'est par exemple grâce à des mesures UPS de deux poudres de TiO_2 anatase et rutile que la position relative de leur E_{VB} a pu être mesurée, puis utilisée pour discuter de leurs propriétés photocatalytiques[2].

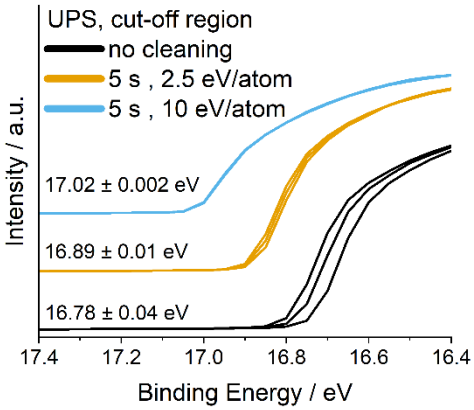


Figure 1. Spectres UPS de la région du cut-off mesurés trois fois de suite sur une monocouche auto-assemblée de 4PDACBP sur ITO, intacte et nettoyée avec le canon à ions. Extrait de [3].

Cette communication sera également l'occasion de montrer l'influence d'une fine couche de contamination de surface, inhérente à des échantillons manipulés hors atmosphère contrôlée. Dans les deux derniers exemples ($La_2NiO_{4+\delta}$ & 4PDACB/ITO[3]) cette couche induit des effets de charge qui perturbent l'acquisition de spectres, voir induisent des mauvaises interprétations si cet effet de charge n'est pas remarqué. En suivant des bonnes pratiques et en répétant la mesure UPS, il est possible de l'identifier puis de le minimiser ou de le supprimer grâce à un canon à ions et le bombardement de l'échantillon avec des clusters d'Argon, comme illustré sur la Figure 1 pour le 4PDACB/ITO[3]. Il a ensuite été possible de mesurer l'E_{VB}-E_F et le W_F de couches de 4PDACB déposées sur ITO ayant subi différents traitements.

Références

1. Whitten, J. E., *App. Surf. Sci. Adv.*, **2023**, 13, 100384; **2**. Maheu, C., Cardenas, L., Puzenat, E., Afanasiev, P., Geantet, C., *PCCP*, **2018**, 20, 25629-25637 ; **3**. Hooijer, R., Kim, S., Klenk, S., Zhu, H., Yilmaz, C., Yalcinkaya, Y., Im, D., Backeberg, A. S., Huang, J., Bouraoui, M., Buyruk, A., Ugur, E., Maheu, C., Hartschuh, A., Laquai, F., Schmidt-Mende, L., Duesberg, G. S., Sangwook, L., Aydin, E., *under review in Advanced Energy Materials*.

Remerciements

Les mesures XPS/UPS ont été effectuées sur le Supra + de la plateforme d'équipement PLASSMAT de l'IMN, Nantes, France. Clément souhaite par ailleurs remercier Vincent Fernandez et Jonathan Hamon pour leur travaille sur la machine.

Seeing is believing: laterally resolved surface characterisation

C.J. Blomfield

[a]*Kratos Analytical Ltd, Manchester, UK*

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

Résumé

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) imaging has become an essential tool for advanced materials characterisation. It has enabled researchers to move beyond traditional point-based spectroscopy toward a fully spatially resolved understanding of surface chemistry. Because the surface governs key behaviors, including corrosion resistance, catalytic efficiency, adhesion performance and multilayer integrity -accurate chemical mapping is critical for both research and industrial applications.

This presentation will introduce how the AXIS Supra+ combines macro-scale mapping, high-resolution chemical imaging and specialised acquisition modes to deliver comprehensive lateral information across multiple length scales.

Macro-scale mapping provides rapid assessment of surface uniformity by acquiring survey spectra at arrayed XY positions, revealing millimeter-scale variations that would otherwise be masked by averaged, large area spectra. Such analysis can prevent misinterpretation of heterogeneous samples. To achieve finer spatial detail, XPS mapping and parallel (astigmatic) imaging offer complementary strengths. Two approaches exist for this analysis: focused-beam XPS mapping provides spatial resolution defined by the X-ray spot, while full-field parallel imaging captures energy-filtered chemical images in a single acquisition. Selected-area XPS extends this capability by extracting spectra from precisely defined locations, supporting targeted chemical analysis of complex or miniaturised materials.

For applications requiring high resolution over larger areas, stitched parallel imaging produces seamless chemical maps spanning several millimetres without compromising spatial detail. For ultimate spatial resolution, spectromicroscopy acquires a full XPS spectrum at every image pixel through energy-stepped parallel imaging. These large datasets are suitable for multivariate analysis, enabling extremely high spatially resolved imaging with sufficient energy resolution to distinguish chemical states.

Together, these imaging techniques transform XPS into an “analytical GPS” for surface analysis - guiding users from large-area screening to micro-scale chemical interrogation. By integrating mapping, imaging, selected-area analysis and spectromicroscopy, XPS delivers the spatial knowledge needed to diagnose performance-limiting features.

Programme

Jeudi 21 mai 2026

Résumés

08h30 — Souhir BOUJDAY
Probing the Bio–Interface: Leveraging XPS and PMIRRAS for Enhanced Biosensing

09h10

09h10 Abhirami SURESH
Surface science investigations of the $Nd_2Fe_{14}B(001)$ surface for permanent magnet applications

09h30 Oumaïma GHARBI
Mechanistic insights on ionic liquids reactivity through in situ XPS and PM–IRRAS

09h50 — Pause Café

10h25 — Temps de la FR SPE
Bilan, AG, défis, AAP

12h25 — Pause Déjeuner

14h00

14h00 Margaux LE COQ
Étude de l'évolution du photopotentiel de surface dans les matériaux semi–conducteurs

14h20 Anna GAGLIARDI
In situ NAP–XPS study of $Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se_2$ absorbers: decoupling the role of oxygen in surface degradation

14h40 Philip SCHULZ
Analyse HAXPES des interfaces NiOx/pérovskite dans les cellules solaires n–i–p

15h00 — 15h00 ThermoFischer Scientific, P. MACK
XPS Depth Profiling using Femtosecond Laser Ablation

15h15 — Pause Café

15h50

15h50 Antonin FRAPPREAU
Couplage de photopics XPS et de transitions X–AES pour l'étude de la réactivité de surface du CdTe : de l'obtention des standards au vieillissement du matériau

16h10 Amandine BRIGE
Electrochimie en Dip&Pull : étude des propriétés de surface d'une électrode de nickel par XPS en conditions opératoires

16h30 Romain JOUANNEAUD
XPS tracking of surface reactivity in post–pyrolysis products: insights for battery recycling and next–generation anodes

16h50 — 16h50 Physical Electronics, Wolfgang BETZ

17h05 — Temps libre

18h00 — Diner de Gala : visite du musée d'Orsay, diner

Probing the Bio-Interface: Leveraging XPS and PMIRRAS for Enhanced Biosensing

Souhir Boujday[a*], Yacine Mazouzi[a], Valentin Saliba[a], Antoine Miche[a], Christophe Méthivier[a], Alexis Loiseau[a], Anne Vallée[a], Michèle Salmain[b]

[a] *Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), F-75005, Paris, France*

[b] *Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), F-75005, Paris, France*

**Contact: souhir.boujday@sorbonne-universite.fr*

Résumé

La fonctionnalisation maîtrisée des surfaces, qu'il s'agisse de substrats plans ou de nanomatériaux, constitue un prérequis incontournable au développement de dispositifs analytiques performants. Dans le cas spécifique des biocapteurs, l'enjeu réside dans l'immobilisation d'éléments de reconnaissance (anticorps, aptamères) au plus près du transducteur. Si l'architecture de cette interface n'est pas rigoureusement contrôlée à l'échelle moléculaire, la bioactivité de ces biomolécules risque d'être altérée, voire annihilée. Dans cette optique, les techniques de caractérisation de surface jouent un rôle fondamental. Cette présentation illustre l'apport décisif d'une approche multi-technique combinant la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) et la Spectroscopie Infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PMIRRAS). Dès l'étape initiale de formation des monocouches auto-assemblées (SAMs), ce couplage permet une analyse fine de l'interface : le PMIRRAS apporte des informations indispensables sur la composition chimique, l'orientation moléculaire et la conformation des couches greffées et la spectroscopie de photoélectrons X fournit une analyse quantitative précise de la composition élémentaire et des états chimiques de surface mais renseigne également sur l'organisation de la couche. L'apport de l'XPS est particulièrement prégnant lorsqu'il s'agit de caractériser l'assemblage de molécules thiolées sur de l'or, puisque cette technique permet de discriminer les états de liaison du soufre et d'en maitriser l'assemblage.

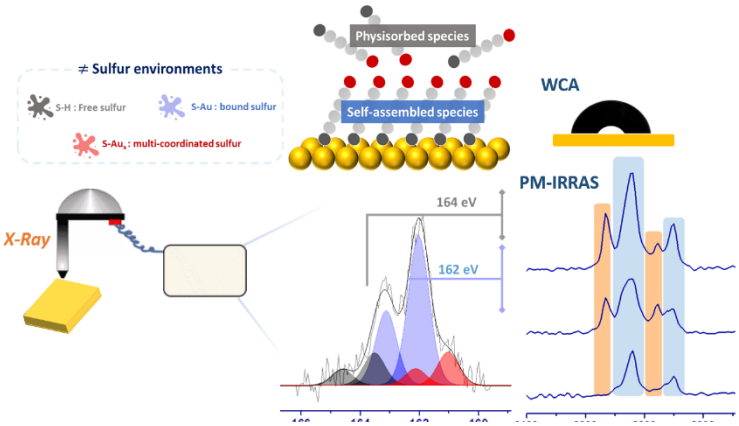


Figure 1. Légende (Times New Roman, 9 pts, centré)

À travers divers exemples, nous démontrerons comment cette caractérisation conjointe permet de corréler directement l'organisation structurale de l'interface avec l'adsorption ultérieure des biomolécules et la réponse biologique du capteur. Cet apport s'avère crucial aussi bien pour la génération de surfaces plasmoniques par voie chimique que pour le développement de biocapteurs compétitifs, où la stabilité de l'analogue immobilisé est garante de la fiabilité de la mesure. En définitive, nous montrerons que la maîtrise de la bio-interface par ces outils ouvre la voie à des dispositifs de biodétection plus sensibles, stables et reproductibles.

Références

1. Sun, D.; Ben Romdhane, F.; Wilson, A.; Salmain, M.; and Boujday, S.. *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, 7, 5093−5102.
2. Mazouzi, Y., Miche, A., Loiseau, A., Beito, B., Methivier, C., Knopp, D., Salmain, M. and Boujday, S.; *ACS Sensors*. **2021**, 6, 9, 3485–3493.

Remerciements

Ces travaux ont été financés par le programme ASTRID de l'Agence de l'Innovation de Défense (AID) (projet Plasmosens ANR-23-ASTR-001-02).

Surface science investigations of the $Nd_2Fe_{14}B(001)$ surface for permanent magnet applications.

A. Suresh[a*], W. Bajoun Mbajoun[a], G. Lengaigne[a], J. Ledieu[a], V. Fournée[a]

[a] *Universite de Lorraine, CNRS, IJL, F-54000 Nancy, France*

**Contact: abhirami.suresh@univ-lorraine.fr*

Abstract

Nd-Fe-B permanent magnets are among the most important industrial materials used in the energy sector serving as key components in electric vehicle motors, wind turbine generators as well as consumer electronics. These magnets possess excellent magnetic properties arising from the intrinsic magnetic properties of their tetragonal $Nd_2Fe_{14}B$ phase and the microstructure. The microstructure of these magnets is multiphased in nature containing the main $Nd_2Fe_{14}B$ phases, and the intergranular Nd-rich (O, C..) phases at the grain boundaries. Despite being superior in terms of exhibiting maximum energy product $(BH)_{max}$ among other class of commercially available permanent magnets, the coercivity (ability to withstand demagnetization conditions) of conventionally sintered magnets is only 20-30% of the theoretical anisotropy field (Ha). According to the nucleation model, when a magnet is exposed to demagnetization conditions, the interfaces between the intergranular phases and the main $Nd_2Fe_{14}B$ phases act as nucleation sites for magnetization reversal which then rapidly propagates throughout the whole material, with coercivity being influenced by the chemical, structural and magnetic properties of the intergranular phases[1]. In this context, this work aims to produce $Nd_2Fe_{14}B$ grains free from the intergranular phases or other impurities while recreating new, in-situ controlled interfaces using new production methods. An important aspect is to test these ideas by creating model interfaces using $Nd_2Fe_{14}B$ single crystals as substrates on to which thin films of the previously optimized intergranular phases will be deposited and thoroughly characterized.

For this purpose, single crystals of the $Nd_2Fe_{14}B$ phase were grown by a self-flux method and the $Nd_2Fe_{14}B(001)$ surface was thoroughly characterized under ultra-high vacuum (UHV) after optimized surface preparation conditions. Low energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM) analyses showed that the surface exhibits a c(2×2)-type reconstruction with a terrace and step morphology separated by a unique step height confirming a specific bulk plane selection. Further X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis confirmed the surface cleanliness and revealed an enrichment of Nd in the outermost layers. This was confirmed by angle-resolved XPS analysis, which showed an increase in Nd concentration with increasing surface sensitivity (i.e., increasing photoelectron take off angle). Based on these observations, a model surface will be proposed supported by ab initio. These surfaces will serve as model platforms for constructing optimized intergranular phases and investigating interfaces in future studies.

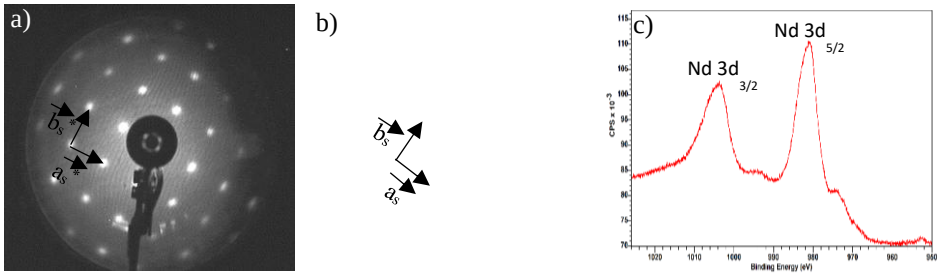


Figure 1. a) LEED pattern at 20eV. b) High resolution STM image of the $Nd_2Fe_{14}B(001)$ surface. c) Nd *3d* core level XPS spectra.

References

1.J. Li, H. Sepehri-Amin, T. Sasaki, T. Ohkubo, and K. Hono, "Most frequently asked questions about the coercivity of Nd-Fe-B permanent magnets," Science and technology of advanced materials, vol. 22, no. 1, pp. 386–403, 2021.

Acknowledgement

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

Mechanistic insights on ionic liquids reactivity through in situ XPS and PM-IRRAS

Oumaïma Gharbi[a*], Mireille Turmine[a], Vincent Vivier[a], Christophe Méthivier[a]

[a] *Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France*

**Contact: oumaima.gharbi@sorbonne-universite.fr*

Résumé

Until the late 20th century, chromate-based coatings dominated the surface treatment industry due to their exceptional versatility, cost-effectiveness, and anti-corrosion performance. However, the introduction of the European REACH regulation in 2006 - restricting the use and disposal of chromates - accelerated the search of more sustainable alternatives[1]. Despite these efforts, certain high-performance alloy systems, particularly high-strength aluminium alloys, still rely on chromate-based coatings owing to their increased susceptibility to localized corrosion.

In the context of the search for chromates alternatives, ionic liquids (ILs) (salts with melting points below 100 °C) have gained, over the last decades, significant attention. Their high chemical and thermal stability, negligible vapour pressure, and tuneable physicochemical properties (via specific anion and cation selection) make them particularly attractive for applications where controlling interfacial reactivity is critical.

For example, emerging evidence suggested that synergistic interactions between specific cations and anions can enhance their inhibition performances[2]. However, the mechanistic aspects of this phenomenon remain poorly understood, as most conclusions are drawn from empirical observations rather than molecular scale investigations. For instance, our recent work demonstrated synergistic inhibition of alkylammonium nitrate ionic liquid on an Al-Cu-Mg alloy, resulting in significantly improved corrosion resistance.

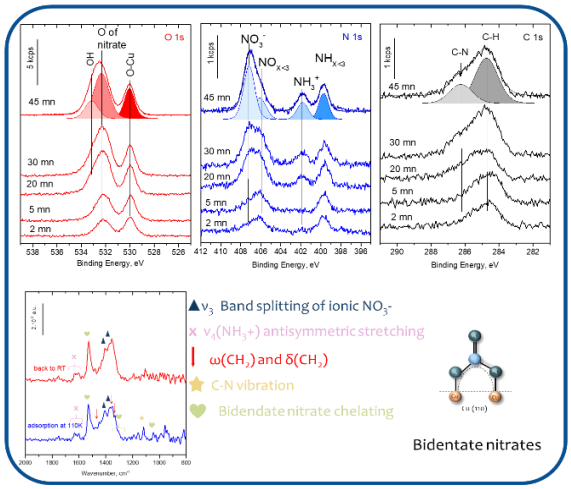


Figure 1. XPS and PM-IRRAS results on an ethylammonium nitrate ionic liquid adsorbed on a Cu (110) used as a model study for Cu intermetallic reactivity[3].

To elucidate the molecular origins of this inhibition, we employ in this work[3], a combination of high-resolution surface science techniques. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) will provide detailed insights into the reactivity of the IL and the substrate under controlled operation conditions, while Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS) will probe molecular orientation, self-organisation, and bonding mechanisms at the substrate interface.

This study will focus on the alkylammonium nitrate IL family, using a Cu (110) single crystal as a model system. By deciphering these mechanisms, we aim to pave the way for the rational design of cost-effective, task-specific ILs, ultimately advancing the field of sustainable corrosion protection.

Références

1. O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, and N. Birbilis, *Npj Mater Degrad*, **2**, 12 (2018).

2. Benbouzid A. Z. et al., *Corrosion Communications*, **9**, 57–64 (2023).

3. Méthivier C., Turmine M., Vivier V., Gharbi O., *Applied Surface Science*, Volume **732**, (2026), 166518

Étude de l'évolution du photopotentiel de surface dans les matériaux semi-conducteurs

Margaux Le Coq [a,b*], Mathieu Frégnaux [a], Mathieu Silly [c], Philip Schulz [b], Damien Aureau [a]

[a] *Institut Lavoisier de Versailles (ILV), UMR 8180, CNRS, UVSQ - Université Paris-Saclay, Versailles, France*
[b] *Institut Photovoltaïque d'Île-de-France (IPVF), UMR 9006, CNRS, Ecole Polytechnique - IP Paris, Chimie Paristech - PSL, Palaiseau, France*
[c] *Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, France*
**Contact: margaux.le-coq@cnrs.fr*

Résumé

Afin d'améliorer le rendement des cellules solaires, les processus tels que l'absorption des photons, la génération de paires électron–trou, la séparation et la collecte des porteurs de charge doivent être mieux compris et contrôlés[1]. Dans ce contexte, la qualité du matériau absorbeur ainsi que le contrôle des interfaces avec les couches de transport, notamment via des alignements de bandes favorables et une réduction des recombinaisons non-radiatives, sont des leviers essentiels.

Sous illumination laser, la courbure des bandes à la surface des semiconducteurs diminue avec la puissance incidente jusqu'à tendre vers un régime dit de « bandes plates ». Ce phénomène appelé photopotentiel de surface (SPV) est mis en évidence par le décalage en énergie des pics de photoémission sous éclairement (Figure 1 a, b). La mesure du SPV est cruciale dans l'ingénierie des alignements de bandes, en particulier aux interfaces, car elle permet d'accéder de manière non-destructive aux propriétés électroniques locales qui gouvernent le fonctionnement et donc la performance des dispositifs photovoltaïques.[2]

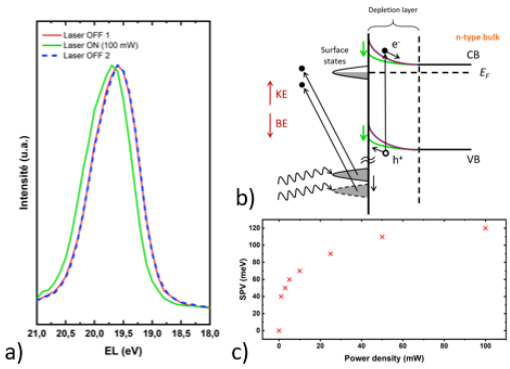


Figure 1 : a) Spectre XPS du pic Ga 3d avec et sans illumination laser (OFF → ON → OFF) pour n-GaAs b) Schéma du mécanisme SPV pour un semi-conducteur de type n c) Position du pic Ga 3d en fonction de la puissance du laser pour n-GaAs.

Dans ce travail, nous avons étudié l'impact de la chimie de surface et du dopage (nature et taux) sur le SPV de substrats de GaAs. La Figure 1c montre le décalage progressif du pic Ga 3d vers les hautes énergies de liaison avec la puissance du laser pour un échantillon de type n et son retour à sa position initiale lors de l'arrêt de la stimulation lumineuse (Figure 1a). Conformément à la théorie des semi-conducteurs, un déplacement réversible vers les basses énergies de liaison est observé pour un échantillon de type p. Cette approche a été étendue à différentes surfaces pour lesquelles des traitements chimiques ont été utilisés afin de dissoudre les oxydes natifs initialement présents en surface. Nous avons ainsi comparé l'effet d'une désoxydation dans H_2SO_4 à une sulfuration dans $(NH_4)_2S$ permettant une passivation plus efficace mais limitée dans le temps.[3]

Dans un second temps, ces mêmes systèmes ont été étudiés en conditions dynamiques à l'aide de la spectroscopie de photoémission résolue en temps (TRPES) sur la ligne de lumière TEMPO-A du synchrotron SOLEIL[2]. Cette approche pompe–sonde permet d'accéder à l'évolution temporelle du SPV à des échelles de temps très courtes (ns), et donc à la dynamique des porteurs photoinduits en lien avec les processus de séparation et de recombinaison.

Enfin, ces investigations ont été étendues à des dispositifs photovoltaïques à base de pérovskites halogénées mixtes triple cation. Des mesures réalisées en laboratoire ont mis en évidence la possibilité de mesurer le SPV sur ces systèmes, confirmant leur fort potentiel[4]. Les expériences menées au synchrotron, bien que soumises aux limitations de stabilité sous faisceau, ont permis d'identifier des verrous expérimentaux et ouvrent des perspectives d'optimisation pour des études *operando* plus robustes.

Références

1. Kirchartz, T. et al. *Nat Rev Mater* **2025**, *10* (5), 335–354.
2. M. Ogawa, et al. *Phys. Re. B* **2013**, 88, 165313
3. Rebaud et al. *ECS Trans.* **2015**, 69 (8), 243–250.
4. Svanström, S. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (9), 12485–12494.

Remerciements

Ce travail a bénéficié du soutien financier du programme PEPR TASE (Projet Minotaure, ANR-22-PETA-0015).

In situ NAP-XPS study of $Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se_2$ absorbers: decoupling the role of oxygen in surface degradation

A. Gagliardi [a,b*], J.-J. Gallet[a,d], F. Bournel[a,d], M. Frégnaux[c], D. Aureau[c], A. Frappreau[c], A. Rebai[e], N. Neghavi[e], A. Etcheberry[c], J.-F. Guillemoles[e], M. Bouttemy[c], S. Béchu[c]

[a]*Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, 91190 Saint-Aubin, France*

[b]*Sorbonne Université, CNRS, Institut des NanoSciences de Paris, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France*

[c]*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 Cedex, France.*

[d]*Sorbonne Université, UPMC Univ. Paris 06, Laboratoire de Chimie Physique, Matière et Rayonnement, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France*

[e]*Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), CNRS, UMR 9006, Palaiseau, France*

**Contact:anna.gagliardi@synchrotron-soleil.fr*

Résumé

The long-term stability of Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) solar cells remains a critical challenge for their wider market integration. While device-level studies have associated performance loss with moisture and heat,[1] the fundamental chemical mechanisms occurring at the absorber surface under environmental stress are often masked by the complexity of the full device stack.

In this study, we investigate the surface reactivity of bare CIGS absorbers by isolating the specific role of molecular oxygen through two complementary aging protocols. The first consists of *ex situ* aging in an oxygen-free environment under high relative humidity (90% RH) and intense illumination (4020 lux) at ambient temperature, monitored by laboratory XPS. The second involves *in situ* aging under different fluxes of O_2, using Near-Ambient Pressure XPS (NAP-XPS) at a synchrotron facility.

Laboratory XPS analysis of the oxygen-free aging showed no detectable chemical alterations even after 400 hours, confirming the absorber's intrinsic stability in the absence of oxygen. Conversely, the mere introduction of O_2 in the NAP-XPS chamber triggered immediate oxide growth. Notably, we observed element-specific oxidation kinetics and pressure thresholds: while group III oxide formation requires O_2 pressures exceeding 1 mbar, selenium oxidation initiates as low as 0.5 mbar. Additionally, our *in situ* spectroscopic data reveal a departure from the conventional two-step oxidation model for Selenium. Instead of a sequential transition from lattice Se^{2-} to elemental Se^0 followed by SeO_2, we observe the simultaneous emergence of Se^0 and oxide phases from the earliest stages of exposure.

In conclusion, these findings identify molecular oxygen as the primary driver of CIGS surface degradation. Furthermore, this work demonstrates that combining complementary aging setups and diverse photoemission methods is a robust strategy for decoupling the effects of individual environmental stressors on complex surfaces. Finally, this study highlights the importance of analyzing the absorber in isolation to better understand the long-term degradation mechanisms of the complete solar cell.

References

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

Analyse HAXPES des interfaces NiO_x/pérovskite dans les cellules solaires n-i-p

Nitin Mallik,[a] Javid Hajhemati,[a] Vincent Dufoulon,[a] Damien Coutancier,[a] Elif Hüsam,[b] Davide Regaldo,[cd] Iwan Zimmermann,[c] Karim Medjoubi,[c] Michael A. Anderson,[b] Damien Aureau,[e] Mathieu Frégnaux,[e] Roberto Félix,[b] Regan G. Wilks,[bf] Nathanaelle Schneider,[a] Marcus Bär,[bfgh] Philip Schulz[a]

[a]*Institut Photovoltaïque d'Île-de-France (IPVF), UMR 9006, CNRS, Ecole Polytechnique - IP Paris, Chimie Paristech - PSL, Palaiseau, 91120, France*

[b]*Dept. Interface Design, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB),*

12489, Berlin, Germany

[c]*Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France, 91120 Palaiseau, France*

[d]*Laboratoire de Génie Electrique et Electronique de Paris, Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, CNRS, Gif-sur-Yvette, France*

[e]*Institut Lavoisier de Versailles, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Université Paris-Saclay, CNRS, UMR 8180, Versailles Cedex 78035, France*

[f]*Energy Materials In-Situ Laboratory Berlin (EMIL), HZB, 12489 Berlin, Germany*

[g]*Dept. X-ray Spectroscopy at Interfaces of Thin Films, Helmholtz-Institute Erlangen-Nürnberg for Renewable Energy (HI ERN), 12489 Berlin, Germany*

[h]*Dept. of Chemistry and Pharmacy, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU),91058 Erlangen, Germany*

**Contact: philip.schulz@cnrs.fr*

Résumé

La compréhension de la chimie des interfaces enfouies dans les cellules solaires à pérovskite est essentielle pour améliorer leur stabilité et leurs performances, en particulier lors de l'intégration de couches de transport de trous inorganiques déposées par Atomic Layer Deposition (ALD). Dans ce travail, nous utilisons la spectroscopie de photoémission à rayons X durs (HAXPES) au Synchrotron BESSY afin d'étudier la structure chimique et électronique des interfaces entre la pérovskite $FA_{0.7}Cs_{0.3}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$ et des couches de NiO_x déposées par ALD dans des architectures n–i–p.

Des mesures XPS/HAXPES à 2 keV et 6 keV permettent une analyse résolue en profondeur des régions de surface et des interfaces enfouies, offrant un accès unique à des phénomènes inaccessibles par XPS conventionnelle. Bien que la cristallinité du volume soit préservée (confirmée par DRX), HAXPES met en évidence des modifications chimiques significatives localisées à l'interface pérovskite/NiO_x. L'analyse des niveaux de cœur (Pb 4f, I 3d, N 1s) révèle une déplétion en iode et en azote, accompagnée de la formation d'espèces défectueuses interfaciales. De nouvelles contributions azotées, attribuées à des réactions induites par les précurseurs et à des coordinations avec le nickel, apparaissent, tandis que des décalages du Pb suggèrent la formation de liaisons Pb–O–Ni.

L'analyse quantitative montre une forte déficience en halogènes à l'interface, susceptible d'introduire des pièges électroniques profonds. Des expériences complémentaires identifient le précurseur $Ni(amd)_2$ comme principal responsable de cette dégradation, plutôt que l'oxydant ou les effets thermiques. Par ailleurs, la couche de NiO_x présente une forte proportion d'espèces hydroxydes/oxy-hydroxydes, contribuant à l'instabilité chimique et à une dégradation de son fonctionnement en tant que couche d'extraction de trous.

L'introduction d'une couche tampon organique de PTAA permet de limiter ces réactions : Nos mesures HAXPES montre une réduction significative des pertes d'iode et de la formation de défauts, malgré des interactions résiduelles liées à l'inhomogénéité du film.

Références

1. Mallik, N.; Hajhemati, J.; Dufoulon, V.; Coutancier, D.; Hüsam, E.; Regaldo, D.; Zimmermann, I.; Medjoubi, K.; Anderson, M. A.; Aureau, D.; Frégnaux, M.; Félix, R.; Wilks, R. G.; Schneider, N.; Bär, M.; Schulz, P. *EES Sol.*, **2025**, 1, 1004-1016. https://doi.org/10.1039/D5EL00044K

XPS Depth Profiling using Femtosecond Laser Ablation

T.S. Nunney[a], P. Mack[a], S.R. Bacon[a], D. Devadasan[a], A. Bushell[a], C.W. Chandler[b], M.A. Baker[b]

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

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

Résumé

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

Couplage de photopics XPS et de transitions X-AES pour l'étude de la réactivité de surface du CdTe : de l'obtention des standards au vieillissement du matériau

Antonin Frappreau[a*], Arnaud Etcheberry[a], Pauline Derory[b], Muriel Bouttemy[a], Solène Béchu[a]

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

[b] *Lynred, 364 avenue de Valence, 38113 Veurey-Voroize, France*

**Contact: antonin.frappreau@uvsq.fr*

Résumé

Le tellurure de cadmium (CdTe) est un matériau d'intérêt pour les cellules photovoltaïques à couches minces. Lors du procédé de fabrication, selon l'orientation cristallographique du CdTe, la surface CdTe(111) obtenue peut être majoritairement composée soit d'atomes de cadmium, appelée face Cd, soit d'atomes de tellure, appelée face Te. Cependant, la stabilité à long terme de ces faces peut être affectée par la dégradation de surface induite par l'exposition à l'environnement. Dans ce contexte, comprendre la différence de réactivité de surface entre les faces Cd et Te lors du vieillissement à l'air du CdTe(111) devient essentielle, et peut être réalisée en utilisant la spectroscopie de photoélectrons X. Afin d'obtenir une information chimique sur différentes profondeurs, et ce, en utilisant une seule et même source (ici Al Kα) et sans employer le bombardement pour éviter toute détérioration du matériau, une approche intéressante que nous avons explorée consiste à coupler les informations obtenues par l'examen des photopics XPS et des transitions X-Auger (X-AES) du Cd et du Te qui sont proches en énergie cinétique (Cd $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ et Te $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$, Cd 3d et Te 3d, Cd 4d et Te 4d).[1]

Pour ce faire, nous avons adopté une démarche en deux étapes : d'abord l'identification des phases secondaires (oxydes, hydroxydes et/ou carbonates) susceptibles de se former lorsque les faces Cd et Te sont exposées à l'environnement (étude DRX et analyses XPS), puis l'application de cette approche à l'étude du vieillissement des faces Cd et Te. Une phase secondaire à base de tellure et d'oxygène (TeO_2), ainsi que trois phases secondaires à base de cadmium et d'oxygène (CdO, $Cd(OH)_2$, et $CdCO_3$) ont été identifiées et chacune d'entre elles a fait l'objet d'une étude dédiée à l'aide de poudres de référence.

L'étude DRX a montré que seule la poudre $CdCO_3$ était pure, tandis que les poudres CdO et $Cd(OH)_2$ présentaient des résidus de phase $CdCO_3$. Cette première étude sert également à préparer les analyses XPS, notamment pour les décompositions des photopics et des transitions X-Auger. En effet, l'analyse XPS du cadmium est particulièrement délicate, car les environnements chimiques du CdTe, du $CdCO_3$, du CdO et du $Cd(OH)_2$ sont très proches en terme d'énergie de liaison (déplacement chimique ~1,5 eV).[2] Si les décompositions XPS de la poudre $CdCO_3$ se sont révélées relativement aisées, pour le CdO et le $Cd(OH)_2$, d'autres méthodes ont été mises en œuvre. Notamment, pour la décomposition des photopics Cd $3d_{5/2}$, Cd 4d et de la transition X-AES Cd $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ du CdO, une méthode vectorielle a été employée. Celle-ci repose sur une différence pondérée entre les spectres expérimentaux de CdO et de $CdCO_3$, et permet d'extraire la signature spectrale (enveloppe) caractéristique d'un environnement chimique donné au sein d'un mélange (ici CdO) sous forme de vecteurs pour chaque pic considéré.[3] Enfin, contrairement à l'analyse DRX, l'analyse XPS de la poudre de $Cd(OH)_2$ a permis de mettre en évidence la présence de la phase CdO. La décomposition de l'environnement chimique de $Cd(OH)_2$ a donc pu être obtenue, en la séparant des environnements chimiques de CdO et $CdCO_3$.

L'obtention de ces standards a alors permis de suivre l'évolution des faces Cd et Te de CdTe après 25h, 200h et 700h de vieillissement (80% d'humidité relative, 20°C, 3500 lux). Cette étude met en évidence une augmentation des phases $Cd(OH)_2$ et $CdCO_3$ aussi bien sur la face Cd que Te, ainsi qu'une croissance marquée du TeO_2 au sein du CdTe par rapport à ces dernières. Les résultats indiquent en outre que la formation de ces phases est plus prononcée sur la face Te, ce qui suggère que cette face présente une réactivité chimique plus élevée que la face Cd.

Références

1. Anna Gagliardi *et al.*, *SIA*, **2025**, 57 (4), 291-299

2. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeElement

3. Jonas Baltrusaitis *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **2015,** *326*, 151-161.

Electrochimie en *Dip&Pull* : étude des propriétés de surface d'une électrode de nickel par XPS en conditions opératoires

Amandine BRIGE [a*], Alexandr OSHCHEPKOV [b], Tristan ASSET [a], Angel BOCHS-CRUZ [c], Fabrice BOURNEL [c], Antoine BONNEFONT [d], Elena SAVINOVA [a], Jean-Jacques GALLET [c]

[a] *Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, 67087 Strasbourg*

[b] *CBI, ESPCI Paris, Université PSL, CNRS, 75005 Paris*

[c] *Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement, 75005 Paris*

[d] *Lab. d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces, 38402 St Martin d'Hères*

**Contact: amandine.brige@etu.unistra.fr*

Résumé

Le nickel présente un intérêt stratégique pour la conversion électrochimique de l'hydrogène (production de H_2 par électrolyse, et utilisation de H_2 dans les piles à combustible). En effet, ce métal est une alternative prometteuse aux métaux nobles comme le platine. Bien que l'activité catalytique du Ni pour les réactions de conversion de l'hydrogène soit plus faible que celle du Pt, son faible coût et son abondance le rendent très compétitif pour un développement de ces technologies à grande échelle. Cependant, les conditions opératoires telles que le pH, le potentiel appliqué ou l'exposition à des milieux oxydants (O_2) peuvent modifier significativement l'état de surface du catalyseur, et donc ses performances. De précédentes études électrochimiques ont montré qu'un recouvrement partiel de la surface par des (hydr)oxides de nickel peut améliorer la cinétique de réaction, avec un optimum de ~30% de recouvrement.[1] Cependant ces (hydr)oxydes sont thermodynamiquement instables dans la gamme de potentiels de réduction de l'eau en H_2 (HER, E < 0 V_{RHE}). Il est donc indispensable de mieux comprendre la formation de cette couche d'oxydes, ainsi que leur nature et leur (méta)stabilité en fonction du potentiel appliqué.

Dans ce cadre, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) pour analyser l'évolution de l'état de surface d'une électrode de nickel polycristallin en fonction du potentiel, en milieu basique.[2] Sur la ligne HIPPIE du synchrotron MAX IV, grâce à un montage de *Dip-and-Pull*, nous avons pu observer une électrode initialement métallique, en conditions opératoires, et suivre l'épaisseur et la nature de la couche de NiO_xH_y à des potentiels allant de – 0,1 à 1,6 V_{RHE}. L'observation d'une réduction importante de la surface en conditions de HER (-0,1 V_{RHE}) après oxydation confirme la nature métastable de cette couche (Figure 1). Le ratio NiO_xH_y/Ni de la surface active sous HER ainsi que sa stabilité dans le temps dépendent du potentiel d'oxydation, et concordent avec les valeurs obtenues par électrochimie.

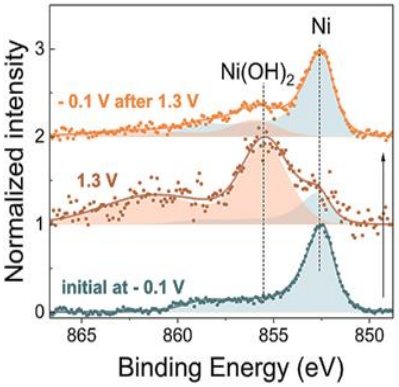


Figure 1. Spectres XPS de Ni $2p_{3/2}$ montrant l'évolution (de bas en haut) de la surface d'une électrode de nickel polycristallin dans 0,1 M KOH en conditions oxydantes (1,3 V_{RHE}) et réductrices (-0,1 V_{RHE}).

Références

1. Oshchepkov, A. G.; Bonnefont, A.; Savinova, E. R. *Electrocatalysis*, **2020,** *11* (2), 133-142.
2. Brige, A.; Oshchepkov, A. G.; Bochs Cruz, Á.; Bournel, F.; Bonnefont, A.; Yaroslavtsev, A.; Temperton, R.; Shavorskiy, A.; Gallet, J.-J.; Asset, T.; Savinova, E. R. *Electrochimica Acta* **2026**, *554*, 148296.

Remerciements

Les auteurs remercient le synchrotron MAX IV pour le temps de faisceau sur la ligne HIPPIE, et en particulier Dr. A. Shavorskiy et Dr. R. Temperton pour leur aide précieuse durant les expériences. A. Brige remercie l'Ecole Normale Supérieure – PSL pour le financement de son doctorat.

XPS tracking of surface reactivity in post-pyrolysis products: insights for battery recycling and next-generation anodes

Romain JOUANNEAUD[a,b*], Payam GHORBANNEZHAD[c,d], Vanessa TROUILLET[a,b], Anass BENAYAD[a,b]

[a] *Institute for Applied Materials (IAM), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

[b] *Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMFi) and Institute for Applied Materials (IAM-ESS), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344 Karlsruhe, Germany*

[c] *Department of Biorefinery, Faculty of New Technologies Engineering, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran*

[d] *Institute of Catalysis Research and Technology (IKTF), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D 76344, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

**Contact: romain.jouanneaud@kit.edu*

Résumé

The thermal decomposition of organics in absence of oxygen – also known as pyrolysis – has been established as a recycling method for various applications, thanks to its lower temperature which reduces energy consumption. In order to identify more precisely the areas of application for pyrolysis products, it becomes necessary to provide an accurate description of their chemical, morphological and structural properties, as well as to optimise these properties using post-pyrolysis treatments. In this context, X-ray Photoelectron Spectroscopy (**XPS**) is an ideal tool to further understand the evolution of the surface chemistry depending on the pyrolysis conditions and the nature of the chemical post-treatments. Concretely, we propose to divide our approach into two examples: the recycling of Li-ion batteries and the conversion of biomass into biochar as new anode materials for next-generation batteries.

One of the key steps in the recycling of Li-ion batteries is the efficient removal of the polyvinylidene fluoride (**PVDF**) organic binder. During this stage, the binder and the associated black mass are subjected to pyrolysis. The black mass contains valuable and critical elements (Li, Mn, Ni, and Co and associated compounds) which are essential for the production of cathode materials. Ensuring their effective recovery is therefore a strategic challenge for the sustainability and security of battery production. In this context, we propose to follow the evolution of the surface chemistry during different cycles of pyrolysis at 300, 350 and 400°C to investigate the efficiency of the method in the recycling of commercial Li-ion batteries.

On the other hand, a promising perspective for next-generation batteries lies in the development of novel anode materials based on biochar. Biochar is a form of a charcoal derived from the pyrolysis of biomass and has attracted increasing attention due to its tunable structure, low cost, and potential sustainability advantages. We propose to investigate the influence of the chemical activation (KOH, H_3PO_4 or $ZnCl_2$) on the surface chemistry of the biochar through XPS in the frame of an acid-base evolution of the surface. In parallel, an arising question relies on the accurate and reliable quantification of the chemical composition of the biochar; an approach combining XPS and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (**EDXS**) will be explored.

Programme

Vendredi 22 mai 2026

Résumés

09h00 — Jean-François PAUL
Calcul théorique des déplacements chimiques pour les solides

09h40

09h40 Rosinel ALFONZO
Etude de la réactivité de la surface de films minces de $SrMoO_3$ par NAP-XPS en laboratoire et au synchrotron

10h00 Sagar SHARMA
Operando NAP-XPS Reveals Quasi-Regenerative $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{0}$ Cycling in La-Deficient $LaFeO_3$ Thin Films

10h20 JEOL Europe, Claire ANSART

10h35 — Pause Café

11h10

11h10 Mario RIVERA-SALAZAR
Origin of intragap states in N-doped TiO_2 : a view from photoemission and DFT

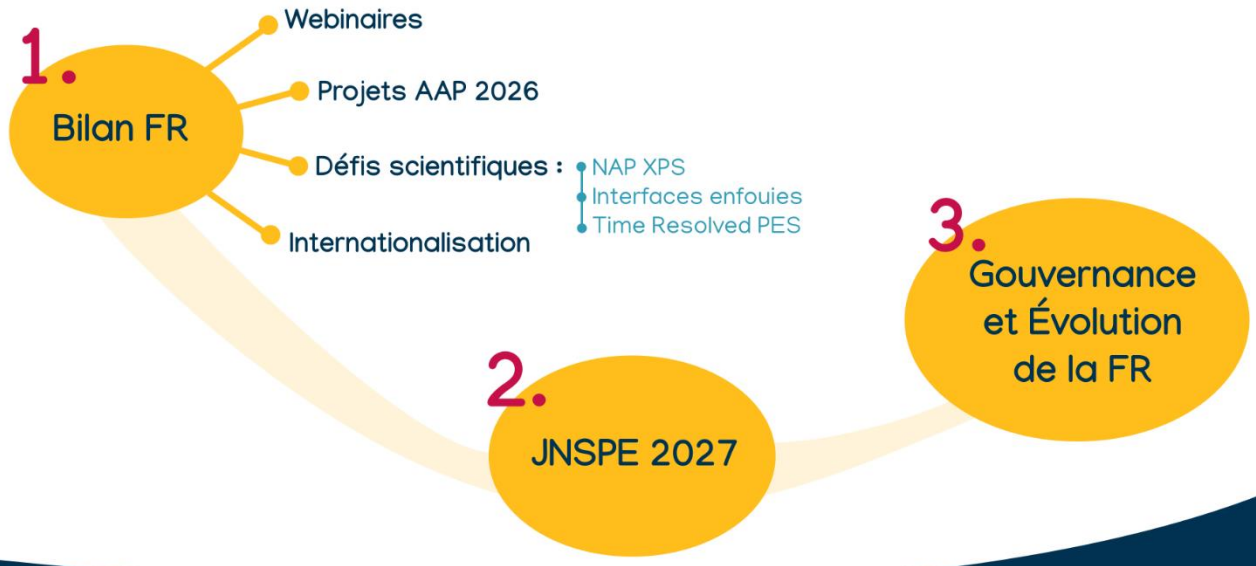
11h30 Yanis PISI
Optimisation des conditions opératoires XPS pour l'étude des pérovskites hybrides

11h50 Héloise TISSOT
Beam-induced radiolysis in NAP-XPS: from model catalyst surfaces to aqueous interfaces

12h10 — Remise des Prix & Mot de Clôture

12h30

Temps de la FR SPE 2050



Calculs théoriques des déplacements Chimiques

Jean-François Paul

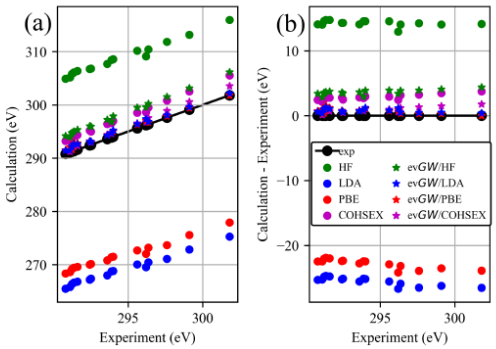
Unité de Catalyse et Chimie de Solide, UMR 8181 CNRS, Université de Lille

Contact: jean-francois.paul@univ-lille.fr

Résumé

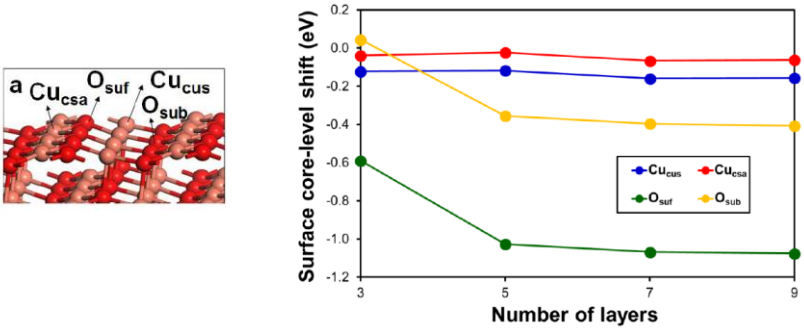
L'attribution des spectres XPS se fait généralement par l'utilisation de **tables** et par **comparaison** avec les spectres de composés de référence, ce qui permet la détermination *a minima* du nombre d'oxydation des éléments étudiés. L'interprétation peut cependant devenir plus difficile si les spectres de référence ne sont pas disponibles, comme c'est le cas, par exemple, pour l'évaluation des effets de surface ou des effets environnementaux. Le calcul théorique des déplacements XPS peut alors représenter une alternative pour affiner les interprétations.

En fonction des systèmes étudiés, plusieurs méthodes sont disponibles. Dans le cas des systèmes moléculaires ou modélisables par un système de petite taille, les calculs d'états excités sont possibles et donnent accès, à la fois, aux déplacements chimiques de manière absolue et aux intensités relatives des différentes transitions.



Comparaison théorie-expérience pour le déplacement chimique du C(1s) pour un ensemble de molécules organiques (1)

Pour les solides, les calculs des déplacements chimiques absolus restent complexes, mais il est possible, en utilisant la méthode consistant à faire varier le nombre d'électrons du système de manière continue, d'obtenir les positions relatives des signaux pour un même élément chimique.



Déplacement chimique relatif des oxygènes de surface (2)

Dans tous les cas, une étude théorique peut grandement faciliter l'analyse des données expérimentales, à condition que le modèle utilisé soit effectivement représentatif du système réel.

Références

1. Mukatayev I., Moevus F., Sklènard B., Olevano V. et Li J ., arXiv :220808335v1
2. Trinh Q. T., Bhola, K., Amaniampong P. N. Jérôme F. Mushrif S. J. Phys. Chem. C 2018, 122, 22397−22406)

Etude de la réactivité de la surface de films minces de $SrMoO_3$ par NAP-XPS en laboratoire et au synchrotron

R. Alfonzo[a,b*], M. Frégnaux[a], B. Bérini[b], V. Polewczyk[b], Y. Dumont[b], D. Aureau[a]

[a] *ILV, CNRS, UVSQ, Université Paris Saclay, 78035 Versailles cedex, France*

[b] *GEMaC, CNRS, UVSQ, Université Paris Saclay, 78035 Versailles cedex, France*

**Contact: rosinel.alfonzo@uvsq.fr*

Résumé

Les oxydes de type pérovskite suscitent un intérêt particulier en raison de leurs propriétés électroniques et optiques remarquables. Parmi eux, le $SrMoO_3$ (SMO) est un candidat prometteur pour ces applications d'oxydes transparents conducteurs (TCO). Cette caractéristique s'explique par la présence d'états occupés près du niveau de Fermi, associés au Mo^{4+} (configuration électronique $4d^2$) dans la structure cristalline du SMO.[1,2] Cependant, la forte réactivité de surface de ce matériau soulève d'importantes questions concernant sa stabilité chimique et sa tendance à générer dans des environnements réactifs des couches isolantes caractérisées par des atomes de Mo au degré d'oxydation +VI.

Dans ce cadre, des expériences menées à différentes énergies d'excitation ont permis de discriminer la localisation verticale des différents types de molybdène sur ces films minces (40 nm) de SMO déposés sur des substrats de $SrTiO_3$ par ablation laser pulsé (PLD). La figure proposée montre un spectre XPS dans la région Mo 3d (hν= 990 eV) avec une reconstruction mettant en évidence la variété des environnements chimiques observés. La part de la composante associée au Mo^{4+} augmente avec l'énergie d'excitation montrant que l'oxyde pérovskite est couvert d'un film nanométrique contenant du Mo^{6+}.

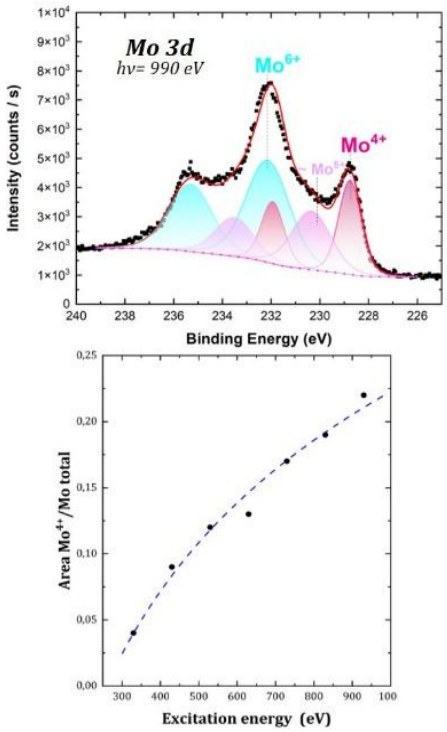


Figure. Spectre XPS de la région Mo 3d et rapport Mo^{4+}/ Mo^{6+} en fonction de hv.

Cet exposé présentera l'évolution *in situ* par NAP-XPS de la chimie de surface de SMO sous des atmosphères d'O_2 et d'H_2 jusqu'à 3 mbar et 800 K. Ces expériences ont été conduites à la fois sur le système de laboratoire de l'Institut Chevreul (Université de Lille) et sur la ligne de lumière TEMPO-B du synchrotron SOLEIL. Le suivi des différents niveaux de cœur du matériau montre une oxydation rapide de la surface sous dioxygène, caractérisée notamment par l'augmentation de la proportion d'espèces Mo^{6+}. À l'inverse, l'exposition au dihydrogène sous température induit des processus de réduction des espèces de surface révélant la pérovskite SMO et divers états réduits. Un protocole a été mis en place pour discriminer l'influence du faisceau de rayons X et des gaz réactifs et pour évaluer la possible réversibilité de ces évolutions. Cette approche a ensuite été étendue à des échantillons de SMO recouverts de couches $LaAlO_3$ et AlOx (2-3 nm) utilisées comme couches de protection. Ces hétérostructures présentent, avant exposition aux gaz, une proportion plus importante des états réduits du molybdène sur la quantité totale d'atomes de molybdène sondés, montrant une limitation de la forte réactivité de la pérovskite. Le caractère passivant de ces films ultraminces a également été évalué sous des traitements thermiques similaires dans ces atmosphères oxydantes et réductrices.

Références

1. J. Jeong et al., J. Eur. Ceram. Soc., 44, 6764-6770. 2024, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.050.
2. S. M. Rozati et al., Mater. Chem. Phys., 292, 126789, 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126789.

Remerciements

Ce travail a bénéficié de l'aide financière de l'ANR DisTCOVery (ANR-23-CE08-0008-03) porté par Arnaud Fouchet (CRISMAT) et du soutien de la fédération de recherche 2050 FRSPE pour les expériences menées à l'institut Chevreul. Les auteurs tiennent à remercier Pardis Simon, Fabrice Bournel, Jean-Jacques Gallet et Lenart Dudy pour les expériences de NAP-XPS menées à Lille et au synchrotron SOLEIL.

Operando NAP-XPS Reveals Quasi-Regenerative $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{0}$ Cycling in La-Deficient $LaFeO_3$ Thin Films

Sagar Sharma[a]*, Shreya Nandi, Valérie Theuns, Pardis Simon, Anne-Sophie Mamede, Héloïse Tissot, and Élise

[a] *Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS –, F-59000 Lille, France*

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

Résumé

Perovskite oxides offer tunable redox chemistry, yet classical exsolution pathways typically proceed in a largely one-way fashion. Understanding how these surfaces reorganise without entering irreversible states requires operando techniques capable of capturing transient electronic states under realistic reaction conditions. Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy (NAP-XPS) is well suited to this task, as it probes oxidation states and surface composition at pressures and temperatures relevant to catalysis.

In this work, we provide direct operando evidence of a quasi-regenerative redox cycle in La-deficient $La_{0.7}FeO_3$ thin films during CO oxidation, a redox regime absent in stoichiometric $LaFeO_3$. Fe 2p corelevel spectra recorded under 0.1 mbar CO from room temperature to 825 K show a progressive $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{0}$ reduction in $La_{0.7}FeO_3$, reaching about 13% metallic iron at 825 K. On cooling, Fe^{0} diminishes and Fe^{3+} partially recovers, confirming a reversible redox cycle confined to the outermost surface layers. O 1s and C 1s spectra show concurrent lattice oxygen depletion and carbonate removal, consistent with a Mars–van Krevelen mechanism. Stoichiometric $LaFeO_3$ under the same conditions undergoes only a shallow $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ shift with no metallic iron, highlighting the role of A-site deficiency in opening up deep redox flexibility.

To determine how far these transformations extend below the surface, we coupled NAP-XPS with in situ grazing-incidence XANES at the Fe K-edge. Surface-sensitive measurements (about 2 nm) reveal extensive magnetite formation under CO, which reverts toward the starting $LaFeO_3/Fe_2O_3$ composition on cooldown. Bulk-sensitive measurements (about 8 nm) confirm that the perovskite lattice remains stable throughout. The redox activity is therefore confined to a narrow near-surface selvedge of roughly 8 nm, where two reduction pathways operate simultaneously: direct lattice reduction producing FeO and conversion of pre-existing Fe_2O_3 into magnetite. Their interaction produces a vertically graded redox architecture.

These results show how operando photoemission spectroscopy, combined with depth-resolved synchrotron probes, can directly resolve localised transient redox processes inaccessible to ex situ methods, positioning A-site-deficiency-driven selvedge engineering as a route toward adaptive, noblemetal-free catalytic materials.

Origin of intragap states in N-doped TiO_2: a view from photoemission and DFT

M. Rivera-Salazar[a*], M. Debbichi[b], A. Tleuberdinova[a], M-P. Besland[c], M. Richard-Plouet[c], M. Prevot[a], M. Badawi[d], C. Maheu[c], L. Cardenas[a]

[a]*Université Lyon 1, CNRS, IRCELYON, UMR 5256, Villeurbanne, France*
[b]*Faculté des Sciences de Monastir, Laboratoire de la Matière Condensée et Nanosciences LR11ES40, University Monastir, Monastir 5019, Tunisia*
[c]*Nantes Université CNRS Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel IMN F-44000 Nantes, France*
[d]*Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire, Univ Lorraine, CNRS, Nancy F-54000, France*
**Contact: mario.rivera-salazar@ircelyon.univ-lyon1.fr*

Abstract

TiO_2 is a well-known photocatalyst and a model system for studying structure–property relationships in photoactive materials. However, its use in visible-light-driven reactions is limited by its wide bandgap. N-doping has been proposed to overcome this by introducing intragap states and extending optical absorption[1–3], yet their origin remains unclear. Here, we investigate the electronic states in N-doped anatase TiO_2 thin films combining **XPS, UPS, and DFT**.

N-doped TiO_2 thin films were deposited on Si substrates by magnetron sputtering with N_2/O_2 gas mixture ratio of 0, 1, 4, and 8.[4] The samples were characterized by XPS (Ti 2p, O 1s, N 1s, valence band) and UPS (He I, hν=21.2 eV) to probe the valence band and secondary electron cutoff. The films were studied in the as-deposited state and after reduction or oxidation treatments (1 bar, RT or 400 °C) performed in a catalytic cell directly connected to the UHV system, enabling air-free transfer. Density functional theory (DFT) calculations of the DOS were performed for anatase TiO_2: i) O vacancies (V_O^x), ii) N substitution (N_O^x), and iii) their combination. In this scheme, all defects are formally neutral and the overall system charge is conserved, so no compensating charges are introduced. The calculations were carried out using VASP within the PBE+U framework (GGA–PBE with a Hubbard U correction on the Ti 3d states).

DFT calculations (Fig. 1a-b) reveal intragap states in anatase TiO_2 in presence of N_o^x, V_o^x, and their combined incorporation, indicating a synergistic effect between dopants and defect chemistry[5,6] with the formation of N 2p, Ti 2p and Ti 3d states. UPS measurements confirm this trend, with clear intragap states emerging in the N/O = 4 and 8 samples after redox treatments at 400 °C (Fig. 1c-d). Overall, the XPS observations align with UPS and DFT and suggest that effective N incorporation, particularly in the presence of V_o, is associated with intragap-state formation, with implications for visible-light-driven applications.

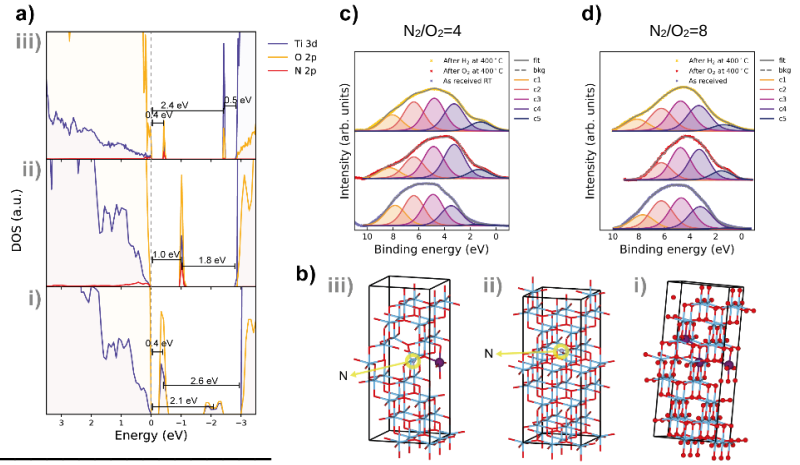


Figure 1. (a-b) DFT-calculated DOS of TiO_2 with defect configurations showing intragap states, the PDOS were adjusted by its respective ionization cross section at 21.2 eV, with the energy zero set at the valence band maximum to facilitate comparison with UPS. **(c-d)** Background-subtracted UPS spectra of N_2/O_2 = 4 and 8 (depositing ratios) pristine and after O_2 and H_2 treatments at 400 °C. **Components are shown for visualization of spectral features only (not fits)**.

References

1. Pisarek, M., Krawczyk, M., Hołdyński, M. & Lisowski, W. ACS Omega, 2020, 5, 8647–8658.
2. Cong, Y., Zhang, J., Chen, F. & Anpo, M. J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 6976–6982.
3. Li, D. et al. Appl. Surf. Sci., 2019, 466, 63–69.
4. Challali, F. *Elaboration et caractérisation de matériaux en couches minces pour l'intégration de résistances et condensateurs de fortes valeurs en technologie CMOS*. Thèse de doctorat, Nantes Université, 2010.
5. Di Valentin, C. et al. Chem. Phys., 2007, 339, 44–56.
6. Scanlon, D. O. et al. Nat. Mater., 2013, 12, 798–801.

Remerciements

Les auteurs remercient l'ANR pour le financement de cette étude dans le cadre du projet NACELL (Project-ANR-22-CE42-0011) : Development of a membrane-cell for in situ NAP-XPS characterization.

Optimisation des conditions opératoires XPS pour l'étude des pérovskites hybrides

Yanis PISI[a*], Elodie DORESSOUNDIRAM[b], Abdul KHALEED[c], Thomas RIEDL[d], Cedric KREUSEL[d], Marcus BÄR[c], Regan WILKS[c], Nathanaelle SCHNEIDER[b], Mathieu FREGNAUX[a], Philip SCHULZ[b], Muriel BOUTTEMY[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 Cedex, France*

[b] *Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), CNRS, UMR 9006, Palaiseau, France*

[c] *Renewable Energy, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, HahnMeitner-Platz 1, 14109 Berlin, Germany / Solar Energy Division, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB, 12489, Berlin, Germany*

[d] *Institute of Electronic Devices University of Wuppertal 42119 Wuppertal, Germany*

**Contact : yanis.pisi@uvsq.fr*

Résumé

Les pérovskites hybrides sont aujourd'hui devenues incontournables dans le domaine du photovoltaïque en raison de leur faible coût de fabrication et de leurs rendements de conversion d'énergie élevés. Néanmoins, leur stabilité limitée et leur forte sensibilité à l'environnement constituent des verrous majeurs à leur déploiement à grande échelle. Il est donc nécessaire de protéger cette couche active, cœur de la cellule solaire, à l'aide de stratégies d'ingénierie des interfaces visant à passiver, stabiliser et favoriser l'extraction des charges.

L'optimisation de l'architecture des cellules nécessite de disposer de moyens d'analyse adaptés, et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) joue un rôle clé dans la caractérisation fine des surfaces et interfaces. Cependant, l'instabilité chimique intrinsèque des couches pérovskites impose de conserver un regard critique sur les résultats obtenus par XPS, et d'adapter les paramètres opératoires afin de limiter les effets induits par le faisceau de rayons X et par la pulvérisation ionique, susceptibles d'altérer significativement ce matériau hybride organique–inorganique [1,2].

Dans ce contexte, ce travail présente dans un premier temps l'approche méthodologique mise en place afin d'identifier les différents artéfacts de mesure et les ajustements possibles pour limiter leur apparition. Les résultats obtenus par XPS de laboratoire sont complétés par des mesures issues de campagnes HAXPES (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy), permettant d'accéder à une information chimique en profondeur.

Dans un second temps, cette approche combinée XPS/HAXPES est appliquée au cas du dépôt de films minces d'oxydes métalliques (TiO_x, SnO_x, MO_x) par Atomic Layer Deposition (ALD) sur des couches actives pérovskites. Les analyses par photoémission sont utilisées afin d'évaluer si ces dépôts induisent une altération des propriétés intrinsèques de la pérovskite, dans l'objectif d'orienter le choix des conditions de dépôt ALD.

Pour cela, plusieurs approches expérimentales ont été mises en œuvre. L'analyse de surface par XPS conventionnelle (source Al Kα, 1,5 keV), permettant de sonder les premières couches atomiques (≈ 10 nm), s'avère particulièrement adaptée à l'étude de films ultraminces (< 5 nm) et à l'investigation de la réactivité de surface de la pérovskite.

Des protocoles d'abrasion douce utilisant des clusters d'argon (Ar_n^+) ont été développés afin de minimiser les dommages induits lors du profilage en profondeur, permettant d'approcher l'interface MO_x/pérovskite. Une étude systématique des paramètres du faisceau d'ions (taille et énergie des clusters) a été réalisée. Enfin, les mesures HAXPES effectuées à des énergies de 2 et 6 keV permettent d'évaluer d'éventuelles modifications chimiques au sein du volume de la pérovskite.

Références

1. Philippe, B. et al., *Chemical bonding and electronic structure of $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite from XPS*, Chem. Mater. 2015
2. Mosconi, E. et al., *Structural and electronic properties of perovskites interfaces*, Energy Environ. Sci. 2016

Beam-induced radiolysis at solid/gas interfaces in NAP-XPS

Héloise Tissot[a*], Sagar Sharma[a], Michele De Rocco[a], Dan Milas[a], Valerie Theuns[a], Pardis Simon[a], Martine Trentesaux[a], Ahmed Naitabdi[b], Anne-Sophie Mamede[a], Jean-Jacques Gallet[b,c], Fabrice Bournel[b,c], Jean-Francois Paul[a]

[a] *Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181–UCCS–Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France*
[b] *Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, Sorbonne Université, Campus Curie, CNRS UMR 7614, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France*
[c] *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers - St. Aubin - BP 48, 91192 Gif s/Yvette, France*

**Contact: heloise.tissot@univ-lille.fr*

Résumé

Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy (NAP-XPS) is now routinely applied to operando studies of heterogeneous catalysts, yet the X-ray beam itself can drive chemical transformations at the sample surface through radiolysis of the surrounding gas phase. Understanding and controlling these artifacts is a prerequisite for reliable spectroscopic interpretation.

We present two case studies on solid model systems, originally developed as model catalysts, that illustrate complementary and particularly instructive manifestations of beam-induced damage. First, we have systematically investigated radiolysis effects at the TEMPO beamline on Cu_2O nanocubes deposited on a gold substrate, in the presence of O_2 and H_2O, as a function of photon energy and flux, with the aim of rationalizing beam-induced artifacts and improving our ability to detect and control them. Furthermore, comparison between synchrotron and laboratory X-ray sources revealed significantly different oxidation temperatures under otherwise identical pressure conditions.

Second, on Co/SiO_2 nanoparticles under nominally reducing hydrogen atmospheres, a more counterintuitive artifact was observed. Cobalt nanoparticles exposed to 1 mbar H_2 during NAP-XPS oxidize instead of reducing, a result that contradicts thermodynamic expectations. Using beam-free references, flux-dependent operando measurements, depth-resolved spectra, and thermal cycling, we show that X-ray radiolysis of trace water ($\sim 10^{-7}$ mbar) generates oxidizing species that dominate the surface chemistry of Co/SiO_2. These results establish photon flux, background water pressure, and thermal history as active reaction parameters, and define general constraints for operando NAP-XPS on water-reactive metals.

This presentation aims to discuss the difficulties we encountered related to beam damage at gas/solid interfaces, and to share our understanding of radiolytic and X-ray-induced surface effects. We propose guidelines for identifying, mitigating, and, where appropriate, leveraging these phenomena in NAP-XPS experiments.

Références

1. S. Sharma, M. De Rocco, M. Trentesaux, J.-J. Gallet, F. Bournel, A. Naitabdi, A.-S. Mamede, J.-F. Paul, H. Tissot, "Unexpected Oxidation of Co Nanoparticles Under H_2: X-ray-Induced Water Radiolysis in NAP-XPS Studies", submitted to *ChemCatChem*.

2. H. Tissot, R. Coustel, F. Rochet, A. Boucly, C. Carteret, E. André, F. Bournel, J.-J. Gallet, "Deciphering Radiolytic Oxidation in Halide Aqueous Solutions: A Pathway Toward Improved Synchrotron NAP-XPS Analysis", *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 15825–15838.