

Programme

Mercredi 31 mai 2023

09h00

Accueil et café de bienvenue

10h00

Ouverture des journées

10h10

Christine DUPONT

**Analyse XPS de systèmes organiques et biologiques :
des fonctions chimiques aux propriétés**

10h50

10h50 Pierre-Louis MARTIN

Analyse XPS de la surface de films d'Al-N-O-Cu déposés par pulvérisation magnétron réactive

11h10 Caroline ELIAS

Ammonia source molecular beam epitaxy of $Sc_xAl_{1-x}N/GaN$ high electron mobility transistor heterostructures

11h30 Physical Electronics – Wolfgang BETZ

Combination of XPS and HAXPES: A Powerful Tool for Analyzing Thin Films and Buried Interfaces

11h45 Meyrem BOUAZIZ

Direct imaging of band structure for cvd grown rhombohedral-stacked bilayer WSe_2 using nanospot angle-resolved photoemission

12h05 Jules GALIPAUD

Chimie organométallique de surface pour l'ALD : étude du mécanisme de formation de couches minces WS_2

12h25 Chiara MASTROPASQUA

Graphene growth mechanisms during propane/hydrogen CVD on SiC

12h45 Kratos Analytical – Chris BLOMFIELD

Easy XPS – Realisation of Automated Analysis

13h00

Pause Déjeuner – Poster – Stands

14h30

Fabrice BOURNEL

NAP-XPS pour l'étude de processus électrochimiques ou catalytiques

15h10

15h10 Federico CAPONE

In situ XPS synchrotron study of solid-liquid interphase in lithium-ion batteries

15h30 Karama GHAMGUI

Caractérisation physico-chimique des interfaces électrodes/électrolytes dans les batteries Li-ion constituées d'une anode de TNO

15h50 SPECS – Brice HOFF

Recent SPECS developments for high performance XPS and ARPES

16h05

Café – Poster – Stands

16h30

16h30 Laurent XU

Analyse angulaire parallèle en XPS pour l'étude de la courbure de bande de la surface du GaN selon le dopage et les traitements de surface

16h50 Roberto FANTIN

Electron removal mechanism from $LiCoO_2$ to CoO_2 probed by experimental and theoretical X-ray photoelectron spectroscopy

17h10 Luis CARDENAS

Détermination du transfert de charge à l'interface Pt/CeO_{2-x} dans des conditions de non-équilibre thermodynamique par photoémission résonnante (RESPES)

17h30 Mathieu CASPAR

Caractérisation des interfaces dans les accumulateurs tout-solide $Li_{1,2}Ti_{0,8}S_2 || Li_{5,7}PS_{4,7}Cl_{1,3} || Li$ par spectrométrie électronique

17h50 Thermo Fisher Scientific – Tim NUNNEY

Software tools for XPS surface analysis with *in-situ* correlative spectroscopy and *ex-situ* microscopy

18h05

Collation "Niçoise" – Poster

19h00

Fin de la première journée

Programme

Jeudi 1^{er} juin 2023

09h00

Matteo GATTI

Unraveling correlation effects with photoemission spectroscopy

09h40

09h40 Hadj ACHOUKHI

XPS and DFT study of Proton-Exchange Lithium Niobate

10h00 Santiago AGUDELO

Interface Control Layer in $\text{BaSr}_{1-y}\text{TiO}_3$ Based Varactors for 5G technology

10h20 Wilfried BAJOUN MBAJOUN

Étude structurale de l'approximant quasicristallin Ho-Au-Si(100)

10h40 Scienta Omicron – Hrag KARAKACHIAN

Recent Developments in Our Electron Spectroscopy Portfolio: A Brief Overview

10h55

Pause Déjeuner – Poster – Stands

11h30

11h30 Hassan MELHEM

La spectrométrie des photoélectrons au service de l'épithaxie en phase vapeur : application à l'analyse des interfaces GaAs/CdS

11h50 Debora PIERUCCI

Mapping the Energy Landscape from a Nanocrystal-Based Field Effect Transistor under Operation Using Nanobeam Photoemission Spectroscopy

12h10 Roman CHARVIER

Analyse chimique d'oxyde de molybdène sous stoechiométrie (MoO_{3-x}) par XPS et HaXPES

12h25 Scientec Prevac – Lukasz WALCZAK

Our Electron Spectroscopy solutions

12h40

Photo des JNSPE 2023

12h45

Pause Déjeuner – Poster – Stands

14h00

AG Fédération FRSPE : Bilan 2022-mai 2023
Discussions : Internationalisation de la FR
Rôle FR/constructeurs - AAP - Intervention CNRS

15h30

Café – Poster – Stands

16h00

Les Défis Scientifiques de la FRSPE :
Environnemental - Interfaces Enfouies - Operando
Fiabilité des données - Spin - Résolution temporelle

17h30

Poster* – Stands

19h00

Départ Bus

20h00

Soirée & Remise des prix

23h00

Retour Bus

* Conseil Scientifique 17h30 – 18h15

Programme

Vendredi 2 juin 2023

09h00

Charles GUILLEMARD
Apport de la photoémission résolue en spin en spintronique : gap de spin dans les Heuslers magnétiques

09h40

9h40 Isidoro LOPEZ MARIN
Défis liés à l'analyse XPS de nanoparticules fonctionnalisées de tailles extrêmement réduites à base de Ru et RuCo

10h00 Philip SCHULZ
Electronic Properties of Metal Halide Perovskites and their Interfaces with Charge Extraction Layers in Lateral Heterojunction Configuration

10h20 JEOL – Guillaume LATHUS
Les derniers développements Analytiques de la société JEOL

10h35

Café – Stands

10h50

10h50 Vincent FERNANDEZ
Apport de l'imagerie XPS pour la caractérisation d'une couche de passivation nanométrique à structure hétérogène: composition et environnement chimique

11h10 Mathieu FREGNAUX
The assistance of photoemission in the development of nanostructured optical windows

11h30 Mirella AL KATRIB
Kinetics of degradation and lattice reorganization of triple cation perovskites under XPS radiation

11h50

Clôture

12h00

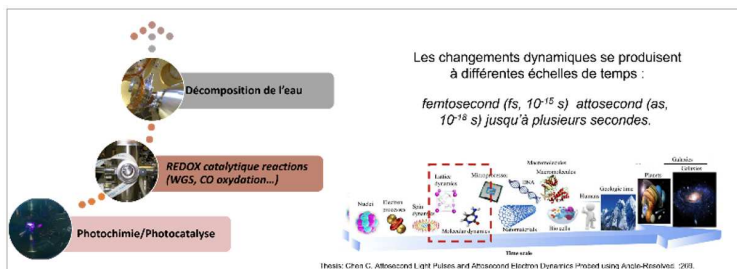
Déjeuner

DÉFIS de la FR SPE

Photoémission résolue en temps (Tr-PES)

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

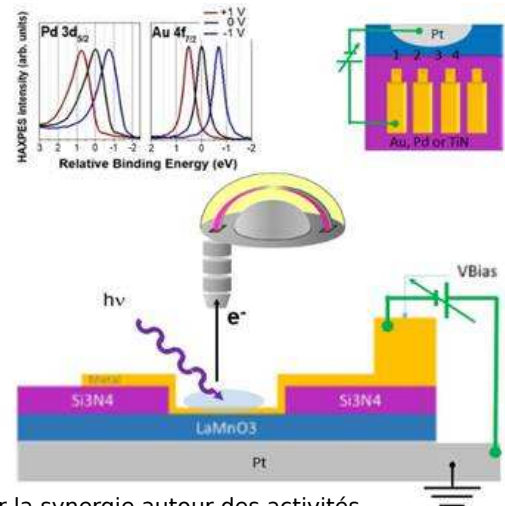
Les principaux acteurs ont été identifiés et un groupe de travail sur la problématique a été mis en place. Les besoins techniques en vue de réaliser les expériences sont en cours d'évaluation.



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

Operando

- Développement des méthodologies et montages
- Operando sous stimuli électrique, optique & électrochimique
- Montage de projets communs aux différents partenaires
- PEPR OPENSTORM (6 ans + 3 thèse/post-doc) équipes impliquées CEA-LITEN, IPREM, PHENIX, SOLEIL, CIRIMAT
- En Montage PEPR PV → Multiscale combined chemical, structural & electronic investigation of surface and interfaces in perovskites materials (CEA-Liten, IPVF, ILV, IMN, GeePs)



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

Analyse XPS de systèmes organiques et biologiques : des fonctions chimiques aux propriétés

Christine Dupont-Gillain^{a*}, Pierre Eloy^a

^a *Bio- and Soft Matter, Institute of Condensed Matter and Nanosciences, UCLouvain, Belgium*

*Contact: christine.dupont@uclouvain.be

Résumé

La composition chimique de la surface de matériaux et films organiques et biologiques détermine certaines de leurs propriétés. Par exemple, les interactions interfaciales entre fibres de renforcement et matrice polymère sont un élément clé des performances des matériaux composites. Ou encore, la réponse de l'organisme hôte à l'implantation d'un biomatériau dépend essentiellement des propriétés de surface de ce matériau et des biomolécules qui s'y adsorbent. La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) permet la caractérisation de la surface de matériaux et couches minces organiques et biologiques, moyennant quelques précautions lors de la préparation des échantillons et l'acquisition des données (conditions de séchage des échantillons hydratés ; montage de l'échantillon ; maîtrise de la charge de surface ; etc). Les données acquises permettent un accès direct à la composition élémentaire de surface. Elles contiennent également de l'information relative à la composition fonctionnelle, qui demande un travail de traitement des données plus approfondi et qui génère une connaissance de la zone interfaciale permettant de faire le lien avec les propriétés et fonctions des systèmes étudiés. Dans cet exposé, à travers l'étude d'une série de systèmes sélectionnés, nous ferons le lien entre données brutes, décomposition des spectres, composition fonctionnelle, et propriétés de surface. Un accent particulier sera mis sur la décomposition du pic du carbone C 1s, sans oublier la vérification de la cohérence de cette décomposition avec les informations tirées des pics des autres éléments détectés.

Des films minces d'acide poly(acrylique) (PAA) et d'oxyde de polyéthylène (PEO) ont été créés afin de moduler l'adsorption de protéines, selon le pH et la force ionique. L'XPS permet une détermination de la fraction de chacun des polymères au sein des films ainsi que la détermination de l'épaisseur des films sur base d'analyses à angle variable (AR-XPS). Le comportement des films vis-à-vis des protéines est lié à leur composition et épaisseur.

Des systèmes multicouches (« layer-by-layer ») ont été immobilisés par auto-assemblage sur différents matériaux, afin de leur conférer des propriétés anti-bactériennes via l'incorporation du peptide antimicrobien LL-37. L'analyse de la composition élémentaire globale obtenue par XPS et des composantes des pics du C 1s et du N 1s, mise en regard avec la stoechiométrie des constituants des multicouches (LL-37, héparine, chitosan), a permis de s'assurer de la présence du LL-37 et de révéler la fraction de chaque constituant au sein des films.

Différentes faces du bois de hêtre ont été analysées afin de mieux comprendre le lien entre sens de découpe et traitement de finition du bois et ses propriétés lors du collage d'éléments en « lamellé-collé ». La décomposition du pic C 1s a été effectuée via trois composantes représentatives de la signature chimique de la cellulose/hémicellulose, de la lignine, et des composés résiduels. L'évolution de la composition de surface lors du vieillissement du bois a également été explorée.

A travers différents exemples dont les trois exposés ci-dessus, différentes pistes pour l'exploitation des données XPS acquises sur des systèmes organiques et biologiques seront illustrées. En particulier, les stratégies menant à la détermination de leur composition fonctionnelle seront abordées, et mises en regard avec les propriétés des matériaux considérés.

Remerciements

C. Dupont-Gillain et P. Eloy remercient les chercheurs et chercheuses du pôle « Bio- and Soft Matter » qui ont contribué à la préparation des échantillons, l'acquisition des données XPS et leur traitement.

Analyse XPS de la surface de films d'Al-N-O-Cu déposées par pulvérisation magnétron réactive

Pierre-Louis Martin^{a*}, Mireille Richard-Plouet^a, Pierre-Yves Jouan^a, Valérie Brien^a

^a Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-4400 Nantes, France

*Contact: pierrelouis.martin@cnrs-imn.fr

Résumé

Dans le but d'étudier le comportement antibactérien de matériaux composites dans le système Al-N-O-Cu, différents échantillons ont été élaborés. La technique d'élaboration choisie (pulvérisation magnétron réactive) est une technique PVD (Physical Vapour Deposition) permettant de déposer des films minces sur des supports variés. Les propriétés antibactériennes étant dépendantes de l'état de surface des couches, la spectroscopie de photoélectrons (XPS) a été utilisée pour analyser finement l'état chimique de cette dernière.

La détermination de l'environnement chimique du cuivre a été principalement réalisé par l'analyse des signaux $2p_{3/2}$ et Auger $L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ du cuivre comparée à la littérature (CuO , $Cu_2O...$)¹ et l'analyse d'échantillons de référence (CuN), a facilité la décomposition des spectres. Cette décomposition est plus compliquée pour l'aluminium car les processus électroniques Al $2p/Cu$ $3p$ et Al $2s/Cu$ $3s$ sont proches en énergies de liaison. Ces résultats nous ont permis de comparer les compositions chimiques de surface des échantillons, de déterminer qualitativement et quantitativement les différents états chimiques présents sur celles-ci.

Pour compléter l'analyse du matériau dans son volume, nous avons réalisé un profil d'érosion, qui tend à montrer une diffusion du cuivre du volume vers la surface. Si la réactivité de la surface des échantillons se traduit lors de la mise en contact avec l'atmosphère par une hydroxylation et une oxydation, la réactivité sous faisceau lors de la mesure se manifeste par une réduction du cuivre, notamment de $Cu(II)$ vers $Cu(I)$ qu'il convient de prendre en compte.

Références

1. Biesinger, Mark C. « Advanced Analysis of Copper X-Ray Photoelectron Spectra: Advanced Analysis of Copper X-Ray Photoelectron Spectra ». Surface and Interface Analysis, vol. 49, n° 13, décembre 2017, p. 1325-34

Ammonia source molecular beam epitaxy of $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ high electron mobility transistor heterostructures

Caroline Elias^{a*}, Maud Nemoz^a, Frédéric Georgi^b, Lorenzo Rigutti^c, Maxime Hugues^a, Yvon Cordier^a

^a Université Côte d'Azur, CNRS, CRHEA, rue B. Gregory, 06560 Valbonne, France.

^b MINES PARIS, PSL University, Center for Material Forming (CEMEF), UMR CNRS, 06904 Sophia Antipolis, France

^c Normandie Univ., UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, 76000 Rouen, France

*caroline.elias@crhea.cnrs.fr

Abstract

Wide bandgap semiconductors like III-nitrides (GaN, AlN, InN...) and their alloys have become crucial elements for mobile telecommunications, radars and power switching. The high electron mobility transistors (HEMTs) have been developed with a lot of success in these applications.[1] Furthermore, thanks to its large piezoelectric and spontaneous polarization coefficients, scandium aluminium nitride (ScAlN) is a promising alloy that can be grown lattice matched on GaN (for a scandium content around 18%) in order to fabricate high performance HEMTs. [2][3] As the properties are highly dependent on the Sc molar fraction in the alloy, an accurate determination of this concentration is crucial.

In our study, 25 nm thick ScAlN films have been grown by ammonia-source molecular beam epitaxy under a nitrogen rich regime[4]. The structural properties have been studied by X-ray diffraction (XRD) measurements and a single wurtzite phase has been observed. XRD reciprocal space mapping around $(10\bar{1}5)$ reflection were performed to determine the lattice parameters in- and out-of-plane. It confirmed that the studied ScAlN layers are lattice-matched with GaN. Scandium content has been investigated with different techniques: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), secondary ion mass spectroscopy (SIMS), high-resolution x-ray diffraction (HRXRD) and atom probe tomography (APT). XPS is a surface chemical analysis and by successive etchings with argon ion beam, it is possible to obtain a composition profile. After removing surface pollution and oxides present at the surface, the analyses reveal stable atomic compositions in the different ScAlN films. The peaks with binding energies of 75 eV, 397 eV, 401 eV and 405 eV, correspond to Al 2p, N1s, Sc 2p_{3/2}, and Sc 2p_{1/2}, respectively. The relative Sc content is calculated from the Sc2p and N1s peak areas using Advantage software which takes into account the sensitivity factors of each atomic element. The relative amount of scandium Sc/N is around 14-16%. SIMS analyses confirm these values. By simulating the $2\theta/w$ scans of 0002 HRXRD reflection while taking into account the stiffness coefficients reported in [5], a scandium content between 12% and 14% was also deduced. In addition, 15-16 % of scandium is determined using APT, in agreement with the values obtained by XPS, SIMS and HRXRD.

This work was supported by French technology facility network RENATECH, the “Investissements d’Avenir” program GaNeX (ANR-11-LABX-0014), and the project GaN for Advanced Power applications (GaN4AP) supported by H2020 ECSEL JU under grant agreement No.101007310 and the French Direction Générale des Entreprises (DGE).

This work was supported by French technology facility network RENATECH, the “Investissements d’Avenir” program GaNeX (ANR-11-LABX-0014), and the project GaN for Advanced Power applications (GaN4AP) supported by H2020 ECSEL JU under grant agreement No.101007310 and the French Direction Générale des Entreprises (DGE).

References

- [1] A.C. Liu et al, Micromachines 12 (7), 737 (2021)
- [2] S. Leone et al., Phys. Status Solidi RRL, 14, 1900535 (2020)
- [3] M. Hardy et al., Appl. Phys. Lett., 110, 162104 (2017)
- [4] C. Elias et al., APL Mater., 11, 031105 (2023)
- [5] O. Ambacher et al., Journal of Applied Physics, 129 (20), 10.1063/5.0049185 (2021).

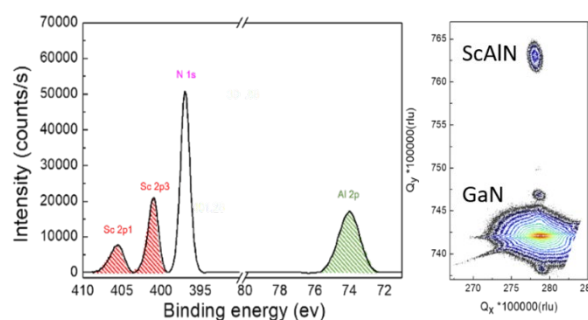


Figure 1. XPS spectrum of ScAlN sample grown at 670°C growth temperature, b) XRD reciprocal space mapping at $10\bar{1}5$ reflection.

Combination of XPS and HAXPES: A Powerful Tool for Analyzing Thin Films and Buried Interfaces

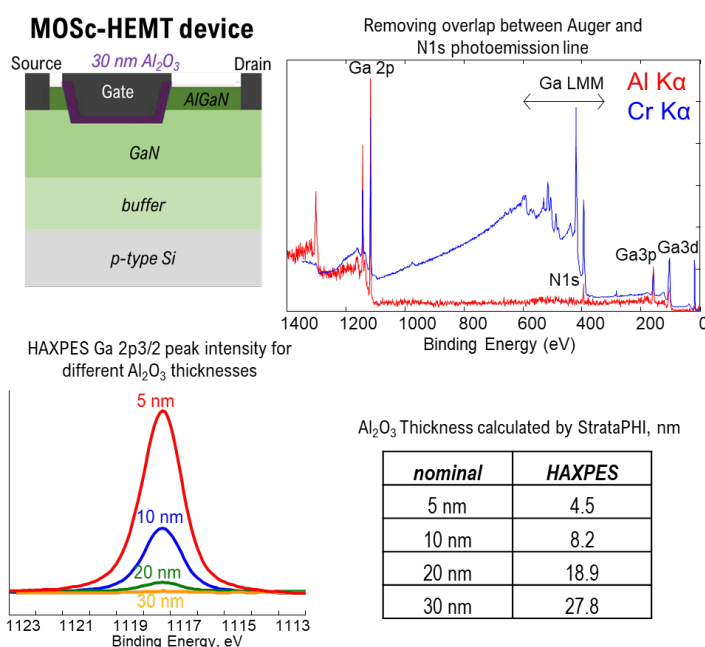
Wolfgang Betz, Sarah Zaccarine, Jenny Mann, Kateryna Artyushkova

Physical Electronics, 18725 Lake Drive East, Chanhassen, MN 55317, USA, wbetz@phi.com

Abstract:

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) is a widely used surface analysis technique with many well-established industrial and research applications. The surface sensitivity (top 5-10 nm) of XPS and its ability to provide short-range chemical bonding information makes the technique extremely popular in materials characterization and failure analysis laboratories. While its surface sensitivity is an important attribute, in some cases, the depth of analysis of XPS is not sufficient to analyze buried interfaces without first sputter etching the sample surface. However, sputter etching can often lead to alterations of the true surface chemistry.

An alternative to sputtering etching the sample is Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES), available at some synchrotron facilities.¹ HAXPES utilizes X-rays typically defined as having energies greater than 5 keV. By increasing the photon energy of the X-ray source, the mean free path of photoelectrons is increased, resulting in an increased information depth obtained from the sample. Depending on the energy used, these hard X-rays can provide depths of analysis three or more times that of soft x-rays used on conventional XPS systems. HAXPES measurements are, therefore, more sensitive to the bulk, and contributions from the surface are minimized.



In this talk, we will discuss recent developments on the PHI *Genesis* Scanning XPS/HAXPES Microprobe instrument, which utilizes both monochromatic aluminum (1486.6 eV) and monochromatic chromium (5414.8 eV) X-ray sources for XPS and HAXPES analysis, respectively. We will introduce the advantages of lab-based HAXPES, especially of sources with energy higher than 5 keV. Several application areas will be highlighted to show the advantages of the Cr X-ray source in the analysis of battery materials, microelectronics, carbon-containing materials, and perovskites. Significant advances have been made in developing sensitivity factors for quantitative HAXPES analysis. We will also present the application of angle-resolved HAXPES as a non-destructive method for thin film structure analysis.

References:

[1] O. Renault, P-M. Deleuze, J. Courtin, T. R. Bure, N. Gauthier, E. Nolot, C. Robert-Goumet, N. Pauly, E. Martinez, and K. Artyushkova, " Faraday discussions **236** (2022): p. 288. Doi: 10.1039/D1FD00110H

DIRECT IMAGING OF BAND STRUCTURE FOR CVD GROWN RHOMBOHEDRAL-STACKED BILAYER WSe₂ USING NANOSPOT ANGLE-RESOLVED PHOTOEMISSION

Meryem Bouaziz¹, Aymen Mahmoudi¹, Nathan Ullberg², Geoffroy Kremer¹, Pavel Dudin³, José Avila³, Mathieu Silly³, Vincent Derycke², Marco Pala¹, Iann C. Gerber⁴, Julien Chaste¹, Fabrice Oehler¹, Abdelkarim Ouerghi¹

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

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

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

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

*Contact: : meryem.bouaziz@universite-paris-saclay.fr

Résumé

Twisted layers of atomically thin two-dimensional materials support a broad range of novel quantum materials with engineered optical and transport properties^{1,2}. Transition metal dichalcogenides (TMDs) in the rhombohedral (3R i.e. 0° twist) crystal phase have been the focus of significant research interest in optical applications due to their particular broken inversion symmetry. Here, we report an experimental and theoretical study of WSe₂ homo-bilayers obtained in stable 3R configuration by chemical vapor synthesis^{3,4,5}. We investigate the electronic and structural properties of these 3R WSe₂ bilayers with 3R stacking using micro-Raman spectroscopy, angle-resolved photoemission nano-spectroscopy measurements (nano-ARPES) (figure 1) and Density Functional Theory (DFT) calculations. Our results demonstrate that WSe₂ bilayers with 3R crystal phase (AB stacking) show a significant spin-orbit splitting estimated to 550 ± 20 meV. We derived experimentally effective hole masses of 0.48 m_e and 0.73 m_e at K point for upper and lower bands, respectively. Our work opens up new perspectives for the development of optoelectronic and spintronic devices based on 3R TMD homo-bilayers.

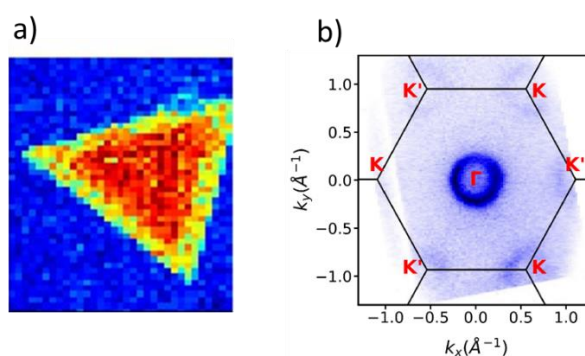


Figure 1: a) Spatially resolved ARPES map of the bilayer 3R-WSe₂ sample; b) Iso-energy cut in the Γ K plane obtained in surface-sensitive conditions ($h\nu = 100$ eV) at -2 eV binding energy

Références

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

Chimie organométallique de surface pour l'ALD : étude du mécanisme de formation de couches minces WS₂.

Jules Galipaud^{*a,b}, Medet Zhukush^c, Elsje Quadrelli^d

^aUniv Lyon, INSA Lyon, UCBL, CNRS, MATEIS UMR5510, Villeurbanne, France

^bUniv Lyon, ECL, CNRS, LTDS UMR5513, Ecully, France

^cUniv Lyon, UCBL, CNRS, CP2M UMR 5128, Villeurbanne, France

^dUniv Lyon, CNRS, IRCELYON UMR 5256, Villeurbanne, France

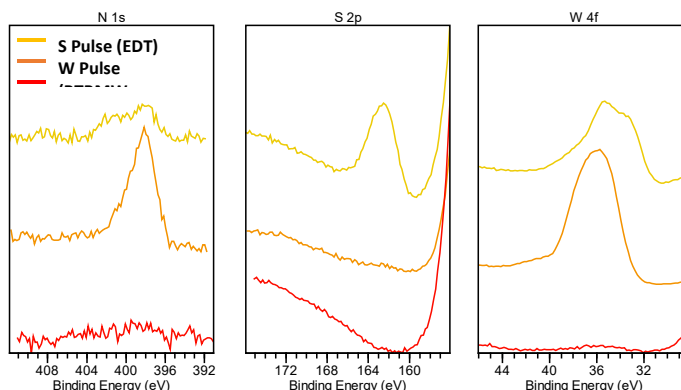
^{*}Contact: jules.galipaud@ec-lyon.fr

Résumé

Le dépôt de couches atomiques (ALD, Atomic Layer Deposition) est une technique de dépôt de couches minces et ultramince basée sur la succession de réactions de surface autolimitées de deux ou plusieurs précurseurs chimiques. Ces espèces étant apportées à la surface en phase vapeur, les dépôts ALD ont pour propriété d'être conformes à la surface du substrat avec un très bon contrôle de l'épaisseur déposée. La compréhension des réactions de surface, en particulier lors des premiers cycles de dépôt, est d'une importance capitale pour le choix des précurseurs, l'occurrence de coproduits indésirables, la couverture et la qualité des films déposés.

Dans cet objectif, cette étude propose une méthodologie couplant 3 voies réactionnelles afin d'étudier au mieux l'action des précurseurs ALD : une voie en solution utilisant des précurseurs silanisés, une voie en phase gaz sur un substrat de silice mésoporeux (haute surface spécifique) et une voie en phase gaz sur substrat d'oxyde thermique SiO₂@Si sur wafer de silicium. L'objectif est de multiplier les techniques d'analyses grâce à ces différentes approches et d'étudier plus en profondeur les mécanismes de chimie organométallique moléculaire et de surface en jeu dans le processus ALD¹. La réaction étudiée ici est la formation de WS₂ par réaction du Bis(tert-butylimido)bis(diméthylamido)tungstène (VI) (BTBMW, précurseur de Tungstène) avec le 1,2-éthanedithiol (EDT, précurseur de soufre). Le BTBMW a déjà démontré sa capacité à former des films de WS₂ par ALD par réaction avec H₂S² tandis que l'EDT est une alternative moins nocive que H₂S tout en apportant une facilité dans la caractérisation des mécanismes chimiques.

La présentation prendra le point de vue de la spectroscopie de photoélectrons pour étudier la réaction par étapes de BTBMW et EDT dans ces trois voies réactionnelles. Les résultats seront comparés aux autres techniques d'analyse utilisées lors de la synthèse (DRIFT et RMN) pour montrer que lors des deux premiers cycles ALD, le BTBMW et l'EDT réagissent bien par substitution d'un groupe amine du BTBMW par un soufre de l'EDT tout en conservant un thiol pour le greffage d'un BTBMW lors du cycle suivant. Les mécanismes mis en jeu lors du traitement thermique pour former WS₂ seront aussi discutés à travers des expériences de recuit *in situ*.



Références

1. Copéret, C. et al. Surface Organometallic and Coordination Chemistry toward Single-Site Heterogeneous Catalysts: Strategies, Methods, Structures, and Activities. *Chem. Rev.* 116, 323–421 (2016).
2. Wu, Y. et al. A Self-Limited Atomic Layer Deposition of WS₂ Based on the Chemisorption and Reduction of Bis (t-butylimino)bis(diméthylamino) Complexes. *Chem. Mater.* 31, 1881–1890 (2019).

Graphene growth mechanisms during propane/hydrogen CVD on SiC

**C. Mastropasqua,^{a,b} A. Lamrani Alaoui,^a A. Reserbat-Plantey,^a M. Al Khalfioui,^a M.-T. Dau,^a
M. Portail,^a M. Koudia,^b M. Abel,^b I. Berbezier,^b and A. Michon^{a,*}**

^a Université Côte d'Azur, CNRS-CRHEA, Valbonne, France

^b Aix-Marseille Université, CNRS-IM2NP, Marseille, France

*Contact: adrien.michon@crhea.cnrs.fr

Summary

Propane/hydrogen CVD growth of graphene on SiC, studied since 2010,¹ consists simply to grow graphene from propane in a hydrogen/argon atmosphere. The presence of hydrogen in the gas phase promotes Si excess on the surface, hence making impossible graphene growth without propane flow.² This makes propane/hydrogen CVD very different from silicon sublimation where graphene grows from a carbon excess on SiC. Graphene films are mainly grown in a propane/hydrogen/argon gas mixture at high temperature (1550°C) near atmospheric pressure, conditions allowing to grow uniform n-doped monolayers on 2'' SiC wafers. Graphene films prepared in such conditions have been widely used for applications in electrical metrology³ or as a substrate for van der Waals epitaxy of nitrides⁴ or 2D materials.⁵ Though, a complete growth study for these specific growth conditions was still missing. Our contribution will present first elements of this study and discuss the growth and hydrogenation mechanisms occurring both during growth step and cooling down. It will also underline the interest of XPS to study hydrogenation mechanisms in the case of graphene growth on SiC.

All our samples were studied with XPS and AFM. A first set of samples, consisting in graphene films grown with different hydrogen/argon ratio, allows to observe the formation of different graphene structures and interfaces with SiC, from disordered multilayer graphene on a hydrogenated interface to monolayer graphene on a buffer layer (typical spectra are presented in Fig. 1). XPS is particularly useful to evidence the transition from hydrogenated to buffer layer interface. In order to study the different steps of graphene formation, we have grown samples with different growth time in conditions leading to the formation of a buffer layer interface. Surprisingly, incomplete graphene layers presented hydrogenated interfaces, suggesting hydrogenation of the interface during cooling down. This led us to optimize the cooling down to minimize changes in graphene interface during this last step. The new set of graphene samples with different growth time allows to observe the different steps of graphene formation, leading to a better understanding of growth. In addition, the optimized cooling down allows to improve the quality of graphene films grown on 2'' wafers.

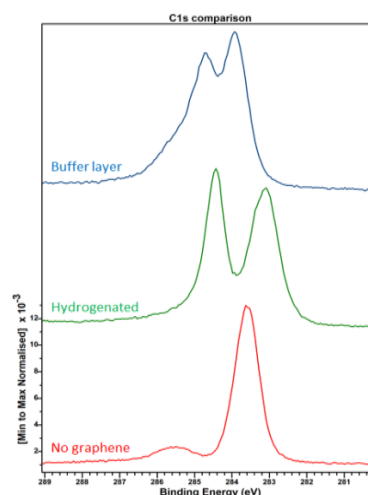


Figure 1. Typical spectra of graphene on a buffer layer (blue), graphene on a hydrogenated interface (green), and SiC without graphene (red)

Références

1. Auteur, A. Michon et al., Appl. Phys. Lett. **2010**, 97, 171909.
2. R. Dagher et al., Cryst. Eng. Comm. **2018**, 20, 3702.
3. R. Ribeiro-Palau et al., Nature Nanotechnology **2015**, 10, 965.
4. C. Paillet et al., Nanotechnology **2020**, 31, 405601.
5. Z. Ben Jabra et al., ACS Nano **2022**, 16, 5920.

Remerciements

This work received funding from the projects PlaGGe (Région Sud), VanaSiC (ANR PRCE 2022), and ETMOS (FLAG-ERA 2019). The authors thank Frédéric Georgi (CEMEF) for the support.

Easy XPS - Realisation of Automated Analysis

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

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

**Contact: adam.roberts@kratos.co.uk*

Résumé

Application of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for determination of electronic structure of complex materials has increased significantly over the last decade. This coincides with analytical instruments becoming more automated and an increase in first-time, non-expert Users. Over several generations of spectrometer the degree of automation and therefore ease of use has increased, with the current generation AXIS Supra⁺ being fully automated. As a result the spectrometer can be operated remotely and is significantly easier to operate for the novice User.

Having established that complexity has been reduced through hardware automation the next step is to support the analyst in interpreting the data to derive results. A growing area within analytical instrumentation is the incorporation of artificial intelligence, AI.

Although applying AI to XPS surface analysis is still some a way off, the necessary fundamentals already exist and are available in the latest releases of acquisition software. Robust peak identification is a crucial requirement that forms the foundation for any sample analysis, requiring a high degree of confidence in peak assignment. Importantly, improved computer-derived peak identification from unknown samples reduces user error or bias. This serves as the starting point for an automated sample analysis workflow referred to as Data-Dependent Analysis (DDA). This acquisition method identifies peaks in a survey spectrum, then acquires high-resolution, narrow region spectra from the major components. Large area, high resolution XPS is regularly utilized as the starting point for sample analysis. For an experienced analyst, DDA can simply be considered a time-saving acquisition method, while for an inexperienced analyst, it provides confidence that elements will be correctly identified and appropriate high-resolution spectra acquired.

To simplify spectral acquisition and interpretation in ESCAPE and guide analysis further, a Known-Sample Workflow (KSW) method has been defined. This method progresses a standard acquisition to allow charge correction and fitting of pre-defined component models to narrow region spectra. However, this type of analysis is only really suitable for well-known and highly reproducible samples and currently finds primary use in QA and QC type applications.

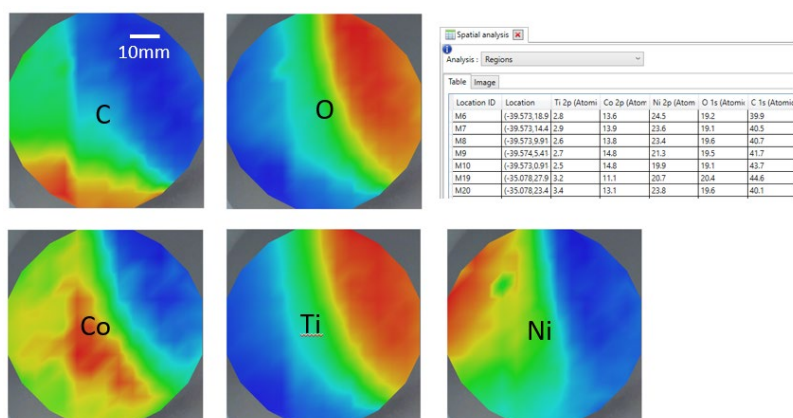


Figure 1. elemental concentration maps of combinatorial NiTiCo thin film generated from automatically quantified array of survey spectra.

The current environment of multi-User and non-expert Users, more than ever, the spectrometer needs to be reliable, repeatable and relatable. Reliable – is un failing in delivering results, Repeatable – consistency with data acquisition and processing, Relatable – simple, easy-to-use, non-expert. Here we demonstrate these principles with examples of high-throughput XPS analysis of cathode materials for Na-ion batteries and array analysis of a combinatorial ternary shape memory alloy, NiTiCo.

NAP-XPS pour l'étude de processus électrochimiques ou catalytiques

Fabrice Bournel^{a,b,*}, Jean-Jacques Gallet^{a,b}, F. Rochet^a

^a Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, Sorbonne Université, Paris, France

^b Associé Synchrotron SOLEIL, St Aubin, France

*Contact: fabrice.bournel@sorbonne-universite.fr

Résumé

Cela fait maintenant une vingtaine d'année que le premier article décrivant un ensemble expérimental de spectroscopie de photoémission induite par rayons X (XPS) à pression proche de l'ambiante (NAP-XPS, « Near-Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy ») au sein d'un synchrotron (Advanced Light Source, Berkeley, USA) était publié¹. Dus aux capacités exceptionnelles de tels systèmes en matière de suivi réactionnel dans des domaines très variés, le nombre de "NAP-XPS" associées à une ligne de lumière ou de laboratoire n'a cessé de croître et d'évoluer².

Au cours de cette présentation, je rappellerai brièvement le principe de la photoémission NAP et les avantages du couplage avec le rayonnement synchrotron. Je décrirai les derniers développements expérimentaux avec l'expérience de Sorbonne Université installée sur la ligne de lumière TEMPO du synchrotron SOLEIL. Cet équipement ouvre des opportunités variées pour aborder les conditions "operando" de la réactivité de surface. J'illustrerai mon propos à l'aide d'exemples dans des domaines aussi différents que la catalyse, l'électrochimie ou le dépôt de couches minces.



Echantillon devant l'entrée de
l'analyseur d'électrons

Références

1. Ogletree F., Bluhm H., Lebedev G., et al., *Rev. of Scien. Inst.*, **2002**, 73, 3872.
2. Schnadt J., Knudsen J., Johansson N., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2020**, 32, 413003.

In situ XPS synchrotron study of solid-liquid interphase in lithium-ion batteries

Federico G. Capone^{a,b,d}, Rémi Dedryvère^{c,d}, Alexis Grimaud^{d,e}, Jean-Pascal Rueff^b

^a PHENIX, Sorbonne Université, CNRS UMR 8234, 75252, Paris, France

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

^c IPREM, CNRS, Université de Pau & Pays de l'Adour, Pau, France

^d Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR 3459, 80039, Amiens, France

^e Department of Chemistry, Merkert Chemistry Center, Boston College, 2609 Beacon Street, Chestnut Hill, Massachusetts 02467, United States

federico.capone@synchrotron-soleil.fr

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) represent one of the pillars of the energy transition demanded by the climate changes¹. While the choice of the materials used as positive and negative electrodes determines the power energy, the voltage window is defined by the thermodynamic stability of the employed organic electrolytes. When pushing the batteries outside the stability window of the electrolyte, the electrolyte is decomposed, which can be stopped by the formation of a passivation layer at the surface of the electrodes. This is the case of the so-called Solid Electrolyte Interphase (SEI) at the surface of the negative electrode. While the SEI is responsible of the initial irreversible capacity loss during the first cycles, its electronic insulating character prevents further degradation of the electrolyte upon cycling. It is therefore clear why the understanding of the formation and stability of the SEI is of pivotal importance for improving safety², lifespan and power density³ of the next battery generations. Thanks to its high chemical and surface sensitivity, XPS is the suitable tool to study the heterogeneous and mosaic-like SEI, providing accurate information about its chemical composition. On the other hand, conventional XPS requires UHV environment, thus *ex situ* electrodes are usually rinsed with the electrolyte's solvent before the XPS analysis to remove the salt, which otherwise would precipitate at the surface. This procedure may induce changes in the external parts of the SEI, where the most soluble species can be found. To overcome such issues, we have developed approaches enabling *in situ* XPS analysis of the SEI⁴: (i) Near Ambient Pressure Photoemission Spectroscopy (NAP-PES), which allows to study electrodes surfaces with the presence of the electrolyte, and (ii) Hard X-ray Photoemission Spectroscopy (HAXPES), which enhances the probing depth to detect the signal of the electrodes through a very thin solid window. . First, the “dip & pull” method was used in combination with the NAP-PES setup at the HIPPIE beamline (Max-IV synchrotron, Sweden) to investigate the interphase formed on a Glassy Carbon (GC) electrode cycled against lithium metal as a function of applied voltage. Thanks to the choice of GC as a substrate, we were able to observe the formation and deposition of inorganic species on the GC electrode during the first discharge. Second, we will present preliminary results from HAXPES at the GALAXIES beamline (SOLEIL synchrotron, France) where the SEI is observed in a liquid electrochemical cell through a thin Si₃N₄ window. These results demonstrate the possibility to obtain spectroscopic information regarding the SEI growth and stability *in situ* (near *operando* mode) eventually helping to the optimization of lithium-ion batteries.

References

1. Gröger, O., et al., Journal of The Electrochemical Society, **2015**, 162(14), A2605.
2. Gauthier, M., et al., The journal of physical chemistry letters, **2015**, 6(22), 4653-4672.
3. Peled, E., et al., MRS Online Proceedings Library Archive, **1995**, 393.
4. Atkins, D., et al., Advanced Energy Materials, **2021**, 2102687.

Acknowledgments

Thanks to the European project BIG-MAP (Battery Interface Genome – Material Acceleration Platform) for the fundings.

Caractérisation physico-chimique des interfaces électrodes/électrolytes dans les batteries Li-ion constituées d'une anode de TNO

Karama Ghamgui^{a,b}, Cécile Courrèges^a, Antonin Gajan^b, Cécile Tessier^b, Hervé Martinez^{a,c}

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

^b TOTAL-SAFT, 111-113 Boulevard Alfred Daney, 33000 Bordeaux, France

^c Centrale Casablanca, Centre de Recherche Systèmes Complexes et Interactions, Bouskoura Ville verte, Maroc

Contact: karama.ghamgui@univ-pau.fr

Résumé

Proposé pour la première fois comme matériau d'anode en 2011 par Han, Goodenough et al.^[1], le matériau TiNb_2O_7 (TNO) a rapidement été envisagé comme électrode négative alternative au graphite ou à $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) dans les batteries Li-ion. Il présente une capacité spécifique proche de celle du graphite (386,7 mAh/g), avec une tension de fonctionnement relativement élevée (1,6 V vs Li^+/Li), permettant ainsi d'éviter la formation de réactions parasites en cyclage tout en conservant une capacité élevée à forte densité de courant et une expansion volumique inférieure à 10 %. L'ensemble de ces caractéristiques font du TNO un matériau particulièrement adapté pour les charges rapides nécessaires dans le cadre du développement des véhicules électriques^[1]. Il existe cependant à ce jour très peu d'études visant à comprendre les phénomènes aux interfaces électrode de TNO / électrolyte^{[2][3]}, à l'origine du vieillissement prématurée des batteries et des performances au sens large des batteries Li-ion. Notre étude vise donc à caractériser la formation des couches interfaciales (Solid Electrolyte Interphase (SEI)) en fonction des conditions de cyclage en utilisant des techniques d'analyse de surface complémentaires: Spectroscopie photoélectronique à Rayonnement X -XPS-, Spectroscopie d'électrons Auger -AES- et Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol - ToF-SIMS. Les premiers résultats XPS montrent la réversibilité du processus d'oxydo-réduction (réduction du Nb^{5+} en Nb^{4+} et Nb^{3+}) même après 50 cycles, ce qui met en évidence la stabilité du matériau actif au cours du cyclage. En revanche, les analyses par Microscopie Electronique à Balayage de l'électrode TNO après 50 cycles montrent des particules de TNO plus compactes et de taille réduite, ainsi que la formation d'une couche de passivation qui recouvre l'électrode de façon hétérogène. Cette couche de passivation a été étudiée avec deux liants différents (PVDF ou CMC-SBR) dans la formulation de l'électrode négative. L'étude électrochimique montre une chute progressive de la capacité au cours du cyclage avec le liant PVDF (75% après 50 cycles) associée à une augmentation de l'impédance de la batterie tandis que la rétention de capacité est de 93% après 50 cycles avec le liant CMC-SBR. Les résultats XPS montrent qu'à la 50^{ème} délithiation, la SEI a une composition plus organique avec le liant PVDF engendrant une résistivité au transfert de charges plus importante au cours du cyclage et donc une chute de capacité au cours du cyclage. L'étude de l'impact de la température (25°C et 60°C) et de la tension de coupure (0.8V et 1.2V) sur la SEI sont également en cours. Afin de compléter ces résultats des analyses Auger et ToF-SIMS sont envisagées.

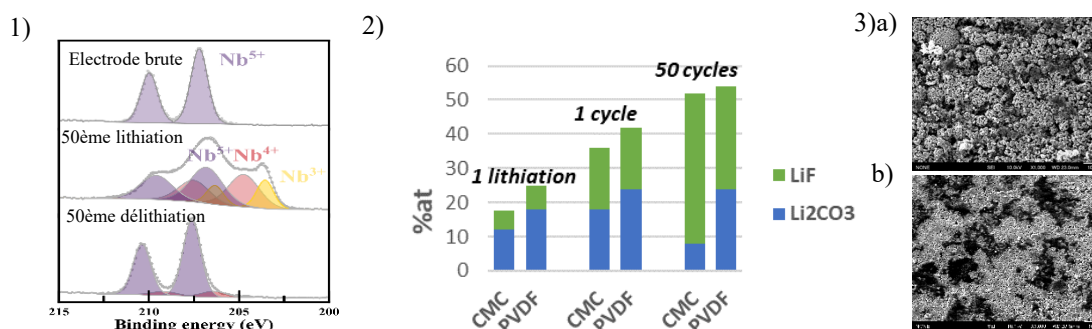


Figure 1 : 1) Spectre XPS Nb3d de l'électrode TNO avec un liant PDVDF avant cyclage, après la 50^{ème} lithiation et après la 50^{ème} délithiation 2) Composition chimique de la SEI au cours du cyclage avec le liant PVDF et CMC déterminée par XPS 3) Image MEB de l'électrode de TNO formulée avec un liant de PVDF a) avant cyclage b) après 50 cycles.

Références

- Han, J. T., & Goodenough, J. B., *Chemistry of materials*, **2011**, 23(15), 3404-3407.
- Buannic et al, *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4 (29), 11531-11541.
- Wu et al , *ACS applied materials & interfaces*, **2018**, 10 (32), 27056-27062.

ASTRAIOS 190: 2D momentum mapping electron analyzer for unrivaled ARPES performance

B. HOFF, S. BÖTTCHER, S. MÄHL, M. MEYER, O. SCHAFF, T. KAMPEN

SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, Germany

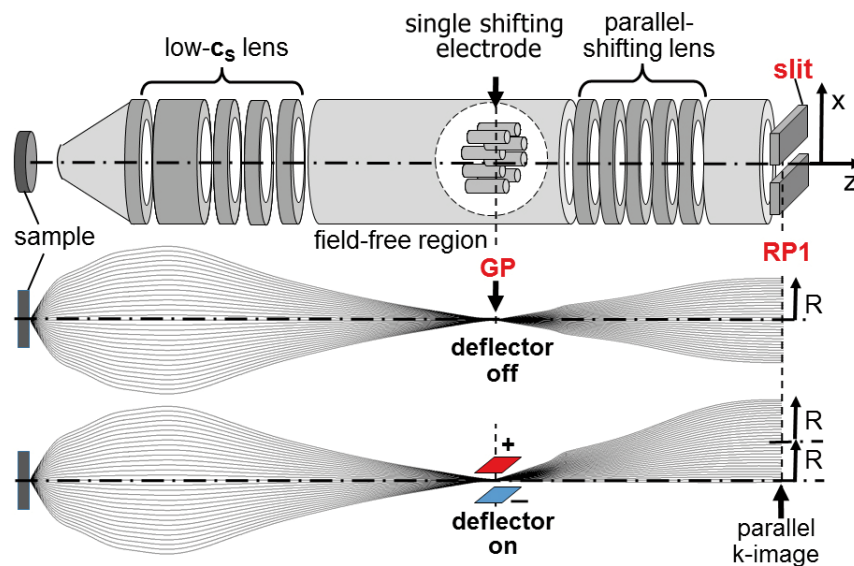
Contact : *Brice.hoff@specs.com*

Abstract:

ARPES spectrometers have recently taken a quantum leap in functionality and ease of use due to novel concepts in electron lens systems and more powerful data processing capabilities, massively cutting down the required time of effort of band structure observation and therefore increasing material screening capability. In this contribution we will present our newest development in ARPES spectrometer and high flux UV sources with small spot. The ASTRAIOS 190 is a 2D momentum mapping electron analyzer with a revolutionary direct k-mapping single spot shifting lens with a virtual entrance slit for ultimate k- and energy resolution.

One of the most important design aspects of the ASTRAIOS is the parallel momentum imaging: the divergent beam of electrons coming from the sample is converted into a perfect parallel bundle of electrons in the entrance plane of the analyzer. This is achieved by focusing the electrons into a sharp spot in the first real space image. A single shifting electrode assembly in this plane can shift the momentum image such that the full momentum space mapping can be performed on the full acceptance cone of the accepted electrons.

Figure :



Analyse angulaire parallèle en XPS pour l'étude de la courbure de bande de la surface du GaN selon le dopage et les traitements de surface

L. Xu^{a,b,*}, S. Guillemin^a, J. Biscarrat^a, et B. Pelissier^b

^a University Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000 Grenoble, France

^b University Grenoble Alpes, CNRS, LTM, Minatec Campus, Grenoble, France

*Contact: laurent.xu@cea.fr

Résumé

Le nitrure de Gallium (GaN) est un semi-conducteur à grand gap qui attire une attention croissante ces dernières décennies, notamment en électronique de puissance où ses propriétés physiques permettent la fabrication de composants opérant à plus haute tension, température et fréquence qu'avec le Si. Cependant, la difficulté de former un contact ohmique de haute performance sur GaN représente aujourd'hui un verrou majeur au développement de ces composants. En effet, un contact peu performant agit comme une résistance en série au sein du dispositif, ce qui va affecter à la fois la conception et l'efficacité du composant.

Un contact étant essentiellement une interface métal/semi-conducteur, les propriétés de la surface du matériau jouent un rôle crucial sur les performances obtenues. Cette étude s'inscrit dans ce cadre, et est basée sur l'utilisation de l'analyse angulaire parallèle en XPS pour accéder de manière qualitative la courbure de bande à la surface du GaN (ADXPS) [1]. Les effets du dopage et des différents traitements de surface seront ainsi étudiés.

Les analyses sont réalisées sur la plateforme IMPACT du LTM. Cette dernière présente la particularité de permettre l'analyse angulaire parallèle des échantillons sans aucuns tilts (fig.1), ce qui amène à s'affranchir des inévitables variations d'effet de charge induits par le tilt de ces derniers.

Par ailleurs, ces analyses sont couplées à la capacité d'analyse quasi-in situ des échantillons sur la plateforme, i.e. les étapes de traitements de surface et de mesure par ADXPS des échantillons sont réalisées de manière séquentielle, sans remise à l'air, via l'utilisation d'une valise Pfeiffer [2]. Les procédés plasma de traitement de surface étudiés sont réalisés dans l'une chambre d'un équipement de dépôt 300 mm du LETI. La combinaison des deux particularités décrites ci-dessus est un élément clé de ce travail.

Ce travail de thèse démarre. Ainsi, la présentation proposée sera axée sur l'exposé du principe de l'étude (fig.2) ainsi que la discussion des premiers résultats obtenus. Les perspectives de ce travail seront également exposées.

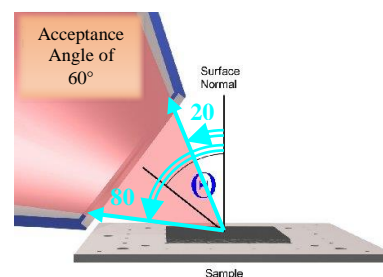


Fig 1 : Schématisation du principe de la pARXPS de la plateforme IMPACT

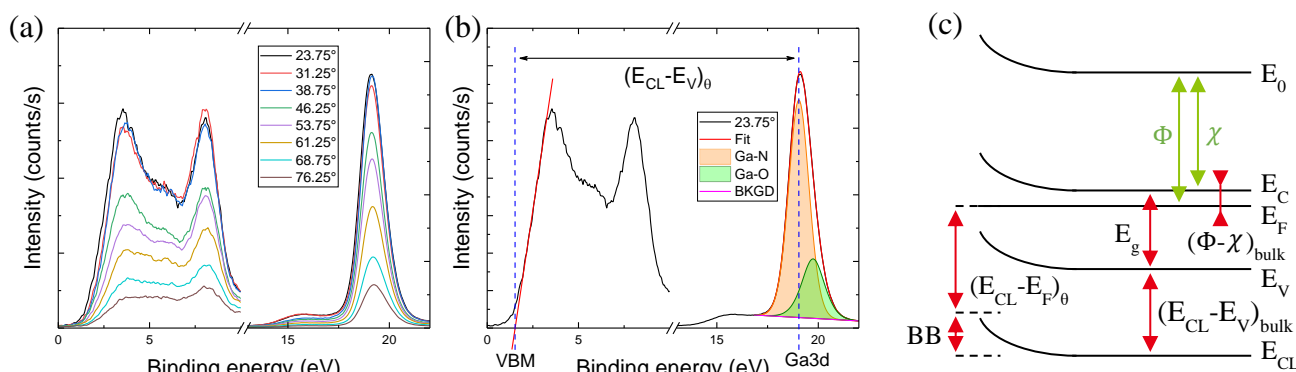


Fig 2 : (a) Le pARXPS réalise une mesure simultanée sur large gamme d'angles de take-off. (b) Puis, on extrait les paramètres pertinents pour chaque spectre. (c) Enfin, on calcule la courbure de bande (BB) comme illustré sur ce diagramme de bande d'un SC type-n. [1]

Références

1. Zhao, Y. & al. , Sci Rep, Volume 9, **2019**, 16969, ISSN 2045-2322, DOI : org/10.1038/s41598-019-53236-9
2. B. Pelissier & al. , Micro. Engin., Vol. 231, **2020**, 111401, ISSN 0167-9317, DOI : org/10.1016/j.mee.2020.111401

Remerciements

Ce travail a été soutenu partiellement par le programme N° ANR-10-EQPX-33, EQUIPEX « IMPACT » , ainsi que par le réseau RENATECH du CNRS.

Electron removal mechanism from LiCoO₂ to CoO₂ probed by experimental and theoretical X-ray photoelectron spectroscopy

Roberto Fantin^a, Ambroise Van Roekeghem^a, Anass Benayad^{a*}

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

*Contact: anass.benayad@cea.fr

Résumé

We studied the redox mechanism of lithium cobalt oxide (Li_xCoO₂, 0 < x < 1), the prototype cathode material in the Li-ion battery field, by a combination of in-lab soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, HAXPES) and two electronic structure simulation approaches, namely density functional theory (DFT) and cluster model calculations. Despite this material having been studied for decades, the interplay mechanism between cobalt and oxygen valence states during deintercalation, evinced by various X-ray spectroscopies and fundamental studies, is still to clarify¹⁻⁴. In fact, while oxygen participation to the oxidation process is nowadays accepted, the nature of the co-participating cobalt is doubtful, in particular with respect to the commonly-referred Co³⁺ (t_{2g}⁶) to Co⁴⁺ (t_{2g}⁵) reaction.

By using X-ray photoelectron spectroscopy, a technique extremely sensitive to ligand-metal charge transfer processes, we highlighted the transition from positive to negative ligand-to-metal charge transfer and the role of the Co 3d (e_g) - O 2p hybridization upon Li⁺ deintercalation. This was revealed by simulating the core Co 2p and 3d spectra using cluster model simulations to interpret the experimental satellites peaks related to bulk redox mechanism, enhanced by the use of harder X-rays⁵. DFT ground state calculations were used to derive the tight-binding model for the cluster model upon which Co 3d electron correlation and O 2p - Co 3d charge transfer were introduced, linking the *ab-initio* and empirical approaches towards understanding of the experimental spectra.

The proposed revision of the charge transfer mechanism in LiCoO₂ is relevant not only in the framework of its current application in Li-ion batteries, which is typically constrained by partial Li⁺ deintercalation to prevent material degradation, but also in the widespread research of next-generation battery materials, for which a precise understanding of the role of oxygen in the redox process, typically related to an increase in specific energy density, is essential.

Références

1. Van der Ven, A., Aydinol, M. K., Ceder, G., Kresse, G. et Hafner, J. *Phys. Rev. B*, **1998**, 58 (6), 2975-2987
2. Dahéron, L., Martinez, H., Dedryvère, R., Baraille, I., Ménétrier, M., Denage, C., Delmas et C., Gonbeau, D. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 5843-5852.
3. Mizokawa, T., Wakisaka, Y., Sudayama, T., Iwai, C., Miyoshi, K., Takeuchi, J., Wadati, H., Hawthorn, D. G., Regier et T. Z., Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, 111 (5), 056404.
4. Isaacs, E. et Marianetti, C. A. *Phys. Rev. B*, **2020**, 102 (4), 045146.
5. Fantin, R., Van Roekeghem, A. et Benayad, A. *Surf. Interface Anal.* 2022, 1-7

Remerciements

This work was supported by the “Recherches Technologiques de Base” program of the French National Research Agency (ANR) and by CEA FOCUS-Battery Program.

Détermination du transfert de charge à l'interface Pt/CeO_{2-x} dans des conditions de non-équilibre thermodynamique par photoémission résonnante (RESPES)

C. Molinet^a, E. Vera^a, M. Silly^b, P. Vernoux^a, S. Loridant^a, L. Cardenas^{a*}

^a Univ Lyon, Université Claude Bernard-Lyon 1, CNRS, IRCELYON-UMR 5256, 2 av. A. Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex, France

^b Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette CEDEX F-91192, France

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

Résumé

La cérine (CeO₂ ou CeO_{2-x} non stœchiométrique) est largement utilisée comme support en raison de sa capacité à stocker l'oxygène, ce dernier étant un réservoir d'électrons destinés à la formation ou annihilation de liaisons chimiques. Le système catalytique Pt/CeO_{2-x} présente un intérêt en raison de son activité catalytique pour de nombreuses réactions comme l'oxydation préférentielle du CO et la réaction de gaz à l'eau. Bien que les sites responsables de l'activité catalytique sont encore en discussion à ce jour, il existe un accord sur le fait que l'activité catalytique est associée à une forte interaction électronique localisée à l'interface métal-semiconducteur, connue sous le terme d'interaction électronique métal-support (EMSI).^[1] Compte tenu du fait que l'EMSI se produit à l'interface Pt/CeO_{2-x}, discerner entre espèces actives et spectatrices dont les structures électroniques sont très similaires (sites Ce_{ce}³⁺ (Ce³⁺)) devient très complexe. À ce jour, l'analyse des cations Ce³⁺ est limitée à l'étude des lacunes d'oxygène et défauts à charge « neutre » sous équilibre thermodynamique (O_o^x + 2Ce_{ce}^x → V_o^{••} + 2Ce_{ce}⁺ + 1/2O₂).

Dans cette étude, nous mettons en évidence le transfert de charge hors équilibre thermodynamique dans le périmètre de l'interface Pt/CeO_{2-x} à l'aide de la technique RESPES. En particulier, nous avons identifié les variations de transfert de charge entre l'état Ce 4f (DCe³⁺) et le Pt 4f sous exaltation laser (figure 1(a), (b) et (c)). Dans ce contexte, deux catalyseurs sous forme de poudre contenant 0.6%wt et 1.4%wt Pt dispersés sur CeO_{2-x} ont été analysés sous des cycles d'irradiation laser (λ=405 nm, ON/OFF). La figure 1(a) témoigne d'une réduction monotone du support (CeO_{2-x}, augmentation DCe³⁺) et du Pt 4f (Pt^{δ+} non-illustré) sous l'effet de l'illumination laser (photoréduction) comme reporté pour PtO massif.^[2] En revanche les figures 1(b) et (c) montrent que l'oxydation du CeO_{2-x} (diminution DCe³⁺) est concomitante avec la réduction du Pt 4f (augmentation Pt^{δ+}) dévoilant ainsi un transfert de charge depuis le support vers les espèces Pt. Cet effet est également visible dans d'autres régions de la bande de valence aux alentours de 6 eV et 10 eV (figure 1(a) et (b)). Ces bandes correspondraient à des espèces électrodonatrices localisées à l'interface, dont le comportement est différent lorsque le périmètre interfacial est variable (cf. figure 1(a) à 6 eV et 10 eV). Ce transfert de charge est matérialisé par la jonction métal-semiconducteur entraînant un déplacement du niveau de Fermi par l'accumulation d'électrons photogénérés partagés entre la bande de conduction de CeO_{2-x} et les espèces Pt.^[3] À cet égard, la périphérie ou la zone de déplétion de charge joue un rôle fondamental et souligne qu'en dehors de l'équilibre, l'interaction localisée sur le cation Ce³⁺ à l'interface est « non neutre » et se propage tout au long du périmètre de l'interface Pt-CeO_{2-x} sous la forme de polaron(s)^[4] ou de centres colorés (cf. figure 1(d)).^[5]

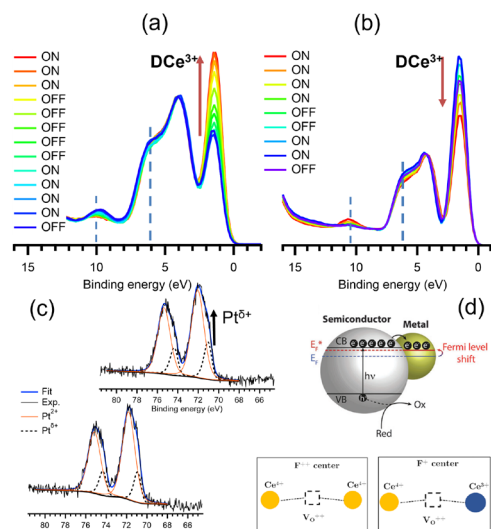


Figure 1: RESPES: 1.4%wt (a) et (b) 0.6%wt Pt/CeO_{2-x}. (c) Niveau de cœur Pt 4f. (d) Jonction métal-SC^[3] et effet électronique « F-center »^[5]

Références

1. C.T. Campbell. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 597-598
2. T.H. Fleisch. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5317
3. N. Guijarro, M. Prévot, K. Sivula. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 15655
4. C. Franchini, M. Reticioli, M. Setvin, U. Diebold. *Nat. Rev.* **2021**, *6*, 560
5. T. Thajudheen, A. Dixon, S. Gardonio, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 19929

Remerciements

Les auteurs remercient l'ANR pour le financement de cette étude dans le cadre du projet DYCAT : Catalyseurs dynamiques pour la production d'énergie propre.

Caractérisation des interfaces dans les accumulateurs tout-solide $\text{Li}_{1,2}\text{Ti}_{0,8}\text{S}_2 \parallel \text{Li}_{5,7}\text{PS}_{4,7}\text{Cl}_{1,3} \parallel \text{Li}$ par spectrométrie électronique

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

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

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

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

^d Ecole Centrale Casablanca, Centre de Recherche Systèmes Complexes et Interactions, Bouskoura Ville verte, Maroc

*Contact: mathieu.caspar@univ-pau.fr

Après trente ans de progrès continus, la technologie de batterie Li-ion largement utilisée commercialement se rapproche de ses limites de performances en terme de densité d'énergie, tout en présentant toujours des problèmes de sécurité dus à l'utilisation d'un électrolyte liquide inflammable. Le remplacement de cet électrolyte par un conducteur ionique solide ininflammable constitue la base d'une nouvelle génération d'accumulateurs tout-solide potentiellement plus sûrs et performants. L'utilisation de Li^0 à l'électrode négative, notamment, et d'électrodes positives épaisses permettent d'atteindre des densités d'énergies massiques et volumiques élevées. Cependant, des 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'électrolyte provenant de phénomènes mécaniques et/ou chimiques¹. Ainsi, il apparaît crucial de caractériser physico-chimiquement ces interfaces, aussi bien lors du montage des accumulateurs que pendant le cyclage électrochimique.

Dans ce travail, l'argyrodite ($\text{Li}_{5,7}\text{PS}_{4,7}\text{Cl}_{1,3}$) est l'électrolyte utilisé du fait de sa conductivité ionique élevée, de sa faible densité et de la possibilité de le mettre en forme à froid². L'originalité de cette étude réside d'une part dans le choix du matériau d'électrode positif $\text{Li}_{1,2}\text{Ti}_{0,8}\text{S}_2$ (LTS), au sein duquel des mécanismes redox cationiques et anioniques sont exploités (265 mAh.g^{-1} à $2,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$)³, et d'autre part dans l'étude des interfaces électrode/électrolyte. Ces interfaces enfouies dans le stack de la batterie LTS || Argyrodite || Li (Figure 1) nécessite des préparations spécifiques couplées à des spectroscopies d'analyse d'extrême surface (XPS Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X, Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol Tof-SIMS...). Nous avons pu mettre en évidence la formation d'une interphase chimique entre le LTS et l'argyrodite par l'étude de matériaux composites à partir de la mise en contact de ces deux matériaux. L'influence de cette interphase sur les performances du système en cyclage a été évaluée par des mesures spectroscopiques *ex situ* et *in situ*. L'ensemble de ces travaux contribuent à la compréhension et au développement des batteries tout solide.

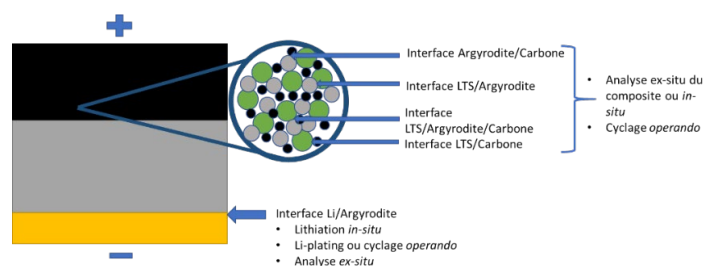


Figure 1 : Interfaces enfouies dans un accumulateur au lithium tout-solide et méthodes d'analyses envisageables

Références

1. C. Chen *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **2021**, *11*, 2003939.
2. X. Bai *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, 25663–25686.
3. F. Flamary-Mespoulie *et al.*, *Energy Storage Materials*, **2020**, *26*, 213–222.



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

Tim S Nunney*, Paul Mack, Helen Oppong-Mensah², Robin Simpson, and Richard White

Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, West Sussex, UK.

* Corresponding author: tim.nunney@thermofisher.com

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

Other experimental techniques which are unable to match the surface selectivity of XPS are able to provide complementary information to extend the data from XPS. Electron microscopy can provide high resolution imaging, with elemental composition provided by energy dispersive X-ray microanalysis, but without the same surface selectivity seen with XPS or Auger electron spectroscopy (AES). This can be a perfect complement to XPS analysis, so long as the same points of interest can be identified. Molecular spectroscopy, such as FTIR or Raman, can also provide complementary information to XPS, albeit with different sampling depths, which can be extremely useful to validate measurements or confirm particular molecular structures using the wide range of spectral libraries available for those techniques.

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

Identification des effets de la corrélation électronique par spectroscopie de photoémission

Matteo Gatti^{a,b,c*}

^a LSI, CNRS, CEA/DRF/IRAMIS, École Polytechnique, Institut Polytechnique de Paris, F-91120 Palaiseau, France

^b European Theoretical Spectroscopy Facility (ETSF)

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

*Contact: matteo.gatti@polytechnique.edu

Résumé

La description, la compréhension et la prédiction des effets des interactions électroniques sur les propriétés des matériaux sont l'un des grands défis de la physique de la matière condensée.

Dans les spectres électroniques, l'interaction coulombienne entraîne une renormalisation des énergies d'excitation et un transfert de poids spectral. Plus important encore, elle peut conduire à des structures qualitativement nouvelles, telles que les satellites en photoémission. Véritables signatures de la corrélation électronique, ces structures sont absentes dans une description à particules indépendantes, mais elles peuvent être comprises comme un couplage entre différentes excitations élémentaires.

Dans ce cadre, un ingrédient physique clé est l'écrantage dynamique de l'interaction coulombienne, qui est déterminé par les excitations de la charge électronique telles que les plasmons et les excitons. Il peut être mesuré par spectroscopie de perte d'énergie des électrons ou par diffusion inélastique des rayons X^{1,2}.

En s'appuyant sur une connaissance détaillée de l'écrantage dynamique, l'approximation des cumulants de la fonction de Green peut expliquer efficacement les satellites plasmoniques dans les spectres de photoémission des électrons de valence de plusieurs matériaux, allant des métaux simples aux oxydes de métaux de transition corrélés^{3,4,5}.

Enfin, l'effet combiné des interactions à plusieurs corps et des conditions expérimentales peut conduire à de nouvelles signatures dans les spectres mesurés, soulignant la nécessité de combler le fossé entre la théorie et les expériences³.

Références

1. K. Ruotsalainen, A. Nicolaou, Ch. J. Sahle, A. Efimenko, J. M. Ablett, J.-P. Rueff, D. Prabhakaran, M. Gatti, Phys. Rev. B **2021**, 103, 235136.
2. Ch.-P. Su, K. Ruotsalainen, A. Nicolaou, M. Gatti, A. Gloter, Adv. Optical Mater. **2023**, 11, 2202415.
3. J.S. Zhou, L. Reining, A. Nicolaou, A. Bendounan, K. Ruotsalainen, M. Vanzini, J.J. Kas, J.J. Rehr, M. Muntwiler, V. N. Strocov, F. Sirotti, M. Gatti, PNAS **2020**, 117, 28596.
4. F. Borgatti, J. A. Berger, D. Céolin, J. S. Zhou, J. J. Kas, M. Guzzo, C. F. McConville, F. Offi, G. Panaccione, A. Regoutz, D. J. Payne, J.-P. Rueff, O. Bierwagen, M. E. White, J. S. Speck, M. Gatti, and R. G. Egdell, Phys. Rev. B **2018**, 97, 155102.
5. M. Gatti, G. Panaccione, and L. Reining, Phys. Rev. Lett. **2015**, 114, 116402.

Remerciements

Je remercie les membres et les amis du groupe de spectroscopie théorique de Palaiseau pour de nombreuses discussions stimulantes.

XPS and DFT study of Proton-Exchange Lithium Niobate

Hadj Achoukhi^{a,b,c,*}, Céline Dupont^b, Olivier Heintz^b, Bruno Domenichini^b, Anne-Laure Poincel^c, Jérôme Hauden^c, Samuel Margueron^a

^a Département Temps-Fréquence, Institut Femto-ST, Besançon

^b Département Interfaces, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), Dijon France

^c Exail, R&I pôle photonique, 3 rue Sophie Germain, 25000 Besançon

*Contact: hadj.achoukhi@exail.com

Abstract

Lithium niobate (LN) is a widely used material in integrated optics especially because it is possible to modify its refractive index by applying an electric field. To design optical waveguides in LN, it is necessary to locally increase the refractive index. This can be achieved by proton exchange (PE) in a high-temperature bath of benzoic acid. The material is then annealed in a furnace to obtain an appropriate refractive index profile¹. The topmost layers of the guides play an important role in the stability of the optical parameters and can be the cause of undesirable shift in the operating point of electro-optic modulators².

In this study, XPS and AR-XPS measurements were carried out to compare the surface chemistry before and after proton exchange, as well as, as a function of annealing time. The different treatments have a significant influence on the oxygen chemistry especially on the proportion of OH groups. There are two types of OH groups: hydroxyl groups located on the extreme surface in an amorphous layer with protons of higher mobility that could exacerbate the drift, and another that forms inside the guide after proton exchange³. In addition to this work, surface energies have been calculated by DFT to simulate proton-exchange.

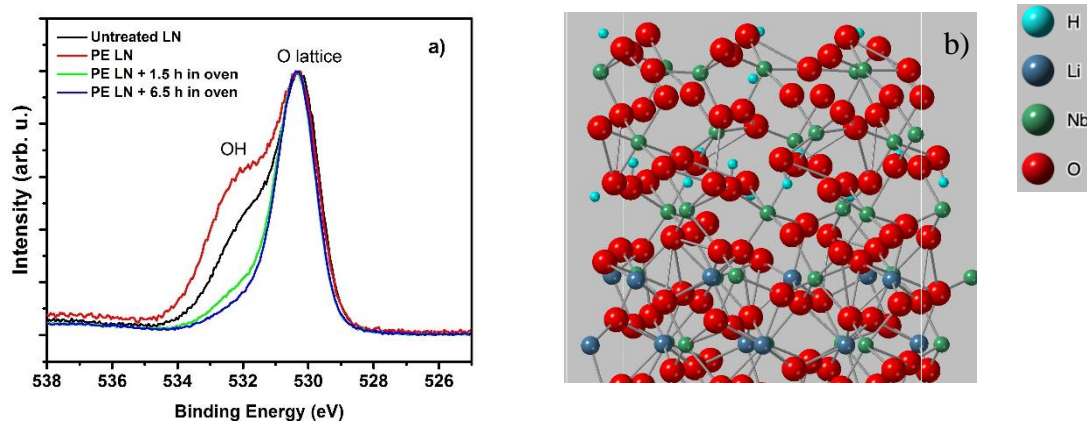


Figure 1. XPS spectra of O1s core level of LN after proton-exchange and after annealing (a). Slab image of LN determined by DFT calculations after proton-exchange of the first three layers of lithium (b).

References

1. Jackel, J. L., Rice, C. E., & Veselka, J. J. (1982). Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃. *Applied Physics Letters*, 41(7), 607-608.
2. Sosunov, A. V., Ponomarev, R. S., Yur'ev, V. A., & Volyntsev, A. B. (2017). Effect of the structure and mechanical properties of the near-surface layer of lithium niobate single crystals on the manufacture of integrated optic circuits. *Optoelectronics, instrumentation and data processing*, 53, 82-87.
3. Kuneva, M., & Tonchev, S. (2011). Spectroscopy of optical waveguiding layers. *Bulg. Chem. Commun*, 43, 276-287.

Interface Control Layer in $Ba_ySr_{1-y}TiO_3$ Based Varactors for 5G technology

Santiago Agudelo^{a*}, Nick Barrett^a, Christophe Lubin^a, Jérôme Wolfman^b, Beatrice Negulescu^b, Mudit Upadhyay^b

^aSPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

^bGREMAN, UMR7347 CNRS, Univ. de Tours, Parc de Grandmont, F-37200 Tours, France

*Contact: santiago.agudeloestrada@cea.fr

Résumé

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 tunable, ferroelectric (FE) capacitance is the preferred solution. Voltage-tunable capacitors (varactors) based on perovskite ferroelectric solid solution $BaSrTiO_3$ (BST) have excellent tunability/losses compromise leading to a far better quality factor (i.e. low dielectric losses at GHz frequencies) than other competing technologies¹. Working in 5G range or lower voltage requires the reduction of the film thickness. In thin films (~50 nm), the formation of a chemically distinct interface layer of up to 10 u.c. with altered dielectric properties and the increased leakage current can be detrimental to device performance². Within the framework of an ANR collaborative project “Be-Polar”, the idea is to mitigate these limitations by the introduction of an interface control layer or ICL, typically $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ that allows engineering the chemistry, promotes atomic rearrangement and hence preserves the best dielectric response. For a proper integration of an ICL in BST based varactors, it is mandatory to perform a systematic study of the ICL chemistry (LSMO_x with $0 < x < 1$), and effect of BST overlayer thickness (0-10uc).

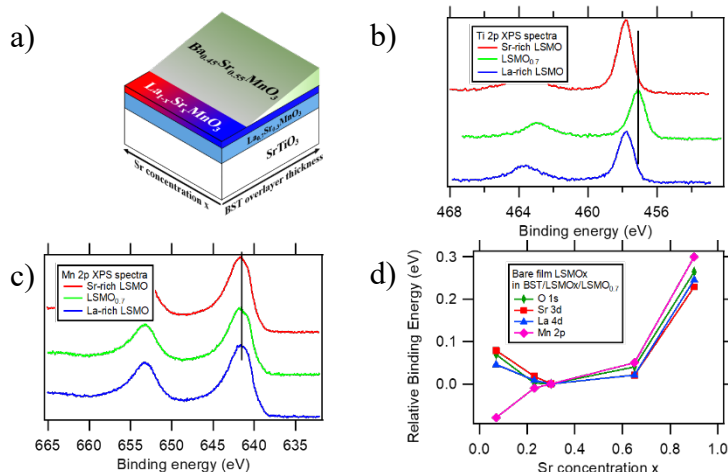


Figure 1. XPS study of variable thickness BST on LSMO_x Interface Control Layer. a) Sr 3d core-level, b) Ti 2p core-level, c) Mn 2p core-level, d) relative binding energy as a function of Sr

Samples were prepared by combinatorial pulsed laser deposition (CPLD)³ at GREMAN (Univ. Tours). CPLD allows fabrication of capacitors with continuously varying ICL stoichiometries and BST overlayer thickness in orthogonal directions on a single 10x10 mm² sample substrate (Fig.1a). The LSMO_x ICL varies from $LaMnO_3$ to $SrMnO_3$ and the BST thickness from 0 to 10 u.c.. High-resolution core-level photoemission spectroscopy with lateral resolution on the scale of the stoichiometry gradient is used to study the BST/ICL LSMO_x interface chemistry in BST/LSMO_x/LSMO_{0.7}.

The Ti 2p XPS spectra on BST films indicate the presence of two components: Ti^{4+} and Ti^{3+} (Fig.1b), consistent with the presence of V_O at the surface of BST. The Mn 2p_{3/2} XPS spectra (Fig.1c) present Mn^{3+} and Mn^{4+} species. The results suggest that the Mn^{3+} ions of LSMO are oxidized at the interface with BST. Crucially the change of the Mn^{3+}/Mn^{4+} ratio (for a specific BST overlayer thickness) leads to an insulating interface layer with respect to the stoichiometric LSMO_{0.7} electrode⁴. In addition, the free surface showed evidence of Ba rich surfactant⁵. We found that overall the features of the valence band as well as the core levels are shifted as x was increased (Fig.1d), indicating the systematic chemical-potential shift of LSMO thin films with hole doping.

Références

1. Tiggelman M. P. J., Reimann K., Van Rijs F., Schmitz J., Huetting R. J. E., IEEE Trans. Electron Devices, **2009**, 56, 2128-2136
2. Stengel M., Vanderbilt D., Spaldin N., Nat. Mater., **2009**, 8, 392-397
3. Wolfman J., Negulescu B., Ruyter A., Niang N., Jaber N., Practical Applications of Laser Ablation, **2020**
4. Jedrecy N., Jagtap V., Hebert C., Becerra L., Hrabovsky D., Barbier A., Portier X., Adv. Electron. Mater., **2021**, 7, 2000723
5. Agudelo-Estrada S., Barrett N., Lubin C., Wolfman J., Negulescu B., Andrezza P., Ruyter A., EPJ Web Conf., **2022**, 273, 01008

Remerciements

This project has received funding from the Agence Nationale de la Recherche under Grant No. ANR-20-CE24-0008-BePolar.

Etude structurale de l'approximant quasicristallin Ho-Au-Si(100)

^{1,*}W. Bajoun Mbajoun, ²G. H. Gebresenbut, ¹E. Gaudry, ²C. Pay Gómez, ¹J. Ghanbaja, ¹V. Fournée and ¹J. Ledieu.

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

²Uppsala University, Ångström Laboratory, SE-751 21 Uppsala, Sweden

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

Résumé

La découverte des Quasicristaux (QC) en 1984 par Dan Schechtman a suscité stupeur et intérêt de par leurs structures et leurs propriétés. Distingués des cristaux par l'absence de périodicité dans l'espace à 3 dimensions, les quasicristaux ont un arrangement atomique décrit en termes d'agrégats atomiques hautement symétrique. A chaque quasicristal correspond un ou plusieurs approximants quasicristallins. Ces derniers possèdent pour brique élémentaire des agrégats comparables à ceux identifiés dans les QC et présentent cette fois une symétrie de translation. Les approximants quasicristallins Au-Si-TR (terre-rare) ont une structure proche du quasicristal $MCd_{5.7}$ (M=Ca, Yb) construit à partir d'agrégats de type Tsai. Ces approximants quasicristallins ont été identifiés pour leurs propriétés magnétiques et thermoélectriques remarquables dérivant de leur structure complexe¹. Un agrégat de type Tsai est un agrégat constitué en son centre d'un tétraèdre suivi d'un dodécaèdre, un icosaèdre, un icosidodécaèdre et un triacontaèdre rhombique.

Contrairement au volume, la structure atomique et les propriétés de surface de ces approximants Au-Si-TR restent inexplorées. Plusieurs questions clés attendent des réponses, y compris concernant la stabilité des agrégats une fois exposés à la surface². Nous proposons ici une caractérisation de la surface (100) de $Ho_{1.04}Au_{4.85}Si_{1.324}$, approximant de type Tsai, en utilisant à la fois des techniques expérimentales et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La diffraction d'électrons lents (LEED) et la microscopie à effet tunnel (STM) montrent une reconstruction de surface de type (2x1). Les motifs présents sur cette dernière sont comparables aux motifs présents sur un des plans de volume pour lequel les calculs DFT ont été réalisés. Les mesures de spectroscopie de photoémission ultraviolet et le calcul de la densité d'états électroniques du volume montrent que la bande de valence est dominée par les états Au 5d. La réactivité de cette surface a été étudiée par adsorption d'oxygène. Après oxydation, la spectroscopie de photoélectrons X montre une ségrégation de Si et Ho en surface induit par adsorption d'oxygène.

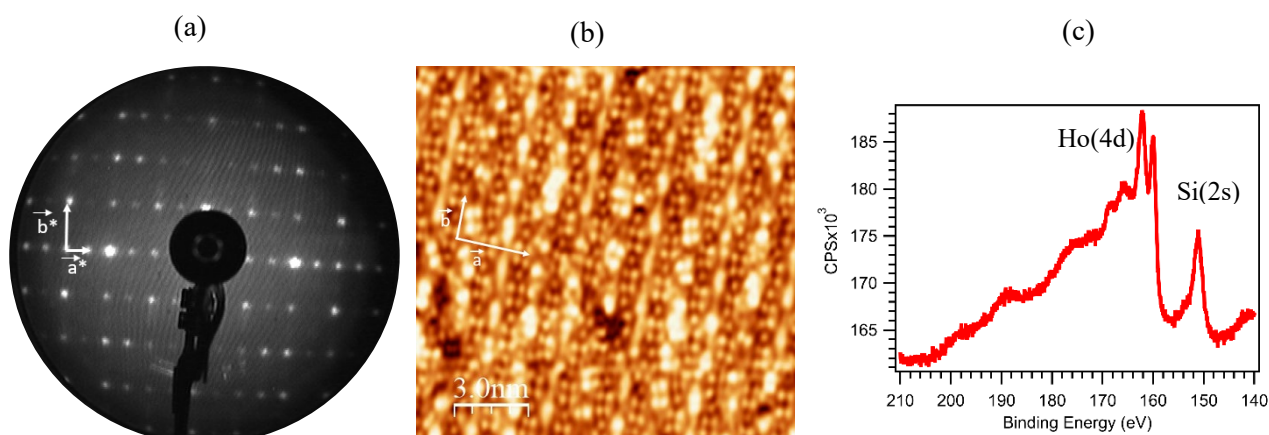


Figure 1 : (a) Cliché LEED à 22eV et (b) image STM de la surface (100) de $Ho_{1.04}Au_{4.85}Si_{1.324}$; Spectre xps des niveaux de cœur Ho 4d et Si 2s.

Référence

1. G.H. Gebresenbut et al., J. Phys. : Condens. Matter 26, (2014) 322202
2. E. Gaudry, J. Ledieu, V. Fournée, J. Chem. Phys., 154 (2021) 124706



Recent Developments in Our Electron Spectroscopy Portfolio: A brief Overview

Hrag KARAKACHIAN

Scienta Omicron

La spectrométrie des photoélectrons au service de l'épitaxie en phase vapeur : application à l'analyse des interfaces GaAs/CdS

Hassan MELHEM ^{a*}, **Géraldine HALLAIS ^a**, **Gilles PATRIARCHE ^a**, **Charles RENARD ^a**,
Laetitia VINCENT ^a

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

* hassan.melhem@c2n.upsaclay.fr

Le contrôle du polytypisme dans les semiconducteurs dont le GaAs zinc-blende et GaAs wurtzite. permet une nouvelle approche de l'ingénierie de bande. Malgré de nombreuses études, les propriétés électroniques et optiques du GaAs-w sont encore mal connues, et les résultats de mesures sont parfois contradictoires [1]. Communément, le GaAs-w est un matériau uniquement synthétisé sous forme de nanofils par croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Or, la configuration nanofil et les états de surfaces inhérents au rapport surface/volume peuvent en partie expliquer cette disparité de mesures. La synthèse de GaAs sous forme de couche mince qui pourrait permettre des mesures standards optiques (photoluminescence, cathodoluminescence...) et électriques (effet Hall, I(V)...) .

Pour cela, nous étudions la croissance de GaAs sur un substrat m-plane de CdS de structure wurtzite par épitaxie par jet chimique sous ultra vide avec les précurseurs triméthyl Gallium et tertybutyl Arsine. La chambre de caractérisation, comprenant un système d'analyse par spectrométrie des photoélectrons et d'électrons Auger, directement reliée à la chambre de dépôt, nous permet de réaliser des études de surface in-situ.

Grace à cet outil, nous montrons les modifications de l'état chimique de surface du substrat CdS après nettoyage/polissage et recuit thermique avec des analyses complémentaires en microscopie à force atomique. Après une faible exposition aux précurseurs TMGa et TBAs, des analyses couplées en Auger et en XPS montrent de manière inattendue la disparition du Cd avec la formation de liaisons S-Ga. (Fig.1). Ces résultats sont comparés à la littérature suggérant une formation par diffusion de CdGa₂S₄[2]. La structure cristalline de la couche GaS obtenue avec le précurseur TMGa seul est analysée par microscopie électronique en transmission et en X-ray Diffraction pour proposer un nouveau mécanisme de diffusion par substitution du Cd par le Ga. Sur cette surface, la couche de GaAs déposée est alors polycristalline de structure cubique et non wurtzite.

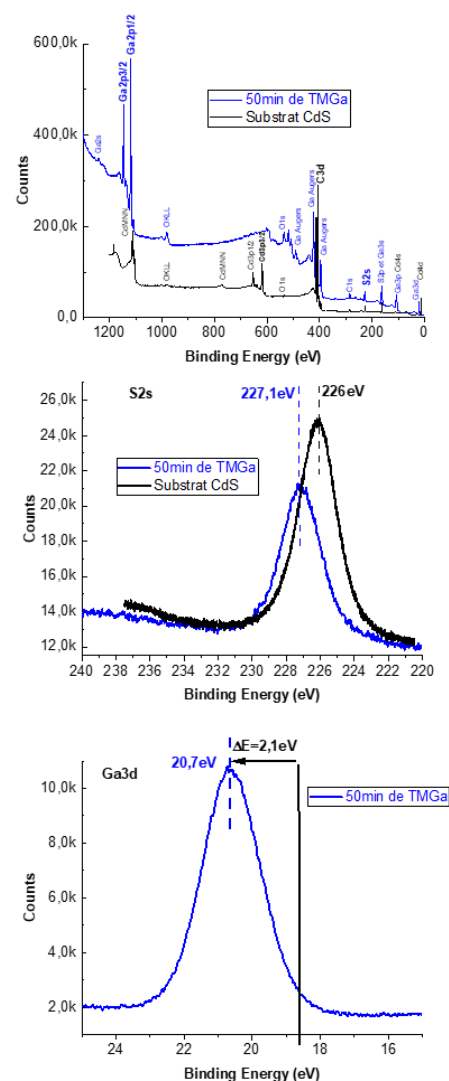


Figure 1. Spectres XPS sur le substrat de CdS (noir) et sur le substrat de CdS exposé au Ga (bleu) (a) spectres survey; (b) spectre S2p (c) spectre Ga3d

Références

- [1] Alexander Senichev, Pierre Corfdir. et autres, *Nano Research* **2018**, 11(9): 4708–4721
[2] E. D. Jones, *J. Phys. Chem. Solids* **1980** Vol. 41. pp. 1261-1265

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés au sein des plates-formes de micro nanotechnologies C2N et soutenus en partie par le réseau RENATECH et le Conseil général de l'Essonne. Le projet de recherche est financé par le programme European Union's Horizon 2020 research and innovation program sous la subvention 964191 (Opto Silicon). Ainsi que l'agence nationale pour la recherche (ANR) avec le projet ANR-17-CE030-0014-01 (HEXSIGE).

Mapping the Energy Landscape from a Nanocrystal-Based Field Effect Transistor under Operation Using Nanobeam Photoemission Spectroscopy

Mariarosa Cavallo^a, Erwan Bossavit^{a,b}, Yoann Prado^a, José Avila^b, Debora Pierucci^{a,*} and Emmanuel Lhuillier^a

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

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

*Contact: debora.pierucci@insp.upmc.fr

Résumé

As the field of nanocrystal-based optoelectronics matures, more advanced techniques must be developed in order to reveal the electronic structure of nanocrystals, particularly with device-relevant conditions¹. So far, most of the efforts have been focused on optical spectroscopy, and electrochemistry where an absolute energy reference is required. Device optimization requires probing not only the pristine material but also the material in its actual environment (i.e., surrounded by a transport layer and an electrode, in the presence of an applied electric field). In this talk, I will present a scanning soft X-ray photoemission microscopy study using the nano-X-ray beam of the ANTARES beamline at the Synchrotron SOLEIL to reveal the energy landscape in nanocrystal based devices (Figure 1). This method has very few constraints on the material of interests and can be applied to a large range of geometries (Field effect transistor (FET), interdigitated electrodes). I will show how using this method, we can have a direct access to the metal–semiconductor interface band bending at the micrometric scale, which is usually tricky to reveal using optical methods. Moreover, I will also present how this approach can be used to study the device under operation (*operando* measurements) to unveil the effect of the applied drain and gate electric fields. Using this method we were able to estimate the distance over which the gate effect can propagate through the thickness of a HgTe nanocrystal film, parameter that is critical in the design of phototransistors used for infrared sensing².

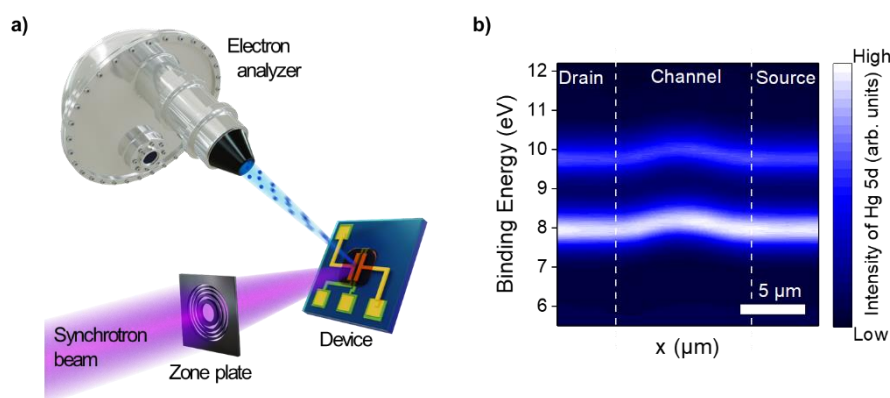


Figure 1: (a) Schematic of the X-ray photoemission microscope. A soft X-ray beam from the synchrotron is focused on the sample with sub μm resolution thanks to the zone plate (i.e., Fresnel lens). The photoemission signal is acquired point by point in a scanning mode with a hemispherical electron analyzer. (b) Integrated binding energy of the Hg 5d states doublet across the drain-source channel. Dashed lines highlight the position of the channel.

Références

1. C. Gréboval, A. Chu, N. Goubet, C. Livache, S. Ithurria, E. Lhuillier, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3627.
2. M. Cavallo, E. Bossavit, H. Zhang, C. Dabard, T. H. Dang, A. Khalili, C. Abadie, R. Alchaar, D. Matrippolito, Y. Prado, L. Becerra, M. Rosticher, M. G. Silly, J. K. Utterback, S. Ithurria, J. Avila, D. Pierucci, E. Lhuillier, *Nano Lett.* **2023**, *23*, 1363.

Analyse chimique d'oxyde de molybdène sous stoechiométrique (MoO_{3-x}) par XPS et HaXPES

Roman Charvier^{a,b,c*}, Marc Juhel^a, Olivier Renault^b, Alexia Valery^a, Denis Guiheux^a, Louis-David Mohgouk Zouknak^{a,b}, Bruno Domenichini^c

^a *STMicronics, 850 Rue Jean Monnet, F-38926 Crolles Cedex, France*

^b *Univ. Grenoble-Alpes, CEA,-Leti, F-3800 Grenoble, France*

^c *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS, Université Bourgogne-Franche-Comté, 21078 Dijon, France – FR CNRS 2050 SPE*

*Contact: roman.charvier@st.com

Résumé

La spectroscopie de photoélectron utilisant des rayons X mous (XPS) ou des rayons X durs (HaXPES) donne une information sur les environnements chimiques des éléments présents dans la partie superficielle des matériaux. Le CEA-Leti s'est récemment doté d'un nouveau spectromètre combinant XPS et HaXPES utilisant deux sources micro-focalisées de rayons X : une anode d'aluminium ($h\nu = 1486.7$ eV) permettant d'analyser la partie du matériau la plus proche de la surface et une anode de chrome ($h\nu = 5415,8$ eV) permettant d'augmenter la profondeur sondée d'un facteur 3 et d'étendre le nombre de niveaux de cœur accessibles.

Dans cette contribution, nous étudions, par une combinaison XPS et HaXPES, la stoechiométrie d'oxydes de molybdène utilisés notamment en électronique organique¹. Des modèles fiables pour une analyse quantitative précise de la valence Mo^{5+} sont, en effet, requis de manière à suivre la stabilité chimique des dépôts lors des étapes successives de fabrication des dispositifs. En outre, les propriétés photochromiques des oxydes de molybdène, pouvant se traduire par une instabilité sous rayons X, sont à prendre en compte². Pour cela, nous proposons en premier lieu un protocole de mesure permettant de limiter les modifications potentiellement initiées par les sources de rayons X. Ensuite, un modèle d'analyse et de traitement des spectres du niveau de cœur $\text{Mo}3d$, le plus couramment étudié, est proposé et utilisé comme référence pour le développement d'un modèle adapté au niveau de cœur $\text{Mo}2p_{3/2}$ (Figure 1) enregistré par HaXPES. Ce travail est mené en valorisant l'analyse XPS/HaXPES résolue en angles de manière à sonder des profondeurs strictement équivalentes. L'étude est mise en œuvre sur une série de films de stoechiométries variables pour lesquels une bonne correspondance entre les concentrations en Mo^{5+} déterminées avec les deux sources de rayons X est obtenue, offrant ainsi une perspective intéressante pour l'étude de films d'oxyde de molybdène enterrés.

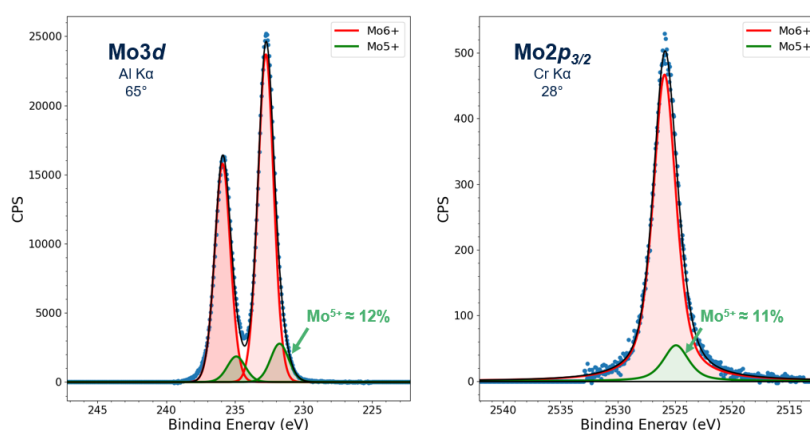


Figure 1. Ajustement des spectres des niveaux de cœur $\text{Mo}3d$ (XPS) et $\text{Mo}2p_{3/2}$ (HaXPES) pour un même échantillon

Références

1. Greiner, M. T. et al . *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 96, 213302.
2. Liao, X. et al . *Journal of Electron Spectroscopy And related Phenomena*, **2016**, 212, 50-55.



Our Electron Spectroscopy solutions

Lukasz WALCZAK

Scientec Prevac

Apport de la photoémission résolue en spin en spintronique : gap de spin dans les alliages d'Heusler magnétiques

C. Guillemard^{*a}, S. Petit-Watlot^b, J.-C. Rojas-Sánchez^b, J. Ghanbaja^b, P. Le Fèvre^c, C. De Melo^b, F. Bertran^c et S. Andrieu^b

^a CINaM, UMR 7325 CNRS – Aix-Marseille Université, Marseille, France

^b Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine, Nancy, France

^c Synchrotron SOLEIL, CNRS – CEA Paris Saclay, Saint Aubin, France

*Contact: charles.guillemard@cnrs.fr

Résumé

La découverte du retournement de l'aimantation d'une couche magnétique par couple de transfert de spin¹ ainsi que le développement de dispositifs basés sur la propagation de magnons² ont fait de la polarisation en spin des électrons de conduction et de l'amortissement magnétique de Gilbert des paramètres centraux pour les futures technologies de stockage et de traitement de l'information.

Les alliages d'Heusler à base de Co ont attiré une grande attention en spintronique car certains d'entre eux sont prédits Demi-Métaux Magnétiques (DMM)³. Un DMM est un métal pour les électrons de spin majoritaire mais un isolant pour les électrons de spin minoritaire. En d'autres termes, la structure électronique d'un DMM possède un gap de spin près du niveau de Fermi, ce qui permet, d'une part, de générer et de filtrer des courants complètement polarisés en spin et d'autre part, de réduire, en théorie, son amortissement magnétique de Gilbert responsable de la dissipation du mouvement de précession de l'aimantation.

Dans cette étude, nous montrons que la technique de photoémission résolue en spin basée sur la détection de Mott (ligne Cassiopée, synchrotron SOLEIL) nous a permis d'étudier ce gap de spin dans des films minces monocristallins d'alliages d'Heusler Co_2MnZ avec $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ga}, \text{Sn}$ élaborés par épitaxie par jet moléculaire. Changer l'élément Z dans le composé nous permet de comprendre l'évolution des caractéristiques du gap (position du niveau de Fermi, largeur) en fonction du nombre d'électrons dans la structure et du paramètre de maille. La dynamique de l'aimantation est sondée par résonance ferromagnétique. Des valeurs d'amortissement aussi faibles que 4.1×10^{-4} ont été mesurées dans Co_2MnSi . Ces valeurs records par rapport à des couches conductrices standards, sont corrélées à la structure électronique sous-jacente⁵, conformément aux prédictions théoriques⁴.

Ce travail représente la première preuve expérimentale robuste du caractère DMM de la famille Co_2MnZ et vient étayer les résultats de calculs *ab initio*^{3,4}, ouvrant la voie vers des dispositifs spintroniques moins énergivores, non-volatiles et de densité de stockage accrue.

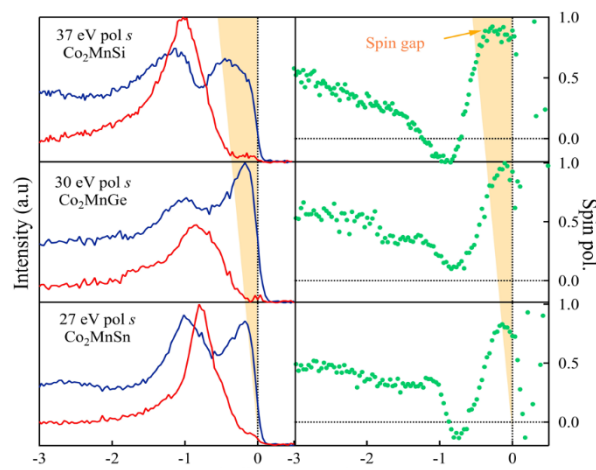


Figure 1. Spectres de photoémission résolue en spin (à gauche) et polarisation correspondante (à droite) pour les alliages $\text{Co}_2\text{MnZ}_{\text{IV}}$ ($Z_{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)

Références

1. J. C. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1996**, 159, L1-L7.
2. A. V. Chumak et al., *Nat. Phys.*, **2015**, 11 (6), 453.
3. I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 174429.
4. B. Pradines et al., *Phys. Rev. B*, **2017**, 95, 094425.
5. C. Guillemard et al., *Phys. Rev. Appl.*, **2019**, 11, 064009.

Défis liés à l'analyse XPS de nanoparticules fonctionnalisées de tailles extrêmement réduites à base de Ru et RuCo

Isidoro López^{a*}, Anna Krystianiak^a, Olivier Heintz^a, Álvaro Lozano^b, Jordi García-Antón^b, Xavier Sala^b, Bruno Domenichini^a

^a *laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne, 9 avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon, France – FR CNRS 2050 SPE*

^b *Departament de Química, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain*

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

Résumé

L'utilisation de ligands organiques permet l'élaboration de nanoparticules métalliques de diamètres extrêmement réduit (0.6 – 2 nm). La méthode consiste en l'hydrogénation à température ambiante et dans un solvant organique d'un précurseur organométallique en présence du ligand.¹ Le succès de la méthode pour obtenir des nanoparticules isolées dépend du choix du métal du précurseur et de la structure chimique du ligand. En effet, la croissance des nanoparticules est contrôlée par l'interaction du ligand avec la surface des clusters métalliques formés au début de la réaction. Ainsi, une combinaison judicieuse précurseur + ligand permet d'ajuster la taille du système hydride qui consiste en un noyau métallique entouré par une couronne de molécules organiques. Ce type de matériau a des applications intéressantes du fait de son grande surface spécifique. Par exemple, des nanoparticules à base de Ru déposées sur la surface d'une électrode ont montré une activité électrocatalytique remarquable dans la réduction de H⁺ en H₂.²

Malgré les nombreuses applications prouvées pour ces nanoparticules, il reste aujourd'hui des questions fondamentales ouvertes sur le système: les ligands organiques sont-ils également hydrogénés lors de la réaction de préparation des nanoparticules ? Quel est le type d'interaction entre la surface du cœur métallique et le ligand ? Comment évolue cette interaction lors d'une réaction catalytique ? quel est l'état d'oxydation du métal ? Dans cette contribution, il sera présenté les efforts de notre laboratoire pour tenter de répondre à ces questions pour des nanoparticules monométalliques ou bimétalliques de Ru et Co fonctionnalisées par ligands organiques (principalement pyridiniques) à partir d'une étude couplant XPS et ToF-SIMS.

La nature particulière des systèmes étudiés pose quelques défis à l'analyse chimique rigoureux par XPS. Ainsi, la petite taille des noyaux métalliques (0.6 – 2 nm) a pour conséquence le fait que l'XPS, même pratiqué avec une source de rayons X conventionnelle (Al K α), cesse d'être une analyse de surface et doit être plutôt considérée comme une technique analysant à la fois le volume des particules et leur surface c'est à dire un système intrinsèquement hétérogène. Par conséquent, seules des niveaux de cœur émettant des électrons avec des énergies cinétiques similaires doivent être pris en compte si l'on veut réaliser des calculs quantitatifs fiables. Par ailleurs, la détermination de l'état d'oxydation de Ru à partir de la décomposition du spectre du niveau Ru 3d reste un problème complexe du fait de la présence d'une quantité importante de ligand et de la complexité intrinsèque de ce niveau notamment dans le cas de l'oxyde RuO₂. Cette contribution détaillera l'approche suivie pour surmonter tous ces défis.

Références

1. Amiens, C.; Ciuculescu-Pradines, D.; Philippot, K. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *308*, 409–432.
2. Creus, J.; Drouet, S.; Suriñach, S.; Lecante, P.; Collière, V.; Poteau, R.; Philippot, K.; García-Antón, J.; Sala, X. *ACS Catal.* **2018**, *8* (12), 11094–11102.

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

Sean Dunfield^a, Aleksandra Bojar^b, Davide Regaldo^b, Stefania Cacovich^b, Mathieu Frégnaux^c, Jean-Baptiste Puel^d, Vincent Dufoulon^b, Muriel Bouttemy^c, Dennis Nordlund^e, Kai Zhu^a, Joseph Berry^a, Jean-Paul Kleider^f, Pilar Lopez^b, **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: philip.schulz@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 probe force 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].

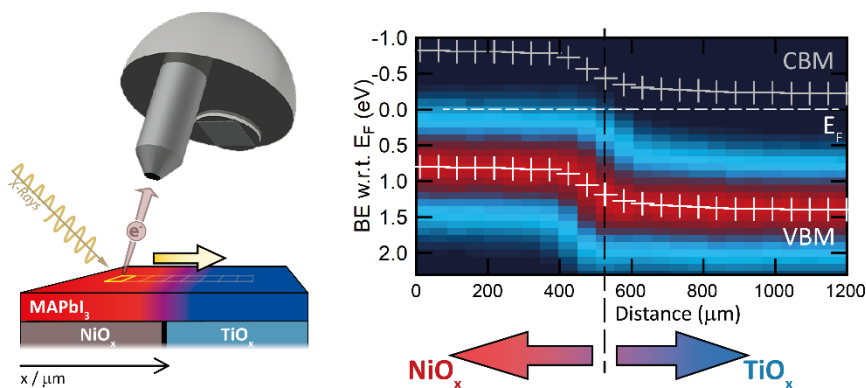


Figure 1. Scanning X-ray photoemission spectroscopy measurements for a $\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3/\text{TiO}_x$ lateral heterojunction device. $I 3d_{5/2}$ core level measurements and associated false color plot of the junction as a function of sample position across the LHJ channel. White crosses 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. **2022**, 39, 994-1002



Les derniers développements Analytiques de la société JEOL

Guillaume LATHUS

JEOL

Apport de l'imagerie XPS pour la caractérisation d'une couche de passivation nanométrique à structure hétérogène: composition et environnement chimique

Eva Ros 1^a, Vincent Fernandez 2^a, Neal Fairley 3^b, Bernard Humbert 4^a, Maria Teresa Caldes 5^a

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

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

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

Résumé

Dans une première partie des résultats de caractérisation des performances de l'appareillage sur du PET seront présentés. Ils ont permis de déterminer une résolution en énergie dans le mode image de 1.1 ± 0.05 eV avec une Pass Energie 40 eV. D'autre part il a été observé que la position principale du spectre du carbone 1s varie en fonction de la quantité du carbone de contamination. Cette caractérisation d'appareillage était souhaitable pour permettre une analyse de qualité de l'échantillon isolant de la seconde partie.

Dans une seconde partie nous présenterons l'étude d'un acier étamé (Sn) passivé. La couche de passivation est composée d'un mélange d'oxyde de métaux de transition (Mn, Ti, Zr) et d'un polymère. Cette étude montrera entre autre, une anti-corrélation entre le pourcentage atomique de l'étain et celui du titane (Fig. 1) à comparer avec l'image optique. L'analyse montre par ailleurs, une homogénéité du ratio étain oxyde étain-métallique. De plus, l'utilisation de la «Vectorial Method» [1]–[3] appliquée simultanément aux huit niveaux de cœurs a permis de distinguer deux environnements chimiques.

Références

- [1] J. Baltrusaitis et al., 'Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model', *Applied Surface Science*, vol. 326, pp. 151–161, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.077.
- [2] M. d'Halluin et al., 'Graphite-supported ultra-small copper nanoparticles – Preparation, characterization and catalysis applications', *Carbon*, vol. 93, pp. 974–983, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.06.017.
- [3] S. Béchu, B. Humbert, V. Fernandez, N. Fairley, and M. Richard-Plouet, 'Vectorial method used to monitor an evolving system: Titanium oxide thin films under UV illumination', *Applied Surface Science*, vol. 447, pp. 528–534, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.199.

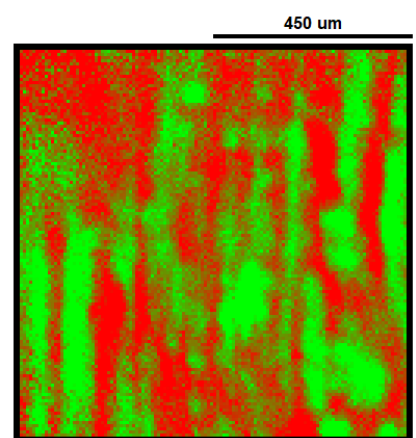


Figure 1. Ti 2P concentration entre 1.3 et 1.9 pourcent en vert Sn 3d concentration entre 11.3 et 24,2 pourcent en rouge

The assistance of photoemission in the development of nanostructured optical windows

Mathieu Frégnaux^{a*}, Emmanuel Scorson^b, Sirine Ben Khemis^b, Muriel Bouttemy^a, Patrick Garabedian^c, Arnaud Etcheberry^a, Raphaël Guillemet^c

^a *ILV, UMR 8180, CNRS, UVSQ - Université Paris-Saclay, 78035 Versailles, France*

^b *CEA, LIST, Université Paris-Saclay, 91120 Palaiseau, France*

^c *Thales Research & Technology (TRT), 91767 Palaiseau, France*

**Contact: mathieu.fregnaux@uvsq.fr*

Résumé

Optical windows are typically designed (i) to maximize transmission in a specific wavelength range, while minimizing reflection and absorption and (ii) to protect optical systems and electronic sensors from external environment. For industrial applications in the railway, aerospace or military fields, additional properties such as antireflection or superhydrophobicity may be required. One possible way to obtain these desired properties is to develop a process for nanostructuring the window material, which can be glass for visible spectral range, silicon for midwave infrared or germanium for longwave infrared. To extend the multifunctionality of these optical surfaces and more specifically their robustness, hybrid optical windows based on synthetic diamond deposition are promising candidates because they will benefit from both the optical and the excellent mechanical properties of the diamond. In addition, this particular material represents a good candidate for subsequent surface chemical functionalization.

In this context, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) appears as a particularly suitable tool to provide physicochemical information on nanostructured surfaces. Indeed, when excited with soft X-rays, the emitted photoelectrons come from the outermost 5–10 nm of the sample (inelastic mean free paths in the order of 1 nm). In addition to these elastic peaks providing information on the chemical states and the associated concentrations, XPS spectra show a continuum intensity that tends to increase at lower kinetic energies. These are photoelectrons that were originally excited at the peak energies, but have lost energy on their way to the surface. They participate to the observed backgrounds which actually contain information about the elemental depth distribution in the analyzed volume of material¹ (first nanometers).

In this presentation, we will specifically discuss the spectroscopic differences between flat and nanostructured germanium substrates. Relationships between germanium topology (spatial distribution) and obtained background by XPS will be established. From the spectroscopic point of view, germanium is interesting because photopeaks are detected at respectively high (Ge 2p) and low (Ge 3d) binding energy with Al K α excitation source. These features will be exploited to highlight the peak intensity changes in both kinds of architectures: planar and nanostructured ones.

The second part of the presentation will be dedicated to the study of the interface between germanium and synthetic diamond. XPS characterization performed in the early stage of the diamond growth on germanium will provide significant information on the chemical composition of the interface. The nature of the chemical bonds detected allowed us to make assumptions on the observed inefficient deposition of diamond on top of germanium and the necessity to add a silicon nitride interlayer to initiate it. The influence of plasma pretreatment before diamond deposition will also be discussed.

Finally, this work will aim to demonstrate the interest of photoemission and associated techniques for the development of pre-industrial processes and more specifically for the production of next-generation optical windows, even with nanostructuring.

Références

1. S. Tougaard, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 1415 (1996). <https://doi.org/10.1116/1.579963>

Remerciements

This work has benefited from the support of the French Defence Innovation Agency (AID) -Ministry of the Armed Forces with the grant ANR-21-ASTR-0005 (D-FACTO project).

Kinetics of degradation and lattice reorganization of triple cation perovskites under XPS radiation

Mirella Al Katrib^{a,b,*}, Pia Dally^{a,b}, Muriel Bouttemy^{a,b}, Arnaud 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 Institut Photovoltaïque d'Île-de-France (IPVF), 18 Boulevard Thomas Gobert, Palaiseau 91120, France

*Contact: mirella.al-katrib@ipvf.fr

Abstract

Accurate and reliable characterization of perovskites is crucial nowadays, due to the numerous applications of this material, whether in photovoltaics or in detection systems. Some conventional laboratory-based or synchrotron-based characterizations require the exposure of perovskites to a flow of X-Rays, such as during X-ray diffraction spectroscopy (XRD) or X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Therefore, it is important to fully understand the complex behavior of perovskites under continuous X-ray irradiation, and this is even more complex for metal halide perovskite. Numerous studies have been reported, indicating the degradation of perovskites during photoemission spectroscopy within synchrotron sources, where the X-ray fluence is relatively high¹. In this work, we dig deeper into this behavior by going softer, and we study the chemical evolution of a triple cation double halide perovskite $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.14}\text{FA}_{0.86})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.84}\text{Br}_{0.16})_3$ layer directly inside the XPS spectrometer. XPS is thus used as both the perturbation source (10^{13} ph/cm²/s) and the analytic technique to detect chemical changes.

The chemical evolution of the perovskite layer was monitored inside the XPS X-ray spot of 400 μm , by proceeding to consecutive XPS acquisitions at the same position (under UHV), without stopping the X-ray source, for an irradiation duration reaching 16h. As the exposure time increased, we noticed a loss of volatile organic cations, the formation of Pb^0 and a decrease of the iodine content, indicating a chemical degradation of the surface. Furthermore, two main degradation pathways were identified with a significant kinetic change at 8h. During the initial hours, we detect minor changes in the surface chemistry, while at higher X-ray dose, the evaporation of the organic cations and the formation of an iodine-poor perovskite compound is observed.

To determine if the overall perturbation observed inside the 400 μm spot was spatially homogeneous or not, we developed an original approach based on spatially resolved XPS measurements. Smaller spot sizes ($\sim 50\mu\text{m}$) were sequentially aligned along the diagonals of the spot enabling to discretize the chemistry from side to side of the irradiated zone, showing that the atomic ratios significantly change between inside and outside (dark and light orange area on Figure 1). An additional study is hence under investigation to better understand the chemical variations occurring during the first hour of exposure.

A second brief study was carried out by exposing a perovskite layer to 12h of X-Rays from an XRD spectrometer. Although no modification in the crystal structure was noticed by XRD characterization, a chemical degradation of the perovskite was detected when the sample was analyzed afterward by XPS. The effect of the X-rays in this case were slightly different since the layer was not only exposed to the X-rays, but also to oxygen from the XRD chamber bringing interesting additional information in terms of degradation mechanism.

These findings provide valuable insight on the impact of X-rays on perovskite layers during characterizations using X-ray based techniques, which helps adapting analysis procedures and identifying measurement artefacts.

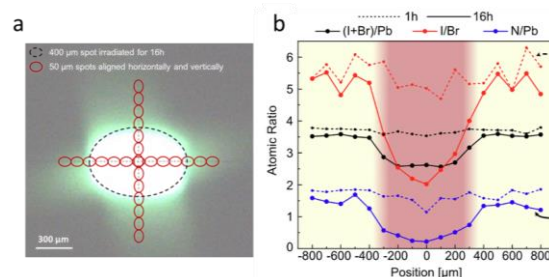


Figure 1. a) Schematic representation, and b) Atomic ratio variation for the spatially resolved XPS measurements

References

1. S. Svanström, A. G. Fernández, T. Sloboda, T. Jesper Jacobsson, H. Rensmo, U. B. Cappel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2021**, 23, 12479.