

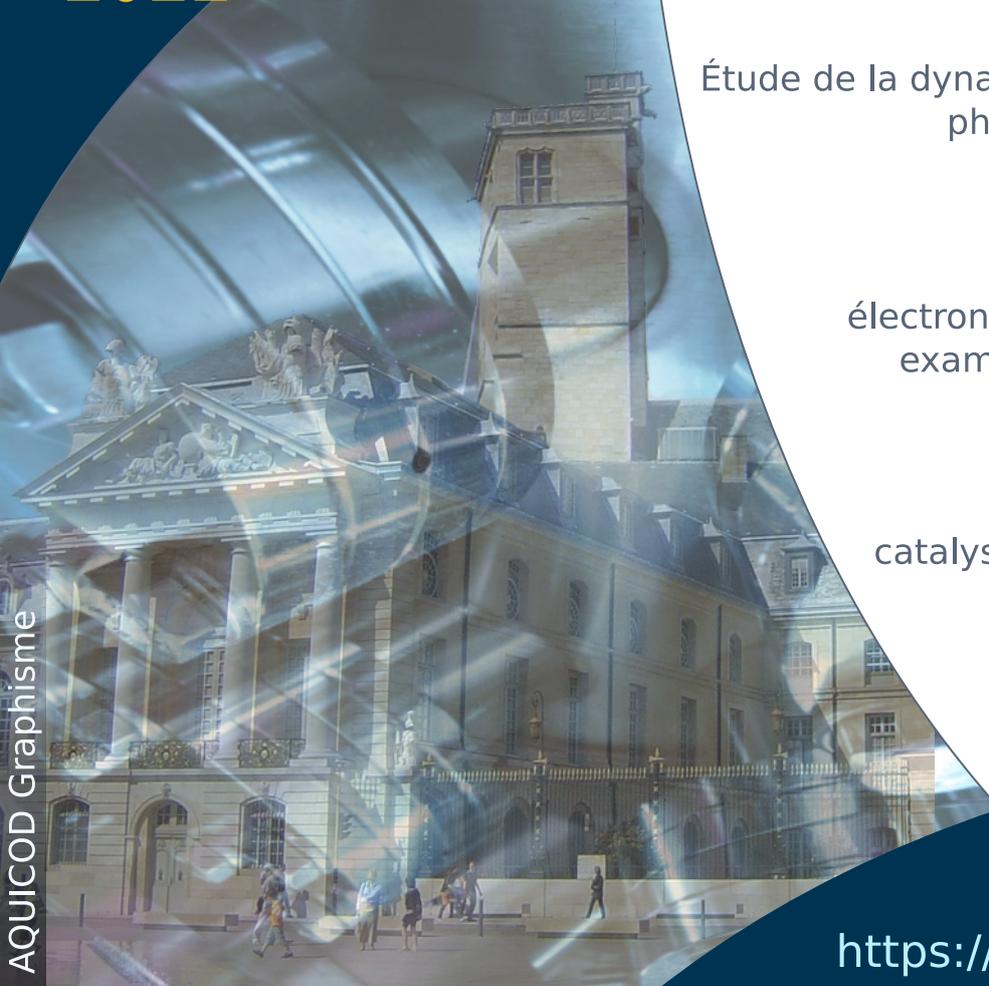
Journées Nationales des Spectroscopies de PhotoEmission

ÉVÉNEMENT NATIONAL DE LA
FÉDÉRATION DE RECHERCHE

FR CNRS 2050 SPE

16-18
MAI
2022 **DIJON**

AQUICOD Graphisme



ORATEURS INVITÉS

Marc Simon

Études de photoémission en phase gaz

Thierry Conard

Photoémission en microélectronique : Quand les développements technologiques permettent d'aborder de nouvelles questions en laboratoire

Mathieu G. Silly

Étude de la dynamique de relaxation des charges photoexcitées par spectroscopie de photoémission résolue en temps

Mario El Kazzi

Propriétés (électro-)chimiques et électroniques de l'interface $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_3\text{PS}_4$ examinée par operando XPS dans une batterie tout-solide

Virginia Pérez-Dieste

Caractérisation operando des catalyseurs modèles et réels par APXPS



Informations pratiques

<https://fr-spe.cnrs.fr/JNSPE-2022>



SPECSGROUP

ThermoFisher
SCIENTIFIC

KRATOS
ANALYTICAL
A SHIMADZU GROUP COMPANY

SFV
Société Française du Vide

GENSURF
RECHERCHE & INGÉNIERIE

SF
Société Française
de Physique

SCIENTEC
La Solution à vos mesures

ESIREM
ÉCOLE SUPÉRIEURE D'INGÉNIEURS
NUMÉRIQUE ET MATÉRIAUX

EIPHI-BFC
GRADUATE SCHOOL
CROSS-DISCIPLINARY SCIENCE
AND TECHNOLOGY
ANR-17-EURE-0002

scientaomicron



UB
UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE



Bienvenu-e-s aux Journées Nationales des Spectroscopies de PhotoEmission (JNSPE) 16 - 18 Mai 2022

La conférence JNSPE est le premier évènement national de la Fédération de Recherche CNRS SPE (<https://fr-spe.cnrs.fr>). Elle s'appuie sur l'acquis des deux congrès ELSPEC (2004–2018) et JSE (2017–2021) pour rassembler la communauté nationale et francophone des spécialistes et utilisateurs des spectroscopies de photo-émission au sens large autour d'un évènement annuel unique.

Objectif des JNSPE

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

Avec un œil sur l'avenir, une grande part du temps de la conférence est consacrée à des présentations orales pour lesquelles les futurs docteurs et jeunes post-doctorants sont privilégiés.

Les thèmes des travaux scientifiques

- L'approche de XPS environnemental
- La problématique des interfaces enterrées
- Les aspects des expériences en mode operando
- La fiabilité des mesures et la quantification
- La photoémission dans sa dimension temporelle
- Les approches expérimentales et théoriques en photoémission pour l'étude des structures électroniques

Conférenciers invités



● **Thierry CONARD**

IMEC
Belgique

Photoémission en microélectronique : Quand les développements technologiques permettent d'aborder de nouvelles questions en laboratoire.
Lundi, 10h10



● **Virginia PEREZ-DIESTE**

Synchrotron ALBA
Espagne

Caractérisation operando des catalyseurs modèles et réels par APXPS.

Lundi, 14h30



● **Mario EL KAZZI**

PSI
Suisse

Propriétés (electro-) chimiques et électroniques de l'interface $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_3\text{PS}_4$ examinée par operando XPS dans une batterie tout-solide.

Mardi, 9h00



● **Mathieu G. SILLY**

Synchrotron Soleil
Saint-Aubain

Etude de la dynamique de relaxation des charges photoexcitées par spectroscopie de photoémission résolue en temps.

Mardi, 14h00



● **Marc SIMON**

LCPMR
Paris

Etudes de photoémission en phase gaz.

Mercredi, 9h00

Exposition de constructeurs

Les stands d'exposition seront ouverts durant toute la conférence et les exposants pourront présenter leur matériel scientifique lors d'une session dédiée.

Comité scientifique

Nick BARRETT (SPEC, Saclay)
Anass BENAYAD (PFNC-CEA, Grenoble)
Christine DUPONT (UCL, Louvain)
Jean-Jacques GALLET (LCPMR, Paris)
Anne-Sophie MAMEDE (UCCS, Lille)
Hervé MARTINEZ (IPREM, Pau)
Nicolas PAULY (ULB, Bruxelles)
Debora PIERUCCI (C2N, Saclay)
Bénédicte PRELOT (ICGM, Montpellier)
Philip SCHULZ (IPVF, Saclay)
Samantha SOULÉ (LCPME, Nancy)
Antonio TEJEDA (LPS, Orsay)

Comité d'organisation

Nick BARRETT (SPEC, Saclay)
Bruno DOMENICHINI (ICB, Dijon)
Valérie FLAUD (ICGM, Montpellier)
Lionel JOLLY (CEA, Valduc)
J-Michel LAMEILLE (CEA, Saclay)
Hervé MARTINEZ (IPREM, Pau)
Olivier RENAULT (CEA, Grenoble)
Philippe SCHIEFFER (IPR, Rennes)
Pardis SIMON (UCCS, Lille)

Comité local d'organisation

Agnès BIROT (ICB, Dijon)
Virginie BOURG (ICB, Dijon)
Bruno DOMENICHINI (ICB, Dijon)
Céline DUPONT (ICB, Dijon)
Sandrine GAUFFINET (ICB, Dijon)
Olivier HEINTZ (ICB, Dijon)
Lionel JOLLY (CEA, Valduc)
Anna KRYSZTIANIAK (ICB, Dijon)
Cloë VAUTRIN (ICB, Dijon)

Programme

Lundi 16 Mai 2022

09h00

Accueil et café de bienvenue

10h00

Ouverture des journées Hervé MARTINEZ

10h15

Thierry CONARD (IMEC, Belgique)
Photoémission en microélectronique : Quand les développements technologiques permettent d'aborder de nouvelles questions en laboratoire

10h55

10h55 Muriel BOUTTEMY
Plasma - surface interaction on InP studied by photoemissionspectroscopies (XPS, HAXPES) inside a GD-OES crater

Interfaces

11h15 Jef CANALS-RICLOT
Études XPS des interfaces électrode/électrolyte dans des batteries « tout solide » organiques

11h35 Badre LARHRIB
Nouvelles batteries Graphite//KVPO₄F_{0.5}O_{0.5} : Etude des interfaces électrodes/électrolyte par XPS

11h55 Rémi LAZZARI
La chimie du Cr sur la surface Al₂O₃(0001) hydroxylée : une analyse combinée photoémission, absorption X et calculs ab initio

12h15 Christian PERRUCHOT
Croissance localisée et structurée de broches de polymère sur un substrat flexible grâce au procédé d'Impression Jet d'Encre (IJE)

12h 35 Moad BOUZID
Élaboration et analyse de matériaux hybrides organométalliques à base de carbone sp³

12h55

Session constructeurs - Physical Electronics - Wolfgang Betz

13h10

Pause Déjeuner

14h30

Virginia PEREZ-DIESTE (Synchrotron ALBA, Espagne)
Caractérisation opérando des catalyseurs modèles et réels par APXPS

15h10

15h10 Anthony BOUCLY
Water inhibition effect and highly cationic Pd species detected by AP-XPS on Pd/Al₂O₃ catalysts for methane oxidation reaction

Environnement

15h30 Mathias BARREAU
Investigations par spectroscopies NAP-XPS et NEXAFS de catalyseurs dopées Ni@CeO₂ pour la conversion catalytique du CO₂

15h50 Luis CARDENAS
Détermination de l'état électronique Ce³⁺ à la surface des nanopoudres de CeO₂ à l'aide de la photoémission à basse énergie (UPS)

16h10

Session constructeurs - Kratos Analytical - Chris Blomfield

16h25



16h40

16h40 Bernard PELISSIER
Caractérisations pARXPS quasi in situ pour des études matériaux en Microélectronique. Le projet IMPACT : à la frontière entre recherche académique et industrielle

Operando

17h00 Julien MOREY
Développement méthodologique pour préparer et analyser les interfaces enfouies dans les batteries tout solide en cyclage in situ / operando

17h20 Pierre ELOY
Profilage XPS de couches minces d'oxyde de vanadium déposé sur silicium par pulvérisation cathodique RF

17h40 Geneviève GRENET
Étude des premières étapes de la croissance de nanofils par la méthode VLS catalysée par l'or

18h00 Alter ZAKHTSER
Étude par XPS quasi in situ de la fonctionnalisation de la surface du cuivre par des monocouches auto-assemblées (SAM)

18h20

Session Posters & Exposants

19h30

Fin de la première journée

Programme

Mardi 17 Mai 2022

09h00

Mario EL-KAZZI (Institut Paul Scherrer, Suisse)
Propriétés (electro-)chimiques et électroniques de l'interface $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_3\text{PS}_4$ examinée par operando XPS dans une batterie tout-solide.

09h40

09h40 Lipin CHEN
Electronic structure of LaSb_2 based on ARPES measurements and DFT calculations

ARPES
et Théorie

10h00 Calvin TAGNE KAEGOM
Observation par CD-ARPES de la Courbure de Berry dans les films minces ferroélectriques à couplage Rashba de GeTe

10h20 Sergey BABENKOV
Complete band structure of microscopic MoS_2 flakes

10h40

Session constructeurs – Scientec – Lukasz Walczak

10h55



11h10

11h10 Solène BECHU
The reactivity of $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ upon different environments: understand the kinetics of degradation thanks to X-ray photoemission spectroscopy

Environnement
et Temporelle

11h30 Philippe PARENT
Étude par XPS de la croissance de glaces à la surface de grains submicrométriques : application à la chimie de l'univers

11h50 Martine MALLET
Nanoparticules d'oxyde de fer fonctionnalisées par de l'amidon; application à l'élimination de l'arsenic

12h10 Eric SALOMON
Temperature-programmed XPS studies of organic molecules

12h30

Pause Déjeuner

14h00

Matthieu G. SILLY (Synchrotron Soleil, Saint Aubain)
Étude de la dynamique de relaxation des charges photoexcités par spectroscopie de photoémission résolue en temps

14h40

14h40 Claire GUYOT
Développement d'un protocole pour l'analyse corrélative des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) par TOF-SIMS et XPS

Méthodologie

15h00 Arnaud ETCHEBERRY
InP modification under Ar^+ beam bombardment : An XPS approach

15h20 Jean-Pierre DEBS
Comparaison des appareillages de photoémission et des logiciels de traitement-Echantillons d'argent et de polyéthylène téréphtalate (PET)

15h40 Sylvie HAREL
Étude de modifications de surface et d'interfaces enterrées dans des cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

16h00

Session constructeurs – Thermo Fischer Scientific – Tim Nunney

16h15



16h30

16h30 Hiba BEJI
Modélisation par AR-XPS de couches ultra-fines $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ élaborées sur Si (100) et Si (111) par traitement plasma N_2

Interfaces

16h50 Guy Vano TSAMO TAGOUGUE
Modélisation par spectroscopie électronique de boîtes quantiques GaN/GaAs fabriqués par la technique d'épitaxie de gouttelettes

17h10 Tarek SPELTA
Caractérisation de structures GaN par HAXPES pour l'électronique de puissance

17h30 Anna KRYSZTIANIAK
Apports de l'XPS et de l'HAXPES combinés à l'analyse angulaire et la pulvérisation ionique pour la caractérisation de films minces

17h50 Philip SCHULZ
Interface Analysis by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy (HAXPES) for Metal Halide Perovskite Semiconductor Thin-Film Devices

18h10

Session Posters & Exposants

19h00

Fin de la première journée

20h00

Dîner des journées

Programme

Mercredi 18 Mai 2022

09h00

Marc SIMON (LCPMR, Paris)
Études de photoémission en phase gaz

09h40

09h40 Jon De Vecchy
Hybridization of ellipsometry and XPS energy loss: robust band gap and broadband optical constants determination of thin films

10h00 Lucia PÉREZ RAMÍREZ

Étude HAXPES in situ des interfaces enterrées entre le lithium métallique et l'électrolyte solide Li_3PS_4 pour les batteries tout-solide

10h20 Mathieu FREGNAUX

Cartographies chimiques XPS pour la micro- optoélectronique

10h40

Session constructeurs – SPECS

10h55



11h15

11h15 Mahmoud JARRAYAA

Réarrangement de OCS^{++} lors de la fragmentation

11h35 Taylor BURE

Méthodes avancées en XPS et HAXPES pour la détermination des épaisseurs des matériaux high-k

11h55 Nicolas PAULY

Programme QUEELS : Calcul des pertes d'énergie pour les spectroscopies TEELS, REELS, XPS et AES

12h15

Remarques finales et conclusion des journées : Bruno DOMENICHINI

12h30

Déjeuner

Méthodologie

ARPES
et Théorie

Session Posters

CAMPOS-CONTRERASA Abraham : Energy resolution study of a GaAs-based source for spin- and angle-resolved inverse photoemission

LUTET-TOTI Bastien : Étude par spectroscopie Auger de l'interaction post-collisionnelle d'ions solvatés ionisés en couche K

ARNAULT Jean-Charles : Caractérisation en spectroscopie de photoémission de nanodiamants produits par différents modes de synthèse présentant différentes chimies de surface

AZZOUZA Nour El Houda : Study of copper complexes solution by photoemission spectroscopy

FOURNIER Marine : Étude de molécules d'intérêt biologique solvatées en micro-jet liquide par spectroscopie d'électrons en coïncidences

PAUL Jean-François : Caractérisations ToF-SIMS et XPS de dépôts de produits de fission (I, Cs) après traitement thermique simulant les conditions de phase tardive d'un accident grave de centrale nucléaire

PAUL Jean-François : Conversion directe du dioxyde d'uranium UO_2 en tétrafluorure d'uranium UF_4 utilisant un liquide ionique fluoré [Bmim][PF6]

ZAPATA Ramiro : Analyse in situ par photoémission de films minces d'Ag pulvérisés sous atmosphère Ar/O_2 : formation d'oxyde et effets structuraux

BAJOUN MBAJOUN Wilfried : Structure et Propriétés des surfaces CeRu_4Sn_6 (001) et (010) préparées sous ultravide

BECHE Éric : Étude par profilage XPS et AES de matériaux multicouches traités à hautes températures

AGUDELO Santiago : Evidence of Ba-rich surfactant in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin film deposited by combinatorial pulsed laser deposition

NOT Jennifer : Étude par AR-XPS de la formation de l'interface TiO_2 - TiN déposé par PEALD pour une application en dépôt sélectif

BATAILLOU Léa : Effet de l'environnement sur l'oxydation de l'alliage $\text{Fe}_{0.85}\text{Al}_{0.15}$ (110)

HAMOUDA Wassim : Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Defect Chemistry in Ferroelectric HfO_2 -based Devices for Logic and Memory Applications

DELEUZE Pierre-Marie : HfO_2 -based ferroelectric capacitors for memory applications studied by lab-scale Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)

BOUTTEMY Muriel : In - depth chemical and optoelectronic analysis of triple-cation perovskite thin films by combining XPS profiling and PL Imaging

BOUTTEMY Muriel : Advanced chemical characterizations of perovskite cells by coupling XPS and GD-OES profiling

MORISSET Sophie : Étude des MXènes de type $(\text{Mo},\text{Ti})_n+1\text{C}_n\text{T}_x$ par spectroscopie de photoélectrons X

BOJAR Aleksandra : Electronic Properties of Metal Halide Perovskites and their Interfaces with Charge Extraction Layers in Lateral Heterojunction Configuration

FANTIN Roberto : Resolving Co 2p core-level spectra of Li_xCoO_2 thin films model electrodes by combining soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy

KERIVEL Olivier : Traitements thermiques et profil de concentration d'Al au sein de films de ZnO-dopé Al vu par spectroscopie de photoémission résolu en angle

GUILLET Stéphane : Détermination de la fonction réponse d'un analyseur hémisphérique à partir du fond continu de Tougaard

CASPAR Mathieu : Apport de la spectrométrie photoélectro-nique à la caractérisation des interfaces dans les accumulateurs tout-solide $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$ ($t < 0,33$) || $\text{Li}_{5,7}\text{PS}_{4,7}\text{Cl}_{1,3}$ || Li

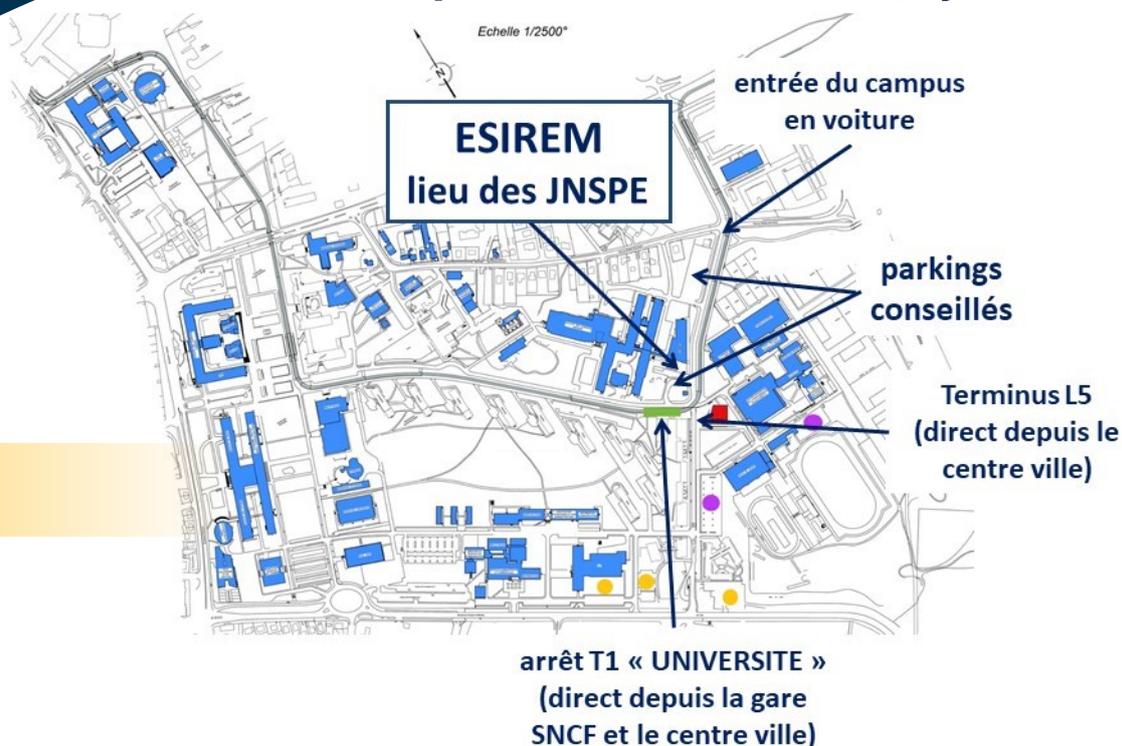
LAMONIER Jean-François : Une étude combinée XPS et ToF-SIMS pour une meilleure compréhension de la réactivité du formaldéhyde adsorbé à la surface d'une birnessite

CANAFF Christine : Methane dehydroaromazation reaction: XPS study of spectator species Mo & C

Infos Pratiques

DIJON

Plan du campus universitaire de Dijon



Lieu des JNSPE

Découvertes



Dijon, Capitale de la Bourgogne Découvrez le Palais des Ducs et des Etats de Bourgogne, visitez le musée des Beaux-Arts, caressez la chouette de Dijon, montez découvrir la ville aux cent clochers depuis le haut de la Tour Philippe Lebon...

Office du Tourisme : situé au Palais des Ducs **03.80.44.11.44**

Dîner de conférence

Mardi 17 mai



Restaurant Château Bourgogne
Hôtel Mercure Centre Clemenceau
22 bld de la Marne - 21000 Dijon
Arrêt AUDITORIUM TRAM ligne T1

DIVIA
Mobilités



Transports en commun à Dijon



Présentations orales
JNSPE 2022

Conférence invitée

Photoémission en microélectronique : Quand les développements technologiques permettent d'aborder de nouvelles questions en laboratoire

Thierry CONARD

IMEC, Belgique

Plasma – surface interaction on InP studied by photoemission spectroscopies (XPS, HAXPES) inside a GD-OES crater

M. Bouttemy^{a,*}, **B. F. Spencer**^b, **Pia Dally**^{a,c}, **S. Béchu**^a, **P. Chapon**^d, **A. Etcheberry**^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 Sir Henry Royce Institute, Department of Materials, School of Natural Sciences, The University of Manchester, United Kingdom

^c IPVF, Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France, 18 Boulevard Thomas Gobert, 91120 Palaiseau, France

^d HORIBA Scientific, 14 Boulevard Thomas Gobert, Passage Jobin Yvon, CS 45002, 91120 Palaiseau, France

*Contact: muriel.bouttemy@uvsq.fr

Abstract

GD-OES enables depth profiling through coatings and interfaces over many microns. The profiling rapidity of this technique offers interesting perspectives for the analysis of coated structures or stacks, enabling to easily reach buried interfaces and specific areas of interest. The GD-OES crater dimension of 2-8 mm diameter is compatible with many chemical, optical or electronic probes that can be directly implemented inside the crater. In particular, the quantification from photodiode voltage to atomic concentration is not arbitrary when a material system involves many elements and requires a calibration step. We propose here to combine chemical analyses (XPS and HAXPES) to calibrate GD-OES profiles and bring an accurate overview of the chemistry at buried interfaces. An important point concerns the reliability of the information inside this crater and thus to get insight on the plasma-surface interaction. Indeed, we have evidenced the systematic presence of an overlayer, damaged by the plasma and resulting from the shutdown procedure, whose physicochemical properties differ from the one of the original layer¹. The determination of the nature of this layer and its thickness is essential for the development of adjusted procedures to remove it. In a previous paper, we have evaluated the chemical and optical perturbations in the case of InP (100) semi-conductor². Combining XPS, EBSD and ellipsometry, we have demonstrated that the morphology and the atomic network are modified over approximately 50 nm (partial loss of crystallinity, superficial In enrichment, optical indexes modifications) but the exact impacted depth has still to be determined. Post-mortem analysis of a GD-OES crater with HAXPES, using a higher energy X-ray source than XPS, will be used to increase the sampling depth from 10 nm up to 30-50 nm for bulk-sensitive measurements, and detect the elemental concentration and chemical state within the whole damaged layer and probably below. Especially, additional core levels become accessible with HAXPES, and thus an extended escape depth range. The In/P ratio can be determined using different photoelectron peak combination, the conventional In 3d/P 2p (as a comparative point with XPS measurements), but also the In 2p/P 1s ratio. For this study, a GD-OES (Profilier 2, Horiba) and an XPS (Nexsa Thermo Scientific) are combined with a novel laboratory-based HAXPES spectrometer using a Ga Ka (9.25 keV) X-ray source (Scienta Omicron GmbH)³ which has recently been calibrated and elemental sensitivity factors calculated to enable quantification⁴.

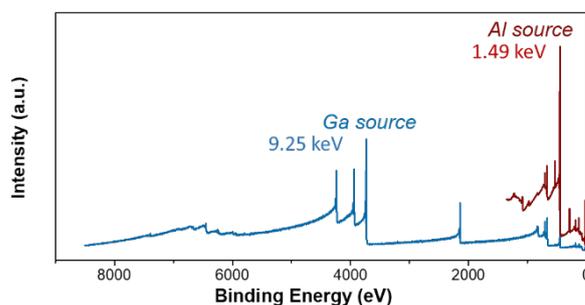


Figure 1. Widescans on InP substrate, using a conventional Al source (red) and a high energy Ga source (blue).

References

- 1 D. Mercier *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 347, 799-807.
- 2 S. Béchu *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2019**, 062902.
- 3 A. Regoutz *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, 89, 073105.
- 4 B.F. Spencer *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 148635.

Acknowledgements

This work was supported by the Henry Royce Institute, funded through EPSRC grants EP/R00661X/1, EP/P025021/1 and EP/P025498/1.

Études XPS des interfaces électrode/électrolyte dans des batteries « tout solide » organiques

Jef Canals^{a,b}, Boris Irié-Bi^{b,c}, Franck Dolhem^c, Matthieu Becuwe^b, Vincent Seznec^b, Rémi Dedryvère^{a,*}

^a IPREM, CNRS, Univ. Pau & Pays Adour, E2S UPPA, 64000 Pau, France

^b LRCS, UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, 15 Rue Baudelocque, 80039 Amiens Cedex, France

^c LG2A, UMR CNRS 7378, Université de Picardie Jules Verne, 10 Rue Baudelocque, 80039 Amiens Cedex, France

*Contact : remi.dedryvere@univ-pau.fr

Résumé

Les matériaux électroactifs organiques (EOMs) sont maintenant très étudiés [1] afin de développer des batteries métal-ion plus écologiques et plus sécurisées. Ces matériaux sont intéressants de par leur faible coût, leur facilité de recyclage et la possibilité qu'ils soient biosourcés, ainsi que leurs capacités spécifiques théoriques très élevées. Cependant, les matériaux organiques souffrent d'une grande perte de capacité lors du cyclage du fait de leur solubilité dans les solvants organiques liquides classiquement utilisés. Un des EOMs les plus étudiés est la 7,7,8,8-tétracyano-p-quinodiméthane (TCNQ) [2], en raison de ses bonnes propriétés, malgré sa très grande solubilité dans les solvants organiques. Pour résoudre ce problème de solubilité, nous avons étudié des batteries organiques "tout solide" en utilisant un électrolyte solide: d'une part avec un électrolyte solide inorganique très connu, l'argyrodite (Li₆PS₅Cl, ArgCl), et d'autre part avec un électrolyte organique basé sur un COF (Covalent Organic Framework) et le PEO (polyethylene oxide).

L'XPS est une technique de caractérisation majeure pour le domaine des batteries, particulièrement pour étudier la réactivité interfaciale entre l'électrolyte et le matériau actif ainsi que les réactions redox d'insertion et désinsertion des ions lithium pendant le cyclage. Nous avons étudié en détails ces réactions dans ces systèmes "tout solide" organiques. Nous avons utilisé comme électrode positive la TCNQ elle-même, la LiTCNQ (lithiation obtenue par synthèse directe) et un complexe supramoléculaire à transfert de charge avec le tétrathiafulvalène (TTF-TCNQ). La stabilité de l'interface électrode/électrolyte organique ainsi que la lithiation de la TCNQ ont été étudiées par dépôt de lithium in-situ dans la chambre d'analyse XPS pour mieux comprendre les réactions et les comportements des matériaux lors du cyclage.

Références

1. Lu, Y., Zhang, Q., Li, L., Niu, Z. & Chen, J. Design Strategies toward Enhancing the Performance of Organic Electrode Materials in Metal-Ion Batteries. *Chem* 4 (2018) 2786.
2. Hanyu, Y. & Honma, I. Rechargeable quasi-solid state lithium battery with organic crystalline cathode. *Sci. Rep.* 2 (2012) 453.

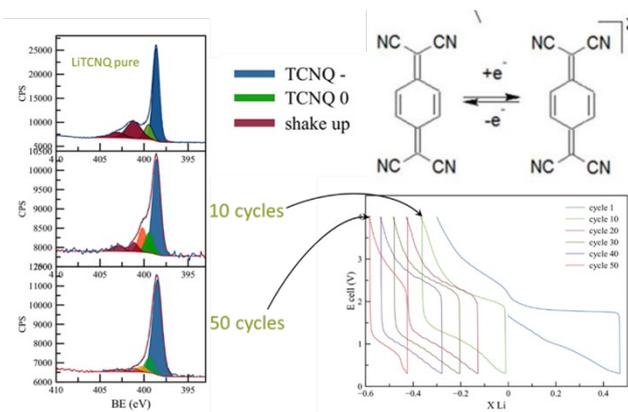


Figure 1. Analyses XPS après cyclage d'une batterie LiTCNQ/ArgCl/LiIn

Nouvelles batteries Graphite//KVPO₄F_{0.5}O_{0.5} : Etude des interfaces électrodes/électrolyte par XPS

Badre Larhrib^{a,*}, Lénaïc Madec^{a,c}, Laure Monconduit^{b,c}, Hervé Martinez^{a,c}

^a Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Pau, France

^b ICGM, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France)

^c Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS FR3459, Amiens, France

*Contact: Badre.larhrib@univ-pau.fr

Résumé

Comme pour les batteries Li-ion et Na-ion, la réactivité de l'électrolyte (c'est-à-dire la décomposition du sel et du solvant) joue également un rôle primordial dans les performances électrochimiques des batteries K-ion (KIBs). De même, les solvants polaires aprotiques utilisés dans les systèmes d'électrolytes non aqueux sont thermodynamiquement instables au faible/haut potentiels d'électrodes typique de l'anode/cathode. Cependant, l'analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) des interfaces cathode/électrolyte et anode/électrolyte (appelées en anglais "Cathode Electrolyte Interphase (CEI)" et "Solid Electrolyte Interphase (SEI)", respectivement) dans les KIBs souffre de plusieurs limitations liées à la grande réactivité du potassium métallique¹. Cela peut conduire à des interprétations incorrectes des résultats, étant donné que les espèces décomposées sur la surface de l'électrode seront différentes dans le cas des demi-cellules (utilisation du K métallique comme référence) comparées aux cellules complètes (sans présence du potassium métallique). Cependant, la bonne interprétation des résultats d'une telle couche de passivation est cruciale pour viser à rendre la batterie la plus stable possible afin d'obtenir une meilleure durée de vie.

D'où l'intérêt de ce travail qui a pour objectif d'optimiser plusieurs paramètres (Température lors de l'étape de relaxation préalable au cyclage, potentiel de la charge et la décharge durant cyclage) liés au système Graphite//KVPO₄F_{0.5}O_{0.5} afin d'améliorer les performances électrochimiques de cette batterie, tout en les corrélant avec une caractérisation XPS des interfaces électrochimiques (Figure 1).

Ainsi, ce travail contribue à l'obtention d'une analyse XPS fiable et pertinente des SEI et CEI dans le cas des KIBs.

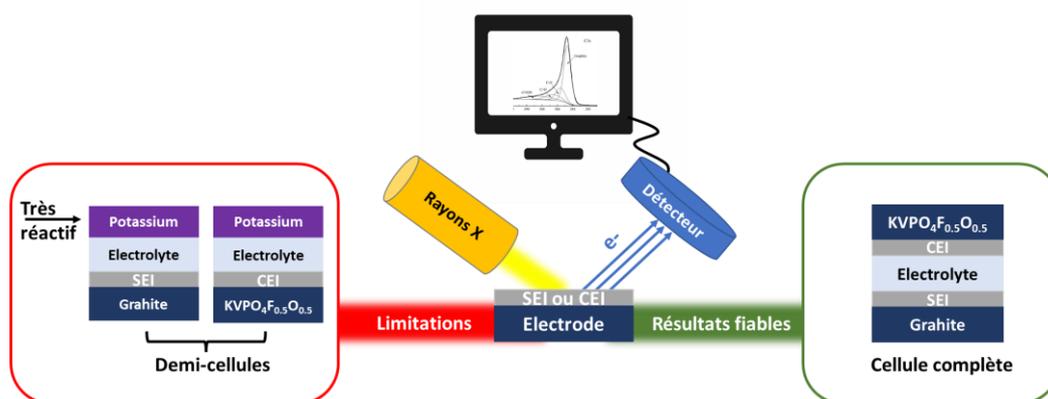


Figure 1. Représentation schématique de l'approche suivie dans ce travail.

Références

1. L. Caracciolo, L. Madec, G. Gachot, H. Martinez, ACS Appl. Mater. Interfaces. 13 (2021) 57505–57513.

La chimie du Cr sur la surface $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ hydroxylée : une analyse combinée photoémission, absorption X et calculs *ab initio*

Maya Messaykeh ^a, Stéphane Chenot ^a, Pascal David ^a, Gregory Cabailh ^a, Jacques Jupille ^a, Alexey Koltsov ^b, Pierre Lagarde ^c, Nicolas Trcera ^c, Jacek Goniakowski ^a, **Rémi Lazzari** ^{a,*}

^aCNRS/Sorbonne Université, Institut des NanoSciences de Paris, UMR 7588, F-75005 Paris, France

^bArcelorMittal Maizières Research, F-57280 Maizières-lès-Metz, France

^cSynchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, F-91192, Gif-sur-Yvette, France

*Contact: remi.lazzari@insp.jussieu.fr

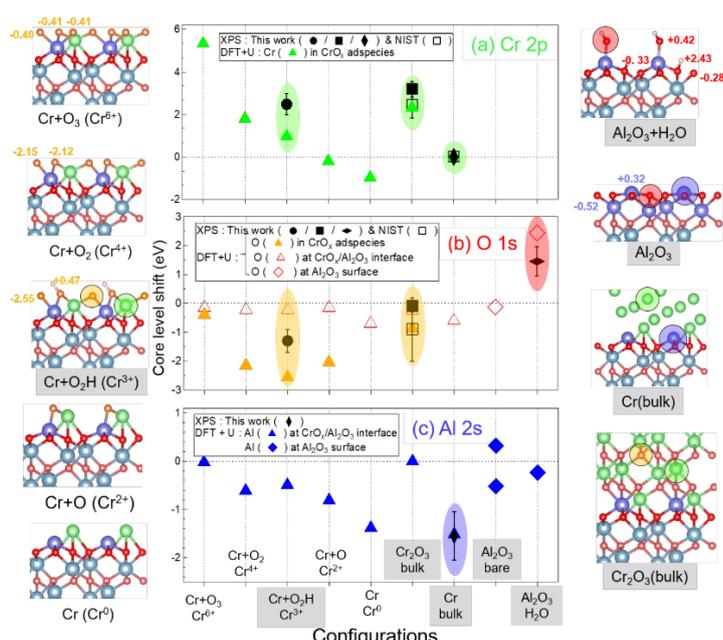


Figure 1: Comparaison entre les déplacements chimiques des niveaux de cœur Cr 2p, O 1s et Al 2s mesurés pour un dépôt de Cr sur $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ et ceux calculés pour différentes configurations d'adatoms ou de films de Cr de degrés d'oxydation variables.

impliquant du Cr^{+3} (voire Cr^{+4}) et du Cr^0 métallique (Figure). En effet, à plus forte épaisseur, le chrome croît sous forme d'îlots métalliques peu cristallisés à longue (diffraction d'électrons rapides) comme à courte (absorption X) portée, mais ayant aucune interaction chimique avec le chrome oxydé sous-jacent [1]. La réponse plasmonique en réflectivité différentielle démontre la formation d'îlots mouillants qui peuvent servir de couche tampon tant sur le collage que sur le mouillage d'autres métaux comme le zinc [4-5].

Cet exposé s'attachera à souligner tout l'intérêt de la combinaison entre mesures spectroscopique et calculs *ab initio* dans l'exploration de la chimie et la structure d'interfaces.

Bien qu'étant un substrat commun, la terminaison exacte de la surface $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ après recuit sous vide reste encore débattue en raison de son état d'hydroxylation partiel. Dans cette étude, le chrome a été utilisé comme sonde des sites de surface en combinant des mesures spectroscopiques (absorption X et photoémission) et calculs *ab initio*, en particulier des déplacements chimiques des niveaux de cœur incluant les effets d'états finaux [1-3]. La croissance du chrome démarre par une réaction initiale (spontanée contrairement au zinc [3]) avec les groupements hydroxyle résiduels de surface. En se basant sur une analyse exhaustive des configurations de surface du type $\text{Cr}^{z+}\text{-O}_n\text{H}_m$ ($z=0-6$; $n=0-4$; $m=0-3$), seule une entité $\text{Cr}^{3+}\text{-O}_2\text{H}$ se révèle capable de reproduire quantitativement les calculs de seuil d'absorption X. La comparaison entre les déplacements chimiques des niveaux Cr 2p, O 1s et Al 2s calculés et mesurés sont compatibles avec la formation combinée d'entités

Références

1. M. Messaykeh, S. Chenot, P. David, G. Cabailh, J. Jupille, A. Koltsov, P. Lagarde, N. Trcera, J. Goniakowski, R. Lazzari, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23, 21852-21862
2. M. Messaykeh, J. Goniakowski, G. Cabailh, J. Jupille, R. Lazzari, P. Lagarde, N. Trcera, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 29245-29254
3. H-L T. Le, R. Lazzari, J. Goniakowski, R. Cavallotti, S. Chenot, C. Noguera, J. Jupille, A. Koltsov, J.-M. Maigne, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 11464-11471
4. M. Messaykeh, S. Chenot, P. David, G. Cabailh, J. Jupille, A. Koltsov, R. Lazzari, *Cryst Growth & Design*, **2021**, 21, 3528-3539
5. R. Lazzari, J. Jupille, R. Cavallotti, E. Chernysheva, S. Castilla, M. Messaykeh, Q. Herault, I. Gozhyk, E. Meriggio, *Cryst ACS Applied Nano Mat.* **2020**, 3, 12157-12168

Croissance localisée et structurée de brosses de polymère sur un substrat flexible grâce au procédé d'Impression Jet d'Encre (IJE).

**Christian Perruchot^a, Tarek Ali Azouaou^a, Vincent Noel^a,
Giorgio Mattana^a, Philippe Decorse^a**

^a Université Paris Cité, Laboratoire ITODYS, CNRS - UMR 7086,
15 rue Jean-Antoine de Baïf, Paris, 75013, France.

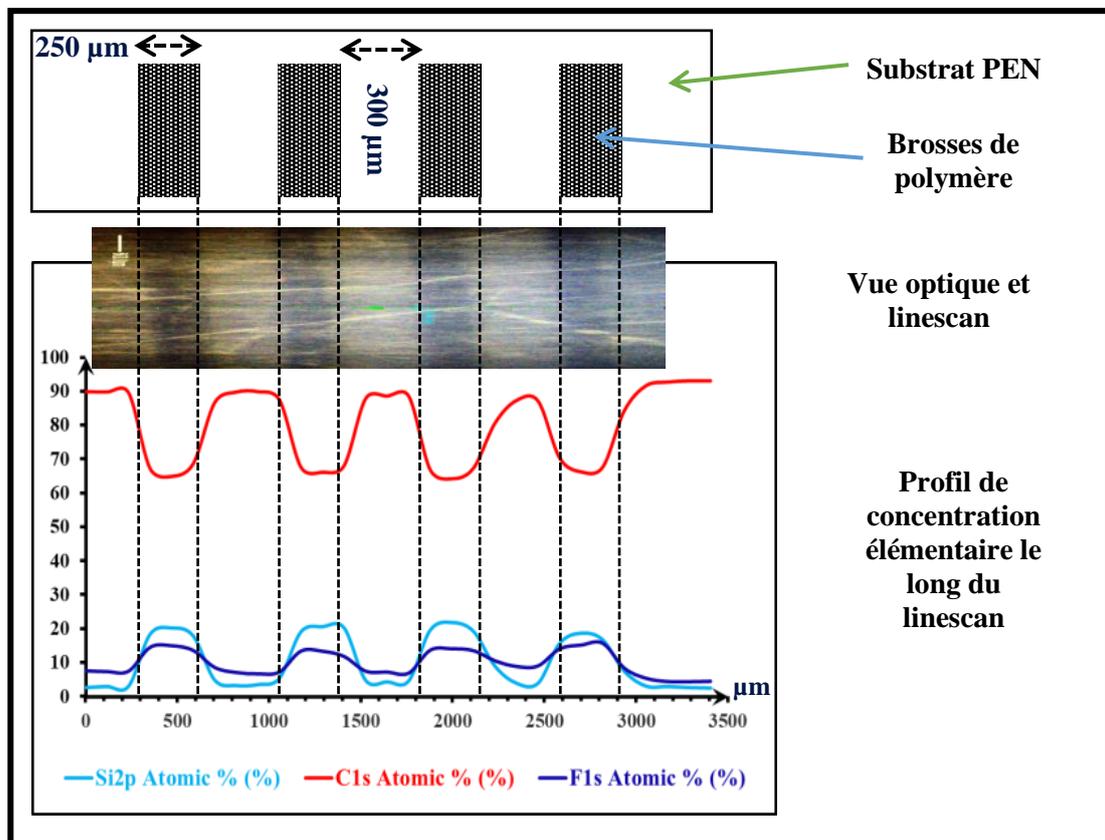
*Contact: christian.perruchot@u-paris.fr

Résumé (11 pt, gras)

Le procédé de polymérisation radicalaire par transfert d'atome initiée à partir d'une surface (SI-ATRP) permet de faire croître des brosses de polymère sur toute une surface préalablement fonctionnalisée par un amorceur de polymérisation radicalaire.

Dans notre étude, le procédé Impression Jet d'Encre (IJE) a été utilisé pour déposer un dépôt métallique (dépôt conducteur d'argent) ou une fine couche inorganique (dépôt de nano-particules de silice) ou une couche organique (greffage direct d'un silane fonctionnalisé) de façon localisée et structurée à la surface d'un substrat flexible et isolant de polyéthylène naphtalène (substrat PEN). Puis un amorceur de polymérisation radicalaire (silane comportant une fonction bromée) a été greffé sur ces surfaces fonctionnalisées. Dans une dernière étape, l'approche SI-ATRP a été employée pour réaliser la croissance de brosses de polymère à base de divers monomères méthacrylate fonctionnalisés sur ces zones préalablement traitées. Les modifications des propriétés chimiques de surface ont été caractérisées par XPS après chacune des étapes de fonctionnalisation.

Le procédé IJE permet de fonctionnalisation localisée et structurée, de taille et de forme variées selon les besoins et sur des échelles $\sim 100 \mu\text{m}$. De ce fait, la croissance des brosses de polymère est réalisée uniquement sur les zones imprimées. Cette approche permet ainsi l'obtention de propriétés physico-chimiques ponctuelles et structurées.



Elaboration et analyse de matériaux hybrides organométallique à base de carbone sp^3

**Moad Bouzid,^{a,c,*} Didier Poissot,^b Clève-Dionel Mboyi,^b Jean-Cyrille Hierso,^b
Bruno Domenichini^{a,c}**

^a ICB UMR 6303 CNRS-UBFC, Dijon, 21078, France

^b ICMUB UMR 6302 CNRS-UBFC, Dijon, 21078, France

^c SPE FR 2050 CNRS

*Contact : moad_bouzid@etu.u-bourgogne.fr

La présentation se focalisera sur l'étude d'assemblage de cristaux de diamantoïdes fonctionnalisés et recouverts d'une couche métallique (Pd, Pt, Au). Les diamantoïdes sont des molécules nanométriques représentées sous la forme de cycle hydrocarboné d'hybridation sp^3 . Ces édifices, proche du diamant, ont la particularité de posséder certaines de ses propriétés (stabilité thermochimique, dureté, biocompatibilité, ...). La grande diversité de fonctionnalisation permet à ces diamantoïdes d'acquérir des affinités supplémentaires. C'est le cas par exemple des phosphines primaires qui, quand elles sont chimiquement liées aux diamantoïdes, offrent la possibilité de voir apparaître une interaction particulière entre les molécules et divers métaux permettant la synthèse de matériaux hybrides de type diamantoïde-métal.¹

Pour cela, des microcristaux de molécules diamantoïdes fonctionnalisées (par des fonctions phosphine et alcool) sont tout d'abord déposés sur un wafer de silicium par sublimation (Figure 1). Sur ce nouveau substrat, le dépôt du métal est réalisé à basse température ($< 80^\circ\text{C}$), par voie chimique à partir d'un précurseur organométallique et assistée par l'hydrogène. Ce protocole permet de déposer une fine couche métallique ($< 20\text{ nm}$)^{2,3} dont la chimie peut être analysée par spectroscopie photoélectronique. Ainsi, pour les trois métaux, des interactions particulières entre le phosphore de la fonction phosphine et le métal déposé a pu être mise en évidence. Pour le Pd et Pt, un atome d'oxygène est nécessaire pour lier les atomes de métal au phosphore conduisant à l'oxydation du métal (Figure 2). Par contre, dans le cas de l'or, les signaux photoélectroniques des régions P2p et Au4f révèlent un transfert électronique du phosphore (qui s'oxyde) vers l'or (qui se réduit) indiquant la formation d'une liaison directe entre le phosphore et les atomes d'or qui forment alors une simple monocouche.



Figure 1 : image MEB de microcristaux de diamantoïdes fonctionnalisés (par une fonction phosphine et une fonction alcool) et déposés sur silicium

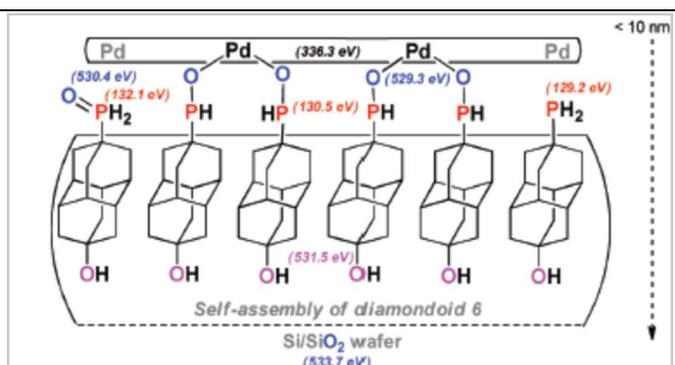


Figure 2 : représentation schématique de la surface des matériaux hybrides compatibles avec les données de photoémission

Références

1. M. A. Gunawan et al., *Nanoscale*, **2015**, 7, 1956-1962.
2. O. Moncea et al., *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 8759-8769.
3. M. A. Gunawan et al., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 1705786, 1-15.

Conférence invitée

**Caractérisation opérando des catalyseurs modèles et réels par
APXPS***

Virginia PEREZ-DIESTE

Synchrotron ALBA, Espagne

Water inhibition effect and highly cationic Pd species detected by AP-XPS on Pd/Al₂O₃ catalysts for methane oxidation reaction

Anthony Boucly^{a,b,*}, Luca Artiglia,^a Maneka Roger,^a Maxim Zabitskiy,^a Arick Beck,^a Davide Ferri,^a Jeroen A. van Bokhoven,^a

^a PSI, ENE, Villigen, 5232, Switzerland

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

*Contact: anthony.boucly@cea.fr

Abstract

Methane is an important energy carrier and has been widely used as a fuel for transportation and industrial applications due to its high-energy density and low emission of gaseous pollutants.¹⁻² However, the fraction of unburned methane gas present in the exhaust of natural gas vehicles (NGVs) still poses a threat to the environment, as it is a potent greenhouse gas and significantly contributes to global warming.³ Supported palladium catalysts are the most active in the complete oxidation of methane (Figure 1,a), the main treatment technology used to achieve the elimination of residual methane.⁴ Unfortunately, those catalysts suffer from strong deactivation at temperatures below 450°C in the presence of water, whose concentration is high in the exhaust of NGV.⁵ Explanation on how water actually inhibits the reaction is still a matter of debate and further efforts are required to fully understand the water inhibition effect in the low temperature range.

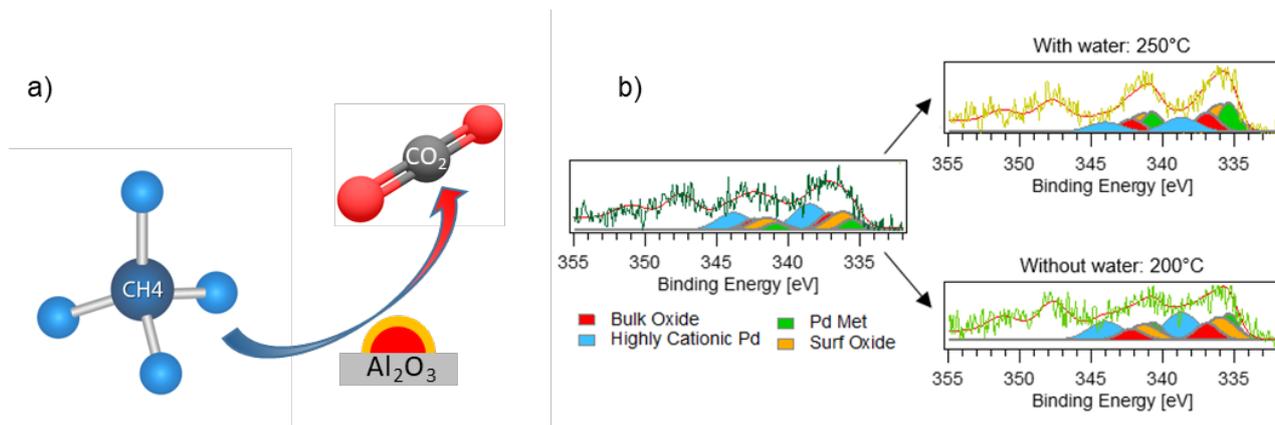


Figure 1. a) Scheme of the reaction studied. a) Pd 3d spectra showing the difference in reduction behavior between the experiments carried out in the presence of water (right top spectra) and in the absence of water (left bottom spectra)

Here we present a study on a 1% Pd/Al₂O₃ catalysts combining microscopy, activity measurements and ambient pressure, synchrotron radiation induced, X ray photoelectron spectroscopy carried out in both dry and wet conditions. The experiments were carried out on the nearly ambient pressure end-station at the Swiss Light Source (SLS), Villigen. Experimental results show the presence of high binding energy Pd species in both dry and wet conditions. These have been rarely observed in the literature. The inhibiting effect of water is demonstrated by combining reactivity tests with near ambient pressure photoelectron spectroscopy measurement performed in situ at 1.2 mbar. In the presence of water, higher temperature (50°C) is required to detect the redox behavior of palladium, indicating that water competes with methane for cationic palladium sites (Figure 1,b), effectively poisoning the catalytic surface with hydroxyl groups.

References

1. S. Chu, A. Majumdar, *Nature* **2012**, 488 (7411), 294-303.
2. S. Ma, H.-C. Zhou, *ChemComm* **2010**, 46 (1), 44-53.
3. M. E. J. Stettler, W. J. B. Midgley, J. J. Swanson, D. Cebon, A. M. Boies, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, 50 (4), 2018-2026.
4. T. V. Choudhary, S. Banerjee, V. R. Choudhary, *Appl. Catal. A: Gen* **2002**, 234 (1), 1-23.
5. K. Persson, L. D. Pfefferle, W. Schwartz, A. Ersson, S. G. Järås, *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, 74 (3), 242-250.

Investigations par spectroscopies NAP-XPS et NEXAFS de catalyseurs dopés Ni@CeO₂ pour la conversion catalytique du CO₂

Mathias Barreau,^{a*} Corinne Petit,^a Davide Salusso,^b Elisa Borfecchia,^b Kamil Sobczak,^c Silvia Mauri,^d Luca Braglia,^d Piero Torelli,^d Fabrice Bournel,^{e,f} Jean-Jacques Gallet,^{e,f} Spyridon Zafeiratos^{a*}

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

^bDepartment of Chemistry, INSTM Reference Center and NIS Centers, University of Torino, 10125 Torino, Italy

^cFaculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland.

^dIOM CNR Laboratorio TASC, AREA Science Park, Basovizza, Trieste, 34149, Italy

^eSynchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, B.P. 48, Saint Aubin, Gif-sur-Yvette Cedex 91192, France

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

*Contact: mbarreau@unistra.fr, spiros.zafeiratos@unistra.fr

La réaction de Sabatier ($\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$) suscite un intérêt croissant dans un contexte de limitation des émissions anthropiques de CO₂. Malgré sa faible température de réaction (200-400 °C), l'activation du CO₂ reste difficile à réaliser et nécessite la formulation de catalyseurs très actifs. Parmi eux, les catalyseurs à base de Ni, Co ou Ru supportés sur CeO₂ sont souvent envisagés pour la réaction mais souffrent toujours d'une faible activité à basse température et/ou d'une désactivation rapide.¹ Nous avons récemment développé une méthode de synthèse pour produire des nanoparticules de CeO₂ dopées au Ni (Ni_{0.04}Ce_{0.96}O₂), de taille comprise entre 5 et 7 nm, Fig 1a), différentes des particules métalliques supportées traditionnellement utilisées.^{2,3} Une première étude de NAP-XPS (ligne TEMPO, SOLEIL, France) a mis en évidence une meilleure réductibilité du cérium (Ce⁴⁺ → Ce³⁺) entre 200 et 700 °C sous différents gaz rencontrés en conditions de méthanation (H₂, H₂O, CO₂) pour l'échantillon dopé en comparaison de CeO₂ pur préparé *via* la même méthode de synthèse (ex. sous 7 mbar de CO₂ et 0,5-3 mbar de H₂O à deux profondeurs, Figs. 1b et c). Le maintien des espèces Ce³⁺ est important car lié à la présence de lacunes d'oxygène et à une meilleure capacité à activer le CO₂ pour son hydrogénation progressive.⁴ En revanche, ces analyses ne se sont pas révélées informatives sur l'état d'oxydation du nickel en raison du très faible signal du pic Ni 2p de par sa faible charge. L'évolution de l'état d'oxydation du Ni a cependant pu être étudiée sous 1 bar de H₂ par NEXAFS (ligne APE-HE, ELETTRA, Italie). Il a notamment été constaté que, malgré les conditions réductrices, la réduction de Ce⁴⁺ est accompagnée de l'oxydation du Ni²⁺ en Ni^{δ+} ($2 < \delta < 3$) en début de réduction (275-300 °C, Fig. 1d). Cette observation assez inattendue, non observée lors de la réduction de NiO pur dans les mêmes conditions, souligne un potentiel transfert de charge entre les ions Ni²⁺ et Ce⁴⁺, également observé en conditions réactionnelles (CO₂/H₂ = 1:4). En outre, une simulation théorique du spectre de la raie L du Ni suggère que les atomes de Ni sont coordonnés de façon tétraédrique dans le réseau fluoritique du CeO₂, contrairement à la symétrie octaédrique classique du NiO.

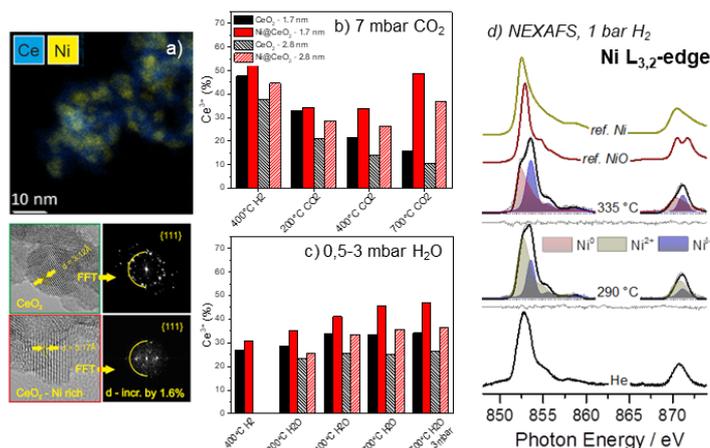


Figure 1. (a) Cartographie EDX et clichés HR-TEM. Evolution de la concentration en espèces Ce³⁺ (Ni@CeO₂ vs CeO₂) après prétraitement sous 2 mbar H₂ puis exposition sous (b) 7 mbar de CO₂ ou (c) 0,5-3 mbar de H₂O à 200, 400 et 700 °C. (d) Spectres d'absorption de la raie L du Ni enregistrés pendant la chauffe sous 1 bar de 10% H₂/He.

Références

1. H. Yang, C. Zhang, P. Gao, H. Wang, X. Li, L. Zhong, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 4580-4598
2. W. Derafa, F. Paloukis, B. Mewafy, W. Baaziz, O. Ersen, C. Petit, G. Corbel, S. Zafeiratos, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 40712-40719
3. M. Barreau, D. Chen, J. Zhang, V. Papaefthimiou, C. Petit, D. Salusso, E. Borfecchia, S. Turczyniak, K. Sobczak, S. Mauri, L. Braglia, P. Torelli, S. Zafeiratos, *Mater. Today Chem.*, [submitted]
4. M. Boaro, S. Colussi, A. Trovarelli, *Front. Chem.*, **2019**, 7, 28

Détermination de l'état électronique Ce³⁺ à la surface des nanopoudres de CeO₂ à l'aide de la photoémission à basse énergie (UPS)

L. Cardenas,* C. Molinet, S. Loridant

IRCELYON, Université de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne

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

L'oxyde de cérium est un semiconducteur utilisé comme composant actif en tant que catalyseur trois voies¹ pour le traitement des gaz d'échappement des automobiles, le couplage oxydant du méthane et la réaction de gaz à l'eau. Toutes ces applications reposent sur la capacité de l'oxyde de cérium à subir des cycles d'oxydoréduction Ce³⁺ ↔ Ce⁴⁺ dont les équilibres dépendent des conditions de réaction. Une réduction induit la formation de cations Ce³⁺ et de lacunes d'oxygène menant à un oxyde sous-stœchiométrique CeO_{2-δ}.² L'orbital 4f des cations Ce³⁺ est partiellement occupée en interaction ionique avec les anions O²⁻. Dans ce contexte, caractériser la structure électronique des nanopoudres d'oxyde de cérium est essentiel pour révéler la nature des sites actifs et des mécanismes *redox* modifiant le rapport Ce³⁺/Ce⁴⁺.

L'analyse XPS a été la technique privilégiée lors la détermination semi-quantitative des états d'oxydation à la surface de l'oxyde de cérium, en particulier le rapport Ce³⁺/Ce⁴⁺. Néanmoins, son utilisation sur CeO₂ pose une limitation, d'ordre analytique, due à la procédure d'ajustement du niveau de cœur Ce 3d qui nécessite plus de dix composants,³ y compris l'utilisation des fonctions asymétriques et une autre, d'ordre technique, liée à la photo-réduction (photolyse) de CeO₂ sous le faisceau X (Al Kα et Mg Kα) utilisé en XPS.^{4,5} Ce phénomène peut fausser l'état de réduction à la surface de CeO_{2-δ}.

Afin de déterminer l'état électronique réel, nous avons développé une méthodologie basée sur l'étude des propriétés électroniques des poudres de CeO₂ et CeO_{2-δ} préparées *in situ* sous conditions oxydantes et réductrices respectivement. La méthode a été réalisée en plusieurs étapes : i) d'abord nous avons réalisé un dépôt en suspension de la poudre de cerine sur une feuille d'Ag tout en évitant les effets de charge. ii) Pour décrire correctement la structure électronique de CeO₂ stœchiométrique caractérisé par l'état O 2p, un prétraitement oxydant *in situ* a été réalisé avant l'analyse UPS. Cela a permis d'enlever les impuretés de surface et d'oxyder complètement l'oxyde de cérium pour le rendre stœchiométrique (CeO₂). iii) Une analyse séquentielle UPS→XPS sur la surface poudres de CeO₂ prétraitées *in situ* ont permis d'identifier l'évolution de l'état Ce 4f et O 2p localisés dans la bande de valence suite à l'analyse XPS, mettant en évidence le caractère photo-réducteur de la technique XPS sur la surface de CeO₂ (Figure 1). Cette méthodologie ouvre la voie vers l'identification et quantification des états électroniques en utilisant la photoémission à basse énergie (UPS).

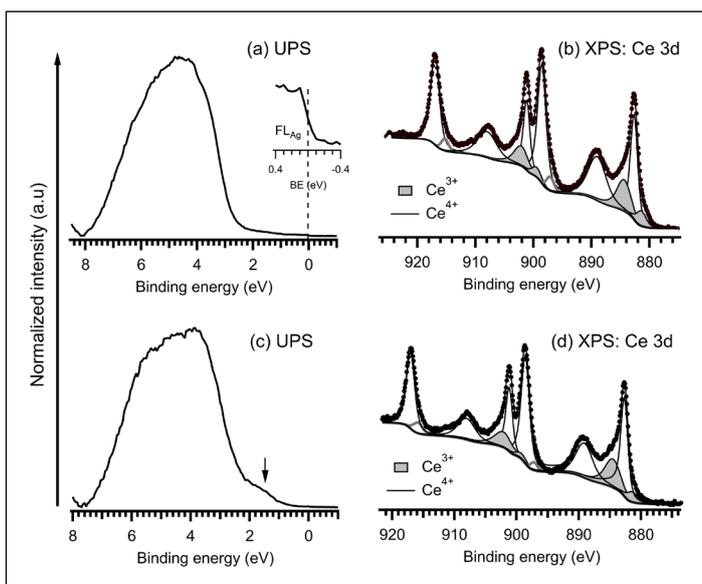


Figure 1: Analyses : (a) bande de valence (UPS) et (b) niveau de cœur Ce 3d sur des nanopoudres de CeO₂ après traitement d'oxydation *in situ* à 600 °C sous O₂. (c) Analyse UPS et (d) Ce 3d XPS sur de l'oxyde de cérium pré-oxydé après analyse XPS. Encart : Niveau de Fermi rémanent de la feuille d'Ag (FLAg).

Références

- (1) Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M. *Catal. Today* **1999**, *50* (2), 285–298.
- (2) Kato, S.; Ammann, M.; Huthwelker, T.; Paun, C.; *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (7), 5078–5083.
- (3) Holgado, J. P.; Alvarez, R.; Munuera, G. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *161* (3), 301–315.
- (4) Paparazzo, E.; *Surf. Sci.* **1990**, *234* (1), L253–L258.
- (5) El Fallah, J.; Hilaire, L.; Roméo, M.; Le Normand, F. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *73* (1), 89–103.

AXIS Supra⁺ : Made to Measure

Chris Blomfield,^{a*}

Kratos Analytical Ltd., Manchester, M17 1GP, UK

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

Abstract

The capabilities of a modern spectrometer are many-fold, especially when equipped with additional analytical capabilities and a gas cluster ion source (GCIS). Using a number of examples, this paper highlights the use of X-ray photoelectron spectroscopy to provide detailed electronic structure information from a number of different materials.

A typical analytical workflow is demonstrated by the analysis of graphene flakes prepared and deposited on SiO₂. Imaging XPS identified areas of interest, with subsequent selected area spectroscopy allowing thickness measurements to be determined for individual flakes.

The surface sensitivity of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) can be increased by collection of photoelectrons that originate closer to the surface using angle resolved XPS (AR-XPS). However, the influence of surface contamination can degrade the surface sensitivity and quantitation of the technique.

Using model HfO₂ ultra-thin films this paper also discusses experimental approaches to characterization of such samples using XPS. The successful use of a gas cluster ions source to remove surface contamination prior to ARXPS is presented. It is shown that the removal of the surface contamination without changing the chemistry of the outer-most surface layer is possible. The choice of projectile cluster size and its energy is significantly important in ensuring that the sputtering process used to remove surface contamination does not contribute to changes of the surface chemistry. An alternative approach is also presented. A higher photon energy Ag L α source is used to excite core level photoemission lines with greater kinetic energy than possible with conventional Al K α excitation. With an increased sampling depth, surface contamination has a decreased contribution to the overall spectrum. This approach can be used to remove the requirement for sputter cleaning the sample, effectively looking through the contamination layer.

Beyond sample cleaning, the ion source can be used to successfully depth profile through complex multi-layer materials. This is highlighted by the characterization of a device containing distributed Bragg reflectors: alternating layers of high- and low-refractive-index material typically GaAs/Al_xGa_{1-x}As. Even small changes in Al composition affects the refractive index, thus changing the optical path length of the layer, with consequences for everything from mirror characteristics to laser output wavelength. XPS yields quantitative information regarding Al content for the distributed Bragg reflector structure, which directly relates to device performance.

Caractérisations pARXPS *quasi in situ* pour des études matériaux en Microélectronique

Le projet IMPACT : à la frontière entre recherche académique et industrielle

B. Pelissier^{1,*}, **N. Gambacorti**², **T. Baron**¹

¹University Grenoble Alpes, CNRS, LTM, Minatec Campus, Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble

Résumé

La grande complexité de la chaîne de production des puces microélectronique conduit à un nombre croissant d'étapes de procédés.

En outre, en raison de l'extrême finesse et de la grande variété de matériaux traités, l'exposition de la surface à la contamination moléculaire d'origine atmosphérique (AMC) devient un problème critique pour un nombre croissant de procédés.

De même, pour les études matériaux nécessaires à la compréhension et au développement de ces mêmes procédés, la préservation de l'état physico-chimique de la surface avant analyse devient un point incontournable.

Dans ce cadre, les analyses dites *quasi in situ*, basées sur le maintien d'un vide statique de haute qualité à l'intérieur d'une boîte de transfert spécifique permettent de conserver l'intégrité de la surface lors du transfert entre équipements.

C'est l'une des caractéristiques clés de notre plate-forme de caractérisation spécifique IMPACT 300 mm développé au laboratoire ces dernières années.

L'idée générale de cette configuration innovante est de fusionner les avantages de ce concept de transfert *quasi in situ* avec des outils de caractérisation avancés, au meilleur niveau de spécifications dans leurs catégories.

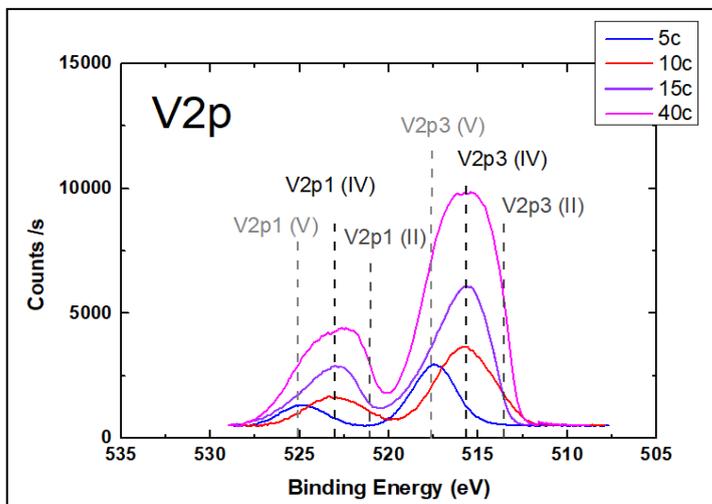
Ainsi, la vocation d'une telle plateforme est double :

- Pour tous les procédés traitant de matériaux sensibles à l'atmosphère, la préservation de la chaîne de vide entre les différents outils de procédés et les chambres de caractérisation permet la compréhension fine et le réglage des procédés.
- Le caractère avancé et amont des techniques de caractérisation mises en œuvre sur la plateforme permet diverses études plus académiques.

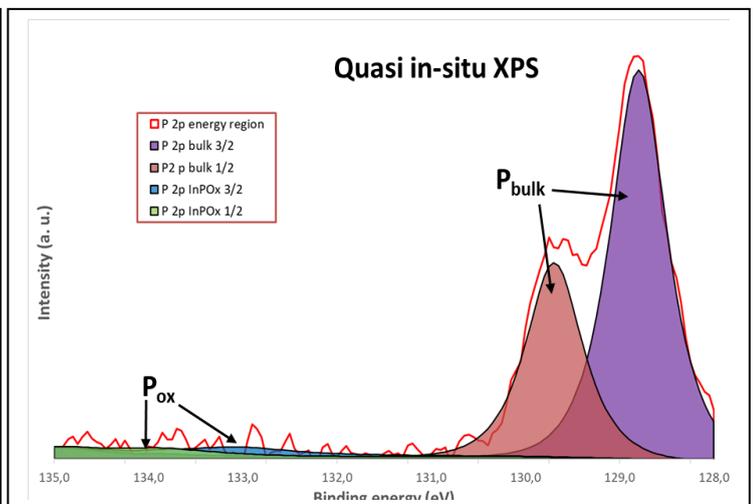
Après une description du concept du projet et de la structure de la plateforme, la présentation mettra en évidence quelques applications et résultats phares mettant en avant ces 2 facettes du projet.

Un focus sur l'intérêt de l'usage systématique de la pARXPS sera aussi développé.

Les 2 figures jointes donnent 2 exemples des thématiques qui seront présentées :



Spectre XPS de la région V2p enregistré à chaque étape de la croissance PEALD de VS2 grâce au transfert sous vide.



Analyse pARXPS *quasi in situ* de la région P2p après traitement de nettoyage d'une surface d'InP par plasma He+. Angle rasant (76°)

Développement méthodologique pour préparer et analyser les interfaces enfouies dans les batteries tout solide en cyclage *in situ* / *operando*

Julien Morey,^{a,*} Lénéaïc Madec,^{a,*} Hervé Martinez^{a,*}

^a Univ, Pau & Pays Adour, CNRS, E2S UPPA, IPREM – UMR 5254, Pau, 64000, France

*Contact: julien.morey@univ-pau.fr, lenaic.madec@univ-pau.fr, herve.martinez@univ-pau.fr

Résumé

Une des technologies prometteuses pour le stockage électrochimique de l'énergie concerne les batteries Li tout solide (SSB). Ces batteries sont constituées de l'empilement de différents éléments (électrodes, électrolytes, séparateurs, collecteurs de courant). L'une des clefs essentielles des performances de ces dispositifs repose sur la maîtrise des phénomènes électrochimiques et mécaniques aux interfaces entre les différents éléments¹⁻². Leur analyse, par des techniques de spectroscopies de surface, en considérant les résolutions spatiales et en profondeur, demeure un défi majeur. Ces interfaces étant enfouies à l'intérieur de la cellule, aucun démontage n'est donc possible. Des méthodes de découpe sont donc nécessaires afin de les révéler. Celles-ci ne doivent en aucun cas dégrader chimiquement, physiquement ou morphologiquement ces interfaces afin de les analyser dans leur état natif. Ce travail propose plusieurs stratégies alliant des techniques spécifiques de préparation d'échantillon (décapage par faisceaux d'ions, découpe transverse mécanique, découpe transverse par faisceau ionique ou encore utilisation d'un faisceau d'ion focalisé) en lien avec des techniques d'analyses spectroscopiques ou spectrométrique (XPS, AES, ToF-SIMS et Tomographie) pour révéler et analyser ces interfaces enfouies (Figure 1).

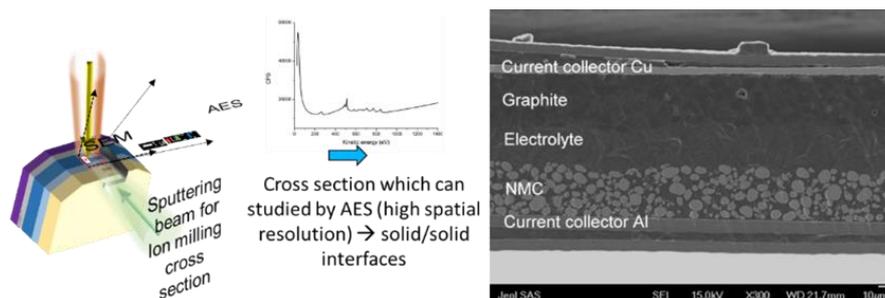


Figure 1. Image SEM d'une coupe transverse d'une batterie réalisée par faisceau ionique

Dans un second temps, des méthodes de cyclage électrochimique *in situ* / *operando* ont été mises au point pour les différentes techniques d'analyses disponibles au laboratoire afin de créer et d'analyser les interfaces. Des cellules spécifiques au cyclage *in situ* ont été développées pour l'analyse XPS, ToF-SIMS et tomographique au rayon X. Concernant le cyclage *operando*, une méthode novatrice dans la machine XPS, utilisant le neutraliseur de charge et la source UV, a été développée et a permis de réaliser des cycles de charge/décharge (Figure 2). En parallèle, une méthode de charge *operando* par faisceau d'électrons dans la machine AES a été mise en place.

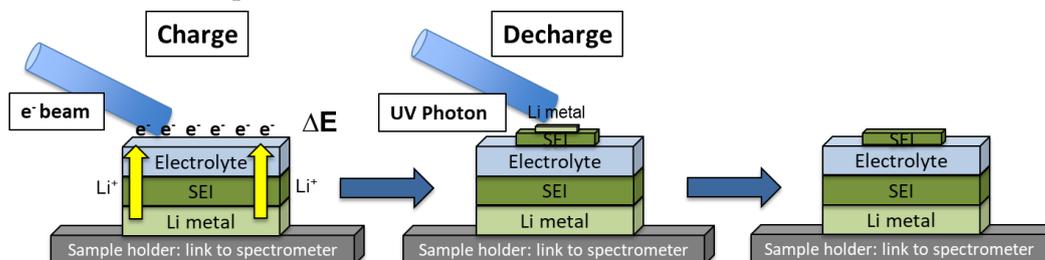


Figure 2. Principe du cyclage *operando* dans la machine XPS

Références

1. A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E. Wu, Y. Meng, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 14, 6878-6933.
2. I. Lopez, J. Morey, J.B. Ledeuil, L. Madec, H. Martinez, *J. Mater. Chem A* **2021**, *9*, 34-56.

Profilage XPS de couches minces d'oxyde de vanadium déposé sur silicium par pulvérisation cathodique RF

Pierre Eloy ^{a,*}

^a Surface Characterisation Platform (SUCH), Institute of condensed matter and nanoscience (IMCN), UCLouvain, Laouvain-la-Neuve, 1348, Belgium

*Contact: pierre.elay@uclouvain.be

Résumé

L'XPS est bien connu pour sa sensibilité aux premiers nanomètres de la surface d'un matériau, rendant cette technique incontournable dans de nombreux champs d'application pour lesquels la connaissance de la surface participe à la compréhension des interactions avec son environnement. L'accès aux états chimiques des éléments, combiné à leur quantification, intéresse également d'autres domaines de recherche pour lesquels les informations récoltées à la surface peuvent être extrapolées au reste du matériau, moyennant l'hypothèse, parfois trop rapide, d'une composition homogène en profondeur.

L'XPS permet ainsi de compléter, voire de remplacer, d'autres techniques plus orientées « bulk » comme la diffraction des rayons X ou la spectroscopie Raman pour lesquelles l'analyse de phases amorphes est, respectivement, impossible ou relativement compliquée à interpréter. C'est d'ailleurs le cas pour les couches minces mais, quand l'hypothèse de composition homogène en profondeur doit être vérifiée, l'XPS conventionnel reste insuffisant. Alors que l'XPS à angle variable précise les variations de composition sur les premiers nanomètres, l'utilisation d'une source plus énergétique que l'aluminium permet de sonder un peu plus profondément la matière. Mais, quand il s'agit d'étudier un film de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur, seul le profilage séquentiel XPS par érosion permettra de vérifier l'homogénéité de composition.

Dans ce travail, le profilage XPS a été mis en œuvre pour caractériser des couches minces d'oxyde de vanadium déposé sur silicium par pulvérisation cathodique RF¹, avec pour but d'ajuster divers paramètres et notamment le ratio O/Ar, de manière à favoriser la formation de VO₂, bien connu pour ses propriétés semi-conductrices. Le profilage XPS de ces dépôts, initialement amorphes puis cristallins après une étape finale de recuit à l'abri de l'oxygène, permet de révéler la composition de l'entièreté du film obtenu mais aussi d'en estimer l'épaisseur, en mesurant la profondeur du cratère d'érosion avec un profilomètre.

La Figure 1 montre l'exemple d'un film dont la partie supérieure est effectivement constituée de VO₂, ce qui avait été par ailleurs mis en évidence par Raman. Cependant, le profilage XPS du même film, réalisé avant l'étape de recuit (Figure 2), montre que le dépôt initial présentait en fait un déficit en oxygène, à cause d'un ratio O/Ar trop faible dans la chambre de dépôt et/ou suite à une déposition préférentielle du vanadium. Ces conditions de dépôt, non optimales, avaient ensuite été compensées par une entrée fortuite d'air au niveau du four de recuit, permettant de cristalliser la phase souhaitée un peu par hasard. Finalement, grâce à ces mesures, tous les paramètres auront pu être ajustés pour maîtriser le dépôt d'une couche complète de VO₂.

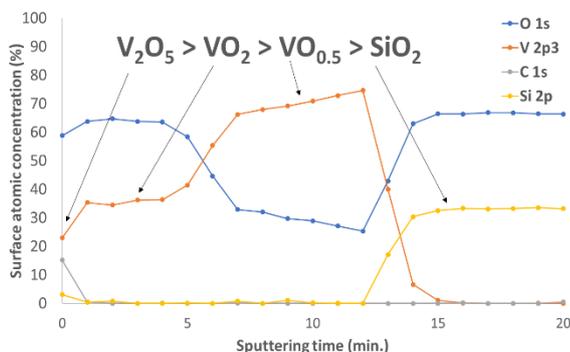


Figure 1. Profilage XPS après recuit

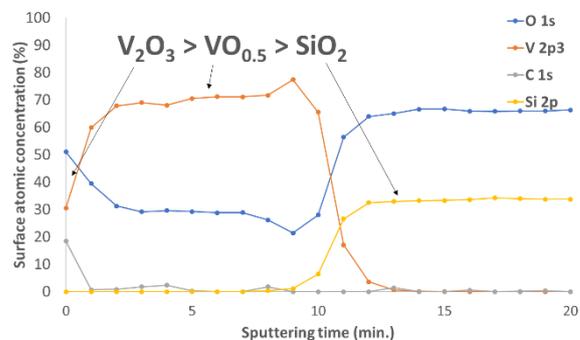


Figure 2. Profilage XPS avant recuit

Références

1. Q. Van Overmeere, S. Ramanathan, *Electrochimica Acta*, **2014**, *150*, 83-88.

Etude des premières étapes de la croissance de nanofils par la méthode VLS catalysée par l'or

D. Ferrah,^a J. Penuelas,^{a,*} F. Boudaa,^a C. Botella,^a M. Silly,^b F. Sirotti,^b G. Grenet,^a

^a, *Université de Lyon, INL-UMR5270, CNRS, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, F-69134, France.*

^b, *Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin - Gif-sur-Yvette, BP 48 F-91192 France*

*Contact: jose.penuelas@ec-lyon.fr

Résumé

Les nanofils semi-conducteurs sont des objets unidimensionnels présentant de larges potentialités pour la photonique intégrée, la récupération d'énergie et la (photo-)catalyse. Lorsque l'on fait croître des nanofils semi-conducteurs par la technique VLS¹ en utilisant l'or comme catalyseur, les premières étapes, c'est-à-dire, le dépôt d'or et le recuit post-dépôt pour former des gouttelettes de catalyseur, sont d'une importance primordiale car elles déterminent la taille et la répartition des nanofils. Nous avons étudié² ces étapes par spectroscopie de photoélectrons sur la ligne TEMPO de SOLEIL (a) après dépôt d'une couche mince d'or de 2nm d'épaisseur sur des substrats de Si(001) propres et "épi-ready" (c'est-à-dire recouverts de 2nm d'épaisseur de silice et (b) lors du recuit de la température ambiante jusqu'à 600°C.

Lorsque Au est déposé sur un substrat Si(001) propre, il y a formation d'un alliage AuSi en surface, même lorsque le dépôt est effectué à température ambiante. Le suivi pendant le recuit post-dépôt montre un phénomène de démouillage / (dé)-mixage complexe de cet alliage.

Lorsque Au est déposé sur un substrat Si(001) "épi-ready" à température ambiante, l'étude montre qu'il ne reste pas en surface mais migre sous la couche de silice. Au cours du recuit post-dépôt, à mesure que la température augmente, l'or s'enfonce progressivement dans la silice et catalyse sa décomposition à partir de 365 °C, ce qui est significativement plus bas que la température de désorption de la silice sur Si (840°C). Lorsque la désorption de la silice est terminée, Au et Si forment un alliage comme dans le premier cas. La silice joue le rôle d'une barrière sur laquelle l' Au démouille avant de s'allier au silicium.

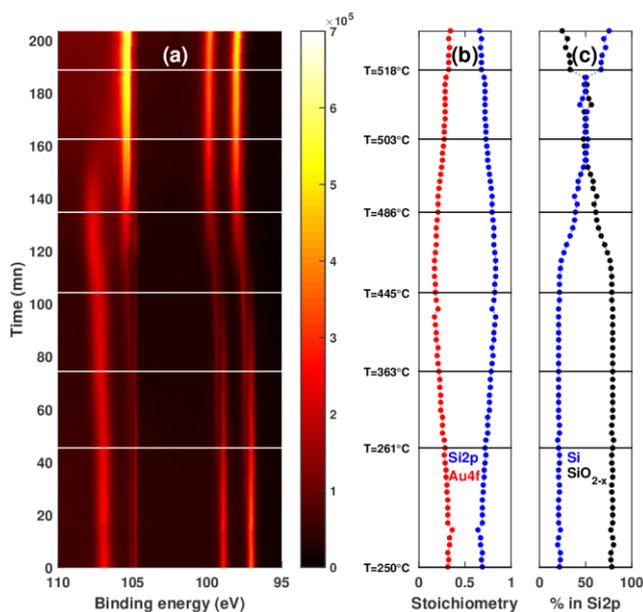


Figure 1. Recuit Au sur un substrat Si(001) "épi-ready" (a) Région $\text{Si}2p\text{-Au}4f$ en fonction du temps (b) Rapport des aires normalisées $\text{Si}2p/(\text{Si}2p+\text{Au}4f)$ (bleu) et $\text{Au}4f/(\text{Si}2p+\text{Au}4f)$ (rouge) en fonction du temps (c) pourcentage $\text{Si}2p$ (Si) (bleu) et $\text{Si}2p$ (silice) (noire) en fonction du temps. L'énergie des photons est 250 eV.

Références

1. R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 4, 89 (1964).
2. D. Ferrah, J. Penuelas, F. Boudaa, C. Botella, M. Silly, F. Sirotti, G. Grenet *soumis à J. Chemical Physics.*

Etude par XPS quasi in situ de la fonctionnalisation de la surface du cuivre par des monocouches auto-assemblées (SAM)

Alter Zakhtser,^a Rémy Gassilloud,^b Marcelline Bonvalot,^{a,c} Bernard Pelissier,^{a,*}

^a University Grenoble Alpes, CNRS, LTM, Minatec Campus, Grenoble, 38000, France

^b University Grenoble Alpes, CEA, LETI, Minatec Campus, Grenoble, France

^c Institute of Applied Physics, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573, Japan

*Contact: bernard.pelissier@cea.fr

Résumé

Les monocouches auto-assemblées (SAMs) sont des structures organiques nanométriques formées par l'adsorption de liquide ou de phase gazeuse. Greffées sur une surface de substrat, elles s'organisent spontanément en structures massives quasi-cristallines. Les SAMs ont été considérées pour plusieurs domaines d'applications, comprenant l'électrochimie, la catalyse, la détection chimique, etc.¹ Récemment, des SAMs à base de thiol ont suscité l'attention scientifique grâce à leur capacité de se lier via la tête du thiol et de passiver les surfaces en cuivre avant des dépôts de couches minces par ALD. Ainsi, une couche d'ALD peut être déposée sélectivement sur les zones sans Cu, dans lesquelles la tête de thiol est inactive.² Cependant, cette procédure de déposition reste restreinte aux premiers nanomètres en termes de sélectivité car les molécules SAMs ont tendance à se dégrader en relativement peu de cycles d'ALD. Par conséquent, de nouvelles stratégies de recherche apparaissent pour répondre à ces limites. Par exemple, les SAMs peuvent être renouvelées par une procédure de gravure / re-déposition avant qu'elles commencent à perdre leur efficacité au fil du dépôt ALD.³

L'objectif de nos études est d'améliorer la sélectivité pour l'ALD en utilisant les SAMs à base de thiol, ce qui est directement lié aux mécanismes qui se déroulent dans l'interface de couche métal/organique. Pour examiner la chimie de la surface, un réacteur ALD semi industriel développé en interne (in-house) a été combiné avec un XPS quasi *in situ*. Après élaboration sur diverses surfaces de cuivre, notamment Cu⁰ métallique et oxydes Cu₂O, les SAMs ont été ensuite utilisées comme une couche d'inhibition vis-à-vis du dépôt ALD. Un Le retard de nucléation lors du dépôt d'un d'oxyde métallique Al₂O₃ a ainsi été monitoré par des mesures ellipsométriques *in situ*.

La présentation détaillera les analyses XPS quasi *in situ* qui ont permis l'ajustement de la stabilisation de la phase Cu₂O avant la croissance de SAM. De plus elle apportera des informations sur la nature de l'interface Cu(O)-thiol ainsi que sur son comportement vis-à-vis de l'oxydation à l'atmosphère.

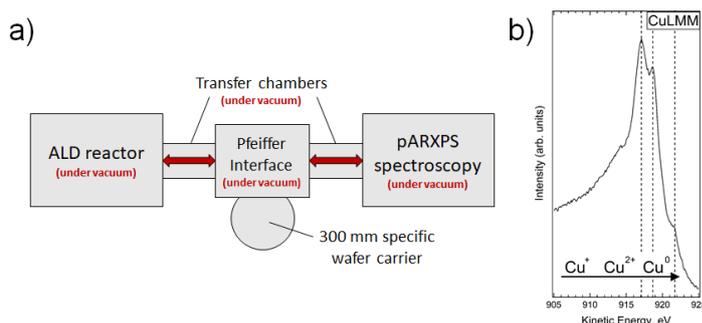


Figure 1. a) Principe des analyses quasi in situ entre l'ALD et le spectromètre pARXPS grâce à des transferts sous vide automatisé (plateforme IMPACT) ; b) le spectre Auger du Cu LMM est essentiel dans cette étude pour une identification précise de l'état

Références

1. Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G. & Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **105**, 1103–1170 (2005).
2. Bergsman, D. S. *et al.* Formation and Ripening of Self-Assembled Multilayers from the Vapor-Phase Deposition of Dodecanethiol on Copper Oxide. *Chem. Mater.* **30**, 5694–5703 (2018).
3. Mackus, A. J. M., Merkkx, M. J. M. & Kessels, W. M. M. From the Bottom-Up: Toward Area-Selective Atomic Layer Deposition with High Selectivity †. *Chem. Mater.* **31**, 2–12 (2019).

Ce travail collaboratif a été soutenu par un programme de développement conjoint avec Tokyo Electron Limited (TEL) et en partie par le programme EquipEx “IMPACT” (ANR-10-EQPX-33).

Conférence invitée

**Propriétés (electro-)chimiques et électroniques de l'interface
LiCoO₂-Li₃PS₄ examiné par operando XPS dans une batterie
tout-solide.**

Mario EL-KAZZI

Institut Paul Scherrer, Suisse

Electronic structure of LaSb₂ based on ARPES measurements and DFT calculations

L. Chen ^{a,*}, I. Palacio ^b, J. Obando ^{a,c}, M. N. Nair ^b, M.A. Gonzalez Barrio ^c, E. Papalazarou ^a, P. Le Fèvre ^b, E.G. Michel ^d, A. Taleb-Ibrahimi ^b, A. Mascaraque ^c and A. Tejada ^{a,b*}

^a LPS, Université Paris Saclay, Orsay, France

^b Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, 91192 Gif sur Yvette, France

^c Depto Física de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Spain

^d Depto Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma, 28049 Madrid, Spain

lipin.chen@universite-paris-saclay.fr

Abstract :

Light rare-earth diantimonides RSb₂ (R=La-Nd), a family of quasi-2D materials with alternating layers of Sb and RSb have a rich and complex physical phenomenology [1]. In particular, LaSb₂ has brought great interest due to the puzzling behavior of its magnetoresistance, linear and with no saturation in the high-field limit (MR), which could be due to a charge-density wave instability [2]. In this work, we have studied the band structure and Fermi surface (FS) of LaSb₂ by combining angle-resolved photoemission (ARPES) measurements and density functional theory (DFT) calculations. The calculated Fermi surface consists of a warped square and two glasses-like pockets that run along the ΓY direction, in good agreement with the measured FS at 200 K. Besides, with the help of theoretical atom-projected band structures, we have discussed the origin of the different parts of the FS and their relationship with the individual layers in the LaSb₂ crystal structure.

Références

1. L. Bud'ko, P. C. Canfield, C. H. Mielke, and A. H. Lacerda, Anisotropic magnetic properties of light rare-earth diantimonides, Phys. Rev. B 57, (1998) 13624.
2. D.P. Young, J. F. Di Tusa, R. G. Goodrich, S. Guo, and P. W. Adams, Appl. Phys. Lett. 82, (2003) 3713.

Observation par CD-ARPES de la Courbure de Berry dans les films minces ferroélectriques à couplage Rashba de GeTe

Calvin Tagne Kaegom^{a,*}, Boris Croes^b, Yannick Fagot-Revurat^a, Fabien Cheynis^b, Bertrand Kierren^a, Daniel Malterre^a, Alexandre LLopez^b, Stephano Curiotto^b, Frédéric Leroy^b, François Bertran^c, Patrick Le Fèvre^c

^aInstitut Jean Lamour, Nancy CEDEX, 54011, France

^bCINAM, Marseille, 13009, France

^cSynchrotron Soleil, Gif-Sur-Yvette, 91192, France

*Contact: calvin.tagne-kaegom@univ-lorraine.fr

Résumé :

La photoémission peut être réalisée à l'aide d'une lumière polarisée linéairement (ARPES) ou bien circulairement. Dans ce dernier cas, la technique est connue sous le nom de dichroïsme circulaire en photoémission (CD-ARPES). Le CD-ARPES a la particularité d'être très sensible aux moments cinétiques orbital et de spin des états électroniques présents dans le solide, permettant ainsi d'avoir accès à la symétrie de la fonction d'onde de l'état initial dans divers systèmes tels que les matériaux à fermions lourds¹, les supraconducteurs à haute température critique² et plus récemment dans les dicalcogénures de métaux de transition³. Dans cette communication, nous présenterons une nouvelle approche d'étude de la Ferroélectricité dans le Tellurure de Germanium (GeTe) en fonction de l'épaisseur des couches minces, au moyen de la Courbure de Berry^{3,4}. Le GeTe a en effet été prédit théoriquement comme parent d'une nouvelle classe de semi-conducteurs ferroélectriques à effet Rashba appelés FERSCs. Cette famille de matériaux fait l'objet d'un grand intérêt pour ses aspects fondamentaux et ses potentielles futures applications en spintronique, notamment pour la manipulation de la polarisation en spin par renversement de la polarisation ferroélectrique⁵. Nous présenterons la méthodologie utilisée pour extraire les modifications de la Courbure de Berry dans le GeTe à partir de nos mesures de CD-ARPES réalisées sur la ligne CASSIOPEE (SOLEIL) et les relier à l'éventuelle disparition de la ferroélectricité dans les couches ultra-minces de GeTe (figure 1.c, d). Cette étude est complétée par des résultats de photoémission résolue en angle et en spin (SR-ARPES), qui nous permettent de caractériser le couplage Rashba dans les films ultra-minces de GeTe.

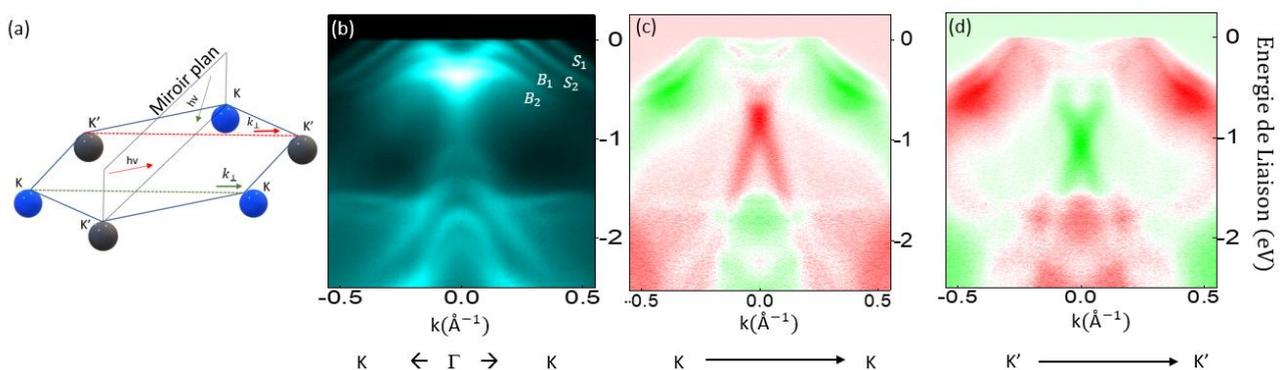


Figure 1. (a) géométrie de mesure du signal dichroïque obtenu par CD-ARPES sur la ligne CASSIOPEE du Synchrotron SOLEIL ; (b) Structure de Bande mesurée par ARPES sur le film de 400 nm d'épaisseur du GeTe. Courbure de Berry positive (rouge) et négative (vert) mesurée par CD-ARPES dans les directions K-K (c) et K'-K' (d) sur ce film. Les mesures sont faites à $h\nu=25\text{eV}$.

Références

1. D. Vyalikh et al., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 151, 056402
2. A. Kaminski et al., *Nature (London)*, **2002**, 416, 610
3. S. Cho et al., *Phys. Rev. Lett.*, **2018**, 18, 186401
4. J. Kim et al., *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 3965
5. C. Rinaldi et al., *Nano Lett.*, **2018**, 18, 2751-2758

Complete band structure of microscopic MoS₂ flakes

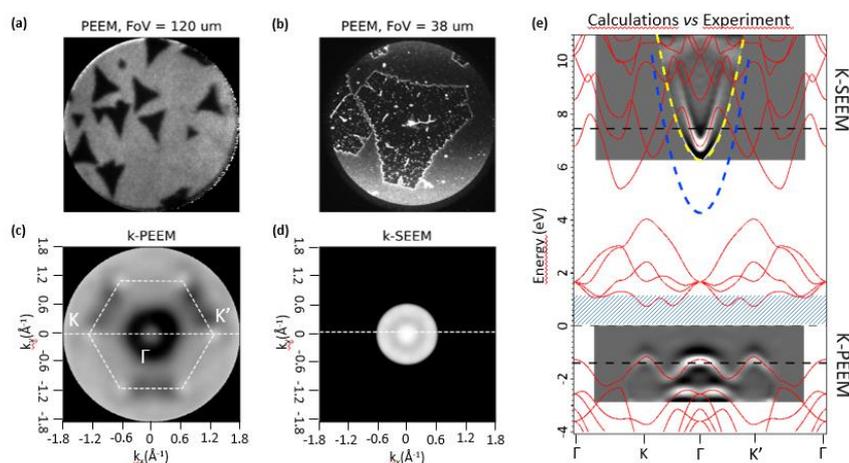
**Sergey Babenkov^{a,*}, Peng Ye^a, Marie Froidevaux^b, Willem Boutu^a, Nick Barrett^a,
and Hamed Merdji^b**

^aUniversité Paris-Saclay, CEA, CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^bLOA, ENSTA Paris, CNRS, Ecole Polytechnique, 91762 Palaiseau, France

*Contact: sergey.babenkov@cea.fr

Since the discovery of graphene in 2004, the interest of solid-state physics and the material science community in graphene-like two-dimensional (2D) materials has exploded. During the past decade, various methods have been developed to synthesize and manipulate them. Transition-metal dichalcogenides (TMDC) (MX₂ layers with 2H symmetry and M = Mo, W; X = S, Se, Te) occupy a special place in the class of 2D-materials thanks to their fascinating properties [1, 2, 3]. Recently, it has been theoretically shown that a topological phase transition can be stimulated entirely with shaped light fields, such as trefoil polarization states, in conventional hexagonal materials [4]. Such light fields with trefoil symmetry [5] and complex orbital angular momenta [6] have already been generated using higher laser harmonics. This opens a route towards a new device based on electronic topology and ultrashort light pulses. In particular, by orienting the trefoil symmetry it is possible to populate alternatively K and K' valleys in the conduction band and measure their dynamics using pump-probe experiments. This is one of the goals of our H2020 project "OPTologic" [7].



Keeping this idea in mind, we experimentally obtained the complete band structure (both occupied and unoccupied) of prototypical TMDCs following the method described in ref [3]. Figure 1 presents the selected results of this work. These results allowed accurately calculating the valence and conduction band structures and will be used in future pump-probe experiments to explore the dynamics of electrons in the conduction band and photo-induced multi-topological states.

Figure 1: The large field of view (a) and detailed (b) PEEM images of MoS₂ flakes taken after chemical wet transfer to PZT(220nm)/Pt/TiO₂/SiO₂/Si wafer (where PZT is PbZr_{0.80}Ti_{0.20}O₃), $h\nu = 4.9$ eV. Constant energy cuts $I(E; k_x, k_y)$ of valence band structure at 1.4 eV binding energy (c) and in the energy range of secondary electrons (d). (e) Calculated occupied and unoccupied electronic states and corresponding experimental k-PEEM E-k cuts through K-I-K' as shown by horizontal, white dashed lines in (c, d). The blue shaded area is accessible thanks to the polarization induced band shift.

Références

- [1] C. Jin et al., *Nature Nanotechnology* **13**, 994–1003 (2018)
- [2] M. Chhowalla et al., *Nature Chemistry* **5**, 263–275 (2013)
- [3] B.A. Bernevig et al., *Science* **314**, 1757 (2006)
- [4] R. E. F. Silva et al., *Nat. Phot.* **13**, 849–854 (2019)
- [5] A. Fleischer et al., *Nature Photonics* **8** (7), 543–49 (2014)
- [6] L. Rego et al., *Science* **364** (6447), 1253 (2019)
- [7] <https://optologic-fet.eu/>

The reactivity of $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ upon different environments: understand the kinetics of degradation thanks to X-ray photoemission spectroscopy

Solène Béchu,^{a*} Muriel Bouttemy^a, Amelle Rebai^b, Jean-François Guillemoles^b,
Arnaud Etcheberry^a

^aILV CNRS, Versailles, 78035, France

^bIPVF CNRS, Palaiseau, 91120, France

*Contact: solene.bechu@uvsq.fr

Résumé

One of the flagship solar absorbers is the quaternary alloy $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS), with efficiencies up to 23.3%. Reaching these performances has only been achieved thanks to breakthrough research over years, with several keystones but one of the major focuses today for this technology is the understanding of solar cells' stability. Theelen et Daume¹ have reviewed the different parameters that can impact CIGS solar cells' efficiencies, underlining the fact that relative humidity and immersion into water influence greatly the deterioration of the solar cells' efficiencies. However, very few works deal with the reactivity of the material CIGS itself, and especially its surface reactivity upon different environments.

Here, we aim to investigate the surface reactivity of CIGS solar absorbers using X-ray photoemission spectroscopy (XPS), to unveil the different mechanisms and the kinetics associated responsible for the degradation. We exposed CIGS absorbers to different atmospheres: UHV, air with a relative humidity of 20% RH, ambient air with a relative humidity level of approximately 60%), water immersion... and monitored by XPS the surface evolution.^{2,3} We have developed a methodological approach using the full range spectrum accessible with a monochromatic Al-K α X-ray source, coupling the information obtained with the Auger transitions and the photopeaks of the elements. By exploring photopeaks of the same element but with different binding energies, we unveiled the progressive oxidation for ambient air exposure (with a relative humidity of 60% RH,

approximately) of the element constitutive of CIGS, starting from elements III (Ga and In), to element VI (Se), and then, element II (Cu) (Figure 1). This evolution leads to a Cu-poor surface, which can be detrimental to the performances of CIGS solar cells. In opposition, when relative humidity is almost suppressed (UVH environment) or decreased to 20% RH, completely different behavior is observed, with CIGS surfaces presenting no evolution over 1000 hours of aging. This difference in reactivity can be correlated to the number of adsorber water monolayers on the CIGS absorber surfaces. Indeed, on metal, for standard conditions, *i.e.* at room temperature and in steady-state, at 20% of humidity level, the number of adsorbed monolayers of water on a metal surface is smaller than two while at 60% (*i.e.* ambient air relative humidity), it varies between two and five.⁴ We can assume that a similar mechanism would apply to CIGS absorbers. However, when CIGS absorbers are immersed into water, even if similar kinetics of oxidation are observed, the CIGS surfaces become Cu-rich instead of Cu-poor. This apparent contradiction will be discussed.

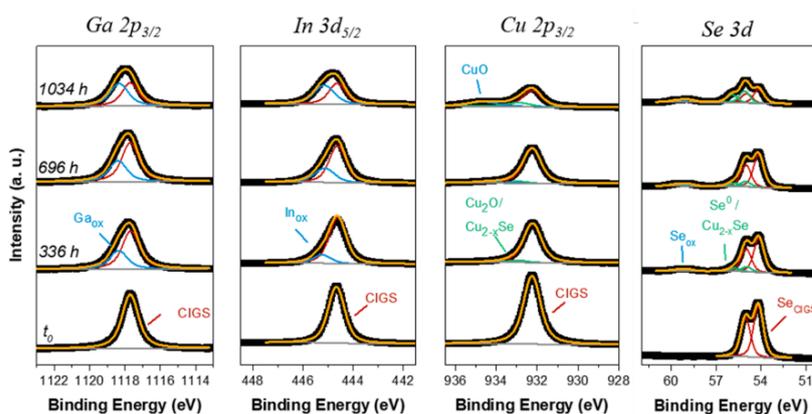


Figure 1. XPS spectra of Ga $2p_{3/2}$, In $3d_{5/2}$, Cu $2p_{3/2}$ and Se $3d$ during ambient air exposure of CIGS absorber (approximately 60% RH).³

approximately) of the element constitutive of CIGS, starting from elements III (Ga and In), to element VI (Se), and then, element II (Cu) (Figure 1). This evolution leads to a Cu-poor surface, which can be detrimental to the performances of CIGS solar cells. In opposition, when relative humidity is almost suppressed (UVH environment) or decreased to 20% RH, completely different behavior is observed, with CIGS surfaces presenting no evolution over 1000 hours of aging. This difference in reactivity can be correlated to the number of adsorber water monolayers on the CIGS absorber surfaces. Indeed, on metal, for standard conditions, *i.e.* at room temperature and in steady-state, at 20% of humidity level, the number of adsorbed monolayers of water on a metal surface is smaller than two while at 60% (*i.e.* ambient air relative humidity), it varies between two and five.⁴ We can assume that a similar mechanism would apply to CIGS absorbers. However, when CIGS absorbers are immersed into water, even if similar kinetics of oxidation are observed, the CIGS surfaces become Cu-rich instead of Cu-poor. This apparent contradiction will be discussed.

Références

1. M. Theelen, F. Daume, *Sol. Energy* **2016**, *133*, 586.
2. S. Béchu, M. Bouttemy, J. Vigneron, D. Lincot, J. Guillemoles, A. Etcheberry, *Surf. Interface Anal.* **2020**, *52*, 975.
3. S. Béchu, M. Bouttemy, J. Guillemoles, A. Etcheberry, *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *576*, 151898.
4. C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Tidblad, T. Graedel, *Atmospheric Corrosion, 2nd Edition*, Wiley, **2016**.

Etude par XPS de la croissance de glaces à la surface de grains submicrométriques : application à la chimie de l'univers

C. Laffon¹, D. Ferry¹, O. Grauby¹, Ph. Parent^{1*}

¹Aix Marseille Univ, CNRS, CINaM, Marseille, France

*Contact: philippe.parent@univ-amu.fr

Les interactions des gaz avec les poussières cosmiques jouent un rôle crucial dans la chimie de l'univers. La base de cette chimie est la formation d'une couche de glace par adsorption d'atomes sur les grains de poussière froids du milieu interstellaire (ISM). L'adsorption d'un atome à la surface d'un grain cosmique est contrôlée par la probabilité que cet atome reste adsorbé sur un grain, c'est à dire S, son « coefficient de collage ». Il prend des valeurs allant de 0 (pas d'adsorption) à 1 (collage total). Ce terme est à la base de tous les modèles d'astrochimie incluant la chimie gaz-grain, permettant de déterminer les abondances moléculaires dans l'ISM. On suppose généralement la température de la poussière cosmique est si froide (< 20K) que tout atome ou molécule heurtant un grain reste collé, c'est-à-dire S=1 dans tous les cas. En effet, des expériences de jet moléculaire en laboratoire ont montré que c'est le cas pour H₂O, CO, N₂, O₂, CH₄ et CO₂/H₂O glace, et H, D, H₂ et D₂. Toutefois, les analogues de grains de poussière utilisés dans ces expériences (surfaces de carbone, d'olivine et de glace d'eau) ne possèdent pas une caractéristique essentielle des grains ISM : leur très petite taille. *Cette nanostructure influence-t-elle la croissance des glaces cosmiques ?* Pour répondre à cette question, nous avons réalisé une série d'expériences utilisant la spectroscopie XPS pour quantifier les probabilités adsorption de H₂O et de CO₂ sur des particules de taille submicrométriques de carbone et d'olivine, les principaux minéraux qui composent la poussière cosmique, ainsi que d'autres type de substrats (**Figure 1**). Nous avons analysé les intensités des signaux XPS relatifs à

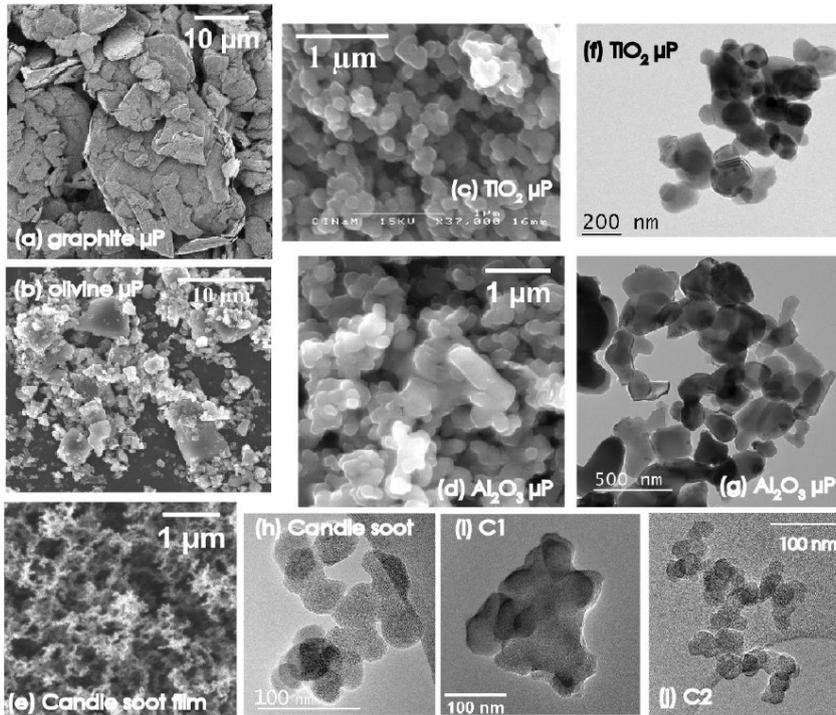


Figure 1 : Clichés de microscopie électronique des substrats de nanoparticules utilisés pour la croissance de glace : (a) graphite, (c,f) TiO₂, (b) olivine, (d,g) Al₂O₃, et (e,h,i,j) suies de carbone

la croissance des glaces de H₂O et de CO₂ en fonction de l'exposition à 20 K à la vapeur de H₂O et de CO₂, ainsi que la diminution des signaux XPS caractéristiques des substrats. D'un point de vue technique, la détermination par XPS de l'épaisseur d'une couche moléculaire sur une surface non-plane est notoirement difficile. Toutes précautions prises, les coefficients de collage de H₂O et CO₂ sont mesurés entre 0.05 et 0.2. Les glaces d'eau et de CO₂ se forment donc bien plus difficilement sur les grains submicrométriques que sur les surfaces planes de même composition (graphite, olivine, glace...), appelant à une révision à la baisse du coefficient de collage moléculaire sur les grains cosmiques.

Références

1. C. Laffon, D. Ferry, O. Grauby, Ph. Parent. Nature Astronomy 5, 445-450 (2021)

Nanoparticules d'oxyde de fer fonctionnalisées par de l'amidon; application à l'élimination de l'arsenic

Martine Mallet,^{a*} Mbolantenaina Rakotomala Robinson^a, Mustapha Abdelmoula, Aurélien Renard, Coustel Romain^a

^aUniversité de Lorraine, CNRS, LCPME, Villers-Les-Nancy, F-54600, France

*Contact: martine.mallet@univ-lorraine.fr

Les nanoparticules (NPs) à base d'oxyde de fer ont suscité un intérêt croissant ces dernières décennies en raison de la non toxicité du fer et des propriétés associées à la taille nanométrique. La voie à des applications innovantes dans des domaines variés tels que la médecine, la catalyse et plus récemment l'environnement, a ainsi été ouverte.

Dans le domaine environnemental, les propriétés remarquables d'adsorption de la magnétite (Fe_3O_4) vis-à-vis d'une large gamme de polluants, combinées à ses propriétés magnétiques, en font un nanomatériau particulièrement prometteur. Dans ce contexte, notre contribution consiste à élaborer des NPs à base de magnétite fonctionnalisées avec un polysaccharide, plus précisément de l'amidon, en utilisant des méthodes de chimie douce. La fonctionnalisation est une étape souvent nécessaire pour limiter l'agrégation des NP, pour augmenter leur affinité vis-à-vis des contaminants et dans le cas précis de la nanomagnétite, pour limiter l'oxydation à l'air.

La magnétite fonctionnalisée par de l'amidon a ainsi été préparée selon une méthode d'oxydation-précipitation¹⁻² ou des ions ferreux sont partiellement oxydés par des anions nitrate en milieu alcalin et par une méthode de coprecipitation³ en milieu basique d'ions ferreux et ferriques, dans un rapport molaire 1:2. La fonctionnalisation de surface par l'amidon a été étudiée *in situ* à différents ratios $R = m_{\text{Fe}}/m_{\text{amidon}}$. Les NPs ont été caractérisées à l'aide de Microscopie Electronique à Transmission (MET), Diffraction à Rayons X de Poudre (PDRX) et des analyses de surfaces (Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) et mesures de potentiel électrocinétique). En particulier, les analyses XPS combinées aux mesures de potentiel électrocinétique mettent clairement en évidence la fonctionnalisation des NPs par l'amidon et l'importance de la méthode de préparation utilisée sur la fonctionnalisation.

Les propriétés d'adsorption des NPs ont été examinées vis-à-vis de l'arsenic. Des capacités d'adsorption de l'ordre de 1,0 et 1,3 mmol $\text{g}_{\text{Fe}}^{-1}$ ont été déterminées pour les espèces As(III) et As(V) respectivement. Les systèmes, NPs/polysaccharides, relativement aisés à synthétiser confirment leur potentiel dans la séquestration de polluants.

Références

1. U. Schwertmann, R. M. Cornell, Iron Oxides in the Laboratory. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH (2000).
2. M. Rakotomalala Robinson, M. Abdelmoula, M. Mallet, R. Coustel, *Journal of Solid State Chem.* **2019**,277, 587-93.
3. Chang, P. R., Yu, J., Ma, X., Anderson, D. P., *Carbohydrate Polymers* **2011**, 83(2), 640-44.

Temperature-programmed XPS studies of organic molecules

Eric Salomon,^{a*} Marco Minissale,^a Francisco Romero-Lairado,^a Sylvain Clair,^b Frédéric Dumur,^c Thierry Angot^a

^aAix-Marseille Univ., CNRS, PIIM, 13013 Marseille, France

^bAix-Marseille Univ., CNRS, IM2NP, 13013 Marseille, France

^cAix-Marseille Univ., CNRS, ICR, 13013 Marseille, France

*Contact: eric.salomon@univ-amu.fr

Résumé (11 pt, gras)

In this work we present two different approaches of using and interpreting temperature-programmed X-rays photoelectron spectroscopy measurements.

On the one hand, TP-XPS was used in the framework of on-surface reaction, a topic that has grown into an enthusiastic field of research opening to promising application in nanotechnology and covalent nano-architectures.¹⁻³ The TP-XPS approach was employed to bring spectroscopic signatures of on-surface reaction between organic precursors. In contrast with usual works in this field, the results presented involved an innovant on-surface reaction based on the Knoevenagel condensation. Studying the evolution of the C 1s and O 1s core levels, as well as the valence band (VB), of one monolayer of indacene precursors adsorbed on Ag(110), and comparing the experimental measurements with theoretical data we were able to determine the reactional pathway leading to the formation of organic ribbons made of covalently linked indacene precursors.^{4,5}

On another hand we studied, using TP-XPS the desorption of pyrene on Ag(111) in order to estimate its desorption energy. With such an aim, we have recorded the evolution of the C 1s core level of the pyrene molecules as a function of the sample temperature from RT up to 650 K using three different linear ramps. A comparison with a first-order desorption kinetics model allowed us to determine its value around 1.9 eV (184 kJ·mol⁻¹).⁶

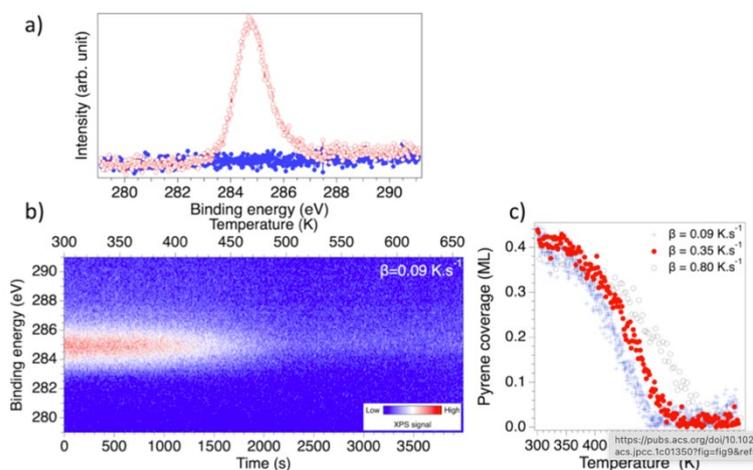


Figure 1. (a) C 1s core level region/red open-circle and blue closed-circle curves, respectively, correspond to pyrene/Ag(111) and clean Ag(111). (b) 2D map representing the evolution of the C 1s of the pyrene as a function of time and annealing temperature. (c) Integrated C 1s signal as a function of the temperature.

Références

1. C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Science* 2017, 355, eaal1585.
2. M. S. Lohse and T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1705553
3. S. Clair, D. G. de Oteyza, *Chem. Rev.* 2019, 119, 7, 4717
4. N. Kalashnyk, E. Salomon, S. H. Mun, J. Jung, L. Giovanelli, T. Angot, F. Dumur, D. Gigmes, S. Clair, *ChemPhysChem* 19 (2018) 1802
5. N. Kalashnyk, K. Mouhat, J. Oh, J. Jung, Y. Xie, E. Salomon, T. Angot, F. Dumur, D. Gigmes, S. Clair, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14735
6. E. Salomon, M. Minissale, F. Romero Lairado, S. Coussan, P. Rousselot-Pailley, F. Dulieu, and T. Angot, *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 11166

Conférence invitée

Etude de la dynamique de relaxation des charges photoexcités par spectroscopie de photoémission résolue en temps

Matthieu G. SILLY

Synchrotron Soleil, Saint Aubain

Développement d'un protocole pour l'analyse corrélative des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) par TOF-SIMS et XPS

Claire Guyot^{a*}, Jean-Paul Barnes^a, Olivier Renault^a, Tony Maindron^a

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

*Contact: claire.guyot@cea.fr

Résumé

La compréhension des mécanismes de dégradation des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) suite à un vieillissement électrique ou thermique constitue une des voies pour l'amélioration de leurs performances¹. L'analyse de ces couches minces nécessite des techniques de caractérisation possédant une bonne résolution en profondeur ainsi qu'une capacité à détecter les faibles variations chimiques des couches. La spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) et la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) remplissent ces conditions et ont été utilisées individuellement pour décrire les mécanismes de dégradations^{2,3}. Cependant, malgré leur complémentarité, peu d'études ont été réalisées sur la corrélation des informations issues des deux techniques pour comprendre les mécanismes de dégradations des OLEDs.

A cette fin, un cratère en biseau est préparé in-situ dans la chambre TOF-SIMS. Ce dernier est formé en variant la dose d'agrégats d'argon ionisé sur la surface de l'échantillon, exposant ainsi les couches organiques enterrées.

Des mesures TOF-SIMS et XPS sur ce cratère permettent de corréler facilement les informations issues des deux techniques. En TOF-SIMS, une cartographie moléculaire de la surface permet de reconstituer un profil tout en gardant une bonne résolution en profondeur. L'OLED est ensuite transférée dans l'XPS à l'aide d'une valise de transfert sous atmosphère inerte d'azote. Dans un premier temps, un profil le long du cratère en biseau permet d'identifier chaque couche organique. Puis, des spectres haute-résolution des niveaux de cœur des éléments ainsi que la bande de valence sont acquis afin d'obtenir des informations sur l'environnement chimique et la structure électronique des molécules de chaque couche. L'utilisation d'un cratère en biseau permet également de réduire les dommages engendrés par les faisceaux d'analyse et d'abrasion sur les couches organiques. Cet effet est particulièrement notable en XPS où un profil en profondeur dure quelques heures entraînant la dégradation des couches enterrées suite à l'exposition aux rayons X.

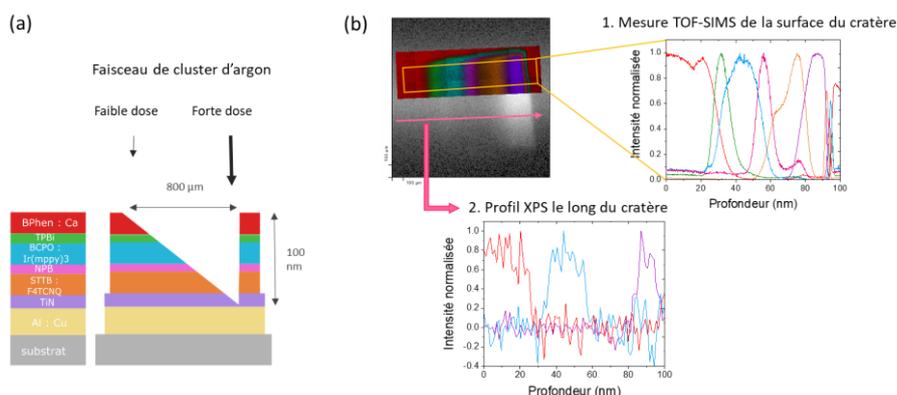


Figure 1. (a) Formation du cratère en biseau en variant la dose d'agrégats d'argon ionisé sur la surface, (b) Protocole d'analyse corrélative : 1. Image TOF-SIMS de la surface du cratère en biseau puis reconstruction des profils des couches organiques et 2. Profil XPS obtenu afin de localiser les couches organiques pour acquérir des spectres haute-résolution des niveaux de cœurs des éléments ainsi que la bande de valence.

Remerciement

Ce travail, réalisé sur la Plate-Forme de Nano-Characterisation (PFNC), est soutenu par le Programme «Recherches Technologiques de Base» de L'Agence Nationale de la Recherche (ANR).

Références

1. Scholz, S.; Kondakov, D.; Lüssem, B.; Leo, K. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 8449-8503.
2. Rabelo de Moraes, I.; Scholz, S.; Leo, K. *Organic Electronics* **2016**, *38*, 164-171.
3. Lin, W. C.; Wang, W. B.; Lin, Y. C.; Yu, B. Y.; Chen, Y. Y.; Hsu, M. F.; Jou, J. H.; Shyue, J. J. *Organic Electronics* **2009**, *10*, 581-586.

InP modification under Ar⁺ beam bombardment : An XPS approach

Mathieu. Frégnaux¹, Damien. Aureau¹, Muriel. Bouttemy¹, Solène. Béchu¹,
Anne-Marie. Gonçalves¹, Arnaud. Etcheberry^{1*}

¹ Institut Lavoisier de Versailles (ILV), Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines,
Université Paris-Saclay, CNRS, UMR 8180, 45 avenue des Etats-Unis, CEDEX, 78035 Versailles, France

*Contact: arnaud.etcberry@uvsq.fr

Résumé

Profiling of thin films and associated interfaces with XPS leads to a depth-selective chemical analysis,. Thanks to XPS profiling, the chemical organization of layers stacks can be unveiled, ranging from a few nanometers to several micrometers thicknesses. The in-depth selectivity (<10nm) of XPS provides accurate atomic distribution of the elements as well as their chemical environments [1].

The accuracy of the profiling diagnoses nevertheless depends on the ionic abrasion steps which progressively thin down the films. Ionic abrasions generate disturbances that depend on the beam characteristics as well as the nature of the target material. The side effects of XPS profiling have been known for a long time [1]: ion implantation, surface network amorphization, preferential abrasion, ... and need to be taken into consideration when XPS profiles are interpreted,

This contribution presents the surface chemistry of InP subjected to bombardment by monatomic Argon beam. InP is a major material in the design of optoelectronic and photovoltaic devices but is also ideal for studying the impact of ionic etching by Ar⁺[2].

Indeed, its sensitivity to preferential abrasion which generates significant displacements of stoichiometry makes it possible to precisely evaluate the influence of variation in bombardment: energy, time, level of current, as discussed in this proposal. The binding energy distributions are also profoundly modified both on indium and phosphorus levels. Specific contributions of metallic indium have to be considered in the very complex simulations of the different indium photopeaks. Phosphorus levels are also modified, which implies that the modifications aren't only related to indium enrichment, but to the presence of a mixed conductive surface film, as observed with the evolution of the valence band.

The last point addressed is the reactivity of the surface layer generated by the bombardment. Under UHV, the binding energies positions can slightly evolve while the modifications of stoichiometry are maintained, reflecting reorganization phenomena of the surface. When the modified surface is exposed to gaseous or liquid exposures [3], the reactivity is accentuated and provides a discussion on the nature of the indium enrichment but also on the phosphorus contribution which must be considered for the description of the surface film.

Références

1. D. Briggs, M.P. Seah, Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, UK, **1984**.
2. A.J. Barlow, N. Sano, B.J. Murdoch, J.F. Portoles, P.J. Pigram, P.J. Cumpson, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 459 ,678–685.
3. S. Béchu, D. Aureau, J. Vigneron, A-M. Gonçalves, M. Frégnaux, M. Bouttemy, A. Etcheberry, *Electrochemistry Communications*, **2020** 117, 106766

Comparaison des appareillages de photoémission et des logiciels de traitement- Echantillons d'argent et de polyéthylène téréphtalate (PET)

Jean-Pierre DEBS^k, David ALAMARGUY^b, Damien AUREAU^c, Vincent BARNIERⁱ, Christophe CARDINAUD^e, Thierry CONARD^d, Mathieu FREGNAUX^c, Samar HAJJAR-GARREAU^b, Frédéric GEORGI^a, Stéphane GUILLET^f, Rémi LAZZARI^f, Anne-Sophie MAMEDE^l, Guillaume MONIER^g, Samantha SOULÉⁱ, Olivier HEINTZ^k, Anna KRYSZTIANIAK^k

^a CEMEF, Sophia-Antipolis, 06904, France - ^b GEEPS, Gif-sur-Yvette, 91192, France - ^c ILV (CEFS2), Versailles, 78000, France - ^d IMEC, Leuven, 3001, Belgium - ^e IMN, Nantes, 44300, France - ^f INSP, Paris, 75005, France - ^g IP, Clermont-Ferrand, 63000, France - ^h IS2M, Mulhouse, 68057, France - ⁱ LCPME, Villers-lès-Nancy, 54600, France - ^j LGF, Saint-Étienne, 42100, France - ^k LICB, Dijon, 21000, France - ^l UCCS, 59650, Villeneuve-d'Ascq, France

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

Dans le cadre de la commission Méthodologie et Fiabilité des Données de la FRSPE(FR2050), des mesures inter laboratoires sont menées sur des échantillons d'Ag et de PET. Le métal Argent nous sert d'étalon en énergie pour calibrer les appareils. Le PET, isolant, nous permet de comparer les outils de compensation de charges. Nous nous sommes appuyés sur la norme ISO15472 pour estimer la réponse des systèmes.^[1]

Sur des échantillons d'argent issus de la même feuille, un protocole de préparation commun a été suivi pour nettoyer la surface (%C inférieur à 1%). Nous avons cherché sur chaque équipement des conditions de mesure présentant une FWHM de 0.5 eV sur le niveau de Fermi avec une source Al K α mono-chromatée.

Les données brutes (format VAMAS) fournies par les membres du GT sont traitées à l'aide de trois logiciels différents : Casa XPS, Avantage Data System et le module I4P sous Igor Pro^[2] Les fonds continus sont calculés par les formules de Shirley ou de Tougaard. Les grandeurs suivantes sont comparées : la FWHM, l'aire, la position, le rapport d'aires (3d_{5/2}/3d_{3/2}) et la forme des pics.

Par exemple, la comparaison de la position en eV des pics de l'Ag3d sur différentes machines montre une dispersion allant jusqu'à 0,5 eV avec un écart type de 0.15 eV. Ces données peuvent être utilisées pour calibrer le travail de sortie des instruments de mesures. La différence entre les pics Ag3d_{5/2} et Ag3d_{3/2} est cependant constante et égale à 6 eV, ce qui est normal puisque c'est une donnée intrinsèque à l'échantillon.

Des mesures ont également été réalisées sur une feuille de PET pour comparer la pertinence des systèmes lors de l'analyse d'échantillons isolants.^[3]

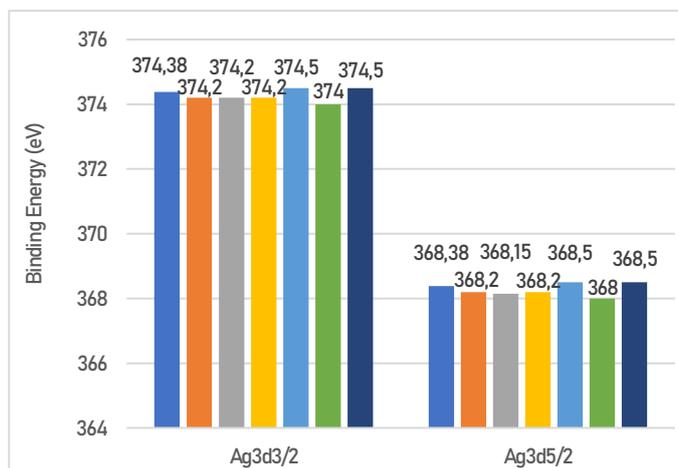


Figure 1. Positions des pics Ag3d

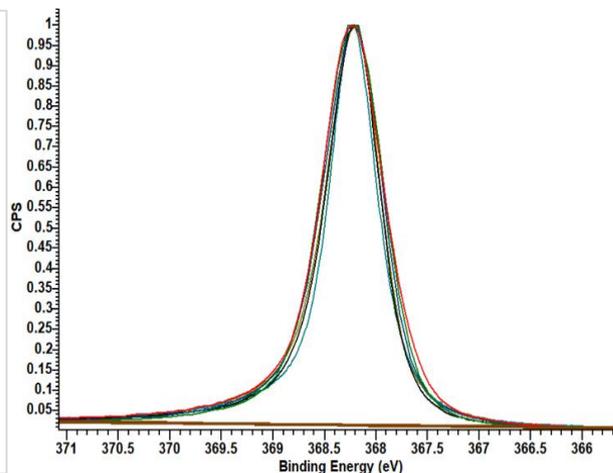


Figure 1. Pics Ag3d_{5/2} après correction en énergie

Références

1. B. Vincent Crist, XPS in industry—Problems with binding energies in journals and binding energy databases, **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, Volume 231, 2019, Pages 75-87, ISSN 0368-2048, <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.02.005> .
2. <https://w3.insp.upmc.fr/recherche-2/equipes-de-recherche/oxydes-en-basses-dimensions/oxydes-en-basses-dimensions-equipements/i4p-igor-pro-paris-photoemission-package/>
3. Donald R. Baer, *et al.*, "XPS guide: Charge neutralization and binding energy referencing for insulating samples", Journal of Vacuum Science & Technology A 38, 031204 (2020) <https://doi.org/10.1116/6.0000057>.

Etude de modifications de surface et d'interfaces enterrées dans des cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se₂

Sylvie Harel^a, Ludovic Arzel^a, Polyxeni Tsoulka^b et Nicolas Barreau^a

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3, France

^b INES 50 avenue Lac Léman, Technopôle Savoie Technolac, 73375 Le Bourget-du-Lac, France *Contact: sylvie.harel@cnrs-imm.fr

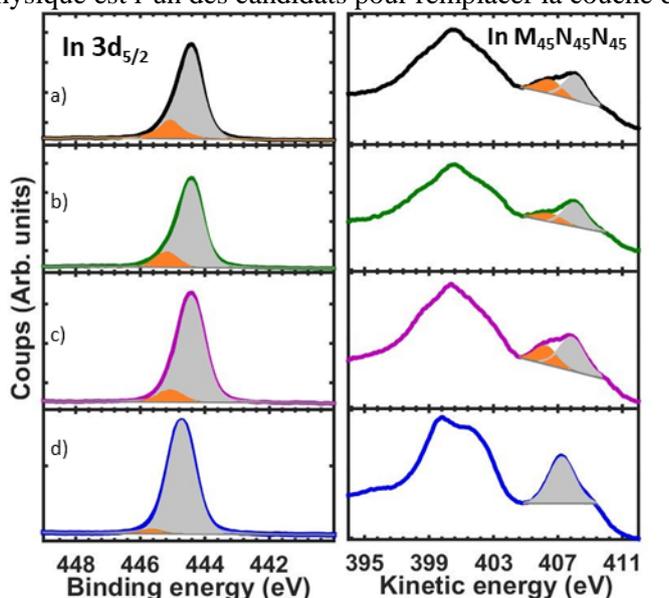
Résumé

Les cellules photovoltaïques en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se₂ sont constituées d'un empilement de couches polycristallines (Mo/Cu(In,Ga)Se₂/couche tampon/i-ZnO/ZnO :Al) d'épaisseur totale d'environ 3 microns, déposées sur un substrat de verre sodé ou flexible (polyimide, acier). Ces dispositifs ont atteint un rendement record de 23.35 % en 2019 grâce à l'introduction de traitements de surface du Cu(In,Ga)Se₂ à base de fluorures d'alcalins lourds (KF, RbF ou CsF). L'étude des modifications induites par ces traitements après dépôt sur la physico-chimie de la surface de l'absorbeur et de la formation de l'interface Cu(In,Ga)Se₂/CdS s'est fait essentiellement en spectroscopie de photoelectrons [1–4]¹⁻³.

Pour un traitement de surface à base de RbF avec co-évaporation d'indium sous atmosphère soufrée, nous avons mis en évidence la formation d'un composé Rb:In₂S₃ à la surface de l'absorbeur Cu(In,Ga)Se₂ par spectroscopie de photoémission. L'indium étant présent à la fois dans le substrat Cu(In,Ga)Se₂ et la couche déposée à base d'indium, cette couche superficielle de faible épaisseur a pu être identifiée par le calcul du paramètre Auger de l'In déterminé à partir des spectres In 3d_{5/2} et In M₄₅N₄₅N₄₅ (figure) et la comparaison des Bandes de Valence du substrat Cu(In,Ga)Se₂ et de la couche superficielle. Le sulfure d'indium déposé par voie physique est l'un des candidats pour remplacer la couche de CdS déposée par bain chimique en raison de ses

caractéristiques. Ce composé de structure hautement lacunaire est à même de servir de structure hôte pour des éléments comme le cuivre et/ou sodium qui diffusent à partir du Cu(In,Ga)Se₂, modifiant ainsi sa structure électronique. Si la présence de sodium n'a pas d'influence sur la position du haut de la bande de valence, celle du cuivre entraîne un fort déplacement du haut de la bande de valence vers les faibles énergies de liaison, néfaste aux performances photovoltaïques.

Des premiers résultats ont montrés que l'introduction d'une couche Rb:In₂S₃ jouait le rôle de barrière de diffusion, permettant de contrôler la composition et la structure électronique de l'In₂S₃. L'étude de ces [2–5] interfaces à la fois enterrées et diffuses par spectroscopie de photoémission constitue un



veritable challenge

Figure: Spectres In 3d_{5/2}, et In M₄₅N₄₅N₄₅ pour a) Cu(In,Ga)Se₂, b) Cu(In,Ga)Se₂ après traitement RbF sous atmosphère soufrée, c) Cu(In,Ga)Se₂ après traitement RbF + In sous atmosphère sélénée, d) Cu(In,Ga)Se₂ après traitement RbF + In sous atmosphère soufrée

Références

- [1] D. Hauschild, D. Kreikemeyer-Lorenzo, P. Jackson, T.M. Friedlmeier, D. Hariskos, F. Reinert, M. Powalla, C. Heske, L. Weinhardt, ACS Energy Lett. 2 (2017) 2383–2387.
- [2] E. Handick, P. Reinhard, R.G. Wilks, F. Pianezzi, T. Kunze, D. Kreikemeyer-Lorenzo, L. Weinhardt, M. Blum, W. Yang, M. Gorgoi, E. Ikenaga, D. Gerlach, S. Ueda, Y. Yamashita, T. Chikyow, C. Heske, S. Buecheler, A.N. Tiwari, M. Bär, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 3581–3589.
- [3] S. Harel, P. Jonnard, T. Lepetit, L. Arzel, N. Barreau, Appl. Surf. Sci. 473 (2019) 1062–1065.
- [4] N. Nicoara, S. Harel, T. Lepetit, L. Arzel, N. Barreau, S. Sadewasser, ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 2681–2688.
- [5] T. Lepetit, S. Harel, L. Arzel, G. Ouvrard, N. Barreau, Prog. Photovolt. Res. Appl. 25 (2017) 1068–1076.

Références

1. A.B. Auteur, C.D. Auteur, E.F. Auteur, Surf. Sci. 2021, 12, 34-56.

Modélisation par AR-XPS de couches ultra-fines $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ élaborées sur Si (100) et Si (111) par traitement plasma N_2

^{1,2}Hiba Beji, ¹ Guillaume Monier, ¹ Luc Bideux, ¹ Philip Hoggan, ² Angelique Bousquet, ² Eric Tomasella, ¹ Christine Robert-Goumet

¹Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France

²Université Clermont Auvergne, CNRS, Institut de Chimie de Clermont -Ferrand, F-63000 Clermont-Ferrand

*Contact : hiba.beji@uca.fr

Résumé

Les films diélectriques minces sont aujourd'hui largement utilisés dans le domaine du photovoltaïque (PV). Les couches minces de carbonitride de silicium hydrogéné ($\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$) ont récemment suscité un grand intérêt grâce à leurs propriétés physico-chimiques leur permettant de jouer le rôle à la fois de passivation des surfaces et de couches anti-reflets. En particulier, la constante optique des films $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ est intermédiaire entre celle du carbure de silicium (SiC) et celle du nitrure de silicium (Si_3N_4). Cependant, l'interface entre le substrat de Si et ces films antireflets joue un rôle clé dans l'optimisation des cellules pour obtenir de meilleurs rendements. Dans ce travail, avant le dépôt des films $\text{a-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, élaborés par un procédé de dépôt réactif utilisant des gaz non toxiques (CH_4 , N_2 , Ar), une méthode de passivation de la surface de Si a été développée. Ce processus repose sur la nitruration du Si par un plasma d'azote N_2 sous ultra-vide. Plusieurs paramètres expérimentaux (état initial, orientation et température du substrat, temps de nitruration) ont été optimisés pour créer un film de $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ultra-mince (inférieur à 10 nm). La composition chimique et l'épaisseur de la couche de nitrure formée sont suivis in situ par spectroscopie de photoélectrons à résolution angulaire (AR-XPS) combinée à un modèle théorique basé sur une représentation schématique de la couche créée. De plus, une étude de remise à l'air de ces couches a été réalisée afin de comprendre le comportement chimique de la surface nitrurée avant la croissance ex-situ de la couche anti-reflet.

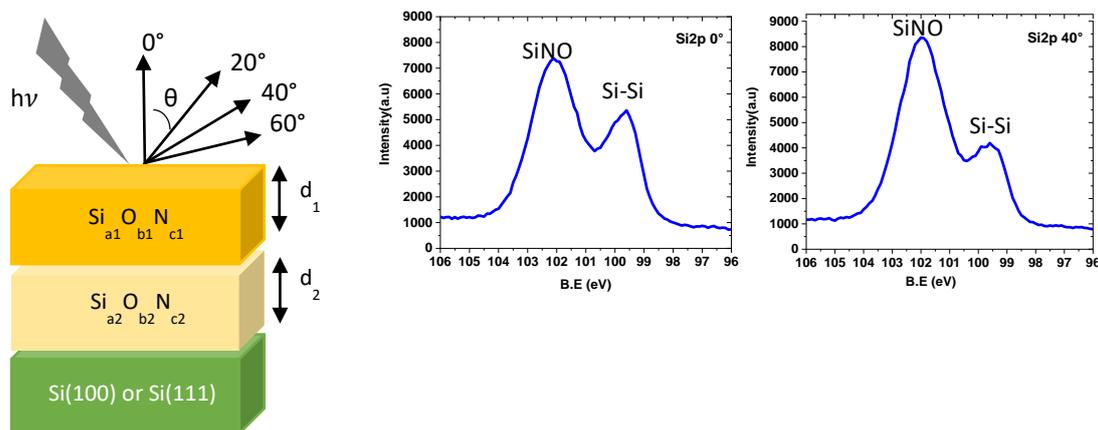


Figure : Schématisation de la couche de Si nitrurée (a_i, b_i et c_i sont la stœchiométrie et d_i la profondeur des couches $i=1,2$).

Remerciements : Ce travail a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme "Investissements d'Avenir" dans le cadre du Laboratoire d'Excellence IMobS³ (ANR-10-LABX-0016) et de l'Initiative d'Excellence IDEX-ISITE CAP 20-25 (ANR-16-IDEX-0001)."

Modélisation par spectroscopie électronique de boîtes quantiques GaN/GaAs fabriqués par la technique d'épitaxie de gouttelettes

Guy TSAMO, Luc BIDEUX, Guillaume MONIER, Philip HOGGAN, Christine ROBERT-GOUMET

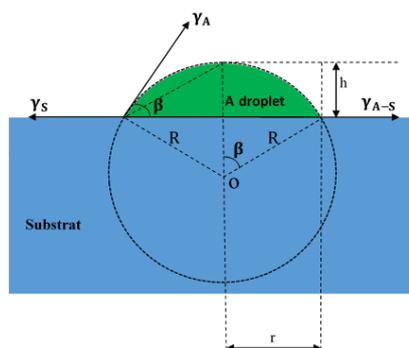
Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, Institut Pascal, F-63000 Clermont-Ferrand, France

Contact : Guy_Vano.TSAMO_TAGOUGUE@uca.fr

Résumé

Les techniques de croissance basées sur le mécanisme de Stranski-Krastanov sont couramment utilisées pour élaborer des boîtes quantiques (QDs) auto-assemblées. Cependant, ce mécanisme nécessite un très faible désaccord de réseau entre le substrat et les boîtes quantiques, ce qui limite considérablement la gamme de matériaux pour la formation de QDs. De plus, ce désaccord de réseau crée une couche de mouillage et des défauts structuraux qui réduisent l'efficacité des dispositifs dans diverses applications. Une approche alternative est la technique dite d'épitaxie de gouttelettes [1]. Les QDs produits par cette méthode sont sans accumulation de contraintes, ce qui permet d'utiliser une large gamme de combinaisons de matériaux [2, 3]. Ainsi, les dispositifs de QDs GaN bien contrôlés sur GaAs pourraient avoir des atouts importants pour des applications optoélectroniques (cellules solaires, LED, photodétecteurs) ou microélectroniques (transistor bipolaire à effet de champ, capteurs biomédicaux) [4, 5].

Pour cela, la formation de gouttelettes de Ga par dépôt Volmer-Weber est réalisée à l'aide d'une cellule d'effusion sur un substrat GaAs. Puis la nitruration du Ga par plasma N₂ permet de faire croître des QDs de GaN. La forme et la taille des nanostructures est régie par la température du substrat et le flux d'azote. Ces étapes ont été réalisées dans un environnement ultra-vide et étudiées in-situ par XPS. Une modélisation des signaux XPS des gouttelettes de Ga/GaAs et de GaN/GaAs a été réalisée afin de déduire la densité, le diamètre et la hauteur de la gouttelette par association avec des études de microscopie électronique à balayage et à force atomique (AFM).



Goutte en forme d'une calotte sphérique avec un angle de contact qui dépend des tensions superficielles du substrat, de l'interface et de la goutte selon la loi de Young Dupré: $\cos\beta = \frac{\gamma_s - \gamma_{A-S}}{\gamma_A}$

Références

- [1] Koguchi, N.; Takahashi, S.; Chikyow, T. *J. Cryst. Growth* 1991, 111, 688–692.
- [2] Mano, T.; Kuroda, K.; Mitsuishi, K.; Noda, T.; Sakoda, K. *J. Cryst. Growth* 2009, 311, 1828–1831.
- [3] Mano, T.; Abbarchi, M.; Kuroda, T.; McSkimming, B.; Ohtake, A.; Mitsuishi, K.; Sakoda, K. *Appl. Phys. Express* 2010, 3, 065203.
- [4] J. Wu, Z.M. Wang, Droplet epitaxy for advanced optoelectronic materials and devices, *J. Phys. D: Appl. Phys* 2014, 47. doi:10.1088/0022-3727/47/17/173001.
- [5] Droplet Epitaxy as a Tool for the QD-Based Circuit Realization <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.70613>

Caractérisation de structures GaN par HAXPES pour l'électronique de puissance

Tarek Spelta^{a*}, Eugénie Martinez^a, Marc Veillerot^a, Pedro Fernandes Paes Pinto Rocha^a, Laura Vauche^a, Bassem Salem^b, Sarah Boubenia^b, William Vandendaele^a, Bérangère Hyot^a

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

^bUniv. Grenoble Alpes, CNRS, LTM, F-38000 Grenoble, France

*Contact: tarek.spelta@cea.fr

Résumé

Les transistors à haute mobilité électronique (HEMT) AlGaN/GaN gagnent en importance dans l'industrie de la microélectronique. La présence d'un gaz bi-dimensionnel d'électrons à l'interface AlGaN/GaN promeut une haute mobilité électronique ($>1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Pour des raisons de sécurité en électronique de puissance, on cherche à concevoir des transistors « normally-off ». Une architecture de composant normally-OFF possible est le « fully recessed » MIS-HEMT, aussi appelé hybrid MIS-FET ou MOSchannel-HEMT, où la couche d'AlGaN est totalement gravée et où la formation du canal sous la grille est contrôlée par une structure MIS, impliquant le dépôt d'une couche diélectrique, souvent Al_2O_3 ¹. Les propriétés finales du dispositif dépendent alors fortement de la qualité de l'interface enterrée $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ ¹.

La spectroscopie de photoémission à haute énergie (HAXPES) suscite de l'intérêt pour les analyses d'interfaces enterrées. Le développement de cette technique en laboratoire, en particulier avec une source chrome qui opère à 5415 eV³ est en plein essor. Elle permet de collecter des photoélectrons avec une énergie cinétique plus importante et donc, d'étudier des interfaces enterrées jusqu'à 25 nm (Cf Figures 1 & 2). L'objectif de ces analyses porte sur la caractérisation de l'oxydation de surface du GaN et de sa stoechiométrie après dépôt du diélectrique. Ainsi, pour des empilements recuits comprenant une couche d'alumine de 15nm d'épaisseur, nous avons observé un minimum d'oxydation du GaN pour un recuit à 500°C sous N_2 et une réduction de groupement hydroxyle OH. Une approche combinée avec la technique de spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) permet d'obtenir des informations complémentaires concernant les profils de composition en profondeur et la présence d'impuretés.

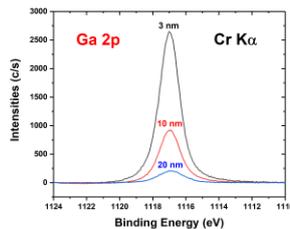


Figure 1. Mesure du pic Ga 2p à un angle de 90° par rapport à la surface de l'échantillon avec différentes épaisseurs de Al_2O_3

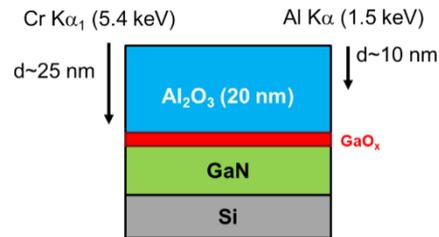


Figure 2. Schéma d'une structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ gravé avec une comparaison des sources Al K α et Cr K α .

Remerciements

Ce travail, réalisé sur la Plate-Forme de Nano-Characterisation (PFNC), est soutenu par le Programme « Recherches Technologiques de Base » de L'Agence Nationale de la Recherche (ANR).

Références

1. A. Calzolaro, T. Mikolajick, et A. Wachowiak, « Status of Aluminum Oxide Gate Dielectric Technology for Insulated-Gate GaN-Based Devices », *Materials*, vol. 15, n° 3, p. 791, janv. 2022, doi: 10.3390/ma15030791.
2. L. Vauche et al., *ACS Applied Electronic Materials* 3 (3), 1170 (2021)
3. J. He et al., *Advanced Electronic Materials* 7, 2001045 (2021)
4. O. Renault et al, *Surf. Interface Anal.* 50, 1158 (2018) and *Faraday Discussions* (2022)

Apports de l'XPS et de l'HAXPES combinés à l'analyse angulaire et la pulvérisation ionique pour la caractérisation de films minces

Anna KRYSTIANIAK^a, Vincent VIGNAL^a, Nicolas MARTIN^b, Jean-Baptiste SANCHEZ^b, Olivier HEINTZ^a

a- LICB, UBFC Dijon, 21000, France – b- FEMTO-ST, UBFC Besançon 25000, France

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

Le développement récent des sources X de haute énergie pour des appareillages de laboratoire permet de réaliser des profils en profondeur non destructifs sur des épaisseurs allant du nanomètre à presque 20 nanomètres selon les éléments étudiés (couplage XPS/HAXPES classique et résolue en angle).

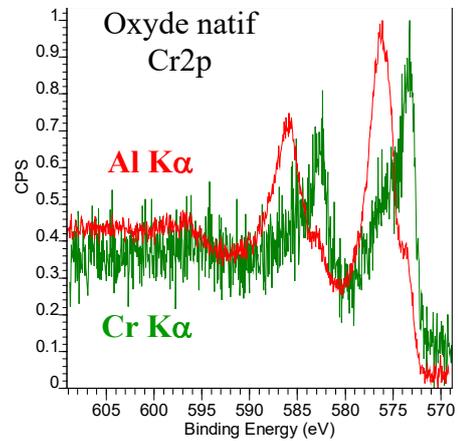
Deux exemples qui illustrent les fortes potentialités de ces nouveaux dispositifs sont présentés.

Le premier concerne les couches d'oxydes natifs nanométriques et d'oxydes plus épais (après traitement en autoclave sous eau distillée) sur des échantillons métalliques. Le couplage XPS/HAXPES est utilisé pour accéder à la répartition des éléments et à leur environnement chimique dans l'épaisseur des couches d'oxydes/hydroxydes. Un modèle de stratification est proposé et comparé à ce qui a été réalisé jusqu'ici sur des lignes de lumières^[1].



Mg K α = 1253.6 eV - Al K α = 1486.6 eV
Ag L α = 2984.2 eV - Cr K α = 5414.9 eV

Energie de la source X et profondeur
d'information



Dans le second exemple des couches minces de TiBN sont étudiées à la fois en XPS et en HAXPES. Au-delà des mesures de concentrations sur des éléments légers comme l'azote ou le bore, l'objectif est ici de déterminer si ces couches sont effectivement riches en oxygène comme peuvent le montrer les résultats XPS (ou s'il s'agit seulement d'un enrichissement en surface lié au contact avec l'atmosphère) et comment les différents composés sont répartis dans l'épaisseur du film^[2].

Références

1. D. Chasoglou, E. Hryha, M. Norell, L. Nyborg "Characterization of surface oxides on water-atomized steel powder by XPS/AES depth profiling and nano-scale lateral surface analysis" Applied Surface Science, Volume 268, 2013, pp. 496-506
2. C. Papp, G. Conti, B. Balke, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, Y. S. Uritsky, K. Kobayashi, C. S. Fadley "Nondestructive characterization of a TiN metal gate: Chemical and structural properties by means of standing-wave hard x-ray photoemission spectroscopy" Journal of Applied Physics 112, 2012, 114501

Interface Analysis by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy (HAXPES) for Metal Halide Perovskite Semiconductor Thin-Film Devices

Javid Hajhemati,^a Nitin Mallik,^a Julia Zillner,^b Derese Desta,^c Elif Hüsam,^d Ahmed Saleh,^d Mathieu Frégnaux,^e Damien Aureau,^e Nathanaelle Schneider,^a Regan Wilks,^d Roberto Felix Duarte,^d Marcus Bär,^d Erik Ahlswede,^b Hans-Gerd Boyen,^c **Philip Schulz,**^{a*}

^a CNRS, Institut Photovoltaïque d'Ile de France (IPVF), Palaiseau, 91120, France

^b Center for Solar Energy and Hydrogen Research Baden-Württemberg, 70563 Stuttgart, Germany

^c University Hasselt, Diepenbeek 3590, Belgium

^d Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB), Berlin 12489, Germany

^e 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

*Contact: philip.schulz@cnrs.fr

Abstract

Hybrid organic inorganic metal halide perovskites (MHPs) denote a family of compound semiconductors, which established a novel class of optoelectronics, most prominently known for the perovskite solar cell. While the power conversion efficiency of these photovoltaic devices saw a steep rise in the past decade, tailoring the interfaces between the MHP film and charge transport layer became the major control lever to enhance performance. The use of photoemission spectroscopy to analyze the chemical and electronic properties of these interfaces has been challenging due to many possible chemical reactions at the buried interfaces [1].

Here, we present synchrotron- and lab-based hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) experiments to address the particular chemistry of MHP, beginning with the interface between $(\text{CH}_2\text{NH}_2)_{0.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$ and SnO_2 , grown by atomic layer deposition on top, using photon energies of 2 and 6 keV. We find evidence for the formation of new chemical species (PbO, N and halide-containing compounds) and changes in the energy level alignment at the MHP/ SnO_2 interface. The spectra exhibit binding energy shifts that may indicate upward band bending of the MHP energy levels. Assuming flat band conditions at the MHP surface prior interface formation, this upward band bending may form an electron transport barrier detrimental to cell performance.

We also employed the methodology to evaluate lead-free halide perovskite films based on formamidinium tin iodide (FASnI_3), for which tin fluoride (SnF_2) is a commonly used additive enabling a retardation of tin oxidation and a reduction of tin vacancies. We targeted films deposited on the organic hole transport layer PEDOT:PSS. For solar cells with optimized performance, the local SnF_2 distribution in the perovskite bulk and possible chemical reactions at the (buried) interface between PEDOT:PSS and the perovskite film are analyzed by photoelectron spectroscopy using soft ($\text{Al K}\alpha$) as well as hard ($\text{Ga K}\alpha$) X-ray photons. Our measurements revealed that SnF_2 significantly improves the layer morphology, but preferably precipitates at the PEDOT:PSS/MHP interface where it forms a SnS interlayer of approximately 1.2 nm thickness induced by a chemical reaction with sulfur-containing groups at the PEDOT:PSS surface. Our work adds a new aspect to the discussion of high-efficiency Sn-based perovskite solar cells which still commonly make use of PEDOT:PSS as HTL material in contrast to Pb-based solar cells, where alternatives to PEDOT:PSS are gaining growing interest [2].

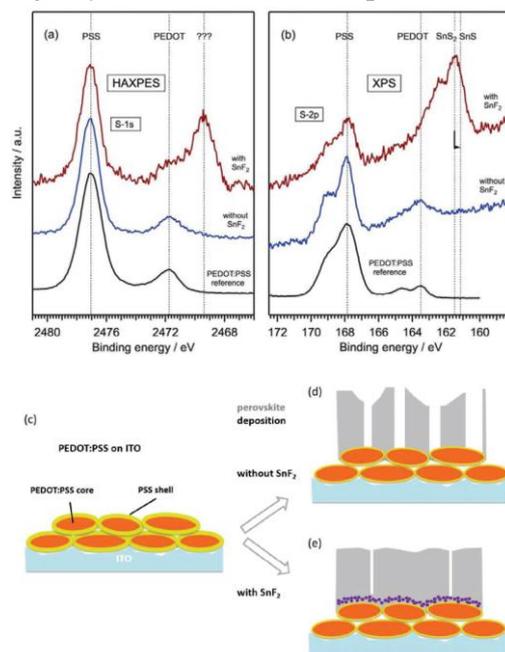


Figure 1. (a) HAXPES and (XPS) spectra of FASnI_3 films on PEDOT:PSS. Formation of (c) PEDOT :PSS films with FASnI_3 and $\text{FASnI}_3:\text{SnF}_2$ on top.[2]

Références

1. S. Béchu, M. Ralairisoa, A. Etcheberry, P. Schulz, *Adv. Energy Mater.* **2020**, 201904007
2. J. Zillner, H.-G. Boyen, P. Schulz, J. Hanisch, N. Gauquelin, J. Verbeeck, J. Küffner, D. Desta, L. Eisele, E. Ahlswede, M. Powalla, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 2109649 (DOI: 10.1002/adfm.202109649)

Conférence invitée

Études de photoémission en phase gaz

Marc SIMON

LCPMR, Paris

Hybridization of ellipsometry and XPS energy loss: robust band gap and broadband optical constants determination of thin films

Théo Levert^a, Jon De Vecchy^b, Julien Duval^a, Chloé Raguenez^a, Stéphane Verdier^a, Delphine Le Cunff^a, Jean-Hervé Tortai^b, Bernard Pelissier^{b,*}

^a STMicroelectronics, Crolles, 38920, France

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

*Contact : bernard.pelisser@cea.fr

Abstract

Ellipsometry and energy loss spectrum (ELS) from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are two techniques traditionally used to determine the bandgap (E_g) of thin films. Such determination is an important parameter for example for dielectric layer in MOS devices, where bandgap engineering is a key step of final device configuration.

We previously reported the use of such model to obtain band gap energies of SiON thin films¹. Here we report its use on several practical cases: SiGe, HfON, and MoOx materials, with broad target band gap values, ranging from 1 to 5.5 eV.

The study comprehensively compared the bandgap energy values obtained by each technique individually as well as by the hybrid two-technique coupling method. Furthermore, the hybrid model provides a method to determine the refractive index and the extinction coefficient between 1.5 and 30 eV, which corresponds to a wavelength variation from 40 nm to 840 nm.

The coupling of both techniques data is achieved through a Tauc-Lorentz (TL) oscillator dispersion model to obtain the bandgap and the dependence of the optical constants (refractive index n and extinction coefficient k) on the photon energy. This model combines the Tauc joint density of states with several Lorentz oscillators. We combine different oscillators for the hybrid model between the ellipsometry and XPS-ELS data, as a large energy range is covered from 1.5 to 30 eV. The model presents several advantages as it directly provides a bandgap energy value, and a large energy range determination of the final optical constants n and k which verify Kramers–Kronig relations, attributing a physical meaning to the properties. The model was computed making use of the Python Numpy and Lmfit library.

We compared the determined values of band gap and/or thickness with conventional techniques to demonstrate its reliability and robustness. Regarding the refractive index and extinction coefficient, the hybrid technique allows a new simple way of determination on a wide energy range. Finally, the variety of materials pointed out different technical limitations for each case. Despite those technical difficulties, the hybrid model appeared to still stand as a powerful method.

This study was supported by the ECSEL JU “MADEin4” project (agreement No 826589)

Références

1. J. Resende, D. Fuard, D. Le Cunff, J.-H. Tortai, B. Pelissier, Hybridization of ellipsometry and energy loss spectra from XPS for bandgap and optical constants determination in SiON thin films, *Materials Chemistry and Physics*. 259 (2021) 124000. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124000>.

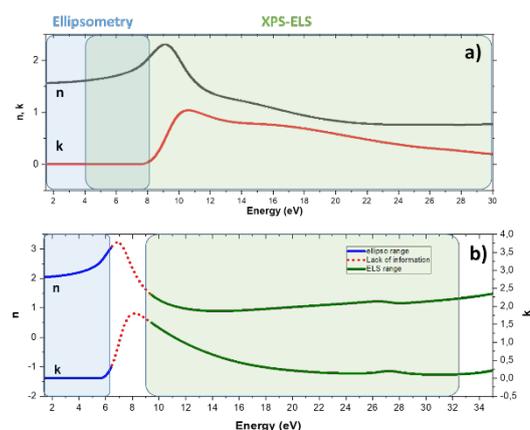


Figure 1: refractive index, n and coefficient of extinction k determined using the hybrid model a) with overlapping energy range, b) with a lack of information between the energy ranges of ellipsometry and XPS-ELS

Étude HAXPES *in situ* des interfaces enterrées entre le lithium métallique et l'électrolyte solide Li₃PS₄ pour les batteries tout-solide

Lucia Pérez Ramírez^{a,b,c,*}, Jonas Sottmann^{a,b,c}, M. Hallot^{c,d}, C. Lethien^{c,d}, Jean-Pascal Rueff^{b,e}, Rémi Dedryvère^{c,f}

^aPHENIX, Sorbonne Université, CNRS UMR 8234, 75252, Paris, France

^bSynchrotron SOLEIL, F91192 Gif-sur-Yvette Cedex, Saint-Aubin BP48, France

^cRéseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

^dIEMN-CSAM, Université de Lille, CNRS UMR 8520, Lille, France

^eLCPMR, Sorbonne Université, CNRS UMR 7614, Paris, France

^fIPREM, E2S-UPPA, CNRS, Université Pau & Pays Adour, Pau, France

*Contact : lucia.perez@synchrotron-soleil.fr

Résumé

Les batteries tout-solide (all solid-state batteries, ASSB) sont apparues comme une alternative appropriée aux batteries Li-ion traditionnelles, compte tenu de leur gain de sécurité d'une part, et de densité énergétique d'autre part grâce à l'emploi du Li métal. Cependant, leur développement reste limité par l'instabilité de l'interface entre l'électrolyte solide (solid electrolyte, SE) et l'anode de Li métal. Une mauvaise stabilité chimique du SE vis-à-vis du Li métal induit une dégradation de la capacité de la batterie, affectant finalement son cyclage à long terme. À cet égard, les revêtements de couches minces à base d'oxydes¹ (coatings) à la surface du SE ont montré un impact bénéfique sur la stabilisation de l'interface, induisant une meilleure rétention de capacité au cours du cyclage. Une compréhension fondamentale de la (in)stabilité interfaciale entre le SE / coating / électrode de Li métal est nécessaire pour le développement ultérieur d'ASSB à haute performance pour des applications pratiques, par exemple la mobilité électrique. Ces interfaces étant enfouies, leur caractérisation non destructive n'est pas une tâche facile et a été essentiellement limitée, jusqu'à maintenant, à des techniques telles que la voltamétrie cyclique (CV) ou la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), les deux étant des méthodes chimiquement non spécifiques. Dans ce contexte, la spectroscopie de photoémission à rayonnement X dur (hard X-ray photoemission spectroscopy, HAXPES) apparaît comme une option adaptée en raison de sa profondeur d'analyse élevée et ajustable (jusqu'à plusieurs dizaines de nm), et de sa capacité d'analyse chimique. Dans ce travail, nous présentons une approche innovante pour l'étude *in situ* de la réactivité du SE avec le Li métal, par évaporation directe du Li métal dans la chambre d'analyse HAXPES à l'aide d'une source élémentaire contrôlée. Nous focalisons notre étude sur Li₃PS₄ (LPS), l'un des SE les plus prometteurs pour les ASSB en raison de sa conductivité ionique élevée, et nous étudions l'effet de plusieurs épaisseurs de coating de Al₂O₃ à sa surface sur la réactivité avec le Li métal.

Références

1. X. Han, Y. Gong, K. K. Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, L. Hu, *Nat. Mater.*, **2017**, 16(5), 572-579.

Cartographies chimiques XPS pour la micro- optoélectronique

Mathieu Frégnaux,^{a,*} John O'Donnell,^a Nabil Labchir,^b Yoan Bourlier,^a Damien Aureau,^a Jean-Luc Pelouard,^b Arnaud Etcheberry,^a et Anne-Marie Gonçalves,^a

^a Institut Lavoisier de Versailles (ILV), CNRS UMR 8180, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Université Paris-Saclay, 78000 Versailles, France.

^b Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), CNRS UMR 9001, Université Paris-Saclay, 91120 Palaiseau, France

*Contact: mathieu.fregnaux@uvsq.fr

Résumé

Dans le but d'approcher des compositions chimiques de surface de quelques millimètres carrés, l'imagerie XPS est un atout indéniable. Ces mesures de photoémission peuvent s'avérer utiles pour i) localiser avec confiance des objets micrométriques, ii) connaître la distribution spatiale des éléments constitutifs de la surface (cartographie élémentaire) et iii) différencier localement des environnements chimiques.

Les différents modes d'acquisition d'images (*snap map vs parallel imaging*), développés grâce à la diminution des tailles de spot de rayons X (jusqu'à la dizaine de microns) ou l'utilisation conjointe d'une lentille et d'un détecteur 2D, ouvrent la porte à la caractérisation de motifs dans une large gamme d'applications industrielles et en particulier dans le domaine de la micro- optoélectronique. Les dimensions caractéristiques mises en jeu dans ce type de dispositifs nécessitent généralement une analyse sur des zones trop fines pour être caractérisées avec des outils traditionnels tels que la microscopie électronique à balayage couplée à de la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS). Par ailleurs, le recours souvent nécessaire à des couches de passivation isolantes (oxydes, nitrures...) rend l'utilisation de la spectroscopie d'électrons Auger (AES) assez délicate à mettre en œuvre. Dans ces conditions, malgré une résolution latérale nettement plus faible, l'imagerie XPS avec un canon à neutralisation de charges s'avère être une technique de choix.

Dans cette présentation, nous montrerons l'intérêt de la cartographie XPS dans le cadre de la structuration de matériaux III-V. En effet, il est rapporté que le traitement électrochimique anodique du phosphore d'indium (InP) dans NH_3 liquide permet la croissance d'une couche ultramince de type polyphosphazène (PPP) en surface du semiconducteur¹. L'extrême stabilité chimique de ce film d'épaisseur nanométrique en fait un matériau propice pour réaliser des masques pour la gravure humide d' InP^2 . La structuration du PPP grâce à des techniques de dépôt sélectif, étape clé dans le procédé technologique, sera démontrée par imagerie XPS des niveaux de cœur N1s et P2p (Figure 1).

Par ailleurs, nous détaillerons l'apport de la cartographie XPS pour la caractérisation d'hétérostructures d'oxydes pérovskites, classe de matériaux prometteurs pour l'électronique du futur. L'imagerie XPS des niveaux de cœur Ti2p et V2p sur l'empilement ($\text{SrTiO}_3/\text{SrVO}_3$) met clairement en évidence les deux domaines (Figure 2). La cartographie XPS du niveau de cœur Sr3d sera discutée : le strontium étant commun aux deux oxydes et dans des environnements chimiques^{3,4} très proches.

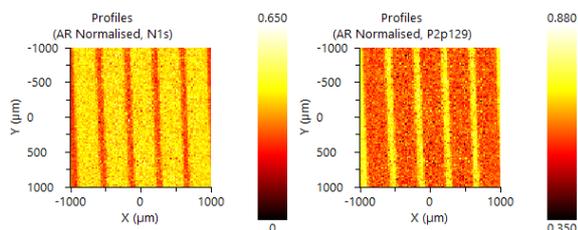


Figure 1. Cartographie des niveaux de cœur N1s et P2p d'une surface d'InP structurée par un film de PPP (2 mm x 2 mm)

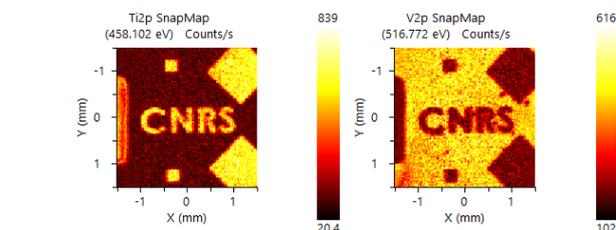


Figure 2. Cartographie des niveaux de cœur Ti2p et V2p d'un empilement structuré de $\text{SrTiO}_3 / \text{SrVO}_3$ (3 mm x 3 mm)

Références

1. A.-M. Gonçalves et al., Appl Surf Sci. **2017**, 405, 79 - 87.
2. A. Etcheberry et al., brevet CNRS FR 17 57294, **2017**.
3. K. Ridier et al., J. Phys. Chem. C **2016**, 120, 38 ; 21358–21363.
4. Y. Bourlier et al., Appl Surf Sci. **2021**, 553:149536.

Réarrangement de OCS⁺⁺ lors de la fragmentation

Mahmoud Jarraya^{a,b,c,*}, Måns Wallner^d, Veronica Ideböhn^d, Emelie Olsson^d, Richard J. Squibb^d, Saida Ben Yaghlane^b, Jérôme Palaudoux^c, Gunnar Nyman^e, John H. D. Eland^f, Raimund Feifel^d et Majdi Hochlaf^a

^a COSYS/LISIS Université Gustave Eiffel, Champs sur Marne, 77454, France

^b LSAMA, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, Tunis, 2092, Tunisie

^c LCP-MR, Sorbonne Université – UMR7614, Paris Cedex 05, 75231, France

^d Department of Physics University of Gothenburg, Gothenburg, 4012 58, Suède

^e Department of Chemistry and Molecular Biology, Gothenburg, 405 30, Suède

^f Depart. Chem. Phys. Theo. Chemistry Lab., Oxford University, Oxford, OX1 3QZ, Royaume-Uni

Contact: mahmoud.jarraya@fst.utm.tn

La dissociation des ions OCS²⁺ formés par double photoionisation de la molécule neutre à 40,81 eV est examinée à l'aide de techniques de coïncidence multiple électron-ion^{1,2}. Le chemin de dissociation majoritaire correspond à la formation des paires d'ions CO⁺ + S⁺. En plus des énergies d'apparition (AE) et des énergies cinétiques libérées (KER) de ces fragments déjà mesurées³, l'analyse des spectres révèlent une voie de fragmentation ayant de plus faibles AE et KERs³. Par ailleurs, nous observons la formation des paires d'ions SO⁺ + C⁺.

Pour interpréter ce résultat, nous avons étudié les surfaces d'énergie potentielle (3D-PES) des états électroniques de OCS²⁺ couvrant la région Franck-Condon du neutre OCS (X¹Σ⁺), les régions où apparaissent les fragments et les régions correspondant aux isomères de OCS²⁺. Nous avons calculé les états de multiplicités singulet, triplet et quintuplet. Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode de champ auto-cohérent de l'espace actif complet (CASSCF) suivie par l'approche d'interaction de configuration multi-référence (MRCI) telles qu'implémentées dans le code MOLPRO⁴. Les atomes sont décrits par l'ensemble de base aug-cc-pV(Q+d)Z. En plus de OCS⁺⁺, nous avons identifié un nouvel isomère stable COS⁺⁺.

Nous expliquons l'observation des paires d'ions CO⁺ + S⁺ à différentes énergies d'apparition en réexaminant et proposant de nouveaux mécanismes de pré-dissociation. En effet, nous avons identifié des voies impliquant une isomérisation intramoléculaire dans les états fondamentaux et également dans les états électroniques excités de OCS⁺⁺ et de COS⁺⁺. Ce dernier isomère est à l'origine de la formation de la paires d'ions SO⁺ + C⁺. De nouvelles voies de réaction sont ainsi identifiées et peuvent dépendre des structures moléculaires dicationiques, des surfaces d'énergie potentielle impliquées ainsi que de l'énergie interne disponible avant fragmentation.

Références

1. J.H.D. Eland, R. Feifel, Chem. Phys. **2006**, 125, 85-90.
2. R. Feifel, J.H.D. Eland, L. Storchi, F. Tarantelli, J. Chem. Phys, **2006**, 125, 194318-194327.
3. V. Brites, J. H. D. Eland, M. Hochlaf, Chemical Physics, **2008**, 346, 23–33.
4. H. J. Werner, P. J. Knowles, F. R. Manby, J. A. Black, K. Doll, A. Heßelmann, D. Kats, A. Köhn, T. Korona, D. A. Kreplin, Q Ma, T. F. Miller, A. Mitrushchenkov, K. A. Peterson, I. Polyak, G. Rauhut, M. Sibaeve, J. Chem. Phys, **2020**, 152, 144107-144130.

Méthodes avancées en XPS et HAXPES pour la détermination des épaisseurs des matériaux high-k

Taylor Rose Bure,^a Olivier Renault,^a Emmanuel Nolot,^a Thierry Lardin,^a Christine Robert-Goumet,^b Nicolas Pauly^c

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

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

^c Université libre de Bruxelles, Service de Métrologie Nucléaire (CP 165/84), B-1050 Brussels, Belgium.

*Contact: taylor.bure@cea.fr

Résumé

Lors de l'étude de systèmes bicouches d' Al_2O_3 et de HfO_2 , diélectriques ayant une grande capacité de stockage de charges, les épaisseurs des couches ont une grande influence sur les interfaces critiques et les propriétés physiques résultantes [1]. C'est pourquoi, leur contrôle précis est impératif pour un bon fonctionnement du dispositif. Le dépôt de couche par la méthode ALD se produit via deux réactions en phase vapeur qui permettent le contrôle du processus de dépôt de films minces au niveau atomique. Le développement de la recherche et la fabrication industrielle exigent que l'emplacement exact de l'interface soit connu à chaque étape du processus de dépôt sans perturber les autres interfaces [2].

Nous évaluons ici des méthodes avancées de spectroscopie des photoélectrons par rayons X (XPS) pour déterminer la distribution en profondeur dans les échantillons ALD d' Al_2O_3 et de HfO_2 avec des épaisseurs et des profondeurs de couche enfouies croissantes. D'abord dans le cas de l' Al_2O_3 ultrafin, la fluorescence par rayons X à longueur d'onde non destructive (WDXRF) est utilisée pour quantifier la dose d'aluminium, qui est ensuite confirmée par comparaison à la spectrométrie de masse à couplage inductif de phase liquide destructive en phase vapeur (LPD-ICPMS) avec une incertitude connue de 10%. Deuxièmement, nous comparons WDXRF à pARXPS pour la quantification de la dose et de l'épaisseur en Al_2O_3 ultrafin, et démontrons la capacité de pARXPS à suivre avec précision la croissance linéaire pendant le dépôt. Pour un cas intermédiaire avec un empilement ALD de SiO_2 , HfO_2 et Al_2O_3 avec des couches de 1-2 nm, pARXPS est évalué par rapport à la fluorescence des rayons X à incidence rasante (GIXRF) avec une incertitude connue de 8-9%. De plus, l'analyse du fond inélastique (IBA) est introduite comme une technique alternative, rapide et précise pour coupler de mesures XPS et HAXPES présentées. Cela nous permet de connaître à la fois l'épaisseur des différentes couches dans les échantillons de multicouches ainsi que leur localisation en profondeur, avec une épaisseur totale allant jusqu'à 28 nm. Les résultats obtenus sont comparés avec les mesures pARXPS et GIXRF des études précédentes. Cette étude démontre qu'une analyse du fond continu inélastique associé à l'HAXPES (en utilisant le logiciel QUASES) est bien valable pour déterminer l'épaisseur des différentes couches et leur localisation en profondeur. Une nouvelle application de cet analyse notamment permet d'étudier les matériaux multicouches épais.

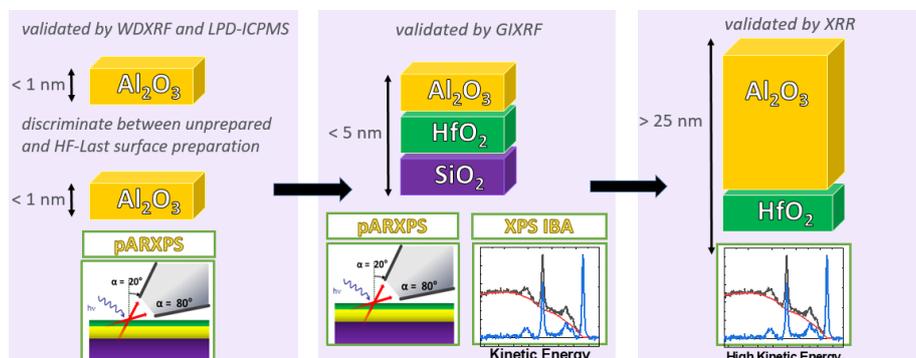


Figure 1: Une étude progressive sur les matériaux ALD qui valide les méthodes de spectroscopies de photoélectrons par rayons X non destructifs par rapport aux techniques quantitatives avec des incertitudes établies.

Références

1. P.K. Park, E.-S. Cha, S.-W. Kang, Interface effect on dielectric constant of $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanolaminated films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 232906. <https://doi.org/10.1063/1.2746416>.
2. G.N. Parsons, S.M. George, M. Knez, Progress and future directions for atomic layer deposition and ALD-based chemistry, *MRS Bull.* 36 (2011) 865–871. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.238>.

Programme QUEELS : Calcul des pertes d'énergie pour les spectroscopies TEELS, REELS, XPS et AES

Nicolas Pauly^{a,*}, Sven Tougaard^b, Francisco Yubero^c

^a Université libre de Bruxelles, Service de Métrologie Nucléaire, 50 av. F. D. Roosevelt, B-1050 Brussels, Belgium

^b Department of Physics, Chemistry and Pharmacy, University of Southern Denmark, DK-5230 Odense M, Denmark

^c Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Univ. Sevilla - CSIC, av. Americo Vesputio 49, E-41092 Sevilla, Spain

*Contact: Nicolas.Pauly@ulb.be

Résumé

Le programme QUEELS (QUantitative analysis of Electron Energy Losses at Surfaces), disponible gratuitement ¹, permet de calculer les sections efficaces de diffusion inélastique dans le modèle semi-classique de réponse diélectrique pour des électrons se déplaçant à proximité des surfaces dans plusieurs environnements. En particulier, QUEELS permet d'évaluer les distributions de pertes d'énergie se produisant lors des spectroscopies électroniques telles que TEELS, XPS, AES et REELS, spectroscopies largement utilisées pour l'analyse des matériaux. Cela inclut les excitations intrinsèques dues au(x) trou(s) statique(s) des spectroscopies XPS et AES.

En effet, une caractéristique commune à ces techniques est le transport d'électrons dans la région de surface des matériaux (voir Figure 1) qui modifiera la distribution des pertes d'énergie électroniques. Cela est dû aux événements de diffusion inélastique subis par les électrons lorsqu'ils voyagent dans la matière et le vide durant leur parcours vers le détecteur.

Les bases théoriques du modèle sont présentées ici, ainsi que des applications spécifiques pour chaque situation.

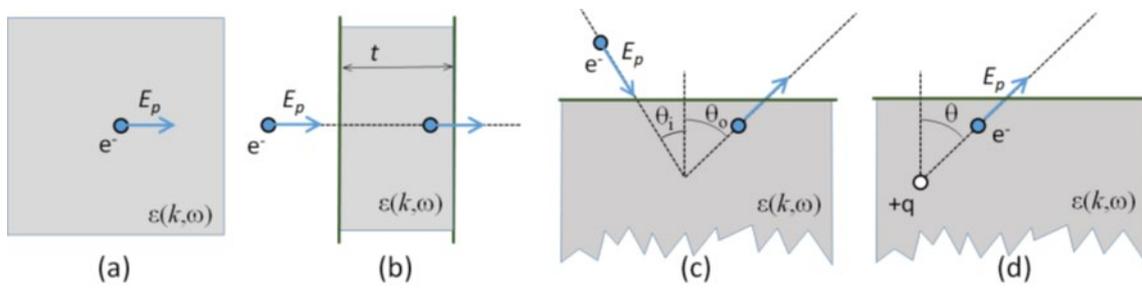


Figure 1. Représentation schématique des environnements dans lesquels QUEELS permet d'évaluer les pertes d'énergie pour des électrons d'énergie cinétique E_p se déplaçant dans un milieu caractérisée par sa fonction diélectrique $\epsilon(k,\omega)$: (a) milieu isotrope homogène, (b) à travers un film mince, (c) réflexion en V par une surface, (d) émission en présence d'une charge positive statique correspondant à l'émission d'un photoélectron ou d'un Auger.

Références

1. S. Tougaard, F. Yubero. QUEELS software for calculation of energy loss processes in TEELS, REELS, XPS, and AES including effects of the core hole. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6022426>

Sessions constructeurs

Physical Electronics – *Wolfgang BETZ*

Kratos Analytical – *Chris BLOMFIELD*

Scientec – *Lukasz WALCZAK*

Thermo Fisher Scientific – *Tim NUNNEY*

SPECS – *Wolfgang BETZ*

Présentations posters
JNSPE 2022

Energy resolution study of a GaAs-based source for spin- and angle-resolved inverse photoemission

Abraham Campos-Contreras^{a*}, Thomas Duden^b and Antonio Tejeda^a

^a*Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, 91400, France.*

^b*Constructive solutions for Science and Technology, 33649 Bielefeld, Germany.*

**Contact: abraham-federico.campos-contreras@universite-paris-saclay.fr*

Résumé

Inverse photoemission spectroscopy (IPES) is a surface technique with direct access to the empty states of solids. Spin resolution in the unoccupied band structure is obtained by injecting spin-polarized electrons produced by GaAs-based cold cathodes that replace the hot-filament electron guns of conventional inverse photoemission setups. We demonstrate here the performances of our setup by showing the angle-resolved spectra on Cu(001) and Au(111) in order to determine the band dispersions $E(k)$. Moreover, spin-resolved measurements on these surfaces show how spin up and down spectra for Cu(001) are equivalent while they differ for Au(111) due to the higher spin-orbit coupling that enhances the Rashba splitting. After demonstrating the ability of our setup to obtain spin- and angle-resolved measurements, we have studied one of the challenges of inverse photoemission, i.e. the increase of the energy resolution. We then present the influence of the photocurrent and the photocathode temperature on the energy resolution. We observe in particular how the photocathode temperature allows to significantly improve the energy resolution and opens new perspectives for the study of two-dimensional systems with spin-splitted bands.

Etude par spectroscopie Auger de l'interaction post-collisionnelle d'ions solvatés ionisés en couche K.

Bastien Lutet-Toti^{a,*}, Jérôme Palaudoux^a, Francis Penent^a, Pascal Lablanquie^a, Sergei Sheinerman^b, Leonid Gerchikov^c, Thanit Saisopa^d, Yuttakarn Rattanachai^d et Denis Céolin^e

^a LCP-MR, Sorbonne Université – UMR 7614, 75231 Paris Cedex 05, France

^b Département de Physique, Université Technique d'Etat Maritime, 198262 St Petersburg, Russie

^c Département de Physique expérimentale, Université Polytechnique, 195251 St Petersburg, Russie

^d Department of Applied Physics, Faculty of Sciences and Liberal Arts, Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

^e Synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, 91190 Saint Aubin Cedex, France

*Contact : bastien.lutet-toti@sorbonne-universite.fr

Résumé : La photoionisation d'un atome en couche interne produit un photoélectron ($h\nu + M \rightarrow M^{++} + e_{ph}$) et conduit à un état M^{++} instable de courte durée de vie qui peut se désexciter par émission d'un électron Auger ($M^{++} + e_{ph} \rightarrow M^{2+} + e_A$). Lorsque l'énergie du photon est proche du seuil d'ionisation de la couche interne ciblée, il existe une forte interaction coulombienne entre l'électron Auger, le photoélectron et le cœur ionique. En effet, le photoélectron lent, voit un changement rapide de la charge du cœur ionique lorsque l'électron Auger, très énergétique, le dépasse. Il est alors ralenti alors que l'électron Auger est accéléré. Cet effet est connu sous le nom de "post collision interaction" (PCI) qui conduit à des décalages et distorsions des pics de photoélectrons et électrons Auger au voisinage du seuil d'ionisation de cœur concerné.

En phase gaz, et dans le domaine d'énergie des X-tendres, cet effet a notamment été observé sur l'Argon¹. Un décalage du maximum du pic principal du spectre Auger KLL d'environ 0.8 eV est observé juste au-dessus du seuil d'ionisation de l'orbitale 1s, et décroît lorsque l'énergie de photon augmente. Il a été montré en phase solide², que ce même décalage pouvait être influencé par des effets d'écrantage dus au changement de la charge effective de l'ion résiduel. Sur ces bases et appliqué à la phase aqueuse, nous avons choisi d'étudier, par spectroscopie Auger, l'effet PCI sur différents ions iso-électroniques de l'Argon : K^+ , Cl^- et Ca^{2+} . L'ionisation en couche 1s est suivie du processus Auger KLL conduisant aux états finaux de configuration $2p^{-2}$ de termes 1S , 1D et 3P . Les expériences correspondantes ont été effectuées sur la ligne de lumière GALAXIES³ du Synchrotron SOLEIL (France) à l'aide d'un micro-jet adapté au spectromètre de photoémission HAXPES⁴. Des solutions de KCl et CaCl₂ ont été préparées à des concentrations 0.5M. Pour évaluer l'amplitude de l'effet PCI, nous nous sommes focalisés sur la position du maximum du pic isolé le plus intense : $2p^{-2}(^1D)$, en fonction de l'énergie de photon. Pour chacun des ions nous avons comparé les valeurs obtenues à celles de l'argon.

Les résultats expérimentaux sont présentés en **figure 1** et comparés aux modèles de van der Straten (VDS)⁵. L'abscisse correspond à l'énergie de photon moins le potentiel d'ionisation (énergie cinétique du photoélectron) et l'ordonnée correspond au shift PCI c'est à dire au décalage du pic Auger 1D enregistré près du seuil par rapport à la position de ce même pic enregistré très loin du seuil (lorsque le photoélectron est très énergétique). ($ED = E_c(^1D) - E_c(^1D)(loin_seuil)$) et ($EE = h\nu - I.P$). Les courbes associées à ces ions montrent : 1- une décroissance de l'effet PCI plus lente que dans le cas de l'Argon (effet d'écrantage de l'ion en solution ainsi qu'à un libre parcours moyen moindre en milieu condensé que dans le vide). Ce qui est due à l'écrantage de l'ion ainsi qu'au fait que le photoélectron a un libre parcours moyen moindre dans le liquide que dans le vide, 2- un décalage maximal un peu plus important (environ 1eV vs 0.8eV), 3- un effet de taille/charge assez peu marqué.

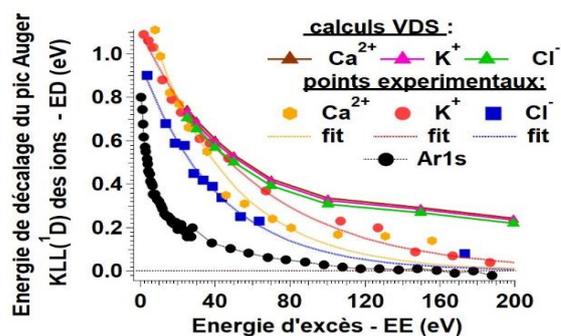


Figure 1 : évolution du shift en énergie du pic KLL ¹D des ions Cl⁻, K⁺, Ca²⁺ en comparaison avec Ar 1s² et la théorie, proche du seuil d'ionisation.

¹ R. Guillemin et al, *Phys.Rev A*, **2015**, 92, 012503 : 1-7

² T. Miller and T.-C. Chiang, *Phys Rev B*, **1994**, 29, 1121-1124

³ J.-P. Rueff et al, *J. Synch.Rad.*, **2015**, 22, 175-179

⁴ J.-P Rueff et al, *J. Synch.Rad.*,**2018**, 31, 4-9

⁵ P. van der Straten et al, *Z.Phys.D-Atoms,Moleculesand Clusters*, **1988**,8,35-45

Caractérisation en spectroscopie de photoémission de nanodiamants produits par différents modes de synthèse présentant différentes chimies de surface

Jean-Charles Arnault*^a, **Hugues Girard**^a, **Florent Ducrozet**^a, **Lorris Saoudi**^a, **Jocelyne Leroy**^a

^a Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, CEDEX, 91 191 Gif-Sur-Yvette, France

*Contact: jean-charles.arnault@cea.fr

La spectroscopie de photoémission (XPS) est une méthode de choix pour l'analyse de la chimie de surface et de la réactivité de nanoparticules. Nous avons utilisé cette technique pour caractériser des nanoparticules de diamant de natures différentes : (i) les premières synthétisées par détonation (DND) ayant un cœur de diamant défectueux et de taille moyenne 5 nm ; (ii) les secondes issues de broyage de matériau massif (MND) présentant une bonne qualité cristalline et une polydispersité en taille (5-50 nm).

Pour chacune de ces nanoparticules, la chimie de surface a été modifiée en appliquant des traitements thermiques sous différentes atmosphères (vide, argon, air, hydrogène). Ceci conduit respectivement à une graphitisation, une oxydation ou une hydrogénation de la surface de diamant. Dans cet exposé, nous montrerons quelles informations sont apportées par l'analyse XPS pour chacune de ces chimies de surface.

Nous soulignerons la complémentarité de cette analyse avec les mesures effectuées en FTIR, en Raman ou en HR-TEM. Par exemple, dans le cas de la graphitisation de surface de DND, le pourcentage de carbone sp² extrait du spectre C1s atteint une valeur de 30% après un recuit à 1100°C sous vide¹. Cependant, les images obtenues en HR-TEM pour cette température montrent que la graphitisation est limitée à la couche externe des nanodiamants. Cette différence peut s'expliquer par la taille nanométrique des particules (5 nm) qui conduit à l'exaltation de la chimie de surface extrême des nanodiamants de détonation d'un facteur 2.5 au niveau de cœur du C1s².

Références

1. F. Ducrozet et al., *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2671
2. D. R. Baer et al, *J. Surf. Anal.* **2005**, *12*, 101

Study of copper complexes solution by photoemission spectroscopy

Nour El Houda Azzouza,¹ Christophe Nicolas², Renaud Guillemin,¹ Iyas Ismail,¹ Ajit Kumar,² Tatiana Marchenko,¹ Jérôme Palauxdoux,¹ Marc Simon,¹ Oksana Travnikova,¹ Loïc Journal¹

¹LCPMR, Sorbonne Université - UPMC, UMR CNRS 7614, Paris, France

²Synchrotron SOLEIL, Saint Aubin, France

Résumé

Les métaux de transition interviennent dans divers processus biologiques et chimiques. Les propriétés des complexes métalliques dépendent fortement de leur environnement de coordination proche. En effet, un changement dans la sphère de coordination entraîne une modification de la liaison chimique entre le métal et les ligands et donc une modification de ses propriétés. Une description complète et détaillée de la structure électronique de l'interaction de l'ion métallique avec le solvant et avec les ligands permet une meilleure compréhension de ces processus biologiques et chimiques¹.

Dans ce contexte, la spectroscopie de photoémission est extrêmement utile pour étudier la structure électronique locale du centre métallique et la coordination autour de lui². La photoémission dans le régime des rayons X mous est une sonde unique de l'interaction du centre métallique avec les ligands, et le solvant, car les orbitales 3d du métal impliquées dans la liaison métal-ligand sont accessibles³.

Dans cette étude, nous comparons les spectres XPS de deux complexes de cuivre en solution aqueuse, le tétra(amine) sulfate de cuivre [Cu(II)(NH₃)₄]SO₄·H₂O et le bis(éthylènediamine) hydroxyde, de cuivre [Cu(II)(H₂NCH₂CH₂NH₂)₂(OH)₂]. Ces complexes de cuivre sont totalement différents dans leurs sphères de coordination et leurs géométries.

Nous avons enregistré les spectres sur la ligne de lumière de rayons X mous PLEIADES du centre de rayonnement Synchrotron français, (Saint Aubin, France) en utilisant un micro-jet liquide adapté au spectromètre de photoémission à haute résolution (Scienta) installé de manière permanente sur la ligne. Les spectres de photoélectrons ont été mesurés aux seuils Cu M et N K accessibles dans ce domaine d'énergie dans différentes conditions de pH.

L'analyse des spectres de photoémission obtenus permet de comprendre comment le pH et les différents ligands peuvent influencer la nature des liaisons chimiques dans les complexes métalliques.

Par exemple, les spectres XPS N1s, présentés dans la figure 1, présentent un décalage en énergie pour le complexe bis(éthylène diamine) hydroxyde de cuivre (II) à pH=7 et à pH=14. Ce décalage d'environ 1 eV semblerait indiquer qu'un changement dans la sphère de coordination affecte la nature de la liaison chimique dans ce complexe. Une étude des spectres de valence et des électrons Auger a également été effectuée qui nous permet de comparer de manière plus optimale les différents complexes en fonction des ligands et du pH et sera présentée sur le poster.

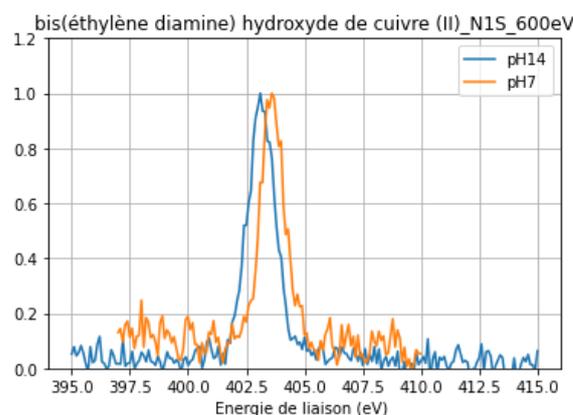


Figure 1 : Comparaison des spectres XPS N1s du complexe bis(éthylène diamine) hydroxyde de cuivre (II) obtenus à pH=7 et à pH=14.

Références

1. S. S. N. Lalithambika et al. *Scientific Reports*, **6**, 24659 (2016)
2. D. Yepes et al., *J. Phys. Chem. B*, **118**, 6850–6863 (2014)
3. M. El Kazzi et al., *Top. Catal.* **59**, 628–634 (2016)

Etude de molécules d'intérêt biologique solvatées en micro-jet liquide par spectroscopie d'électrons en coïncidences

Marine Fournier^a, Lucie Huart^{b,c,d}, Christophe Nicolas^b, Bastien Lutet-Toti^a, Ajit Kumar^b, Francis Penent^a, Pascal Lablanquie^a, Loïc Journal^a, Iyas Ismail^a, Jean-Philippe Renault^c, Marie-Anne Hervé du Penhoat^d et Jérôme Palaudoux^a

^a LCPMR, Sorbonne Université - UPMC, UMR CNRS 7614, Paris, France

^b Synchrotron SOLEIL, Saint Aubin, France

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

^d IMPMC, Sorbonne-Université – UPMC, UMR CNRS 7590, Paris, France

*Contact: marine.fournier@sorbonne-universite.fr

Résumé :

La spectroscopie de photoélectrons est une technique puissante qui permet d'étudier les voies de relaxation d'une molécule ionisée après exposition au rayonnement électromagnétique (synchrotron). L'ionisation en couche interne, après l'éjection d'un photoélectron, est souvent suivie d'un déclin Auger ($h\nu + M \rightarrow M^* + e_{ph} \rightarrow M^{2+} + e_{ph} + e_A$). Ici, nous avons utilisé une méthode de spectroscopie en coïncidences entre photoélectrons et électrons Auger qui permet un filtrage efficace des différents processus en jeu. Elle utilise un spectromètre d'électrons de type bouteille magnétique, largement utilisée pour l'analyse d'atomes¹ et de molécules en phase gaz², mais dont l'application à des molécules solvatées en phase liquide est encore en plein développement³.

A cet effet, notre équipe a conçu un spectromètre qui couple une bouteille magnétique à un micro-jet liquide sous ultraviolette⁴. La présence d'une contribution notable de l'eau en phase gaz autour du jet liquide rend l'obtention et l'analyse des spectres complexe. Des études ont été menées sur le benzoate de sodium (C_5H_5NaCOO) et sur des molécules dérivées avec ce nouveau spectromètre sur la ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL. Les seuils 1s de l'oxygène et du carbone ont été explorés. La **Figure 1** représente la cartographie 2D, en énergie cinétique, des coïncidences entre les photoélectrons C 1s éjectés de cette molécule (en ordonnée) et les électrons Auger correspondants (en abscisse). Des îlots de coïncidences sont bien visibles.

Le spectre de photoélectrons est indiqué sur la gauche de la figure. Nous y observons deux pics distincts de photoélectrons issus respectivement des six carbones du groupement benzène et du carbone du groupement carboxyle.

La projection des données sur l'axe des abscisses (sous la cartographie) nous donne accès aux spectres Auger. Le spectre Auger total (non filtré) est renseigné en noir. Les spectres filtrés en énergie ont été obtenus après sélection de deux bandes représentées par des encadrés bleu et rouge, qui correspondent donc aux spectres Auger consécutifs à l'ionisation sélective des carbones dans leurs deux environnements. Ce filtrage, couplé avec des calculs de chimie quantique, permettra de déterminer et de comparer les états finaux peuplés des molécules analysées en fonction de l'atome initialement ionisé. Des mesures similaires ont été réalisées sur les molécules d'hydroxy-benzoate d'acide benzoïque et d'urée aux trois seuils accessibles (C 1s, N 1s, O 1s).

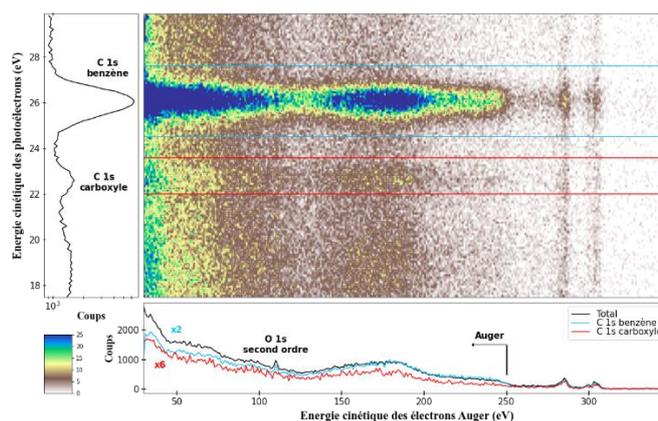


Figure 1. Cartographie à deux dimensions en énergie des coïncidences électrons-électrons. Spectres en énergie des photoélectrons et des électrons Auger.

Références

1. F. Penent *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 083002
2. H. Iwayama *et al*, *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 024306
3. M. N. Pohl *et al*, *J. Phys. Chem.* **2017**, 121, 32, 7709–7714
4. C. Nicolas *et al*. submitted

Caractérisations ToF-SIMS et XPS de dépôts de produits de fission (I, Cs) après traitement thermique simulant les conditions de phase tardive d'un accident grave de centrale nucléaire.

LE FESSANT Elouan¹, GREGOIRE Anne-Cécile¹, NUNS Nicolas³, SIMON Pardis², MAMEDE Anne-Sophie², PAUL Jean-François², CANTREL Laurent¹

¹ Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire, PSN-RES,
BP 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance.

² Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, , Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

³ Univ. Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, Univ. Artois, FR 2638 - IMEC - Institut
Michel-Eugène Chevreul, F-59000 Lille, France

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

Résumé.

Lors d'un accident grave (AS) survenant dans une centrale nucléaire, de nombreux produits de fission (PF) relâchés depuis la région du cœur du réacteur sous forme gazeuse ou d'aérosols peuvent soit se déposer à la surface du circuit de refroidissement du réacteur (RCS), soit être transportés dans le bâtiment de confinement. Lors de l'accident de Fukushima Daiichi (FD), d'importants rejets de PF ont été observés suite à la rupture de la cuve de confinement et ont duré jusqu'à plusieurs semaines après le début de l'accident. Si les rejets initiaux sont correctement prédits par les outils de simulation SA, les rejets à plus long terme ne sont pas aussi bien prédits en raison du manque de données pour construire des modèles validés [1-3]. Ces relâchements retardés observés à FD peuvent être attribués à la revaporisation des dépôts à l'intérieur du RCS. Afin d'améliorer les simulations notamment dans le cas des rejets d'iode et de césium, la revaporisation de différentes espèces porteuses d'iode a été identifiée et étudiée.

Des expériences antérieures ont mis en évidence la formation et la revaporisation possibles de CsI [4]. La revaporisation de la poudre de CsI est ainsi signalée comme commençant en dessous de 500°C et se terminant autour de 750°C dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau. Des travaux plus récents ont porté sur la revaporisation des dépôts d'aérosols CsI en rampe de température (250-750°C) [5]. Sous air pur, l'iode (I) a été libéré principalement (jusqu'à 90 % de la quantité initiale de I) sous forme d'iode moléculaire (I₂) alors que, sous vapeur d'eau pure, seuls des aérosols de CsI se sont formés. Pour une atmosphère mixte air/vapeur, la revaporisation de l'iode se traduit par des dégagements d'aérosols gazeux I₂ et CsI, plus ou moins important selon le rapport air/vapeur.

Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de traitements thermiques isothermes (entre 200 et 550°C) sous différentes pressions partielles d'oxygène (de 10⁻⁴ à 10⁻¹ atm). Les premiers résultats mettent en évidence un fort impact de l'O₂ sur la libération d'I₂ en dessous de 500°C. Grâce aux analyses ToF-SIMS et XPS, les espèces redéposées et/ou restant sur le support peuvent être identifiées, permettant une meilleure compréhension des mécanismes conduisant à la libération d'espèces gazeuses.

Références

- [1] Cousin, F. *et al.*, *Nureth*, **2019**;
- [2] Katata, G. *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.*, **2014**, *14*, 14725-14832;
- [3] Terada, H. *et al.*, *J. Environ. Radioact.*, **2012**, *112* ;
- [4] Girault, N. *et al.*, *Nucl. Technol.* **2010**, *169* (3), 218–238.
- [5] Obada, D. *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 124519

Remerciements.

Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme OECD/ESTER en collaboration avec les partenaires suivants : NRC, GRS, SSM, NRA, EDF, VTT and KINS

Conversion directe du dioxyde d'uranium UO_2 en tétrafluorure d'uranium UF_4 utilisant un liquide ionique fluoré $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$.

Florian Joly, Pardis Simon, Xavier Trivelli, Mehdi Arab, Bertrand Morel,
Pier Lorenzo Solari, Jean-Francois Paul, Philippe Moisy Christophe Volklinger

*Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, , Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000
Lille, France*

*Université de Lille, CNRS, UMR 8576, UGSF, Unité de Glycobiologie Structurale et
Fonctionnelle, Lille, F-59000, France*

*Hall de recherche de Pierrelatte, Site ORANO du Tricastin, Route du Site de
Tricastin, 26701 Pierrelatte, France*

*Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers Saint Aubin, BP 48, F-91192 Gif sur
Yvette Cedex, France*

CEA, CEA, DEN, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

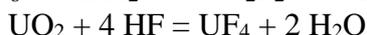
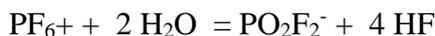
*France*Contact: jean-francois.paul@univ-lille.fr*

Résumé.

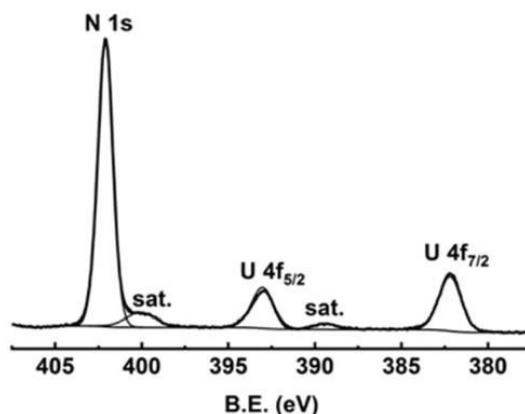
La fluoration industrielle de l' UO_2 en UF_4 repose sur un complexe processus impliquant la manipulation d'une grande quantité de HF, un très gaz toxique et corrosif. Nous présentons ici un moyen plus sûr d'accomplir cette réaction utilisant le liquide ionique $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ comme unique milieu de réaction et source de fluorure.

Grâce à leur bonne stabilité, leur très faible pression de vapeur et nature non volatile, les liquides ioniques (LI) peuvent être considérés comme solvant très sûr. Ces sels fondus à température ambiante ont déjà prouvé leur efficacité pour plusieurs applications potentielles dans la chimie des actinides comme l'extraction des métaux et solubilisation des oxydes métalliques.

En utilisant une combinaison de techniques d'analyse, (XPS, RMN, DRX, EXAFS), nous avons mis en évidence un mécanisme original impliquant le rôle catalytique de l'eau résiduelle du liquide ionique qui hydrolyse les ions PF_6^- et génère in situ le HF qui réagit avec les oxydes d'uranium.



Les spectres XPS réalisés dans les liquides ioniques mettent uniquement en évidence la présence de U^{4+} et permettent d'exclure la formation de U^{5+} comme intermédiaire lors de la synthèse des fluorures d'uranium.



spectre XPS de U^{4+} dans le liquide ionique.

Analyse in situ par photoémission de films minces d'Ag pulvérisés sous atmosphère Ar/O₂ : formation d'oxyde et effets structuraux

Ramiro Zapata,^{a,b} * Hervé Montigaud,^a Matteo Balestrieri,^a Iryna Gozhyk,^a Rémi Lazzari^b

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

^b Institut des Nanosciences de Paris, UMR 7588 CNRS/Sorbonne Université, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France

*Contact: ramiro.zapata@saint-gobain.com

Dans le cadre de la production de vitrages bas-émissifs, des empilements contenant des couches minces d'argent sont déposés à la surface du verre par pulvérisation cathodique magnétron afin de lui conférer des propriétés d'isolation thermique renforcée. La résistance électrique de ces couches, qui dépend intimement de la microstructure et la composition du film, est un facteur clé pour assurer une performance optimale de réflexion dans l'infrarouge^{1,2}. Dans le cadre de ce travail, l'effet de l'ajout d'O₂ dans l'enceinte pendant le dépôt sur la croissance de la couche de Ag, sa microstructure finale et ses propriétés de conductivité électrique a été étudié à l'aide de mesures *in situ* de spectrométrie de photoémission (XPS) et des mesures de résistance électrique en temps réel pendant la croissance.

Evitant le contact de la couche déposée avec l'atmosphère pendant le transfert et l'analyse, l'XPS a permis de caractériser et quantifier la composition chimique de couches autrement instables à l'air. Des mélanges d'argent métallique et oxydé (AgO et/ou Ag₂O) ont été mis en évidence. La décomposition des spectres de niveaux de cœur et l'emploi de références ont mis en évidence une proportion métal/oxyde variable en fonction du flux de O₂ introduit dans l'enceinte pendant le dépôt (Figure A). En parallèle de cette évolution chimique, la mesure de résistivité a mis en lumière une forte influence sur le seuil de percolation.

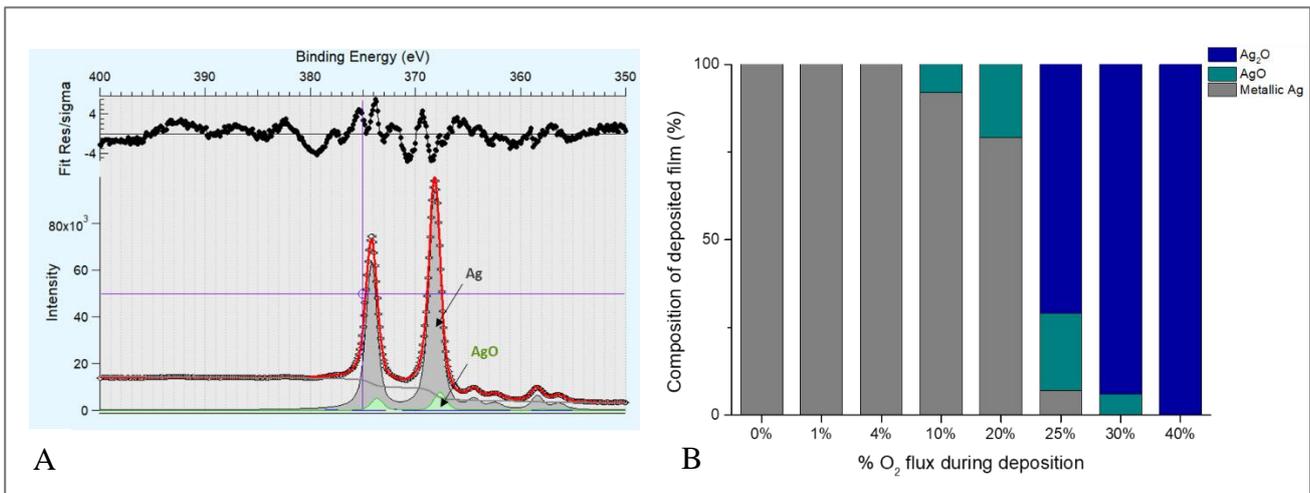


Figure A: Décomposition du spectre XPS du niveau de cœur Ag3d, pour une couche de Ag (20 nm) déposée sous un mélange 90%Ar :10%O₂. Figure B : Résultats de la quantification chimique des couches Ag, en fonction du %O₂ dans l'enceinte pendant dépôt.

Références

1. V.I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, R. Schlögl, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 235422.
2. E. Jeong, J. Yun, *Appl. Surf. Sci.* 2021, 568, 150927

Structure et Propriétés des surfaces CeRu₄Sn₆ (001) et (010) préparées sous ultraviole

^{1,*}W. Bajoun Mbajoun, ¹J. Ledieu, ¹F. Brix, ¹E. Gaudry, ¹M. Sicot, ¹G. Kremer, ¹T. Pierron, ¹L. Moreau, ¹Y. Fagot-Revurat, ¹V. Fournée, ²X. Lyan, ²D. A. Zocco, ²A. Prokofiev et ²S. Paschen

¹Institut Jean Lamour, Université de Lorraine, UMR7198-CNRS, 54000, Campus ARTEM, Nancy, France

²Institute of Solid State Physics, Vienna University of Technology, Vienna, Austria

*e-mail: wilfried.bajoun-mbajoun@univ-lorraine.fr

Résumé

Récemment, il a été prédit théoriquement que le composé CeRu₄Sn₆, un système de fermions lourds, appartient à une nouvelle classe de matériaux topologiques fortement corrélés [1]. La structure électronique calculée présente des fermions de Weyl, ouvrant ainsi une nouvelle voie de recherche en physique de la matière condensée. Une façon de démontrer la présence de ces quasi-particules est d'utiliser la spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) en combinaison avec d'autres techniques. L'ARPES est un outil sensible aux surfaces, qui nécessite donc des surfaces propres et atomiquement plates sous ultraviole. Une façon courante de procéder expérimentalement est d'utiliser des monocristaux clivés in situ. Cependant, le clivage peut conduire à différentes morphologies de surface et à une rugosité élevée ayant un impact direct sur la structure de bandes et la reproductibilité des mesures. De plus, de nombreux échantillons de grande taille sont nécessaires. Une autre méthode consiste à préparer les surfaces par des cycles de bombardement ionique et de recuit. Évidemment, le principal avantage est qu'un monocristal avec une composition et une orientation de surface contrôlées peut être réutilisé à volonté pour des investigations fiables. Dans ce travail, nous étudions la morphologie et la composition chimique des surfaces CeRu₄Sn₆ (001) et (010) préparées par des cycles de bombardement ionique et de recuit à différentes températures. En utilisant la diffraction d'électrons lents, la microscopie à effet tunnel et la photoémission de rayons X, nous montrons que la surface présente des terrasses plates et des îlots 3D avec des facettes et que la teneur en Sn à la surface varie avec la température de recuit. Les énergies de surface de différents modèles obtenus par troncature du volume ont été calculées sur la base de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les résultats préliminaires obtenus par ARPES seront également présentés et discutés.

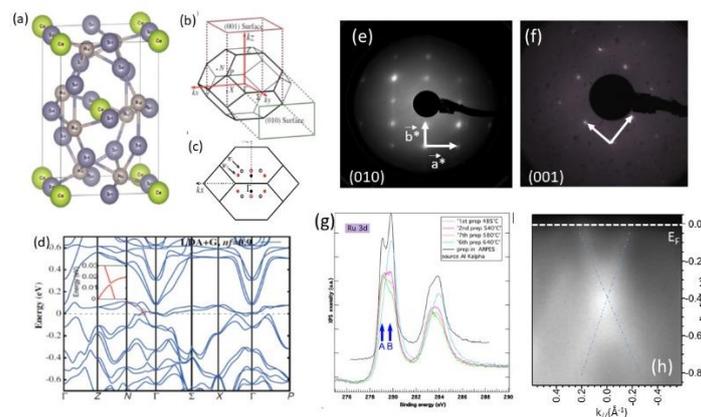


Figure 1: (a) Structure tétragonale du CeRu₄Sn₆; (b) volume/surface des zones de Brillouin; (c) les 12 nœuds de Weyl dans le plan (k_x , k_y); (d) structure de bandes calculée [1]; clichés LEED des surfaces (010) (e) et (001) (f) obtenus après recuit à 550°C; mesures XPS réalisées sur la surface (010) : les pics Ru(3d) montrent l'existence de deux sites de Ru (volume et surface); (h) structure de bande obtenue par ARPES proche du niveau de Fermi autour du point Γ .

Références

[1] Y. Xu et al., Phys. Rev. X 7, 011027 (2017), 10.1103/PhysRevX.7.011027.

Etude par profilage XPS et AES de matériaux multicouches traités à hautes températures

Eric Beche,^{a,*} Marianne Balat-Pichelin,^a Jérôme Esvan^b, Valérie Flaud^c

^a PROMES Odeillo, CNRS UPR 8521, 7 rue du Four Solaire, 66120 Font-Romeu, France

^b CIRIMAT-ENSIACET, 4 allée Emile Monso, BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France

^c PAC-ICGM, UMR 5253, 1919 route de Mende, CC 043, 34293 Montpellier Cedex 5, France

*Contact: eric.beche@promes.cnrs.fr

Résumé

Les buts de cette étude sont :

- de sélectionner des matériaux multicouches pour des applications dans le domaine de l'Energie (solaire concentré et nucléaire).
- de valider des techniques microstructurales et des méthodes analytiques pour obtenir l'information en surface, en profondeur et aux interfaces enfouies, dans des matériaux multicouches.

Expérimental

La microstructure de matériaux multicouches $\text{SiO}_2/\text{SiC}/\text{SiC}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}_x\text{N}_y/\text{acier}$ a été étudiée par profilage XPS et/ou AES.

Résultats

Dans une première approche, les paramètres de décapage ionique en fonction de la dureté du matériau ont été optimisés. Le taux de dégradation des matériaux en fonction du flux, de l'énergie et de l'intensité des ions a été qualifié et parfois quantifié. Les vitesses de décapages ont été calibrées.

Dans une deuxième approche, des profils XPS et AES ont été réalisés sur des matériaux $\text{SiO}_2/\text{SiC}/\text{SiC}$. Les évolutions des compositions atomiques et des liaisons chimiques (profils XPS) mettent notamment en évidence des environnements mixtes dans des composés d'interface de type SiO_xC_y . Les décompositions des pics de photoélectrons Si 2p conduisent à une modélisation des environnements chimiques dans ces composés. Les épaisseurs des couches et des interfaces ont été calculées en utilisant les profils AES. Les phénomènes d'oxydation passive et active ont été qualifiés grâce à ces derniers résultats obtenus par AES.

Dans une dernière approche en cours, des profils XPS ont été réalisés sur des matériaux multicouches complexes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}_x\text{N}_y/\text{acier}$. Les compositions atomiques et les liaisons chimiques des éléments Al, O, Ti, N, Fe, Cr...ont été déterminées dans les couches et aux interfaces jusqu'au substrat (acier). Le résultat majeur concerne la qualification des phénomènes de diffusion des éléments à différentes profondeurs d'analyse. De nouveaux composés sont identifiés au cours des traitements thermiques.

Ces travaux correspondent aux enjeux du défi scientifique "Interfaces enfouies".

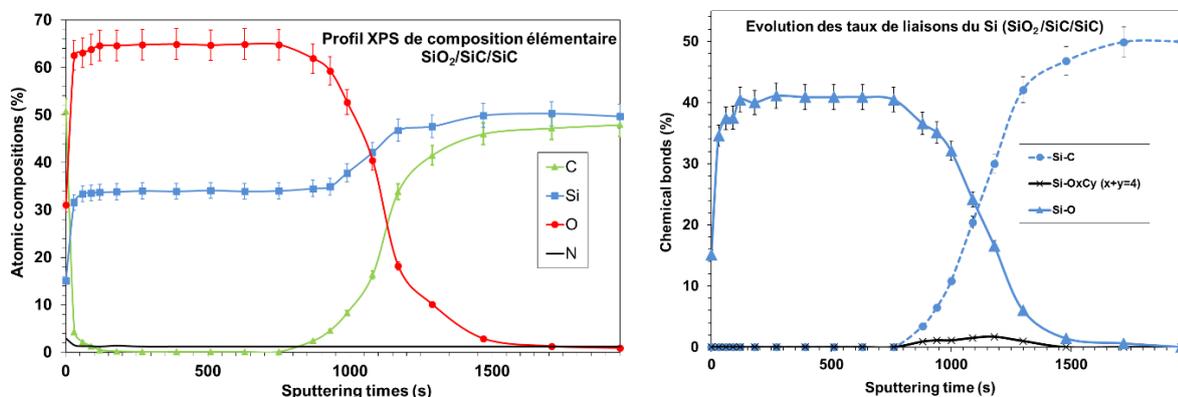


Figure 1. Profils XPS de composition des éléments (gauche) et des taux de liaisons du silicium déterminés à partir des pics de photoélectrons Si 2p (droite) en régime d'oxydation passive sur des matériaux $\text{SiO}_2/\text{SiC}/\text{SiC}$

Références

1. E. Beche, D13.6, SFERAII-WP13-T3A European project, Determination of physical properties of CSP materials under concentrated solar irradiation, August 2019

Evidence of Ba-rich surfactant in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ thin film deposited by combinatorial pulsed laser deposition

Santiago Agudelo,^{a,*} Nick Barrett,^a Christophe Lubin,^a Jérôme Wolfman,^b Beatrice Negulescu,^b Pascal Andreatza,^c Antoine Ruyter^d

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

^b*GREMAN, UMR7347 CNRS, Univ. de Tours, Parc de Grandmont, F-37200 Tours, France*

^c*ICMN, UMR 7374 CNRS, Univ. d'Orléans, 1b rue de la Férollerie, F-45071 Orléans, France*

^d*CRISMAT, UMR6508 CNRS, ENSICAEN, 6 Bd du Maréchal Juin, F-14050 Caen, France*

*Contact: santiago.agudeloestrada@cea.fr

The deployment of 5G technology has raised issues of energy consumption, reception quality, and call failure rate. All three can be minimized by continuously adjusting the antenna impedance. A voltage controllable impedance matching circuit with a highly ferroelectric tunable capacitance (a.k.a. varactors) is required. The perovskite solid solution $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST_x) has excellent tunability/losses compromise associated with an easily adjustable Curie temperature (via the Ba/Sr ratio), leading to far better quality factors than other competing technologies. Working at higher frequencies or lower voltage requires the reduction of the ferroelectric (FE) film thickness. In thin films, the formation of a non-FE chemically distinct interface layer and the increased leakage current can be detrimental to the device's performance. The idea is to mitigate these limitations by the introduction of an interface control layer.

Using Combinatorial Pulsed Laser Deposition, we have grown on a single substrate, an interface layer with continuous in-plane chemical modulation and thickness. In this way, a wide range of chemical compositions and thickness are produced within the same sample, i.e. the BST_x stoichiometry varies from 0.5 to 0 along Y-axis (Fig. a).

We performed high resolution, laboratory-based angle-resolved XPS studies of the bare BST film providing information on the thickness and composition of the surface and bulk layers. Based on the attenuation of La 3d core-level photoemission signal from the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ bottom layer, the BST layer is 1.2 nm thick. XPS Ba 3d_{5/2} core-level spectra were acquired at positions corresponding to different nominal Ba/Sr stoichiometry.

In all measurements, the Ba 3d_{5/2} core-level spectra can be represented by two main components, i.e. one component at higher binding energy corresponding to surface contribution and the other one at lower binding energy corresponding to bulk contribution (Fig. c). Going from normal to 60° emission and using a 3-layer model (Fig. b), the surface to sub-surface intensity ratio clearly evolves providing evidence of a Ba rich surfactant. The surfactant effect is more significant for lower nominal Ba stoichiometry. Finally, we compare our results with the stoichiometry dependent work function measured by UPS.

“This work was funded by ANR project BePolar (20-CE24-0008)”

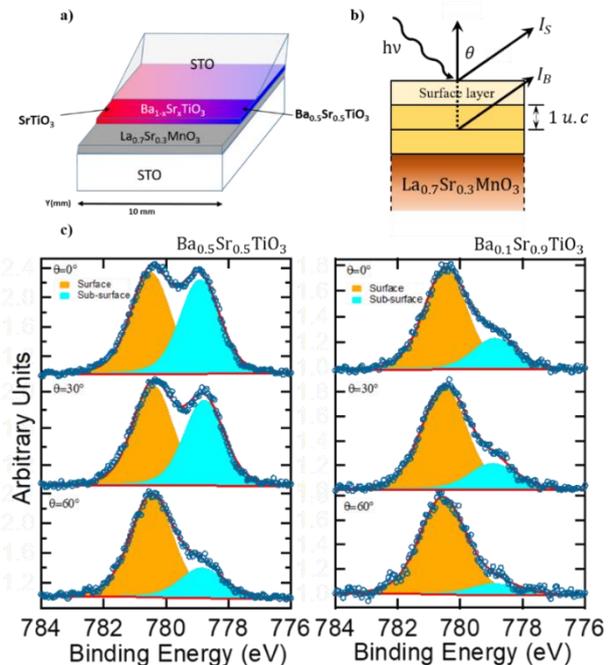


Figure a) Schematic of sample, b) 3-layer model of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ on top of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and c) XPS Ba 3d_{5/2} core-level spectra for $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ acquired at 0°, 30° and 60° emission angle.

Étude par AR-XPS de la formation de l'interface TiO₂ – TiN déposé par PEALD pour une application en dépôt sélectif

Jennifer Not^{a, b, c}, **Lucie Mazet**^c, **Rémy Gassilloud**^b, **Tony Maindron**^d, **Marceline Bonvalot**^{a, e}

^a Université Grenoble Alpes, CNRS, LTM, Grenoble INP, F-38054 Grenoble Cedex / ^b Université Grenoble Alpes, CEA-Leti, Grenoble, 38054, France / ^c STMicroelectronics, Crolles, 38920, France / ^d Minalogic., Grenoble, 38054, France / ^e Institute of Applied Physics, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573, Japon

*Contact : jennifer.not@cea.fr

Résumé

La diminution en taille des composants électroniques, dictée par la loi de Moore, nécessite un contrôle toujours plus précis des procédés de fabrication, que ce soit en épaisseur de couches déposées ou en motifs gravés, afin d'assurer les propriétés électriques et physiques requises. Aux nœuds technologiques avancés (<10 nm), la miniaturisation repose sur de multiples étapes de photolithographie et gravure coûteuses et atteignant leurs limites technologiques en induisant alors des erreurs d'alignement ou endommagements de surface.

Pour pallier ces contraintes, de nouvelles approches de dépôt telles que le dépôt sélectif de surface (Area Selective Deposition) sont en cours de développement, comme elles évitent les étapes de photolithographie. Cette technique prometteuse, dite « bottom up », a contrario de l'approche « top down » inhérente aux procédés de gravure, repose sur les mécanismes de nucléation qui diffèrent selon la nature de la surface avec laquelle un précurseur réagit, permettant ainsi de retarder le dépôt sur une surface A au profit d'une surface B pour de mêmes conditions expérimentales¹.

Une approche adaptée au dépôt sélectif est le dépôt de couches atomiques (ALD). Basée sur le caractère autolimitant des réactions de surface, cette technique permet un dépôt conforme et précis à la couche d'atomes près, en faisant progressivement un procédé prédominant du dépôt de couches minces en microélectronique.

Le bâti ALD mis à contribution dans cette étude est équipé d'une source plasma ICP déportée, et d'une tension de polarisation RF additionnelle appliquée en face arrière du porte-substrat, dirigeant les ions du plasma vers la surface de dépôt. Ces ions, selon la tension de polarisation appliquée, peuvent améliorer ou détériorer la surface avec laquelle ils interagissent ce qui ouvre un nouvel éventail de propriétés physico-chimiques².

Plusieurs couches de TiO₂ de 25 cycles PEALD, soit environ 5nm, ont ainsi été déposées sur une couche épaisse de TiN, pour des puissances de polarisation du porte-substrat variant de 0W à 80W. C'est dans un cadre de caractérisations physico-chimiques large (XRR, GIXRD, ellipsométrie, ...) que vient s'inscrire l'étude menée en Angle Resolved -XPS dans l'objectif d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu lors des premiers cycles de croissance : en surface de TiO₂ (angle rasant), ainsi qu'à l'interface avec TiN (angle normal à la surface), et le rôle du bombardement ionique du plasma sur ceux-ci.

À terme, cette étude sera complétée par une comparaison sur SiO₂ à 25 cycles ainsi qu'à 50 et 200 cycles (~20nm) afin de témoigner de l'évolution des liaisons en présence dans une couche épaisse, permettant de définir une stratégie opérationnelle vers le dépôt sélectif de TiO₂ sur TiN contre SiO₂.

Références

1. C. Vallée, M. Bonvalot *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 38(3) May/June 2020
2. T. Faraz *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 13158–1318 (2018)

Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Defect Chemistry in Ferroelectric HfO₂-based Devices for Logic and Memory Applications

Wassim Hamouda,^a Christophe Lubin,^a Denis Céolin,^b Jean-Pascal Rueff,^b Sylvia Matzen,^c Christina Zacharaki,^d Athanasios Dimoulas,^d Terry François,^e Laurent Grenouillet,^e and Nick Barrett^{b,*}

^a SPEC, CEA, CNRS, Paris-Saclay University, 91190, Gif sur Yvette, France

^b Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91192, Gif sur Yvette, France

^c C2N, Paris-Saclay University, 91120, Palaiseau, France

^d National Centre for Scientific Research "Demokritos", 15310, Athens, Greece

^e LETI, CEA, Grenoble University, 38054, Grenoble, France

*Contact: nick.barrett@cea.fr

Ferroelectric HfO₂-based thin films are promising candidates for high-density non-volatile memory technologies such as ferroelectric random access memory and ferroelectric field effect transistors. They can overcome the integration limitations associated with conventional perovskite ferroelectrics thanks to the low film thicknesses supporting ferroelectricity and compatibility with state-of-the-art CMOS processing.

Particular attention has been paid to the role of defect chemistry on the device reliability. Non-uniform distribution of oxygen vacancies due to oxygen scavenging by electrodes in capacitors, leads to imprint and endurance issues. In transistors, such phenomena at the channel would result in an interfacial layer leading to charge trapping. In this work, using the high chemical and electronic sensitivity of Hard x-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES), we analyzed the interface chemistry in technologically relevant devices and correlated the results with the electric response. First, we investigated the effect of the insertion of different Ti scavenging layer thicknesses between a TiN top electrode and Si implanted HfO₂ in nanosecond laser capacitor stacks annealed. The Hf 3d_{5/2} spectra shows a progressive increase in the oxygen vacancy concentration (using the Hf^{x+} low binding energy component) with Ti layer thickness. This results in an increase of the remanent polarization between the first two samples (0 and 2nm Ti) from 6 to 17 μC.cm⁻², respectively. The results offer valuable information on the impact of oxygen scavenging on the top interface and the optimization of the device properties. In a second part, we present an analysis on the Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Ge interface relevant for field effect transistors. Varying the Zr/Hf ratio, as determined by the Hf 3d and Zr 3p emission in these systems controls Ge diffusion within the film, evidenced by the depth dependence of the Ge 2p oxide component tuning the ferroelectric properties.

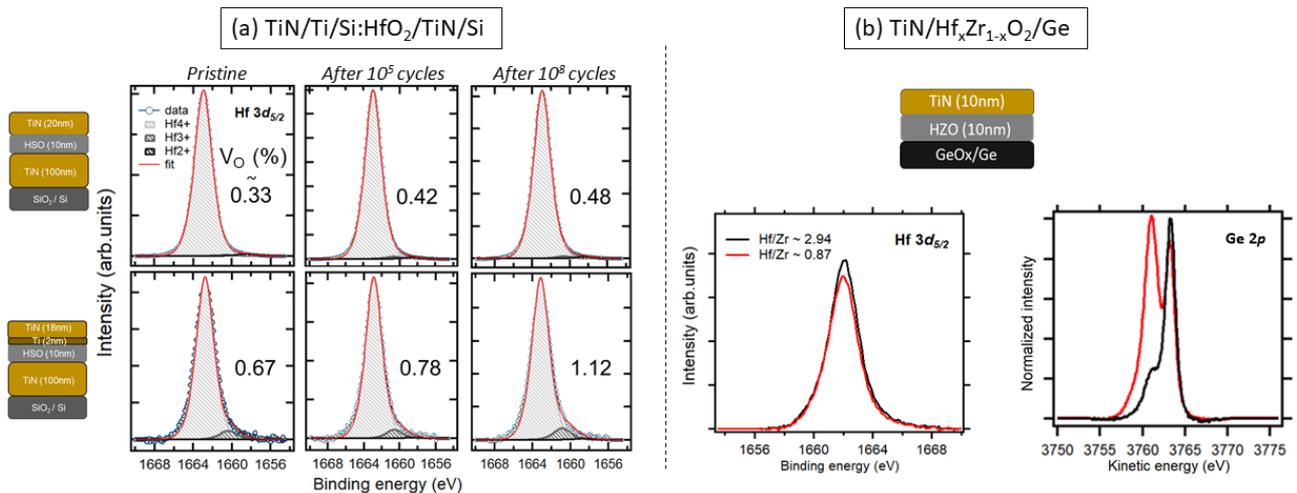


Figure 1. (a) HAXPES analysis on TiN/Ti/Si:HfO₂(HSO)/TiN MFM samples: Schematic of the analyzed stacks and the corresponding Hf 3d_{5/2} spectra at 9keV as a function of field cycling (b) HAXPES analysis on TiN/Hf_xZr_{1-x}O₂(HZO)/Ge MFS samples. Schematic of the stack (top) and the recorded Hf 3d_{5/2} spectra at 9keV (confirming the expected Zr/Hf ratio difference) and the Ge 2p spectra at 5 keV photon

HfO₂-based ferroelectric capacitors for memory applications studied by lab-scale Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)

Pierre-Marie Deleuze*, Laurent Grenouillet, Olivier Renault

Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, 38000 Grenoble, France.

**Contact: pierre-marie.deleuze@cea.fr*

Photoelectron spectroscopy plays a key role in the characterization of surfaces and interfaces which is of primary importance in the field of device technology. However, instruments traditionally available in the lab are usually equipped with Al K α radiation (1486.6 eV), which limits the probing depth and therefore prevents from analyzing buried interfaces deeper than a few nanometers without resorting to destructive methods such as sputtering, causing strong chemical modifications.

However, in many modern technologies, the interfaces of interest are most of the time deeply buried underneath metal electrodes or oxides layers, requiring deeper analysis. This can be achieved by using higher energy photons. Hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) have long been available at synchrotron facilities but its limited access lessen its interest as process development requires routine measurements and high reactivity. The recent advent of commercial lab-scale instruments opens new possibilities for non-destructive buried interface analysis^{1,2}.

Among the wide range of technology devices, non-volatile memories are key components to reduce the power needed by electronic systems. Since 2011³ and the discovery of ferroelectricity in Si-doped hafnium oxide, ferroelectric random access memory (FeRAM) devices became promising candidates for future non-volatile memory devices as they exhibit an excellent CMOS compatibility.

Here, we report the chemical analysis of buried interfaces in TiN/Si:HfO₂/TiN stacks using a novel Cr K α (5414.8 eV) lab-scale instrument (*Quantex*, Physical Electronics Inc.). In particular, we show the role played by a metallic Ti layer deposited at the interface between the dielectric and the top electrode. Results reveal that the addition of the Ti layer promotes the reduction of hafnium oxide thus creating oxygen vacancies, which in turn greatly determine the device properties.

Acknowledgements:

This work was performed at the Platform For NanoCharacterization (PFNC) of CEA-Grenoble with support of the Recherche Technologique de Base program of French National Research Agency (ANR).

Références

1. Renault O, *et al.* Surf. Interface Anal. 2018,50:1158-1162.
2. Siol S, *et al.* Surf. Interface Anal. 2020; 52:802-810
3. Börske T. S., *et al.* Appl. Phys. Lett. 2011; 99:102903

In – depth chemical and optoelectronic analysis of triple-cation perovskite thin films by combining XPS profiling and PL Imaging

Pia Dally ^{a,b}, Stefania Cacovich ^c, Mirella Al Katrib ^{a,b}, Guillaume Vidon ^a, Marie Legrand ^d,
Stéphanie Gbegnon ^a, Jean Rousset ^{a,d}, Jean-Baptiste Puel ^{a,d}, Jean-François Guillemoles ^c,
Philip Schulz ^c, Muriel Bouttemy ^{b,*}, Arnaud Etcheberry ^b

^a Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), 18 boulevard Thomas Gobert, 91120, Palaiseau, France

^b 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

^c CNRS, Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), UMR 9006, 18 boulevard Thomas Gobert, 91120, Palaiseau, France

^d EDF R&D, Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), 18 boulevard Thomas Gobert, 91120, Palaiseau, France

*Contact: muriel.bouttemy@uvsq.fr

Abstract

Today, perovskite-based solar cells have reached outstanding power conversion efficiencies (PCE) demonstrating a significant prospect for commercialization ¹. However, there are still principal challenges that need to be addressed to further enhance device efficiencies and especially durability. In particular, it is crucial to investigate the chemical and optoelectronic properties of perovskite layers and associated interfaces ². In-depth profiling is a powerful method to study the elements distribution and the chemical properties of perovskite layers at different scales from the surface to the bulk. The technique employs ionic argon beam abrasion that provides accurate determination of the in-depth elemental distribution toward buried interfaces. However, there is an urgent need to corroborate the reliability of data on chemical properties of halide perovskite thin films if we consider their fragility. In this present work, we address the question of the perturbation generated by ion beam on triple-cation mixed-halide perovskite surfaces from a chemical and optoelectronic point of view by combining X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and photoluminescence (PL) spectroscopy. We investigate both, chemical and optical properties, for different sputtering times to consolidate our understanding of the sputtering process and the level of the perturbation eventually induced at the surface. For that purpose, we use XPS depth-profiling to assess the composition gradient while tracking the changes induced by the bombardment that could range deeper into the perovskite layer. XPS profiling is performed by Ar⁺ ionic bombardment on identical half-cells constituted of glass / FTO / c-TiO₂ / m-TiO₂ / triple cation Perovskite Cs_{0.05}(MA_{0.14}, FA_{0.86})_{0.95} Pb(I_{0.84}, Br_{0.16})₃ for different sputtering times corresponding to successive 50 nm abrasion steps. The comparison of these sequential depth profiles shows a very reproducible elemental distribution inside the perovskite layers. In addition, we observed that, for all the sputtering times, XPS profiling leads to a systematic reduction of Pb from Pb²⁺ to Pb⁰ as well as to the degradation of the organic compounds constituting the perovskite layer. This highlights the homogeneity of the perovskite layer, also in its thickness, showing the exact same elemental distribution and the same degradation at the very surface. In order to study the generated perturbation not only in the surface but also in the bulk, we performed PL measurements inside all the resulting craters. For all the residual perovskite thicknesses (i.e. different sputtering time), the obtained PL spectra show no peak shift nor phase segregation. This demonstrates that there is no cumulative effect of sputtering and that, after bombardment, the changes occurring at the surface such as the creation of metallic lead and the degradation of organic components, do not critically change the optoelectronic properties of the material at both bulk and surface level. These observations therefore validate the determination of the in-depth composition of halide perovskite films by XPS and sequential Ar⁺ sputtering.

References

- 1 W. Xiang *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14 (4), 2090–2113.
- 2 P. Schulz *et al.*, *Chemical Reviews* **2019**, 119 (5), 3349–3417.

Acknowledgements

S.C. thanks funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie Grant Agreement N845612. P.S. thanks the French Agence Nationale de la Recherche for funding under the contract number ANR-17-MPGA-0012. This work was supported by the French government in the frame of the program of investments for the future (Programme d'Investissement d'Avenir ANR-IEED-002-01).

Advanced chemical characterizations of perovskite cells by coupling XPS and GD-OES profiling

Pia Dally ^{a,b}, Davina Messou ^{a,b}, Solène Béchu ^b, Arnaud Etcheberry ^b, Muriel Bouttemy ^{b,*}

^a Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), 18 boulevard Thomas Gobert, 91120, Palaiseau, France

^b 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

*Contact: muriel.bouttemy@uvsq.fr

Abstract

Despite the outstanding rapid evolution of perovskite-based solar cells efficiencies, the main drawbacks of this technology remain their intrinsic and extrinsic stabilities. During past years, several characterizations have been performed on perovskite layers in order to access crystallographic, optical, electrical and chemical information. Researches nowadays are focusing on enhancing the device architecture where interfaces properties play a crucial role on the final performances and stability ¹. This approach is particularly challenging on perovskite solar cells due to the perovskite layer itself, highly sensitive (toward water, illumination....) and consisting in organic and inorganic mixture, but also to the complex cell architecture requiring to dispose of an advanced analytical methodology to reach buried layers and interfaces. The present work aims to evaluate the capabilities and limitation of Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES), to quickly reach interfaces, and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), to have a precise diagnostic of the chemistry. This innovative GD-OES / XPS coupling has already been successfully applied on photovoltaic absorbers such as CIGS or III-V materials ^{2,3}. Especially, for each material, the perturbation generated by ion beam and plasma etching is accurately studied to infer possible artefacts likely leading to misinterpretation and to determine the best parameters for the abrasion sequences. The present study focuses on abrasion of triple cation halide perovskite layers ($\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.14}, \text{FA}_{0.86})_{0.95} \text{Pb}(\text{I}_{0.84}, \text{Br}_{0.16})_3$). In the case of GD-OES, not only the Radio Frequency power and the plasma gas pressure are changed, but also the nature of this gas (Ar and Ar/O). Concerning XPS, both monoatomic (Ar^+) and cluster (Ar_n^+) projectiles are tested, varying their energies and the cluster size. Finally, GD-OES and XPS show similar trends for the composition profiles. However, we observe that all the conditions employed for XPS profiling lead to a systematic reduction of Pb as well as to the degradation of the organic part and iodine loss. This raises the question of the bombardment effect on the perovskite surface, influencing the integrity of the collected chemical information. Craters obtained with the ion gun of the XPS spectrometer and plasma source have been accurately characterized to have a better understanding on the bombardment impact on the perovskite surface and also beyond. AFM (Atomic Force Microscopy) and SEM (Secondary Electron Imaging) clearly evidence a remarkable change in the surface morphology between a bombarded surface by Ar^+ and Ar_n^+ or Ar and Ar/O plasma gases, giving an important indication to better understand the more or less pronounced discrepancy of XPS response obtained on each surface. A strategy for studying the complete device by this coupling between GD-OES and XPS, very complementary will be discussed.

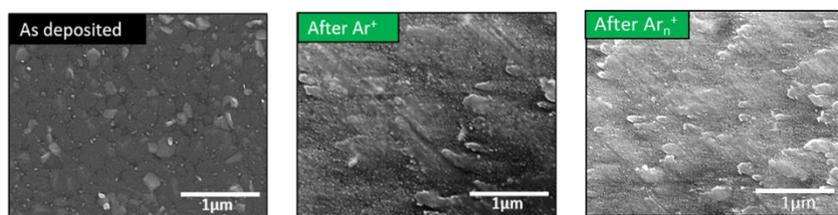


Figure 1. Evolution of the surface morphology of the perovskite layer after Ar^+ and Ar_n^+ sputtering.

References

- 1 P. Schulz *et al.*, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 5, 3349-3417.
- 2 D. Mercier *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 347, 799–807.
- 3 S. Béchu *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2019**, 37, 062902.

Acknowledgements

This work was supported by the French government in the frame or the program of investments for the future (Programme d'Investissement d'Avenir ANR-IEED-002-01).

Etude des MXènes de type $(\text{Mo,Ti})_{n+1}\text{C}_n\text{T}_x$ par spectroscopie de photoélectrons X

Lola Loupias, Sophie Morisset, Christine Canaff, Claudia Morais, Aurélien Habrioux, Stéphane Célièrier.

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, F-86073 Poitiers, France

Contact: sophie.morisset@univ-poitiers.fr

Parmi les matériaux 2D, les MXènes, de formule $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ (ou M est un métal de transition, X du carbone et/ou de l'azote et T un groupement terminal tel que F, OH, O,...), découverts en 2011, prennent une place de choix. En effet, ces carbonitrides de métaux de transition à la chimie riche s'avèrent prometteurs pour de nombreuses applications¹. Ils sont généralement obtenus par exfoliation en milieu acide d'une phase MAX tridimensionnelle, de formule $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ (ou A est un élément du groupe 13 ou 14 du tableau périodique).

Bien que plusieurs études portent sur le MXène Mo_2CT_x ², le second MXène le plus étudié jusqu'ici après celui à base titane, peu d'études traitent de la synthèse de la solution solide $(\text{Mo,Ti})_{n+1}\text{C}_n\text{T}_x$ même si les performances électrocatalytiques de ces matériaux vis-à-vis de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) sont prometteuses. De plus, les voies de synthèse employées ne conduisent pas systématiquement à l'obtention de phases pures et les caractérisations des propriétés de ces matériaux sont souvent incomplètes.

Dans cette étude, les MXènes Mo_2CT_x , $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ et $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ont été synthétisés en utilisant un milieu exfoliant constitué d'acide fluorhydrique aqueux. Une étape de délamination en utilisant du tétrabutylammonium $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ aqueux (nommé TBAOH) est souvent nécessaire pour séparer le MXène formé de la phase MAX n'ayant pas réagi. Les phases pures ainsi formées ont été caractérisées par XPS. Cet outil de caractérisation permet notamment de mettre en évidence que le molybdène se trouve en surface des MXènes contenant cet élément, le titane étant alors au cœur du feuillet (sauf pour $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), confirmant la structure théorique de ces matériaux. L'XPS permet aussi de confirmer expérimentalement l'environnement théorique du carbone dans ces MXènes. Enfin, l'XPS est aussi utilisé pour avoir une idée de l'abondance du fluor, des hydroxyles ou de l'oxygène en tant que groupement terminal à la surface en fonction de la nature du MXène.

Une bonne connaissance de la composition chimique et de la structure de ces matériaux est indispensable pour appréhender leurs propriétés de surface, notamment pour des applications catalytiques.

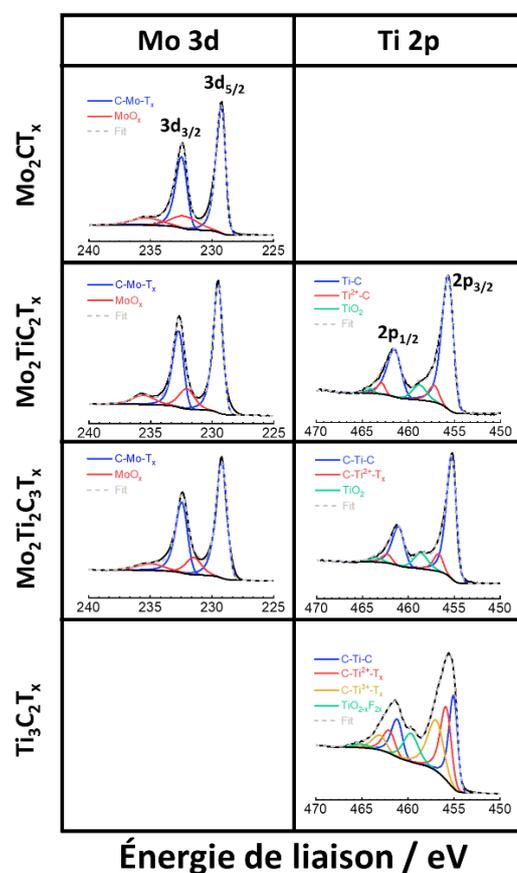


Figure 1. Spectres XPS des MXènes Mo_2CT_x , $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$, $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ et $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, des régions de Mo 3d et de Ti 2p.

Références

1. M. Khazaei et al, "Recent advances in MXenes: From fundamentals to applications," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2019** vol. 23, no. 3, pp. 164–178
2. M. Benchakar et al., "On a Two-Dimensional MoS₂/Mo₂CT_x Hydrogen Evolution Catalyst Obtained by the Topotactic Sulfurization of Mo₂CT_x MXene," *J. Electrochem. Soc.*, **2020** vol. 167, no. 12, p. 12450

Electronic Properties of Metal Halide Perovskites and their Interfaces with Charge Extraction Layers in Lateral Heterojunction Configuration

Sean Dunfield^a, Aleksandra Bojar^b, Stefania Cacovich^b, Mathieu Frégnaux^c, Talysa Klein^a, Rosemary Bramante^a, Fei Zhang^a, Davide Regaldo^b, Jean-Baptiste Puel^d, Glenn Teeter^a, Joseph Luther^a, Muriel Bouttemy^c, Dennis Nordlund^e, Kai Zhu^a, David Moore^a, Maikel van Hest^a, Jean-Paul Kleider^f, Joseph Berry^a, Philip Schulz^b

^a National Renewable Energy Laboratory, Golden CO, 80401, USA

^b CNRS, Institut Photovoltaïque d'Ile de France (IPVF), Palaiseau, 91120, 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 EDF R&D, 91120 Palaiseau, France

^e SLAC National Accelerator Laboratory, Menlo Park CA, 94205, USA

^f Laboratoire de Génie Électrique et Électronique de Paris (GeePS), CNRS UMR 8507, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

*Contact: aleksandra.bojar@cnrs.fr

Abstract

It has been well documented in previous reports that optoelectronic properties of perovskites can be altered by the substrate (or selective contact) underneath [1], however so far, we do not dispose of any conclusive picture explaining this effect. In the conventional solar cell stack, a thin perovskite layer is usually buried between charge selective layers, making it very challenging to probe its properties.

Here, we fabricated a functional lateral heterojunction device, which consists of a substrate with two laterally arranged selective contacts (TiO_x as an electron transport layer and NiO_x as a hole transport layer), onto which a continuous methyl ammonium lead iodide (MAPbI_3) perovskite layer is deposited. Taking advantage of now exposed perovskite surface, we used a series of surface sensitive techniques and advanced optical characterisation techniques, such as ultraviolet and X-ray photoemission spectroscopy (UPS/XPS), X-ray absorption spectroscopy, Kelvin force probe microscopy, and hyperspectral imaging, to measure how substrate selectivity is affecting the optoelectronic properties of the perovskite.

We find evidence suggesting that the contact selectivity is inducing a carrier concentration gradient in the perovskite layer across the junction connected to the functionality of the lateral device. Furthermore, we are able to show, that by varying selectivity of the contacts through different oxidation levels we can alter the magnitude of this gradient, which in turn influences built in potential within the sample and hence the device performance [2].

This study provides a baseline for tailoring the selectivity of the contact materials for enhancing performance of perovskite solar cells and opening an avenue for new device architectures including buried cells terminals [3].

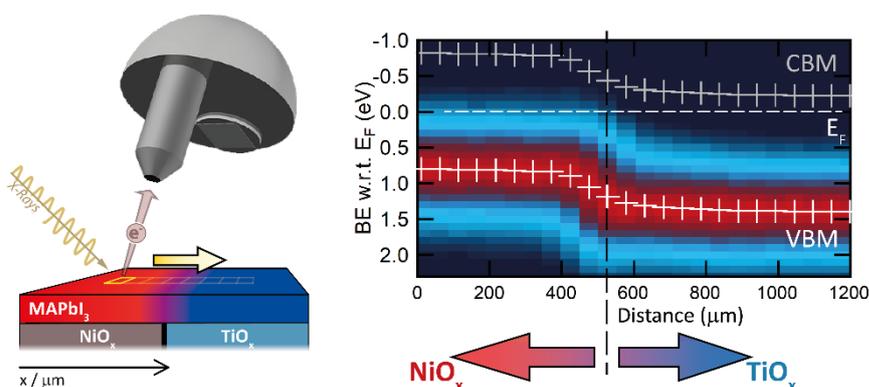


Figure 1. Scanning X-ray photoemission spectroscopy measurements for a $\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3/\text{TiO}_x$ lateral heterojunction device. $I 3d_{5/2}$ core level measurements and associated false color plot of the junction as a function of sample position across the LHI channel. White crosses indicate the projection of the Fermi level position from the peak positions with respect to valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM).

Références

1. P. Schulz, L.L. Whittaker - Brooks, B. A. MacLeod, D. C. Olson, Y.-L. Loo, A. Kahn, A. Adv. Mater. Interfaces **2015**, 2, 1400532
2. S. Dunfield, A. Bojar, et al., *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, 2, 100520
3. D. Regaldo, A. Bojar, et al., *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **2021** <https://doi.org/10.1002/pip.3529>

Resolving Co 2p core-level spectra of Li_xCoO_2 thin films model electrodes by combining soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy

Roberto Fantin,^a Ambroise Van Roekeghem,^a Anass Benayad^a

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

*Contact: roberto.fantin@cea.fr, anass.benayad@cea.fr

Résumé

The working mechanism of Li-ion batteries relies on the intercalation of Li^+ ions in the positive electrode active material which involves a redox mechanism carried out by the host material. Nowadays, layered 3d transition metal oxides (Li_xMO_2 , $0 < x < 1$, $M = \text{Ni, Co, Mn}$) represent the state-of-art among cathode active materials. To gain further insight on their specific redox process, more accurate characterization methods to probe the local electronic structure of M and O sites are required. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been widely used to study the redox process and the cathode electrolyte interphase (CEI) in Li_xMO_2 electrode materials^{1,2}. Nevertheless, the surface sensitivity of XPS and the overlapping of Auger lines with the metal 2p core peaks lead to a non-trivial interpretation of the final state structures and the oxidation states during lithium (de-)intercalation^{3,4}.

To overcome these issues, we employed an in-lab spectrometer equipped with a co-localized X-ray dual source enabling XPS (1.5 keV) and Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES, 5.4 keV) to study the lithium electrochemical deintercalation in 20 μm thick polycrystalline Li_xCoO_2 thin film electrodes with $x \approx 1, 0.75, 0.5, 0.25$. To resolve the Co 2p photoemission final states and characterize Co local environments from the surface towards the bulk, we fitted XPS and HAXPES spectra with the same model, which included spin-orbit splitting and charge-transfer final states. The Auger lines in Co 2p XPS spectra were identified by supporting Auger electron spectroscopy analysis. This method allowed to follow semi-quantitatively the surface degradation and bulk oxidation processes of Li_xCoO_2 , thanks to the non-destructive depth sensitivities of about 5 and 15 nm of XPS and HAXPES, respectively.

Références

1. M. Gauthier, T.J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H-H. Chang, D. P. Fenning, S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Letters.*, **2015**, 6, 4653-4672.
2. L. Dahéron, H. Martinez, R. Dedryvère, I. Baraille, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 5843-5852.
3. D. Cabrera-German, G. Gomez-Soza, A. Herrera-Gomez, *Surf. Interface Anal.*, **2016**, 48, 252-256.
4. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St.C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, 257, 2717-2730.

Traitements thermiques et profil de concentration d'Al au sein de films de ZnO-dopé Al vu par spectroscopie de photoémission résolu en angle

Olivier Kerivel^{a*}, Stéphane Guilet^a, Hervé Montigaud^b, Rémi Lazzari^a

^a Institut des NanoSciences de Paris, CNRS/Sorbonne Université (UMR 7588), Paris, 75005, France

^b Surface du Verre et Interfaces, CNRS-Saint-Gobain Recherche (UMR 125), Aubervilliers, 93300, France

*Contact: olivier.kerivel@insp.jussieu.fr

Les couches minces d'oxyde de zinc sont incontournables dans des domaines aussi variés que l'optoélectronique, le photovoltaïque, l'électronique flexible, les revêtements verriers et la détection de gaz, qui utilisent tous son caractère semi-conducteur et transparent¹. Dans beaucoup de ces applications, l'oxyde est dopé à l'aluminium (AZO), élément qui permet notamment d'améliorer la conductivité des films minces sans nuire à la transparence dans le domaine visible. Bien que l'effet de multiples paramètres – comme la méthode de synthèse ou les traitements thermiques – sur les propriétés électriques et optiques de ces films ait été étudié², celui sur l'emplacement de l'Al interstitielle au sein du film reste méconnu. Dans cette étude, on se propose donc d'explorer l'effet d'un recuit à haute température (800°C dans des conditions atmosphérique ou sous ultra-vide) sur la chimie et la stœchiométrie de couches d'AZO de différentes natures. Celles-ci, ont été synthétisées par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible dopée (dopage à 2 % massique) d'oxyde de zinc ou de zinc métallique (pulvérisation réactive), sur substrat de Si et sur monocristaux de ZnO(0001) d'orientation polaire (homo-épitaxie).

A cette fin, la spectroscopie de photoémission X (XPS) constitue une technique pertinente afin d'estimer des variations de concentration de quelques pourcents sous l'effet de la température. L'étude s'est focalisée sur l'effet des recuits sur le profil de concentration en aluminium au sein des films. En effet, les traitements thermiques sont connus pour provoquer des phénomènes de ségrégation de surface qui ont déjà été observés pour d'autres dopants dans ZnO³. Pour ce faire, l'XPS résolu en angle (ARXPS : angle resolved XPS) a été employé car cette technique permet – en modifiant l'angle entre la normale à l'échantillon et l'analyseur – de faire varier la profondeur sondée⁴.

Outre la mise en évidence d'un effet d'enrichissement de l'extrême surface des films d'AZO lors des recuits et des variations de stœchiométrie des échantillons (cf figure), cette étude a offert l'occasion de s'intéresser aux limites de l'(AR)XPS dans l'évaluation des concentrations relatives non seulement d'un point de vue purement expérimental (temps d'acquisition, taux de comptage, topographie des échantillons etc...), mais également dans le traitement des données.

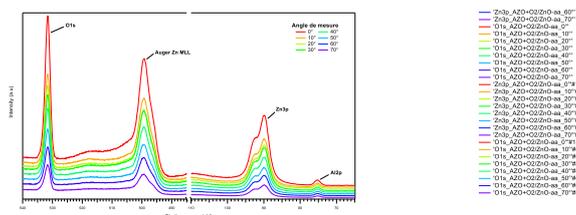


Figure 1. Spectre XPS résolu en angle sur une couche mince d'AZO

Références

1. K. Ellmer, A. Klein, et R. Bernd, *Transparent conductive zinc oxide: basics and application for solar cells*. Springer, 2008.
2. S.-R. Jian, Y.-Y. Lin, et W.-C. Ke, *Sci Adv Mater*, 2013, vol. 5, n° 1, p. 7-13.
3. L. Xu, F. Xian, Y. Zhang, et L. Zhang, *Physica B: Condensed Matter*, 2019, vol. 566, p. 103-115.
4. F. A. Stevie et C. L. Donley, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020, vol. 38, n° 6, p. 063204.

Détermination de la fonction réponse d'un analyseur hémisphérique à partir du fond continu de Tougaard

Stéphane Guilet ^{a,*}, Léa Bataillou ^a, Olivier Kerivel ^a, Rémi Lazzari ^a

^aCNRS/Sorbonne Université, Institut des NanoSciences de Paris, UMR 7588, F-75005 Paris, France

*Contact: stephane.guilet@insp.jussieu.fr

Une nouvelle méthode de détermination de la fonction de réponse d'un analyseur hémisphérique de photoémission sera décrite dans ce poster. Elle requiert simplement la mesure d'un spectre étendu d'un échantillon métallique de référence. En partant seulement de la connaissance de la section efficace de pertes inélastiques de Tougaard et d'une paramétrisation raisonnable de la fonction réponse de l'appareil, l'algorithme de recherche minimise l'aire totale du spectre primaire en appliquant certaines contraintes judicieusement choisies. Des résultats raisonnables ont été obtenus pour différents métaux (Ag, Au, Cu, Zn) dans les deux modes de fonctionnement différents (à énergie de passage fixée et à rapport de retard fixé) sur deux analyseurs pour différents réglages de fentes et d'agrandissement. La méthode a été validée par la corrélation linéaire entre l'aire des niveaux de cœur des différents matériaux et le produit correspondant des valeurs tabulées des sections efficaces de photo-ionisation et du libre parcours moyen inélastique. Le poster s'attachera à décrire l'intérêt et les limitations de la méthode. L'algorithme a été implémenté dans le progiciel *I4P*¹.

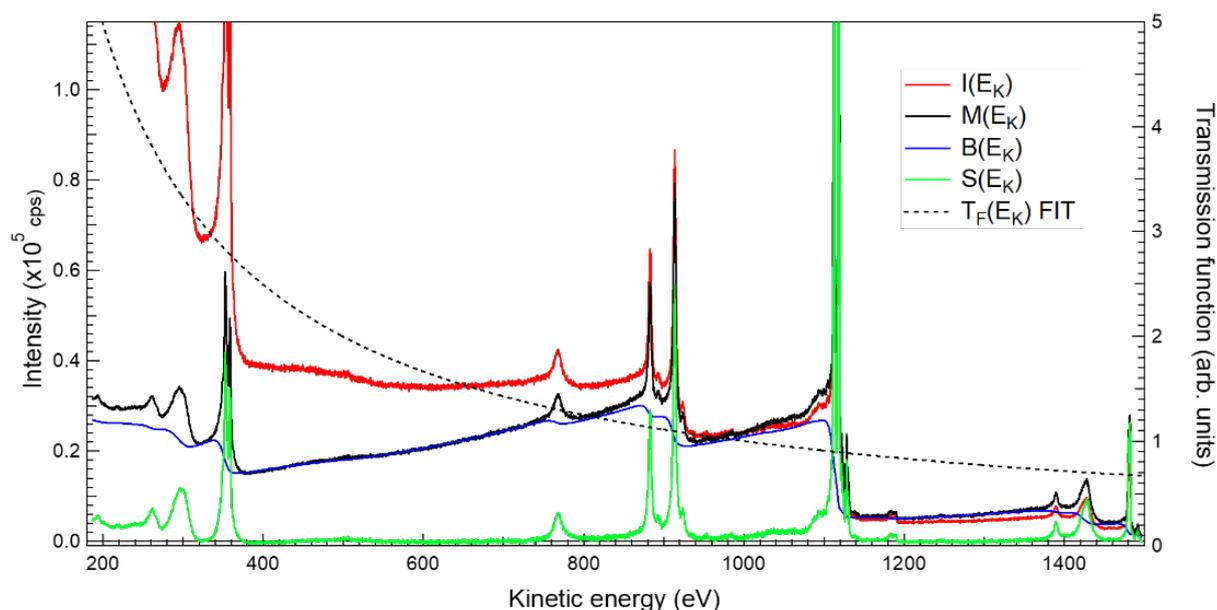


Figure 1: (Rouge) Spectre de photoémission étendu d'une feuille d'Ag mesuré à une énergie de passage de 50eV (analyseur EA125 Omicron) ; (Noir) Spectre corrigé de la fonction de transmission (pointillé noir) après minimisation de l'aire du spectre primaire (Vert) obtenu après soustraction du fond continu de Tougaard à paramètres fixés (Bleu).

Références

1. R. Lazzari, *Igor Pro Paris Photoemission Package*, <http://www.insp.upmc.fr/I4P-Igor-Pro-Paris-photoemission.html?lang=en>

Apport de la spectrométrie photoélectronique à la caractérisation des interfaces dans les accumulateurs tout-solide $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$ ($t < 0,33$) || $\text{Li}_{5,7}\text{PS}_{4,7}\text{Cl}_{1,3}$ || Li

Mathieu Caspar^a, Yohan Biecher^{b,c}, Yann Tison^a, Brigitte Pecquenard^c, Frederic Le Cras^b, Hervé Martinez^{a,*}

^a Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Pau, 64000, France

^b Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTNM, Grenoble Cedex 9, 38045, France

^c Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600, Pessac, France

*Contact : herve.martinez@univ-pau.fr

Afin d'améliorer la sécurité des batteries Li-ion, des études sont actuellement menées sur une nouvelle génération d'accumulateur tout solide au lithium. Dans ces dispositifs, l'électrolyte liquide inflammable est remplacé par un électrolyte solide, ce qui rend possible l'utilisation de Li métallique à l'électrode négative et devrait permettre un gain en termes de densité d'énergie massique et volumique. Cependant, de nombreux verrous technologiques doivent être levés avant d'envisager une commercialisation de ces systèmes. Les récentes recherches sur les électrolytes solides ont permis de développer des matériaux ayant des conductivités ioniques comparables à celles des électrolytes liquides (10^{-2} - 10^{-3} S.cm⁻¹). Un des facteurs limitant les performances de ces systèmes tout-solide est la résistance interfaciale entre les électrodes et l'électrolyte¹. Ainsi, il apparaît crucial de caractériser le comportement de ces interfaces, aussi bien lors du montage des accumulateurs, qu'en cyclage.

Parmi les électrolytes solides les plus prometteurs, les sulfures et notamment l'argyrodite ($\text{Li}_{5,7}\text{PS}_{4,7}\text{Cl}_{1,3}$)² possèdent une haute conductivité ionique, une densité relativement faible, et peuvent être mis en forme de manière relativement aisée. Cependant, leur domaine de stabilité en potentiel est restreint (1,8 - 2,5V/Li⁺/Li). Ainsi, nous avons choisi de l'associer à une électrode positive $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$ ($t < 0,33$) (LTS) dont le potentiel de fonctionnement moyen avoisine 2,5V vs Li⁺/Li et qui possède une forte capacité massique de 265 mAh.g⁻¹³. Dans cette étude, les interfaces d'un système tout-solide $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$ ($t < 0,33$) || $\text{Li}_{5,7}\text{PS}_{4,7}\text{Cl}_{1,3}$ || Li sont caractérisées par spectrométrie photoélectronique à rayonnement X (XPS). En complément des techniques d'analyse structurale qui sondent l'intégralité du matériau (DRx, RMN...), l'XPS, de par sa sensibilité à la surface, permet de mettre en évidence la réactivité chimique aux interfaces des matériaux. Cependant, l'analyse de ces interfaces pas forcément accessibles nécessite des techniques de préparation d'échantillons originales. Par exemple, nous avons pu mettre en évidence la formation d'une interphase entre certains LTS et l'argyrodite par l'étude de matériaux composites ainsi que la réduction de l'argyrodite lors d'un dépôt de Li *in situ*. Cette réduction semble plus poussée lors du dépôt électrochimique du lithium analysé *operando*.

Ces études ont pour but de mieux comprendre le fonctionnement des batteries et d'optimiser leurs performances.

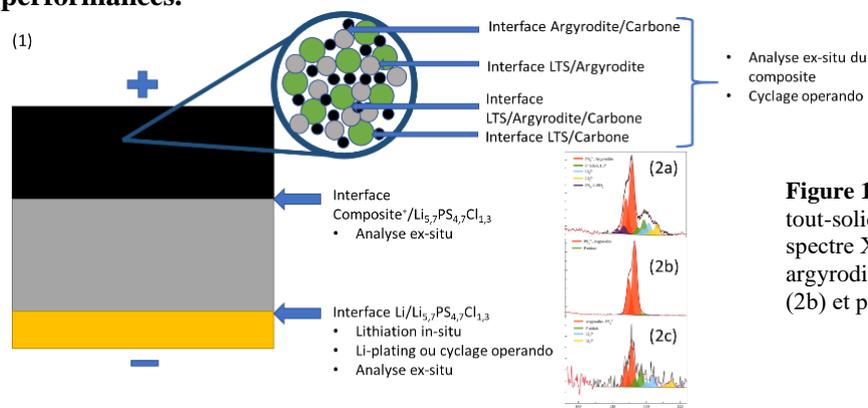


Figure 1. Principales interfaces dans un accumulateur tout-solide et méthodes d'analyses associées (1) et spectre XPS de P2p pour l'interface argyrodite/Li_{1,20}Ti_{0,8}S₂(LTS) (2a), pour l'argyrodite (2b) et pour l'interface argyrodite/Li (2c)

Références

1. C. Chen, M. Jiang, T. Zhou, L. Raijmakers, E. Vezhlev, B. Wu, T. U. Schüllli, D. L. Danilov, Y. Wei, R. Eichel and P. H. L. Notten, *Adv. Energy Mater.*, **2021**, *11*, 2003939.
2. X. Bai, Y. Duan, W. Zhuang, R. Yang and J. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 25663–25686.
3. F. Flamary-Mespoulie, A. Boulineau, H. Martinez, M. R. Suchomel, C. Delmas, B. Pecquenard and F. Le Cras, *Energy Storage Materials*, **2020**, *26*, 213–222.

Une étude combinée XPS et ToF-SIMS pour une meilleure compréhension de la réactivité du formaldéhyde adsorbé à la surface d'une birnessite

Jean-Francois Lamonier,^{a,*} Jean-Marc Giraudon,^a Martine Trentesaux,^a Nicolas Nuns^b

^a Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille (France)

^b Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, FR 2638 - IMEC - Institute Michel-Eugène Chevreul, F-59000 Lille (France)

*Contact: jean-francois.lamonier@univ-lille.fr

Résumé (11 pt, gras)

La qualité de l'air est une préoccupation majeure de notre société. Le formaldéhyde (HCHO) est reconnu actuellement comme le Composé Organique Volatil (COV) cible à détruire, au regard de la pollution en air intérieur, en accord avec le Plan National Santé Environnement PNSE4 "un environnement, une santé" (2021-2025). Parmi les différents traitements d'élimination du COV possibles la catalyse d'oxydation apparaît être une voie prometteuse¹. Celle-ci passe par l'utilisation d'un catalyseur exempt de métal noble trop onéreux. Ainsi notre choix s'est porté plus particulièrement sur un oxyde de manganèse à structure feuillet, la birnessite, résultant de l'arrangement d'octaèdres MnO₆ où le cation Mn présente une valence moyenne élevée. Ce catalyseur s'avère être très performant pour l'oxydation totale du formaldéhyde². L'optimisation du catalyseur passe entre autres par une meilleure compréhension du mode de fonctionnement adsorbat(s)–surface au cours de la réaction. Pour ce faire nous avons réalisé une thermo-désorption consistant au préalable en la saturation du catalyseur avec du formaldéhyde. L'adsorption du formaldéhyde à 298 K ainsi que la thermo-désorption est réalisée sous argon dans une chambre de catalyse connectée aux deux spectroscopies électroniques (XPS) et ioniques (ToF-SIMS). Le suivi de l'évolution de la surface du catalyseur est mené « in situ » par couplage des ces deux spectroscopies L'objectif de cette étude est de mieux appréhender le rôle du solide et de l'évolution de l'interface solide-adsorbat(s) au cours de la montée en température.

Cette approche spectroscopique multi technique permet de mieux comprendre les étapes d'adsorption/oxydation du formaldéhyde et la thermo-désorption des produits intermédiaires en interaction avec la birnessite. Après l'adsorption/oxydation du formaldéhyde à 25°C, des espèces de formate ont été observées à la surface comme produits principaux de l'oxydation du formaldéhyde. La valeur du degré d'oxydation moyen (DOM) du Mn diminue de 3,8 à 3 après exposition au formaldéhyde à température ambiante. Alors que la spectroscopie XPS permet de mettre en évidence l'interaction du formiate avec les espèces de Mn, l'analyse ToF-SIMS permet de conclure que les espèces de formiate sont également présentes sur les sites de K (élément inclus dans la birnessite). Une réactivité différente des espèces de formiate a été montrée en fonction du type de site d'adsorption. Sur le site Mn, les espèces de formiate sont converties en CO_x gazeux et le DOM du Mn diminue de 3 à 2,6 en accord avec la transformation de la birnessite en Mn₃O₄. Les sites de potassium sont favorables à la formation de carbonate et la transformation des espèces de formate en interaction avec K a lieu à une température plus élevée par le biais probablement d'une décomposition thermique.

Références

1. J. Q. Torres, S. Royer, J.-P. Bellat, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, *ChemSusChem* **2013**, 6, 578 - 592.
2. J. Wang, P. Zhang, J. Li, C. Jiang, R. Yunus, J. Kim, *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 12372–12379.

Effet de l'environnement sur l'oxydation de l'alliage Fe_{0.85}Al_{0.15} (110)

Léa Bataillou,^{a*} Stéphane Guilet,^a Alexey Koltsov,^b Rémi Lazzari^a

^a Institut des Nanosciences de Paris, CNRS/Sorbonne Université (UMR 7588), Paris, 75005, France

^b ArcelorMittal Maizières Research, Maizières-lès-Metz, 57280, France

*lea.bataillou@insp.jussieu.fr

L'addition de l'aluminium dans la composition des aciers développés pour l'industrie automobile entraîne la formation d'oxydes superficiels lors des recuits de recristallisation sous atmosphère réductrice (oxydation sélective). En empêchant le mouillage correct du zinc, leur présence est délétère lors du processus de galvanisation. Cette étude s'inscrit en amont de cette problématique industrielle. La démarche de science des surfaces employée vise à une compréhension et une caractérisation fine de la dépendance en pression du phénomène d'oxydation sur un alliage modèle sous forme monocristalline Fe_{0.85}Al_{0.15}(110) de structure cubique centrée aléatoire. L'idée est de cerner le chemin menant de bicouches auto-limitée en épaisseur et de structure exotique lors d'oxydation ultra-vide à des films nanométriques d'alumine- γ .

Les films sont synthétisés par oxydation (O₂) haute-température (900-1200 K), soit en conditions ultra-vide soit dans un sas « haute-pression » puis analysés *in situ* par une combinaison de techniques : spectroscopie de photoémission X (XPS), diffraction d'électrons lents (LEED) et microscopie à effet tunnel (STM). En fonction de l'état initial du cristal et de la pression de synthèse (10⁻⁷ mbar – 10⁻³ mbar), la formation de films ultra-minces de différentes structures a pu être mise en évidence. Dans ce contexte, les spectres de photoémission des éléments Fe, Al et O ont été exploités pour déterminer l'état d'oxydation des éléments (Fig.1)¹, le profil de composition du substrat métallique², ainsi que l'épaisseur et la stœchiométrie¹ de la couche d'oxyde formée. Certaines observations expérimentales ont pu être corroborées par des calculs *ab initio* de déplacements chimiques¹.

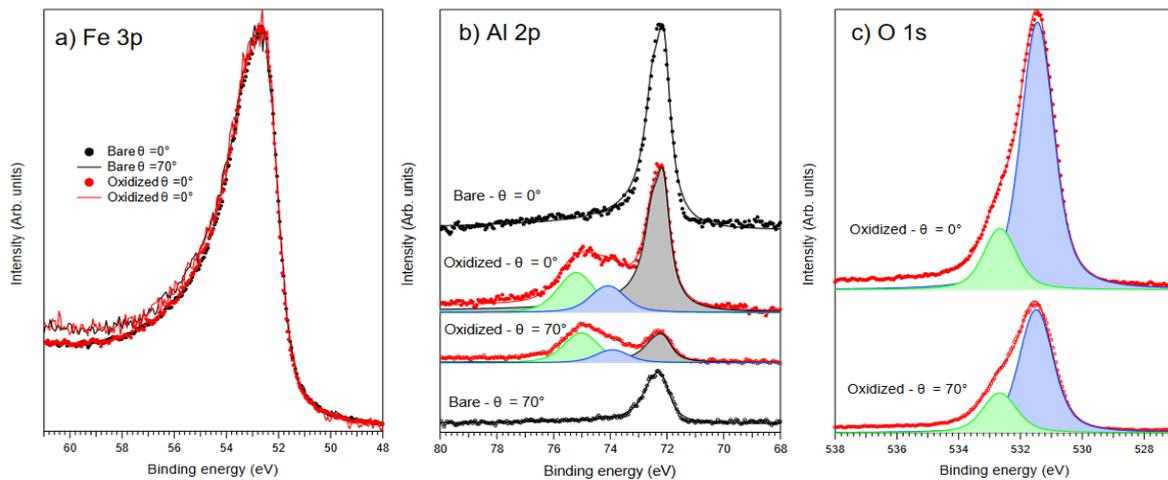


Figure 1 Comparaison des spectres de photoémission acquis en émission normale (0°) et rasante (70°) d'un substrat Fe_{0.85}Al_{0.15} nu recuit à 1193 K, et oxydé entre 1073 et 1123 K sous une pression partielle d'O₂ de 10⁻⁷ à 10⁻⁶ mbar : (a) Fe 3p, (b) Al 2p, (c) O 1s. Les points correspondent aux données expérimentales, les traits continus à une décomposition en différents niveaux de cœur.

Références

1. Dai, Z. *et al.* Oxide at the Al-rich Fe_{0.85}Al_{0.15}(110) surface. *Phys. Rev. Mater.* **4**, 074409 (2020).
2. Dai, Z. *et al.* Aluminium segregation profiles in the (110), (100) and (111) surface regions of the Fe_{0.85}Al_{0.15} random body-centered cubic alloy. *Appl. Surf. Sci.* **492**, 886–895 (2019).

Methane dehydroaromazation reaction: XPS study of spectator species Mo & C

Joudia Akil¹, Antoine Beauque¹, Alexander Sachse¹, Sophie Morisset¹, Christine Canaff¹, Ludovic Pinard^{1*}

¹*Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (ICM2P), UMR 7285 CNRS, 4 Rue Michel Brunet, Bâtiment B27, 86073 Poitiers Cedex 9–France;*

*Contact: christine.canaff@univ-poitiers.fr

The readily natural gas resources constituted mostly of methane appears to be the most appealing source of energy and hydrocarbon feedstock to fulfil worldwide increasing energy demands. Methane dehydroaromatization (MDA: $6 \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + 9 \text{H}_2$) under non-oxidative conditions received tremendous interests over the past three decades. This direct route allows to highly selectively decarbonizing methane into benzene (~ 70%) while simultaneously producing sustainable hydrogen. It is well established that the MDA process occurs through three successive steps: (i) activation where no aromatic production is observed corresponding to the reduction of the molybdenum oxide into molybdenum carbide centers (ii) the latter converts methane to olefin intermediates initiating aromatic formation during the induction step (iii) once the catalyst achieves is operational activity, it begins to deactivate. The complex nature of the involved mechanisms and the distinction between active and spectator species are still matter of discussion. Generally, it is agreed active species remains inside the zeolite channel while spectator species are deposited on the external surface (1).

Thus, probing the catalyst surface and internal channel through combination of characterization technics respectively XPS (2) and N₂-physisorption, IR chemisorption of pyridine at 150°C allows us elucidating the constant evolution of the different species from preparation and throughout the catalyst lifetime.

Once the methane is introduced in the reactor, benzene production starts after ~ 10 min. During this short period of time, molybdenum moieties evolve physically and chemically. Indeed, Mo surface concentration decreases (Figure 1.a) due to its migration into zeolite channels meanwhile Mo (VI) is partially reduced to Mo (II), Mo (V) and Mo (IV) and XPS shows differences on C1s Spectra (Figure 1.b).

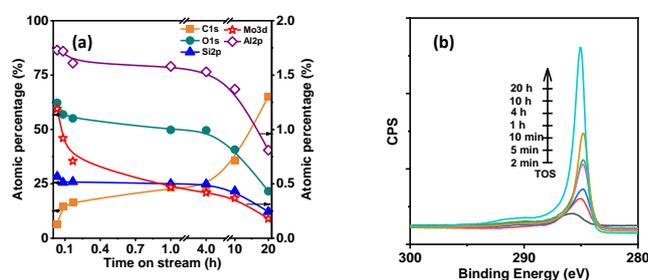


Figure 1. Evolution of the chemical species on the catalyst surface as a function of a long time on stream

Références

1. Kosinov, N., Hensen, E.J.H., *Advanced Materials* 2002565 (2020).
2. L. Ovari, J. Kiss, *Vacuum*, 2005, 80, 204-207

Liste des participants

Nom	Prénom	Courriel	Organisme
AGUDELO-ESTRADA	Santiago Alberto	santiago.agudeloestrada@cea.fr	CEA
ARRIBART	Hervé	herve.arribart@centrale-casablanca.ma	Ecole Centrale Casablanca
AUREAU	Damien	damien.aureau@uvsq.fr	CNRS/UVSQ
AZZOUZA	Nour El Houda	nour_el_houda.azzouza@etu.sorbonne-universite.fr	Sorbonne université
BABENKOV	Sergey	sergey.babenkov@cea.fr	CEA-Saclay
BAJOUN MBAJOUN	Wilfried	wilfried.bajoun-mbajoun@univ-lorraine.fr	université de Lorraine
BARREAU	Mathias	mbarreau@unistra.fr	Université de Strasbourg
BARRETT	Nick	nick.barrett@cea.fr	CEA CNRS UMR3680
BATAILLOU	Léa	lea.bataillou@insp.jussieu.fr	CNRS
BECHE	Eric	eric.beche@promes.cnrs.fr	CNRS
BECHU	Solene	solene.bechu@uvsq.fr	CNRS
BEJI	Hiba	hiba.beji@uca.fr	UCA/CNRS
BENAYAD	Anass	Anass.benayad@cea.fr	CEA
BERTHOMÉ	Grégory	berthome@simap.grenoble-inp.fr	Grenoble INP
BETZ	Wolfgang	wbetz@phi.com	Physical Electronics
BLOMFIELD	Chris	chris.blomfield@kratos.co.uk	Kratos Analytical
BORDEAU	Pascal	pascal.bordeau@thermofisher.com	Thermo Fisher Scientific
BOTELLA	Claude	claud.e.botella@ec-lyon.fr	CNRS/ ECL
BOUCLY	Anthony	anthony.boucly@cea.fr	CEA
BOUHANI	Hamza	hamza.bouhani@centrale-casablanca.ma	Ecole Centrale Casablanca
BOUTTEMY	Muriel	muriel.bouttemy@uvsq.fr	CNRS
BOUZID	Moad	moad_bouzig@etu.u-bourgogne.fr	Université de Bourgogne - Mirande
BURE	Taylor	taylor.bure@cea.fr	Université Clermont-Auvergne
CABAILH	Grégory	gregory.cabailh@sorbonne-universite.fr	Sorbonne Université
CAMPOS CONTRERAS	Abraham	abraham-federico.campos-contreras@universite-paris-saclay.fr	Université Paris-Saclay
CANAFF	Christine	christine.canaff@univ-poitiers.fr	IC2MP CNRS UMR7285
CANALS	Jef	jef.canals-riclot@univ-pau.fr	UPPA
CARDENAS	Luis	luis.cardenas@ircelyon.univ-lyon1.fr	CNRS
CASPAR	Mathieu	mathieu.caspar@univ-pau.fr	UPPA
CASSAR	Valentin	valentin.cassar@gensurf.fr	GenSurf
CHEN	Lipin	lipin.chen@universite-paris-saclay.fr	Université Paris-Saclay

Nom	Prénom	Courriel	Organisme
CONARD	Thierry	thierry.conard@imec.be	IMEC
DE VECCHY	Jon	jon.devecchy@cea.fr	Université Grenoble Alpes
DEBS	Jean-Pierre	Jean-Pierre_Debs@etu.u-bourgogne.fr	CNRS
DEDRYVERE	Rémi	remi.dedryvere@univ-pau.fr	UPPA
DELEUZE	Pierre-Marie	pierre-marie.deleuze@cea.fr	CEA-Leti
DOMENICHINI	Bruno	bruno.domenichini@u-bourgogne.fr	Université de Bourgogne
DUBEGNY	Christophe	christophe.dubegny@neyco.fr	Neyco
DUPONT	Céline	celine.dupont@u-bourgogne.fr	CNRS
EL KAZZI	Mario	mario.el-kazzi@psi.ch	Paul scherrer Institute PSI
ELOY	Pierre	pierre.elay@uclouvain.be	UCLouvain
ETCHEBERRY	Arnaud	arnaud.etcheberry@uvsq.fr	CNRS
FAGOT-REVURAT	Yannick	yannick.fagot-revurat@univ-lorraine.fr	Institut Jean Lamour - Université de Lorraine
FALBIKOWSKA-PAWELA	Iwona	c.ayachi@scientec.fr	PREVAC
FANTIN	Roberto	roberto.fantin@cea.fr	CEA-LITEN / Univ. Grenoble Alpes
FLAUD	Valérie	valerie.flaud@umontpellier.fr	ICGM UMR 5253
FLOREAN	Laurita	florean@insp.jussieu.fr	Sorbonne Université
FOURNEE	Vincent	vincent.fournee@univ-lorraine.fr	CNRS
FOURNIER	Marine	marine.fournier@etu.sorbonne-universite.fr	Sorbonne Université
FREGNAUX	Mathieu	mathieu.fregnaud@uvsq.fr	CNRS
GAFFAR	Kirène	kirene.gaffar@cnrs.fr	cnrs
GALIPAUD	Jules	jules.galipaud@ec-lyon.fr	Ecole Centrale de Lyon
GARREAU	Samar	samar.garreau@uha.fr	CNRS
GEORGI	Frédéric	frederic.georgi@minesparis.psl.eu	MINES PARIS
GRENET	Geneviève	genevieve.grenet@ec-lyon.fr	Ecole Centrale de Lyon
GUILLET	Stéphane	stephane.guilet@insp.jussieu.fr	CNRS
GUYOT	Claire	claire.guyot@cea.fr	CEA-LETI
HALLAIS	Géraldine	geraldine.hallais@c2n.upsaclay.fr	CNRS/université Paris-Saclay
HAREL	Sylvie	sylvie.harel@cnrs-imn.fr	Nantes Université
HEINTZ	Olivier	oheintz@u-bourgogne.fr	Université de Bourgogne
HOFF	Brice	brice.hoff@specs.com	SPECS
HUMBLLOT	Vincent	vincent.humblot@femto-st.fr	UFC

Nom	Prénom	Courriel	Organisme
JARRAYA	Mahmoud	mahmoud.jarraya@outlook.com	Sorbonne Université
JOLLY	Lionel	lionel.jolly@u-bourgogne.fr	CEA
KERIVEL	Olivier	olivier.kerivel@insp.jussieu.fr	Sorbonne université
KIERREN	Bertrand	bertrand.kierren@cryoscan-uhv.com	CryoScan
KRYSTIANIAK	Anna	Anna.Krystianiak@u-bourgogne.fr	CNRS
LABORDE	Etienne	etienne.laborde@unilim.fr	Université de Limoges
LAMEILLE	Jean-Michel	jean-michel.lameille@elspec.org	CEA
LARHRIB	Badre	badre.larhrib@univ-pau.fr	UPPA
LAZZARI	Rémi	remi.lazzari@insp.jussieu.fr	CNRS/Sorbonne Université
LEDEUIL	Jean Bernard	jean-bernard.ledeuil@univ-pau.fr	CNRS
LEDIEU	Julian	julian.ledieu@univ-lorraine.fr	Université de Lorraine-CNRS UMR7198
LEGENS	Christele	christele.legens@ifpen.fr	IFPEN
LEROY	Jocelyne	jocelyne.leroy@cea.fr	CEA PARIS SACLAY
LOPEZ MARIN	Isidoro	isidoro.lopez-marin@u-bourgogne.fr	Université de Bourgogne
LUTET-TOTI	Bastien	bastien.lutet-toti@sorbonne-universite.fr	Sorbonne Universite
MALLET	Martine	martine.mallet@univ-lorraine.fr	Université de Lorraine
MARTINEZ	Hervé	herve.martinez@univ-pau.fr	UPPA
MEHMET SERKAN	DAĞ	worldnj2021@gmail.com	DAĞ İNSAAT
METHIVIER	Christophe	christophe.methivier@sorbonne-universite.fr	Sorbonne Universite
MISERQUE	Frédéric	frederic.miserque@cea.fr	CEA-Saclay
MONIER	Guillaume	guillaume.monier@uca.fr	UCA/CNRS
MONTIGAUD	Hervé	herve.montigaud@saint-gobain.com	laboratoire SVI CNRS-Saint Gobain-UMR125
MOREY	Julien	julien.morey@univ-pau.fr	UPPA
MORISSET	Sophie	sophie.morisset@univ-poitiers.fr	IC2MP CNRS UMR7285
NUNNEY	Tim	tim.nunney@thermofisher.com	Thermo Fisher Scientific
PARENT	Philippe	philippe.parent@univ-amu.fr	CNRS-Aix-Marseille Université
PAUL	Jean-François	jean-francois.paul@univ-lille.fr	Université de Lille
PAULY	Nicolas	Nicolas.Pauly@ulb.be	Université libre de Bruxelles
PELISSIER	Bernard	bernard.pelissier@cea.fr	CNRS
PELLERIN	Didier	d.pellerin@scientec.fr	Scientec
PENUELAS	José	jose.penuelas@ec-lyon.fr	Ecole Centrale de Lyon

Nom	Prénom	Courriel	Organisme
PEREZ RAMIREZ	Lucia	lucia.perez@synchrotron-soleil.fr	SOLEIL/Sorbonne Université
PEREZ-DIESTE	Virginia	vperez@cells.es	ALBA Synchrotron
PERRUCHOT	Christian	christian.perruchot@u-paris.fr	Université Paris Cité
PIERUCCI	Debora	debora.pierucci@universite-paris-saclay.fr	CNRS
RENARD	Aurélien	aurelien.renard@lcpme.cnrs-nancy.fr	CNRS - Université de Lorraine
RENAULT	Olivier	olivier.renault@cea.fr	CEA-Leti
ROBERT-GOUMET	Christine	christine.robert-goumet@uca.fr	UCA/CNRS
SAHAL	Saloua	saloua.sahal@ifpen.fr	IFPEN
SALOMON	Eric	eric.salomon@univ-amu.fr	Aix-Marseille Université
SCHULZ	Philip	philip.schulz@cnrs.fr	CNRS
SILLY	Mathieu	mathieu.silly@synchrotron-soleil.fr	Synchrotron Soleil
SIMON	Marc	marc.simon@sorbonne-universite.fr	CNRS & Sorbonne Université
SIMON	Pardis	pardis.simon@univ-lille.fr	Université de Lille
SPELTA	Tarek	tarek.spelta@cea.fr	CEA
TAGNE KAEGOM	Calvin	calvin.tagne-kaegom@univ-lorraine.fr	Université de Lorraine
TEJEDA	Antonio	antonio.tejeda@cnrs.fr	CNRS
TISON	Yann	yann.tison@univ-pau.fr	UPPA
TSAMO TAGOUGUE	Guy Vano	Guy_Vano.TSAMO_TAGOUGUE@uca.fr	Université Clermont-Auvergne
WALCZAK	Lukasz	s.prevot@scientec.fr	PREVAC
WEBER	Matthieu	matthieu.weber@grenoble-inp.fr	GrenobleINP/CNRS
XING	Sarah	sarah.xing@cryoscan-uhv.com	CryoScan
ZAKHTSER	Alter	alter.zakhtser@cea.fr	CNRS
ZAPATA	Ramiro	ramiro.zapata@saint-gobain.com	Laboratoire Surface du Verre et Interfaces UMR 125
ZWINGELSTEIN	Thibaut	thibaut.zwingelstein@femto-st.fr	UFC