

# Sessions Posters

- 1 ROMAIN Mélanie** : Mise en évidence par XPS de l'orientation de molécules en surface de nanobatonnets d'or
- 2 CEMIN Felipe** : Étude par XPS quasi *in situ* des mécanismes d'adsorption/désorption des gaz résiduels sur silicium à basse température
- 3 BATAILLOU Léa** : Influence de l'humidité sur l'oxydation sélective d'alliages Fe-Al
- 4 LEDIEU Julien** : Les surfaces (110) et (320) d'un alliage de Cantor
- 5 SOULÉ Samantha** : Traitements de surface de pièces métalliques en TA6V élaborées par fabrication additive pour des applications biomédicales
- 6 LEVY Julia** : Cartographie chimique de l'électrodéposition sélective du fer par analyse correlative EDX et XPS
- 7 BECHU Solène** : Unveiling the degradation kinetics of In with the help of XPS photopeaks and X-AES transitions
- 8 FOURNEE Vincent** : Martensitic phase transition in epitaxial Ni-Mn-Ga magnetic shape memory thin films: a surface science perspective
- 9 GAUTHIER Nicolas** : Lab-scale Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) characterization of Transition Metal Dichalcogenide  $TiS_2$  grown by hybrid Atomic Layer Deposition/Molecular Layer Deposition and thermal annealing
- 10 VISAGLI Gianluca** : Progressive surface passivation of an n-InP semiconductor due to polyphosphazene (ppp) in liquid ammonia
- 11 GAGLIARDI Anna** : Influence of light over ageing of  $Cu(In_xGa_{1-x})Se_2$  with the benefit of photoemission
- 12 HAMON Jonathan** : Études par XPS d'un absorbeur sélectif solaire multicouche pour la technologie de l'énergie solaire à concentration
- 13 BENAYAD Anass** : From in-lab to synchrotron HAXPES towards quantitative and qualitative analyses of layered lithium transition metal oxides
- 14 BOUAZIZ Meryem** : Emergent flat band in quasi-one-dimensional Indium Telluride
- 15 DUCLAIROIR Florence** : L'XPS: un outil indispensable pour caractériser les dérivés de graphène fonctionnalisés
- 16 GAFFAR Kirène** : Advanced characterization of GaN-based components by X-AES : quantification method to access gallium and nitrogen composition
- 17 MARTINEZ Eugénie** : L'HAXPES de laboratoire pour les nouvelles technologies en microélectronique
- 18 PELISSIER Bernard** : L'Analyse Angulaire Parallèle en XPS (pARXPS) : Intérêts, inconvénients, applications extensives aux mesures d'épaisseurs et reconstructions de profils
- 19 CONARD Thierry** : Détermination d'épaisseur : comparaison des radiations Al  $K\alpha$  and Cr  $K\alpha$  dans le cas de films de  $HfO_2$  and  $ZrO_2$
- 20 IUNG Tom** : XPS and HAXPES characterisation of Front-End of the Line (FeOL) Ferroelectric Field Effect Transistor FeFET
- 21 HAJHEMATI Javid** : Interface formation between halide perovskites and  $NiO_x$  studied by photoemission spectroscopy
- 22 WEBER Matthieu** : XPS: A powerful tool for characterizing the surface chemistry of nanomaterials prepared by Spatial Atomic Layer Deposition
- 23 HAJJAR-GARREAU Samar** : Formation de germanène par l'intercalation de Ge entre les couches de  $MoS_2$
- 24 NASSIF Adam** : L'apport de l'XPS dans l'étude des mécanismes de lubrification des huiles de transmission dopées avec des nanoparticules
- 25 NJEL Christian** : The assets of photoemission to probe the surface physico-chemistry of nanodiamonds
- 26 LAZZARI Rémi** : Effet « surfactant » de  $O_2/N_2$  lors de la croissance de l'argent par pulvérisation cathodique : une approche *in situ* et en temps réel
- 27 DUPONT Céline** : Ba4d core level splitting of  $BaTiO_3$ : interpretation and use
- 28 TEJEDA Antonio** : Inverse photoemission with sensitivity to any orientation of the spin at any wavevector
- 29 TEJEDA Antonio** : Dynamics of  $CH_3NH_3PbI_3$  organo-metallic halide perovskite after visible-light absorption
- 30 BOTELLA Claude** : La diffraction des photoélectrons X (XPD) comme sonde locale dans des hétérostructures épitaxiées
- 31 FOURNIER Marine** : Étude de processus de relaxation électronique pour des molécules solvatées en micro-jet liquide
- 32 JOUANNEAUD Romain** : Étude de la surface (111)A du GaAs par combinaison de spectroscopies électroniques : XPS, ARPES, EELS
- 33 SILLY Mathieu** : TEMPO beamline: time resolved photoemission spectroscopy from UHV to to near ambient pressure

## Mise en evidence par XPS de l'orientation de molecules en surface de nanobatonnets d'or

Melanie Romain<sup>a\*</sup>, Wilfrid Boireau<sup>b</sup>, Anna Krystianiak<sup>a</sup>, Olivier Heintz<sup>a</sup>, Nadine Millot<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303, CNRS, Univ. Bourgogne Franche-Comté, 9, Avenue Alain Savary, BP 47 870, F-21078 DIJON Cedex, France

<sup>b</sup> Institut FEMTO-ST, UMR 6174, CNRS, ENSMM, Univ. Bourgogne Franche-Comté, 15B, Avenue des 6 Montboucons, 25030 BESANCON Cedex, France

\*Contact: [Melanie.Romain@u-bourgogne.fr](mailto:Melanie.Romain@u-bourgogne.fr)

### Résumé

Les nanobâtonnets d'or (AuNRs) sont apparus comme un matériau innovant qui suscite de grands espoirs en nanomédecine, notamment pour l'imagerie et la thérapie du cancer. En effet, les AuNRs présentent des propriétés optiques uniques qui découlent, grâce à leur anisotropie, de leurs résonances plasmoniques de surface longitudinales et transversales. Ils sont également biocompatibles et ont de remarquables capacités d'absorption et de diffusion de la lumière en proche infrarouge ce qui les rends particulièrement intéressants pour l'imagerie et la thérapie des cancers. Ils peuvent être produits de différentes manières, mais la synthèse de AuNRs assistée par l'argent à l'aide de germes d'or (seeds) est la méthode la plus développée et la plus adaptable à ce jour. Les AuNRs y sont produits par la réduction de l'acide chloraurique par un agent réducteur faible (par exemple, l'acide ascorbique) en présence de bromure de cetyltriméthyl-ammonium comme agents directeurs et de traces de nitrate d'argent [1]. Il est généralement admis que le CTAB est présent à la surface des AuNRs terminés sous la forme d'une bicouche, par le biais d'interactions électrostatiques entre le groupe de tête ammonium et une surface anionique d'AuNRs constituée de complexes de bromure de métal [2].

Pour les applications biomédicales, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface des AuNRs avec des molécules qui apportent stabilité, activité et surtout biocompatibilité. C'est pourquoi il est très important de bien étudier les couches de molécules en surface des nanostructures pour mieux comprendre leur comportement et réactivité.

Diverses techniques d'analyses peuvent apporter des réponses, et parmi elles la spectrométrie de photoélectrons X (XPS). Dans ces travaux, les analyses élémentaires XPS permettent de montrer, en comparant des échantillons préparés à diverses concentrations, que les couches de CTAB autour des nanobâtonnets sont bel et bien orientées. Les analyses permettent ensuite de vérifier, après fonctionnalisation, que le CTAB est bien éliminé et que le nouveau ligand est bien greffé.

---

### Références

1. Kozek, K.A., et al., *Large-Scale Synthesis of Gold Nanorods through Continuous Secondary Growth*. Chemistry of Materials, 2013. **25**(22): p. 4537-4544.
2. Burrows, N.D., et al., *Surface Chemistry of Gold Nanorods*. Langmuir, 2016. **32**(39): p. 9905-9921.

## Etude par XPS *quasi in situ* des mécanismes d'adsorption/désorption des gaz résiduels sur silicium à basse température

Felipe Cemin<sup>a\*</sup>, Aurélie Girard<sup>a</sup>, Christophe Cardinaud<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), 44300 Nantes, France

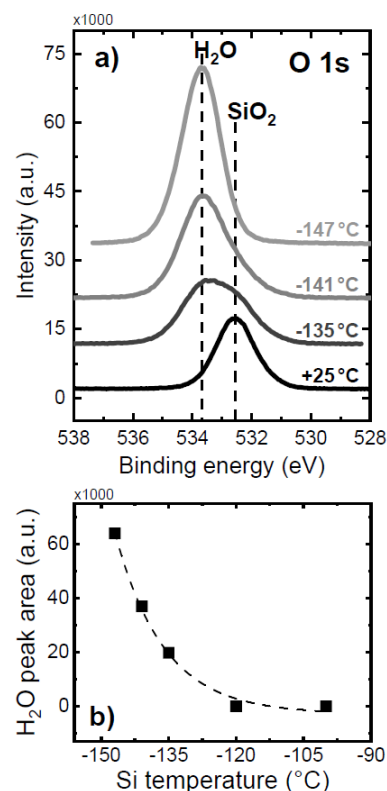
\*Contact: felipe.cemin@cnrs-immn.fr

### Résumé

L'utilisation de basses températures pour la gravure du silicium à l'aide de plasmas SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> a permis d'obtenir des structures à fort rapport d'aspect et une sélectivité élevée<sup>1</sup>. Des études précédentes de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ont montré que ces améliorations sont dues à la formation d'une couche de passivation du type SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>, qui ne se produit que sur les surfaces refroidies<sup>2,3</sup>, souvent autour de -100 °C. Pour des températures encore plus basses, la condensation des gaz résiduels est espérée, pouvant affecter de manière significative les mécanismes physico-chimiques de formation de cette couche lors de la gravure. Néanmoins, des études sur l'interaction des gaz résiduels avec les surfaces refroidies sont rares.

Dans le but d'approfondir la compréhension des mécanismes d'adsorption/désorption des gaz résiduels présents dans un réacteur plasma typique, nous menons ici une étude fondamentale par XPS *quasi in situ* sur la surface du Si (et de son oxyde natif SiO<sub>2</sub>) à différentes températures cryogéniques (-100 ≤ T ≤ -147 °C), sous vide (P ~ 10<sup>-6</sup> mbar). Pour cela, nous utilisons la plateforme *Optimist* à l'IMN, dont la particularité réside dans le fait que l'échantillon refroidi dans le réacteur plasma peut être transféré vers la chambre d'analyse XPS à basse température, sous ultra vide. Ceci est très utile, car la plupart des espèces adsorbées à froid partent si l'échantillon est amené à la température ambiante pendant l'analyse.

Il a été constaté que l'état chimique de la surface du Si reste quasiment inchangé lorsque sa température passe d'ambiante jusqu'à -120 °C. Cependant, pour des températures plus basses, l'adsorption de H<sub>2</sub>O résiduel sur la surface du Si devient un problème majeur. La Fig. 1a montre que plus la température diminue, plus le pic O 1s se déplace vers l'énergie de liaison de l'eau. De plus, la Fig. 1b montre que la concentration de H<sub>2</sub>O à la surface du Si augmente de manière exponentielle lorsque la température diminue, suivant une loi d'Arrhenius « inverse ». L'épaisseur de cette couche, estimée par le logiciel QUASES<sup>4</sup>, suit cette même tendance. L'adsorption de fluor résiduel et de ses composés (CF, SiOF, SiF) sera également exposée. Pourtant, la présence de ces éléments en surface est beaucoup moins marquée. Les résultats démontrent l'impact des gaz résiduels, souvent présents dans les réacteurs plasmas, et sont utiles pour établir les limites de fonctionnement dans les domaines de la gravure et du dépôt cryogéniques.



**Figure 1.** a) Spectres O 1s de la surface du Si à différentes températures. b) Area du pic de H<sub>2</sub>O après la déconvolution des spectres présentées en a).

### Références

1. Dussart, R. et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, *47*, 123001.
2. Pereira, J. et al. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 071501.
3. Mellhaoui, X. et al. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 104901.
4. Tougaard, S. *Surf. Interface Anal.* **1988**, *11*, 453.

### Remerciements

CNRS, Programmes ANR PSICryo et Emergence-INC OPERA.

## Influence de l'humidité sur l'oxydation sélective d'alliages Fe-Al

**Léa Bataillou<sup>a,b,\*</sup>, Séphane Guilet<sup>a</sup>, Julien Scheid<sup>b</sup>, Alexey Koltsov<sup>b</sup>, Rémi Lazzari<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Institut des Nanosciences de Paris, CNRS/Sorbonne Université (UMR 7588), Paris, 75005, France*

<sup>b</sup>*ArcelorMittal Maizières Research, Maizières-lès-Metz, 57280, France*

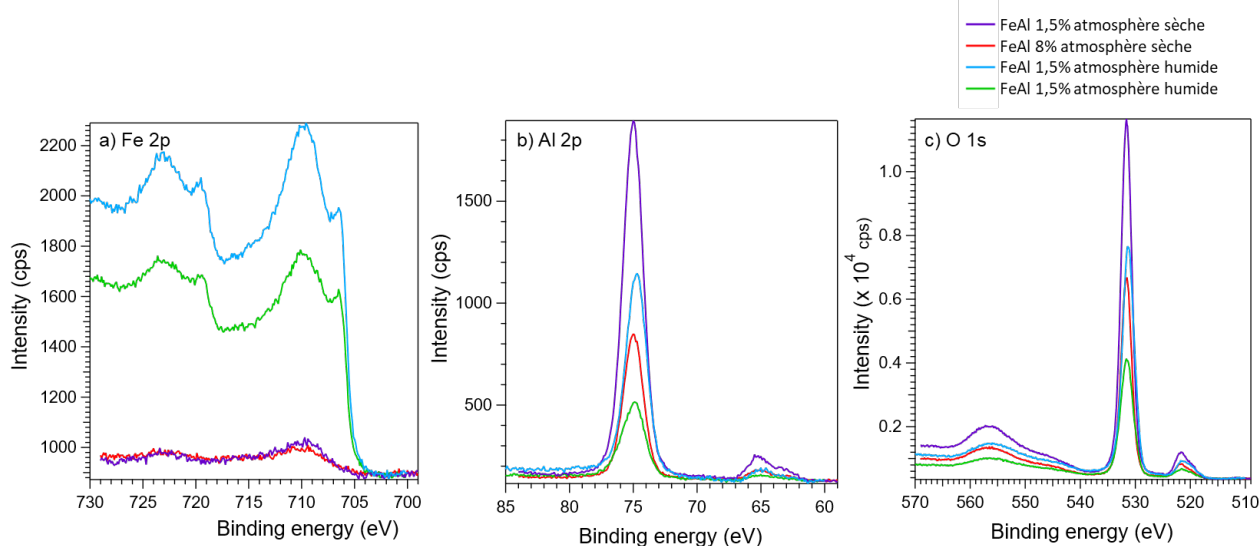
\*Contact : lea.bataillou@insp.jussieu.fr

### Résumé

Afin de répondre aux nouveaux enjeux d'une mobilité plus sobre en énergie, les sidérurgistes cherchent à alléger les alliages destinés à l'industrie automobile en augmentant leurs teneurs en éléments légers tels que l'Al. Ces nuances d'acier posent de nouvelles problématiques industrielles avec la formation d'oxydes superficiels d'alumine lors du recuit de recristallisation après laminage des tôles d'acier, et ceci en dépit de l'atmosphère réductrice des fours. La présence de ces oxydes est délétère pour l'étape ultérieure de galvanisation en empêchant la bonne mouillabilité de la tôle par le Zn liquide. Cette étude s'inscrit en amont du procédé industriel et a pour but de caractériser finement les oxydes formés.

La teneur en humidité dans l'atmosphère de recuit influence fortement la nature chimique, la structure et le mécanisme de croissance de l'oxyde formé, avec notamment un changement de type d'oxydation. En conditions « sèches », une croissance externe d'oxyde et une morphologie filmogène sont obtenues. En revanche, une croissance interne combinée à l'extrusion de particules de Fe en surface est observée en conditions « humides »<sup>1</sup>.

Des essais ont été réalisés sur monocristaux et polycristaux d'alliages Fe-Al dans un pilote de recuit reproduisant les conditions industrielles (atmosphère réductrice N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>), avec deux taux d'humidité afin de comprendre le rôle des joints de grain dans le processus d'oxydation. Les oxydes formés ont été caractérisés par spectroscopie de photo-émission X (XPS) (Fig 1), ainsi que par microscopie à force atomique (AFM) et réflectivité X pour les films d'oxydes obtenus sur les monocristaux Fe<sub>0,85</sub>Al<sub>0,15</sub>.



**Figure 1.** Comparaison des spectres de photoémission acquis en incidence normale sur des substrats polycristallins de FeAl à 1,5 at% ou 8 at% d'Al recuits sous atmosphère réductrice, respectivement en conditions « sèche » et « humide » : (a) Fe 2p, (b) Al 2p, (c)

### Références

1. Gaël Drouet "Selective oxidation mechanism of Fe-Al binary alloys during recrystallization annealing" thèse de doctorat en sciences des matériaux, sous la direction de Marie-Laurence Giorgi et d'Alexey Koltsov, Université Paris-Saclay, 2021, 207p.

## Les surfaces (110) et (320) d'un alliage de Cantor

**J. Ledieu<sup>a,d,\*</sup>, M. Feuerbacher<sup>c</sup>, C. Thomas<sup>c</sup>, M.-C. de Weerd<sup>a,d</sup>, S. Šturm<sup>b,d</sup>, M. Podlogar<sup>b,d</sup>, J. Ghanbaja<sup>a,d</sup>, S. Migot<sup>a,d</sup>, M. Sicot<sup>a,d</sup>, V. Fournée<sup>a,d</sup>**

<sup>a</sup> Université de Lorraine, CNRS, IJL, Nancy F-54000, France

<sup>b</sup> Jožef Stefan Institute, Jamova Cesta 39, Ljubljana 1000, Slovenia

<sup>c</sup> Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with electrons and Peter Grünberg Institute, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich52425, Germany

<sup>d</sup> International Associated Laboratory PACS2, CNRS Université de Lorraine, Nancy, France and Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia

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

### Résumé

Le terme alliage à haute entropie (HEA), introduit par Yeh et al. [1], fait référence à une solution solide aléatoire métallique composée d'au moins cinq éléments dont chacun est en concentration équi- ou quasi-équiatomique. Ce concept offre de nouvelles perspectives dans la conception de matériaux et d'alliages métalliques avec de multiples combinaisons et compositions possibles. L'exploration d'un tel champ de recherche va conduire à de nouvelles propriétés à la fois en volume mais aussi en surface, en témoigne les récents travaux sur les nanoparticules de HEA dans le domaine de la catalyse hétérogène [2] ou encore l'utilisation toujours croissante des HEA sous forme de revêtements fonctionnels. Parallèlement à ces travaux, il est primordial de déterminer l'ordre atomique et chimique de surfaces HEA ainsi que leur évolution dans différentes conditions (pression, température par exemple).

Afin de répondre à plusieurs questions fondamentales, les surfaces (110) et (320) de l'alliage de Cantor FeCrMnNiCo obtenu par croissance Czochralski ont été étudiées sur deux monocristaux adjacents de taille millimétrique à l'aide de techniques de science des surfaces et de microscopie électronique en transmission (MET) [3]. Les évolutions structurales et chimiques de ces surfaces ont été déterminées pour diverses conditions de bombardement et de recuit, et pour diverses durées de recuit. Jusqu'à 873 K, les analyses par spectroscopie de photoémission de rayons x résolues en angle indiquent une co-ségrégation du Mn et du Ni à la surface du HEA liée à la fois à l'interaction attractive entre Mn et Ni et à l'énergie de surface faible du Mn. La surface (320) caractérisée par diffraction d'électrons lents et par microscopie à effet tunnel présente une structure ordonnée compatible avec une terminaison (1x1). La surface (110) révèle elle un degré important de désordre structural et de reconstructions locales. Sa morphologie hautement anisotrope est décrite par des rangées atomiques se propageant dans la direction [001]. Au-dessus de 873 K, la désorption de Mn se produit du fait de sa haute pression de vapeur tandis que la teneur en Ni continue d'augmenter linéairement avec la température. L'analyse en MET ne montre aucun signe de décomposition du HEA en phases métalliques ou intermétalliques, même suite aux cycles répétés de recuit et de bombardement. Les résultats fixent ici la limite supérieure de température au-dessus de laquelle la stœchiométrie de surface s'écarte du concept HEA quinaire. Ils définissent également la plage de température pour l'utilisation du revêtement FeCrMnNiCo dans des conditions de vide poussé et pour les applications aérospatiales.

### Références

1. J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Adv. Eng. Mater., **2004**, 6, 299.
2. Y. Yao, Z. Huang, P. Xie, S.D. Lacey, R.J. Jacob, H. Xie, F. Chen, A. Nie, T. Pu, M. Rehwoldt, D. Yu, M.R. Zachariah, C. Wang, R. Shahbazian-Yassar, J. Li, L. Hu, Science, **2018**, 359, 1489.
3. J. Ledieu, M. Feuerbacher, C. Thomas, M.-C. de Weerd, S. Šturm, M. Podlogar, J. Ghanbaja, S. Migot, M. Sicot, and V. Fournée, Acta Mater., **2021**, 209, 116790.

## Traitements de surface de pièces métalliques en TA6V élaborées par fabrication additive pour des applications biomédicales

**Samantha Soulé<sup>a\*</sup>, Laurent Weiss<sup>b</sup>, Liang Liu<sup>a</sup>, Malobi Seth<sup>a,b</sup>, Marie Dubus<sup>c</sup>, Marius Colin<sup>c</sup>, Halima Kerdjoudj<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Université de Lorraine, CNRS, LCPME, UMR 7564, Villers-Lès-Nancy, 54600, France

<sup>b</sup> Université de Lorraine, Laboratoire LEM 3, UMR CNRS 7239, Metz, 57073, France

<sup>c</sup> Université de Reims Champagne Ardenne, BIOS, EA 4691, Reims, 51100 France

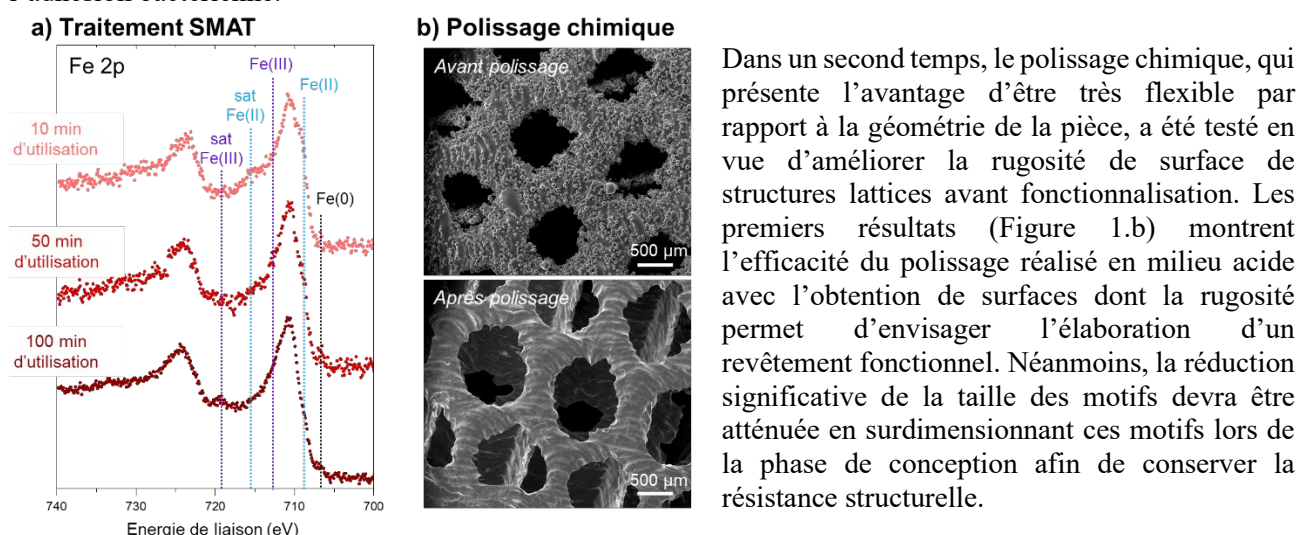
\*Contact: samantha.soule@univ-lorraine.fr

### Résumé

Depuis plusieurs années, la fabrication additive (FA) a permis, grâce aux structures lattices (structures en treilli) et à la maîtrise des textures/microstructures, d'élaborer, à la demande, des pièces plus légères tout en conservant des propriétés mécaniques équivalentes voire optimisées de manière anisotrope. Ces avancées sont pleinement présentes en particulier dans l'industrie biomédicale.

L'utilisation des pièces produites par procédé de fusion laser sur lit de poudres métalliques (SLM) en tant qu'implants nécessite, en plus du contrôle des propriétés mécaniques (module d'élasticité), la maîtrise des propriétés de surface<sup>1</sup>. En effet, la topographie et la chimie de surface sont également des paramètres clés qui influencent la stabilité de l'interface os/implant mais qui sont difficilement contrôlables via les méthodes de FA. Un post-traitement des pièces en sortie de fabrication SLM est notamment nécessaire afin de diminuer la rugosité de surface générée par la présence de particules de poudres infondues. Aussi, la fonctionnalisation de ces surfaces permet de conférer de nouvelles propriétés aux implants comme par exemple l'amélioration de l'ostéointégration ou encore la limitation de l'adhésion bactérienne.

Dans ce contexte, le procédé SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment), qui est une technique de grenailage ultrasonique, a été utilisé afin d'améliorer la résistance en fatigue de pièces en TA6V. Nous avons étudié l'influence de ce traitement mécanique sur la chimie de surface et les propriétés barrières de l'alliage. La spectroscopie de photoélectrons X a permis de révéler (1) que le traitement induisait une pollution de surface (transfert de matière entre la bille et la surface) et (2) que le temps d'utilisation des billes (en acier 100C6) modifiait la nature de la pollution (Figure 1.a). Cette pollution de surface diminue légèrement la résistance à la corrosion des échantillons. Néanmoins, l'amélioration de la rugosité de surface permet de limiter l'adhésion bactérienne.



**Figure 1.** a) Spectres XPS Fe2p de surfaces en TA6V après traitement SMAT avec des billes ayant différents temps d'utilisation b) Images MEB de structures lattices en TA6V avant et après polissage chimique

### Références

1. Hashmi, A. W.; Mali, H. S.; Meena, A.; Saxena, K. K.; Ahmad, S.; Agrawal, M. K.; Sagbas, B.; Valerga Puerta, A. P.; Khan, M. I. *Journal of Materials Research and Technology*, **2023**, *23*, 4866–4908.

## Cartographie chimique de l'électrodéposition selective du fer par analyse correlative EDX et XPS

**Julia Levy** <sup>\*a</sup>, **Emmanuel Billy**<sup>a</sup>, **Hélène Porthault**<sup>a</sup>, **Anass Benayad**<sup>a</sup>

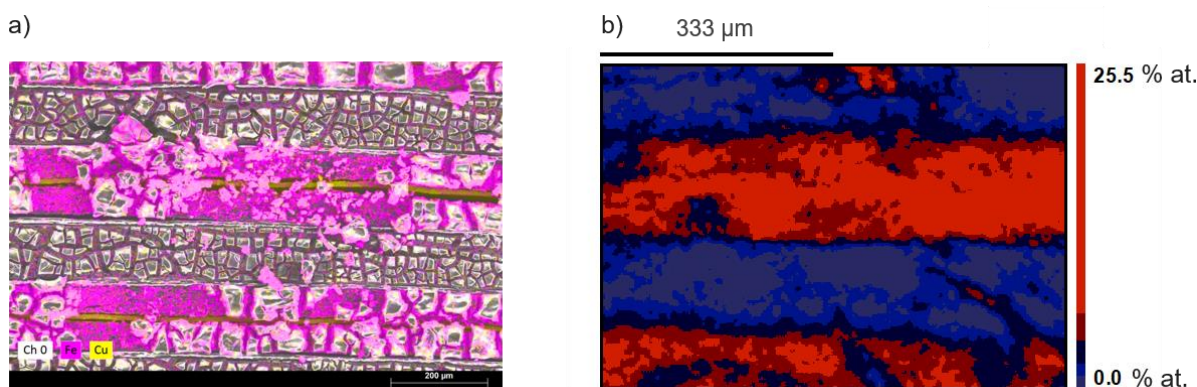
<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA-LITEN, Grenoble, 38000, France

\*Contact: [julia.levy@cea.fr](mailto:julia.levy@cea.fr)

### Résumé

Pour corréler les propriétés des matériaux à leurs performances, une connaissance approfondie de leur microstructure à différentes échelles nanométriques et macroscopiques est nécessaire. Les méthodes d'analyse de surface sont multiples et possèdent chacune des avantages et inconvénients selon l'objectif de l'analyse. Entre autres, l'EDX (*Energy Dispersive Spectroscopy*), possédant une résolution latérale de l'ordre de 10 nm, permet de cartographier les éléments chimiques à la surface de l'échantillon de façon très précise mais ne donne aucune information sur la nature de la liaison chimique ou l'état d'oxydation des éléments. De l'autre côté, l'analyse XPS (*X-Ray Photoelectron Spectrometry*) des spectres de haute résolution des niveaux de cœur ou de leur cartographie chimique permet l'accès aux états d'oxydation des éléments à la surface de l'échantillon avec une résolution latérale de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ . En revanche, cette méthode ne permet pas de localiser précisément les environnements chimiques que peuvent présenter des échantillons hétérogènes. De manière générale, les informations collectées par ces deux techniques sont décorélées et traitées de manière indépendante. Il est donc nécessaire d'aller vers de nouvelles approches corrélatives pour pallier aux limitations de chaque technique et établir une vision globale des propriétés des matériaux à différentes échelles. Dans ce travail, des analyses croisées par cartographie chimique EDX et XPS ont été corréliées pour sonder les interfaces. Ce travail a été réalisé pour l'étude de l'électrodéposition selective du fer sur des substrats adaptés à cet usage. L'optimisation des différents paramètres d'acquisition et de traitement de cartographies XPS et la corrélation avec les cartographies EDX a permis une meilleure compréhension des processus électrochimiques mis en jeu lors de l'électrodéposition du fer.

Un exemple de cartographies EDX/XPS est présenté sur la *Figure 1*.



*Figure 1: Comparaison entre les cartographies EDX et XPS de la surface du dispositif d'étude après électrodéposition selective du fer. a) Cartographie EDX de la surface du dispositif réalisée à une tension d'accélération de 15 kV. b) Cartographie XPS des concentrations atomiques relatives de Fe 2p<sub>3/2</sub>. Champ de vue : 687 x 485  $\mu\text{m}$ . Résolution : 10  $\mu\text{m}$ .*

# Unveiling the degradation kinetics of In with the help of XPS photopeaks and X-AES transitions

Solène Béchu <sup>a\*</sup>, Neal Fairley <sup>b</sup>

<sup>a</sup> 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.

<sup>b</sup> Casa Software Ltd, Bay House, 5 Grosvenor Terrace, Teignmouth, Devon TQ14 8NE, UK

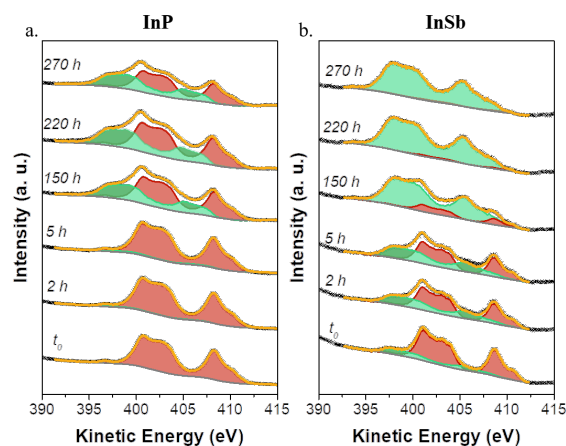
\*Contact: [solene.bechu@uvsq.fr](mailto:solene.bechu@uvsq.fr)

## Résumé

Exploring different probed thicknesses within the first nanometers is an interesting way to unveil the degradation kinetics. This can be performed thanks to XPS, by comparing the photopeaks from a same element available in classic measurements with an Al K $\alpha$  excitation source, using the photoelectrons' different kinetic energies and escape depths. This strategy will be applied here to the evolution of Indium oxidation upon air exposure for InP and InSb. Indium is an interesting element with multiple photopeaks over the kinetic energies accessible with an Al K $\alpha$  source. However, for kinetic energies below 600 eV, there are no photopeaks available, and thus the determination of the extreme surface oxidation kinetic must be evaluated through another approach, using the In M<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> X-Auger electron spectroscopy (X-AES) transitions (located around 400 eV, KE).<sup>1</sup>

By combining nonlinear and linear fitting procedures, PCA, and vectorial method,<sup>2</sup> the evolution of In signal over a wide range of kinetic energies (1470 eV, KE, *i.e.* 70 to 100 Å probed for In 4d photopeak, 1042 eV, KE, *i.e.* 60 to 80 Å probed for the In 3d photopeak and  $\approx$  400 eV, KE, *i.e.* 30 to 40 Å probed for the In M<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> X-AES transitions) is explored. If the fitting procedure for In 4d and In 3d photopeaks are well known in the literature (using nonlinear least square method, which consists in searching for a set of Gaussian or Lorentzian curves with the possibility to adjust the parameters accordingly to the potential modifications of the chemical environment), focusing on the X-AES transitions is less common. Here, we use a linear fitting procedure, using the entire shape of the X-AES transition. Thanks to PCA analysis, two chemical environments were distinguished during the evolution of the In M<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> X-AES lines: one related to the unoxidized state and the other one related to the oxidized state, which both were later defined using the vectorial method.<sup>2</sup> Figure 1 shows the evolutions of X-AES In lines for InP and InSb over air aging and the two different chemical environments (red contributions for the unoxidized environment and green ones for the oxidized one).

Regarding InP, the growth of the oxide phase (InPO<sub>4</sub>) is quite slow and becomes noticeable after 150 hours of aging, leading to a mix of oxidized and unoxidized environments at the end of the aging. InSb presents a different behavior. Indeed, the kinetic growth of the oxide environment (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is more important and leads to a fully oxidized environment after 270 hours of aging. Those tendencies are also found on the In 3d and In 4d photopeaks, but less accentuated since the photoelectrons ejected are coming from deeper levels. Thus, by coupling the escape depths accessible with the different transitions of In, detailed mechanisms of In oxidation can be detailed for InP and InSb p-type substrates, from 30 to 100 Å.



**Figure 1.** Curves fitted to data of In M<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub> lines over air aging for InP (a.) and InSb (b.), using the vectors found thanks to the vectorial method. The red contributions are representative of the unoxidized environment and the green ones of the oxidized one.

## Références

1. S. Béchu, N. Fairley, Submitted to *JVST A*, 2023
2. S. Béchu, B. Humbert, V. Fernandez, N. Fairley, and M. Richard-Plouet, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 447, 528.



## Martensitic phase transition in epitaxial Ni–Mn–Ga magnetic shape memory thin films: a surface science perspective.

V. Fournée<sup>a,\*</sup>, M. Takhsha Ghahfarokhi<sup>b</sup>, F. Casoli<sup>b</sup>, F. Albertini<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut Jean Lamour, CNRS-Université de Lorraine, Nancy, France

<sup>b</sup> Institute of Materials for Electronics and Magnetism, IMEM-CNR, Parma, Italy

\*Contact: [vincent.fournee@univ-lorraine.fr](mailto:vincent.fournee@univ-lorraine.fr)

### Résumé

Ferromagnetic shape memory (FSM) Heusler compounds are a class of “smart materials”, *i.e.* materials with multifunctional properties that can be activated through an external stimulus [1]. The prototype of FSM Heuslers is the Ni<sub>2</sub>MnGa intermetallic, because it shows the largest magnetic shape memory effect obtained so far. The key point at the heart of these externally driven physical changes and multifunctionality is a reversible martensitic transformation combined with a strong magnetostructural coupling. There is a strong interest in the basic physics of Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloy because of its potential as a functional material with large magnetic field induced strain, as an energy material with giant magnetocaloric effect and as a magnetic sensor with large negative magnetoresistance.

Here we report first results on the surface of an epitaxial Ni–Mn–Ga thin film grown on MgO(001) by RF sputtering technique at elevated temperature (623K) [2]. We use scanning tunneling microscopy (STM) imaging, low-energy electron diffraction (LEED), x-ray photoemission spectroscopy, (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) to study the structural, chemical and microstructural changes occurring across the phase transition between the high temperature austenite with L2<sub>1</sub> structure and the low temperature martensite with seven-fold modulated monoclinic structure (Fig.1).

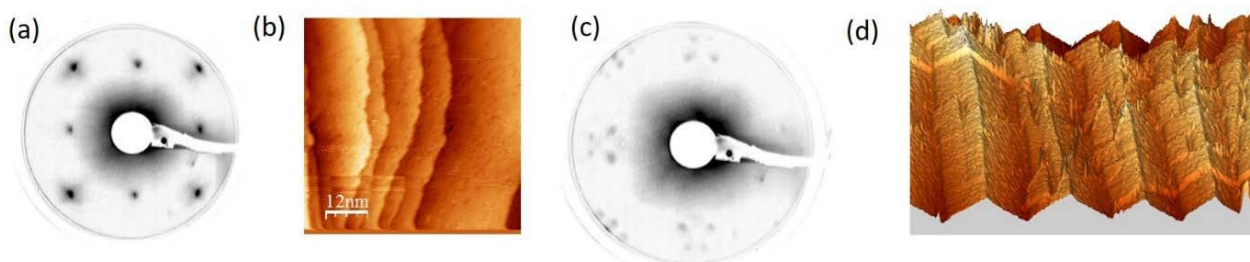


Figure 1: LEED patterns and STM images of the austenite (a,b) and the martensite (c,d) phases.

### Références

1. A.A. Cherechukin *et al.*, *Phys. Lett. A* **2001**, 291, 175. [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(01\)00688-0](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(01)00688-0).
2. M. Takhsha Ghahfarokhi *et al.*, *Acta Mat.* **2020**, 187, 135. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.049>.

## Lab-scale Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) characterization of Transition Metal Dichalcogenide TiS<sub>2</sub> grown by hybrid Atomic Layer Deposition/Molecular Layer Deposition and thermal annealing

**N. Gauthier<sup>a</sup>, P. Abi Younes<sup>a b</sup>, E.V. Skopin<sup>a</sup>, G. Ciatto<sup>c</sup>, D. Rouchon<sup>1</sup> and H. Renevier<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Univ. Grenoble-Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France;

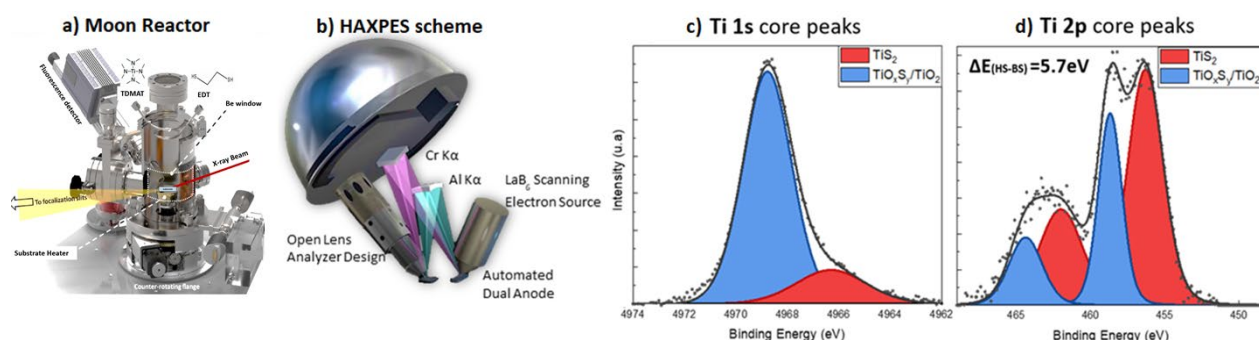
<sup>b</sup>LMGP, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble-INP, Grenoble, FRANCE;

<sup>c</sup>Synchrotron SOLEIL Beamline SIRIUS, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, F-91192, Gif sur Yvette, France;

\*Contact: nicolas.gauthier@cea.fr

### Abstract

Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) belong to a special class 2D materials with semi-conductive nature that are of interest both for optoelectronics and for all-solid-state batteries as cathode materials with low contents of critical elements (such as cobalt) [1, 2]. Titanium disulfide (TiS<sub>2</sub>) is the lightest and cheapest member of the layered TMDs family with electrical properties ranging from semi-metallic to semiconductor [3]. Atomic Layer Deposition (ALD) may be ideal for depositing scalable, conformal, ultrathin inorganic layers such as TiS<sub>2</sub>. However, the co-occurrence of growth and crystallization during the process is considered as a complicating factor to obtain textured TMD material. Moreover, most of the previous attempts to grow this material by ALD have used H<sub>2</sub>S as sulfide precursor, which is an inflammable and toxic gas. Therefore, performing a complete dissociation between deposition and crystallization and finding a safer alternative precursor sulfur source is a challenge. To overcome these difficulties, the synthesis was divided into two stages: the growth of an amorphous film thiolate by a novel hybrid atomic layer deposition/molecular layer deposition (ALD/MLD) at 50 °C using another organic molecule containing sulfur (EDT, 1,2-ethanedithiol) and an annealing at low temperature (< 400°C) of the thiolate to convert it in crystallized TiS<sub>2</sub>.



**Figure 1.** Reactor for TiS<sub>2</sub> growth a); Lab scale HAXPES analyser scheme b); Spectrum: Intensity as a function of binding energy of c) Ti 1s core peaks d) Ti 2p core peaks (doublets)

For 2D materials characterization, the conventional X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) is a powerful tool. Yet, its low analysis depth remains a major limiting factor to study buried interfaces and especially in this study, since the obtained TiS<sub>2</sub> layers are oxidized in ambient conditions. A novel lab-based hard x-ray sources (HAXPES) was used to investigate both the chemical composition at the dichalcogenide surface and the in-depth distribution of TiO<sub>2</sub> within the TiS<sub>2</sub> layer thanks to the increase of the inelastic mean free path of electrons with increasing photon energy (Chromium K $\alpha$ ,  $h\nu = 5414.7$  eV) [4]. It was possible to confirm that the final material is stoichiometric with a 2.7-3.2 nm thick surface oxide. To support the HAXPES results mentioned above, the same films were thoroughly characterized by combining Raman micro-spectroscopy, ARXPS (angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy) and TEM (transmission electron microscopy).

### Références

1. M. Bosi, *RSC Advances*, 75500–75518 (2015)
2. X. Xu, W. Liu, Y. Kim, Jaephil Cho. *Nanotoday*, 9, 5, 604-630 (2014)
3. Flamary-Mespoulie, F. *et al. Energy Storage Mater.* **26**, 213–222 (2020).
4. Renault O, *et al. Surf. Interface Anal.* 2018,50:1158-1162

## Progressive surface passivation of an n-InP semiconductor due to polyphosphazene (ppp) in liquid ammonia

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

<sup>a</sup> Institut Lavoisier de Versailles (ILV), Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Université Paris-Saclay,  
CNRS, UMR 8180, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

\*Contact: gianluca.visagli@uvsq.fr

### Abstract

Indium Phosphide (InP) is a III-V semiconductor that, compared to silicon, results to be more eligible for optoelectronic applications. However, when exposed to air, InP is subjected to spontaneous oxidation that leads to a weakening of its electrical properties. Hence, surface passivation becomes a key step in enabling the use of InP in optoelectronics devices. In order to do that, InP anodic behavior has been studied in liquid ammonia (-55°C). This medium grants the possibility to passivate the surface thanks to the generation of a totally covering ultra-thin film made of an inorganic polymer pertaining to polyphosphazene:  $(\text{H}_2\text{N-P}=\text{NH})_n$ .

To better conceive the mechanisms of dissolution and precipitation at the basis of film formation, a joining between electrochemical data and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) data has been undertaken. Withal previously cited techniques give datums to better fathom the surface nitration of InP; allowing the theorization of an ECE (Electrochemical-chemical-Electrochemical) formation mechanism for the polyphosphazene film. The XPS assessments that have been carried out to investigate the stability of the film's

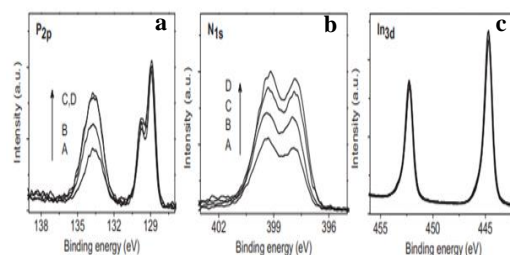


Figure 1. Comparison of the P2p (1.a), N1s (1.b) and In3d (1.c) XPS spectra after anodic treatment of n-InP  $10^{18}$  in liquid ammonia. The Point A, B, C and D represent different anodic load applied on n-InP under galvanostatic perturbation.

chemical composition once in contact with air have revealed the protective feature of the film<sup>1</sup>. To better grasp the mechanism behind the film formation and monitoring its coverage rate, a study has been brought off on n-InP  $10^{15}$ , this specific type of InP contrary to the  $10^{18}$  type gives the possibility to enlarge the polarization domain of InP, without risking the total dissolution of the sample. Using this specific type of InP gives the possibility to stabilize the advancement of the passivation in a controlled way using only photo-hole consumption and under potentiostatic control, and therefore to better comprehend the XPS response of the « intermediate » surfaces that are formed between the two limit states « pristine surface » and « completely passivated surface » (Fig. 1)<sup>1</sup>. The appraisal of the progressive passivation on InP will be discussed here, giving both a description of the electrochemical data (current voltage and impedance measurements) and, noticeably, of the XPS data that have been obtained.

---

### References

<sup>1</sup> A.-M. Goncalves, et al., *Appl. Surf. Sci.* 2017, 391, 44-48.

## Influence of light over ageing of $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ with the benefit of photoemission

**Anna Gagliardi<sup>a</sup>, Solène Béchu<sup>a</sup>, Amelle Rebai<sup>b</sup>, Mathieu Frégnaux<sup>a</sup>, Negar Naghavi<sup>b</sup>,  
Arnaud Etcheberry<sup>a</sup>, Jean-François Guillemoles<sup>b</sup>, Muriel Bouttemy<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Institut Lavoisier de Versailles (ILV), Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Université Paris-Saclay, CNRS, UMR 8180, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles, France

<sup>b</sup> CNRS, Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), UMR 9006, 18 boulevard Thomas Gobert, 91120, Palaiseau, France

\*Contact: [anna.gagliardi@cnrs.fr](mailto:anna.gagliardi@cnrs.fr)

### Summary

One of the flagship solar absorbers is the quaternary alloy  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  (CIGS), with solar cells reaching up to 23.3% efficiencies.<sup>1</sup> Recent research about these breakthrough materials led to not only better performances regarding the solar panels but also to the development of new architectures for the CIGS solar cells. Nevertheless, in order to avoid any efficiency deterioration over time, it is important to have a good mastering of the interfaces and accordingly a good knowledge of the CIGS absorber's surface.

To this end, the chemical surface reactivity of CIGS absorbers can be monitored thanks to photoemission spectroscopy. Indeed, photoemission is able to probe the chemical composition and the chemical environments within the first ten nanometers of a CIGS absorber.

In this work, with the help of photoemission, we investigate the influence of two of the main parameters responsible for the degradation of CIGS, namely the relative humidity and the light. Photoemission provides the access to different probed thicknesses, accordingly to the photopeak or transition observed. Thus, this work will explore the evolution of the CIGS absorbers and to this end some comparison between Cu 2p and Cu 3p and between In 3d and In 4d will be investigated. More specifically, we will focus on the impact of light on CIGS absorbers at different depths and on how the presence of Na and K evolves during the aging.

Previous studies<sup>2</sup> highlighted the direct relation between the percentage of relative humidity and the oxide growth in CIGS absorbers. Indeed, when it comes to air aging, a remarkable chemical stability of the absorber occurs when relative humidity is equal to 20%. On the contrary, a substantial evolution is observed when relative humidity is up to 60%.

Regarding the influence of light, on one hand important modifications were observed during the aging of CIGS absorber at 60% of RH. Precisely, oxide ratios of  $\text{Ga}_{\text{ox}}/\text{Ga}$  and  $\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}$  are much higher when the samples are aging in light. On the other hand, it was interesting to notice that the kinetics of degradation drastically decreases when agings are performed in dark. As a result, the penetration of the oxidation is limited when CIGS absorbers age in dark. Moreover, since the very first agings of CIGS absorber in light, we were able to highlight some spots occurring on the surface. Spots on the absorber have already been observed by Pern *et al.* in 2009<sup>3</sup> but in that case, the spots were linked to the exposure to damp heat. Interestingly, we are only observing the appearance of the spots on samples exposed to light. As a result, the appearance of these spots could be linked to the exposure to both humidity and light. Besides, CIGS is a p-type absorber, and it is very well known that p-type absorbers increase the reactivity of the material when exposed to light.

In conclusion, by using photoemission spectroscopy we were able to understand the importance to control the exposure to light during CIGS aging. As a matter of fact, air aging can be related to many different parameters, and light is one of them as it highly influences the integrity of CIGS solar absorbers.

---

### References

<sup>1</sup> M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto, *IEEE J. Photovoltaics* **2019**, *9*, 1863.

<sup>2</sup> S. Béchu, M. Bouttemy, J. Guillemoles, A. Etcheberry, *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *576*, 151898.

<sup>3</sup> Pern, F., Egaas, B., To, B., Jiang, C., J., Glynn, S., DeHart, C., *Proc. 34th IEEE PVSC*, **2009**, 287.

## Études par XPS d'un absorbeur sélectif solaire multicouche pour la technologie de l'énergie solaire à concentration

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

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

<sup>2</sup>PROMES-CNRS UPR 8521 (Laboratory of PROcess, Materials, Solar Energy), Rambla de la Thermodynamique 66100 Perpignan, France / 7 rue du Four Solaire 66120 Font-Romeu-Odeillo-Via, France  
Université de Perpignan Via Domitia, 52 Avenue Paul Alduy 66860 Perpignan, France

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

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

### Résumé

La ressource en énergie solaire est encore relativement sous-exploitée même si elle peut couvrir la plupart de nos besoins énergétiques. Au-delà du développement du photovoltaïque, il existe un défi mondial visant à déployer des centrales solaires thermiques à concentration à grande échelle. Pour répondre à cette problématique, des matériaux à forte absorption dans le visible, à faible émissivité et une bonne résistance à la température sont nécessaires. Pour remplir ce cahier des charges, des films multicouches préparés par procédés plasma sont développés dans cette étude. La couche active absorbante W-SiCH est obtenue par pulvérisation magnétron réactive à partir d'une cible de tungstène métallique et du précurseur gazeux tétraméthylsilane (TMS, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) dilué dans un plasma d'Argon. La couche supérieure antireflet est également déposée par pulvérisation magnétron réactive à partir d'une cible de tantale métallique en contrôlant les débits d'oxygène et d'azote dans la décharge plasma. Ainsi des dépôts de monocouche type W-SiCH dans des conditions dédiées (8% TMS, 10% TMS et 13% TMS) ont pu être préparés. La caractérisation par XPS a permis de mieux identifier les environnements chimiques de la couche active et d'estimer la composition de la couche de W-SiCH, ajustable en fonction de la proportion de TMS dans la décharge. Afin de tester l'effet bénéfique de la résonance plasmonique sur l'absorption, des triples couches SiC:H/couche mince métallique W/SiC:H ont également été préparées. Lors du recuit à 500°C sous air sec pendant une durée allant jusqu'à 48h, les profils XPS indiquent qu'à l'exception d'une diffusion de l'oxygène de la surface dans la couche SiC:H supérieure, la couche intercalée de W agit comme couche de blocage pour l'oxydation. Cependant après un recuit de 96h, la triple couche est sévèrement modifiée avec ségrégation des différentes espèces concernées. Enfin, l'analyse de surface par XPS rend compte de la sensibilité de l'absorbant et de la couche antireflet vis-à-vis de l'oxygène lorsqu'ils sont exposés à l'air. Cependant, cette couche d'oxydation est limitée aux premiers nanomètres.

### Remerciements/reconnaissance

Remerciements pour le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) à travers le projet NANOPLAST ANR-19-CE08-0019.

## From in-lab to synchrotron HAXPES towards quantitative and qualitative analyses of layered lithium transition metal oxides

Roberto Fantin <sup>a</sup>, Ambroise Van Roekeghem <sup>a</sup>, Jean-Pascal Rueff <sup>b</sup>, Anass Benayad <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA-LITEN, Grenoble, 38000, France

<sup>b</sup> Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

\*Contact: [anass.benayad@cea.fr](mailto:anass.benayad@cea.fr)

### Résumé

Resolving the chemical and electronic structure along the first tens of nanometers of layered lithium transition metal oxides ( $\text{Li}_x\text{MO}_2$ ,  $0 < x < 1$ ,  $M = \text{Ni, Co, Mn}$ ) is crucial to understand the fundamental behavior of these materials in lithium ion battery application. Nowadays, the emergence of in-lab HAXPES paves the way for the combination of non-destructive depth profiling and accurate quantitative information. At the platform of nanocharacterization (PFNC) of CEA Grenoble, we combined co-focalized soft and hard XPS to study transition metal and oxygen redox centers in  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  upon cycling. The Ni 2p and O 1s core level spectra measured with Al K $\alpha$  and Cr K $\alpha$  revealed surface-to-bulk changes upon  $\text{Li}^+$  deintercalation. In support of this analysis, we performed synchrotron HAXPES at Galaxy beamline in SOLEIL that both validated our in-lab measurements and overcame the current limitations of in-lab HAXPES, notably the low sensitivity of shallow core levels such as Li 1s. Moreover, we could get access to deeper core levels (Ni 1s) and refine our depth profile by tuning the X-ray energy from 2.3 keV to 9.5 keV to probe the first 30 nm. The main drawbacks of synchrotron HAXPES (beam damage and lack of reliable quantification), were critically considered and supported by the in-lab measurements. As such, this study shows the great complementarity of in-lab and synchrotron techniques.

---

### Références (Times New Roman, 11 pts, gras)

1. Auteur, A. A., Auteur, B. B. et Auteur, C. C. . *Surf. Sci.*, **2022**, 12 (4), 36-52. (Times New Roman, 10 pts)

### 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.

We acknowledge BigMap european project for providing  $\text{LiNiO}_2$  materials.

## Emergent flat band in quasi-one-dimensional Indium Telluride

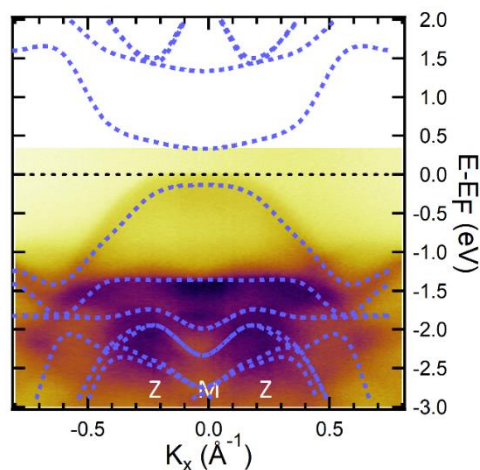
Meryem Bouaziz<sup>a</sup>, Aymen Mahmoudi<sup>a</sup>, Geoffroy Kremer<sup>a</sup>, Julien Chaste<sup>a</sup>, Jean- Marco Pala<sup>a</sup>, Patrick Lefevre<sup>b</sup>, François Bertan<sup>b</sup>, Fabrice Oehler<sup>a</sup>, Christophe Girard<sup>a</sup>, Abdelkarim Ouerghi<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> Synchrotron-SOLEIL, Saint-Aubin, BP48, Paris, F91192, Gif sur Yvette, France

### Résumé

Two-dimensional (2D) materials have been extensively studied ever since the successful isolation of graphene. The typical graphene-like 2D families such as hexagonal boron nitride (hBN), phosphorene, and transition metal dichalcogenides possess many fancy properties owing to their unique structures and are widely used in various nanoelectronic devices. The class of chalcogenide semiconductors (MX, M=Ga, In; X=S, Se, Te) represents a family of layered semiconductors which have attracted attention due to their unique electronic structures and optoelectronic properties. Recently, new fascinating physical properties have been discovered in anisotropic semiconductors such as Indium telluride (InTe), in which the in-plane anisotropy of the electronic band structure is often due to low crystallographic symmetry. InTe material has 1D chains structure, from which intriguing properties arise. In this study, by combining angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) and density functional theory (DFT) calculations we demonstrate that InTe is stable in the tetragonal crystal structure and presents a semiconducting character with a direct electronic band-gap and an intrinsic p-type doping. We investigated in-plane directional dependence of the effective hole masse of the VBM of InTe in the vicinity of the Fermi level. The hole effective mass of the M valley exhibits a strong anisotropy, about 10 times lighter along the (InTe)<sub>2</sub> chains, c-axis, than along the direction perpendicular to it. The in-plane anisotropy of the hole effective masses in InTe is larger than that in black phosphorus which also shows anisotropic optical and electronic properties. InTe can be considered a quasi 1D material in terms of the low energy hole carrier dynamics, which makes this material a promising thermoelectric candidate for 1D semiconducting electronics.



**Figure 1: ARPES data of InTe measured along the  $\bar{M}-\bar{X}-\bar{M}$  high symmetry direction compared with theoretical electronic band structure ( $T = 30$  K and  $h\nu = 50$  eV).**

### Références

1. Meryem Bouaziz, Aymen Mahmoudi, Geoffroy Kremer, et al, Intrinsic defects and mid-gap states in quasi-one-dimensional Indium Telluride, **2023**, submitted.

## L'XPS: un outil indispensable pour caractériser les dérivés de graphène fonctionnalisés

**F. Duclairoir<sup>\*a</sup>, O. Hassan<sup>a</sup>, Y. Ben Cheriff<sup>a</sup>, Y. Chenavier<sup>a</sup>, H. Banda<sup>at</sup>, L. Dubois<sup>a</sup>, H. Mendil-Jakani<sup>a</sup>, S. Pouget<sup>b</sup>, D. Lee<sup>b</sup>, G. De Paepe<sup>b</sup>, A. Benayad<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG-SyMMES, F-38000 Grenoble, France;

<sup>b</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG-MEM, F-38000 Grenoble, France;

<sup>c</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTNM, F-38054 Grenoble, France;

\*Contact: [florence.duclairoir@cea.fr](mailto:florence.duclairoir@cea.fr)

### Résumé

Les dérivés de graphène fonctionnalisés sont développés pour de nombreuses applications (capteurs, membranes, (bio)piles...), dépendantes de leurs propriétés physico-chimiques et structurales.<sup>1</sup> Au laboratoire, nous étudions notamment ces échantillons comme matériau de grille à effet de champs moléculaire, ou encore comme matériau d'électrodes pour supercondensateurs ou de matrice d'adsorption. Avant de passer aux étapes de validation de la preuve de concept, il est nécessaire de caractériser ces graphènes avant et après fonctionnalisation. Cette étape est effectuée en utilisant de nombreuses techniques complémentaires (ssRMN, DRX, ATG, MEB...), dont l'XPS. Cette méthode est particulièrement adaptée car elle donne de précieuses indications sur les interfaces, et donc sur la nature du graphène employé (graphène SiC, dérivé d'oxyde de graphène - GO), sur le degré de réduction des dérivés de GO, et sur le greffage (succès, localisation, phénomènes aux interfaces).

Dans ce poster, nous montrerons que le mapping XPS permet de localiser le greffage et de donner des indications sur l'évolution de la position de la bande de valence avant/après greffage, démontrant le transfert de charges ayant lieu à l'interface entre un graphène SiC et un dérivé de polyoxometallate (Fig. 1a).<sup>2</sup> Par ailleurs, le choix de bonnes pratiques (choix neutralisation de charges, déconvolutions) pour faire une analyse fiable se révèle particulièrement important pour analyser les dérivés d'oxyde de graphène, car ceux-ci présentent des effets de charge, que nous avons pu corrélérer à leurs degrés de réduction (Fig. 1b). La présence d'hétéroéléments tels que l'azote est employée comme méthode pour suivre la fonctionnalisation et l'évolution du taux de greffage (relatif), et permet également de compléter les analyses XPS par des mesures en RMN du solide. Ces 2 techniques combinées révèlent le succès du greffage covalent et la nature des fonctions présentes à la surface du graphène fonctionnalisé.<sup>3</sup> Ces travaux de caractérisation seront mis en perspective par la présentation des études effectuées sur l'emploi de ces graphènes fonctionnalisés pour les supercondensateurs et pour l'extraction du Pd.

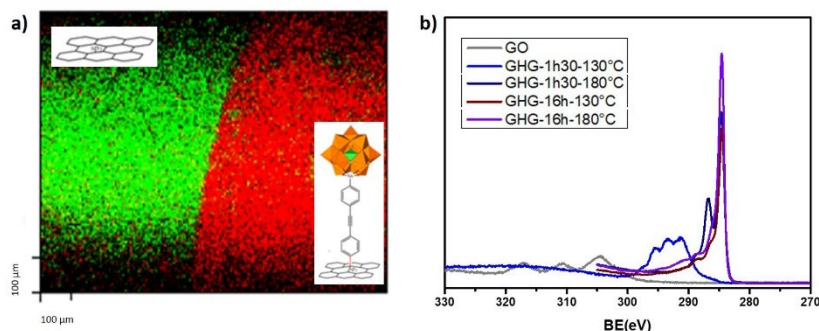


Figure 1 : a) XPS mapping au seuil du C1s d'un échantillon de graphène sur lequel la fonctionnalisation a été localisée (zone rouge); b) Spectres HR du C1s obtenus pour des aérogels de graphène présentant différents degrés de réduction (sans compensation de charge et les spectres n'ont pas été calibrés).

### Références

1. Dhinakaran, V., Lavanya, M., Vigneswari, K., Ravichandran, M. et Vijayakumar, M. D. Review on Exploration of Graphene in Diverse Applications and Its Future Horizon. *Materials Today: Proceedings*, **2020**, 27, 824–828.
2. Huder, L., Rinfra, C., Rouchon, D., Benayad, A., Baraket, M., Izzet, G., Lipp-Bregolin, F., Lapertot, G., Dubois, L., Proust, A., Jansen, L. et Duclairoir, F. Evidence for Charge Transfer at the Interface between Hybrid Phosphomolybdate and Epitaxial Graphene. *Langmuir*, **2016**, 32 (19), 4774–4783.
3. Banda, H., Périé, S., Daffos, B., Taberna, P.-L., Dubois, L., Crosnier, O., Simon, P., Lee, D., De Paëpe, G. et Duclairoir, F. Sparsely Pillared Graphene Materials for High-Performance Supercapacitors: Improving Ion Transport and Storage Capacity. *ACS Nano*, **2019**, 13 (2), 1443–1453.



## Advanced characterization of GaN-based components by X-AES : quantification method to access gallium and nitrogen composition

**Kirène GAFFAR\*, Solène BECHU<sup>a</sup>, Muriel BOUTTEMY<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - CNRS

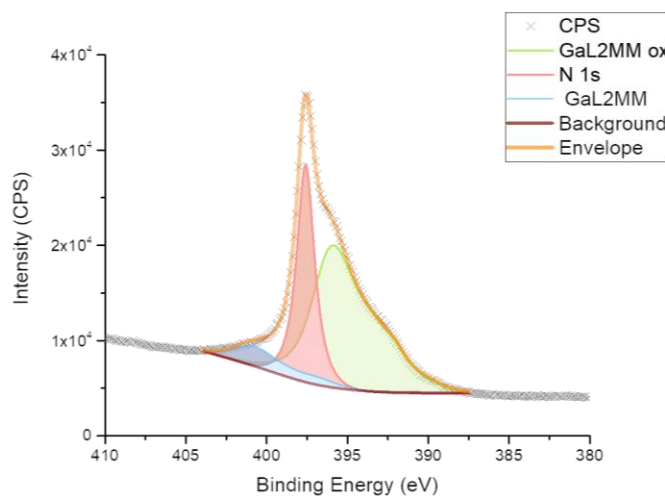
\*kirene.gaffar@cnrs.fr

### Résumé

Gallium Nitride (GaN) technology has proven to be a contender for power electronic applications and has shown its suitability for GaN based High Electron Mobility Transistors (HEMT) for high frequency rise. However, GaN technology requires a thorough optimization of several phenomena such as high trapping effects which degrade the dynamic performance of GaN components and their long-term reliabilities. Although the understanding of these phenomena is not fully mastered, studies have shown that the interfaces states have a significant impact on the electrical characteristics of GaN HEMT devices.

In order to perform an advanced characterization of HEMT transistors at the interfaces, a study combining the X-Auger electrons spectroscopy (X-AES) transitions simultaneously obtained with the X-ray photoemission spectroscopy (XPS) photopeaks has been carried out. In HEMT transistors cases, several issues are identified : the depth probed by the XPS ( $\approx 10$  nm) can be higher than the structures multilayers thicknesses and, in addition, Ga  $L_{2M_{4.5}M_{4.5}}$  transition and nitrogen N 1s photopeak overlap<sup>1</sup>. Thus, the access to the ultimate composition of the HEMT structure may turn out to be difficult, leading to wrong interpretation and overestimation of the amount of nitrogen in this case.

The fitting method shown in this paper allows the modeling of Ga  $L_{2M_{4.5}M_{4.5}}$  ( $\sim 395$  eV) and Ga  $L_{3M_{4.5}M_{4.5}}$  ( $\sim 420$  eV) X-AES transitions including N 1s photopeak ( $\sim 398$  eV) using oxidized/desoxidized gallium based references (binary alloys) in order to determine the gallium and nitrogen contributions<sup>2</sup> in GaN/AlGaN based-materials from SOITEC. Modifications induced by sputtering while depth profiling and oxide chemical environments have been considered in order to develop a strong methodology for processing XPS data of GaN components. The fitting parameters such as the background, peak positions, area ratio, Full Width at Half Maximum of gallium Auger transitions have been determined for each reference sample. Thanks to the combination of these reference spectra, this innovative analysis method leads to the complete deconvolution of a N 1s – Ga  $L_{3M_{4.5}M_{4.5}}$  spectrum and will be a real asset for the analysis at the interfaces of GaN based HEMT devices, enabling the diagnosis of chemical environments which could impact the electrical performance further on.



**Figure 1:** Modeling example of Ga  $L_{2M_{4.5}M_{4.5}}$  Auger transition deconvolution for an AlGaN reference sample

### Références

1. Bourlier Y. *et al.* "In-depth analysis of InAlN/GaN HEMT heterostructure after annealing using angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy". Inc Surface and interface analysis, **2020**, Vol.52 (12), p.914-918
2. Béchu S. *et al.* "A challenge for x-ray photoelectron spectroscopy characterization of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> absorbers: The accurate quantification of Ga/(Ga + In) ratio". Thin solid films, **2019**, vol.669, p 425-429

## L'HAXPES de laboratoire pour les nouvelles technologies en microélectronique

**E. Martinez<sup>a\*</sup>, T. Spelta<sup>a</sup>, P. Fernandes Paes Pinto Rocha<sup>a,b</sup>, J. Courtin<sup>a</sup>, M. Veillerot<sup>a</sup>, L. Vauche<sup>a</sup>, B. Salem<sup>b</sup>, M. Burriel<sup>c</sup>, C. Jimenez<sup>c</sup>, B. Hyot<sup>a</sup>, O. Renault<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, Leti, F-38000 Grenoble, France

<sup>b</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA/LETI-Minatec, Grenoble INP, LTM, Grenoble F-38054, France

<sup>c</sup> Univ. Grenoble Alpes, CNRS, LMGP, F-38000 Grenoble, France

\*Contact: eugenie.martinez@cea.fr

### Résumé

La spectroscopie de photoémission à haute énergie (HAXPES) est une technique en plein essor grâce au développement d'instruments de laboratoire équipés de sources de rayons X durs ( $h\nu \leq 9.2$  keV)<sup>1</sup>. L'intérêt principal de l'HAXPES est l'augmentation de la profondeur sondée pour analyser la composition chimique d'interfaces et/ou de couches actives enterrées<sup>2</sup>. Cette technique est essentielle pour l'optimisation des dispositifs développés pour la microélectronique, qui sont souvent des structures multicouches complexes où les interfaces jouent un rôle clé.

Nous présentons des résultats récents obtenus en utilisant un instrument de laboratoire (Quantex, ULVAC-PHI) équipé d'une source Cr K $\alpha$  ( $h\nu=5415$  eV) pour l'analyse de dispositifs tels que les transistors à haute mobilité électronique (HEMTs) et les mémoires résistives (OxRRAMs).

Les transistors HEMTs à base de GaN sont de bons candidats pour des applications en électronique de puissance car ils peuvent fonctionner à haute tension et haute fréquence. La gravure du GaN est nécessaire pour avoir des HEMTs à tension de seuil positive. Ce procédé modifie l'interface entre l'oxyde de grille (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et le GaN ce qui peut impacter les performances électriques du transistor. Nous étudions cette interface, notamment le degré d'oxydation du GaN par HAXPES et la présence de contaminants par ToF-SIMS<sup>3</sup>.

Les mémoires résistives sont des technologies prometteuses pour les futures générations de mémoires non volatiles. Le stockage des données est basé sur le changement de résistance d'un oxyde métallique, tel que le LaSrMnO<sub>3</sub> (LSMO), placé entre deux électrodes polarisées. Nous étudions les phénomènes chimiques à l'origine de ce changement de résistance, tels que les mécanismes d'oxydo-réduction à l'interface entre l'électrode supérieure et l'oxyde. Nous présentons les développements en cours pour effectuer des mesures HAXPES *operando* sous tension, afin de basculer *in situ* la mémoire et d'étudier de manière dynamique les processus mis en jeu<sup>2</sup>.

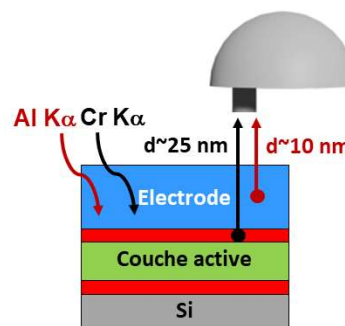


Figure 1. Schéma XPS vs HAXPES.

### Références

1. A. Regoutz *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **2018**, 89, 073105.
2. O. Renault *et al.*, *Faraday Disc.*, **2022**, 236, 288-310.
3. P. Fernandes Paes Pinto Rocha *et al.*, *Power Elec. Dev. & Comp.*, **2023**, 4, 100033.

### Remerciements

Les analyses ont été menées sur la Plateforme de Nanocaractérisation (PFNC) avec le support du programme de Recherche Technologique de Base de l'agence nationale pour la recherche (ANR).

# L'Analyse Angulaire Parallèle en XPS (pARXPS) : Intérêts, inconvénients, applications extensives aux mesures d'épaisseurs et reconstructions de profils

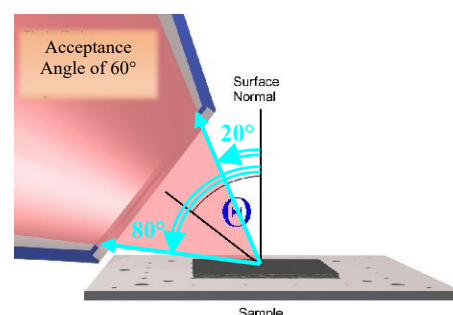
**B. Pelissier**

University Grenoble Alpes, CNRS, LTM, Minatec Campus, Grenoble, France  
Contact: bernard.pelissier@cea.fr

## Résumé

Depuis une vingtaine d'année environ, des ensembles lentille/ analyseur à très large angle de collection sont proposés par certains constructeurs. Issu de concepts initialement utilisés sur les lignes synchrotron, les premiers développements de systèmes de série ont été pensés pour le domaine de la microélectronique pour des spectro permettant des analyses de wafers entiers (200 ou 300mm), avec résolution angulaire.

Ces systèmes basés sur une lentille à très large angle de collection des photoélectrons (typiquement  $60^\circ$ ), associé à un analyseur capable de « conserver » et de transmettre l'information angulaire jusqu'au détecteur 2D, permettent donc d'obtenir une information résolue en angle sans aucuns tilt de l'échantillon / wafer, et ce, en une seule acquisition (cf. fig. 1).

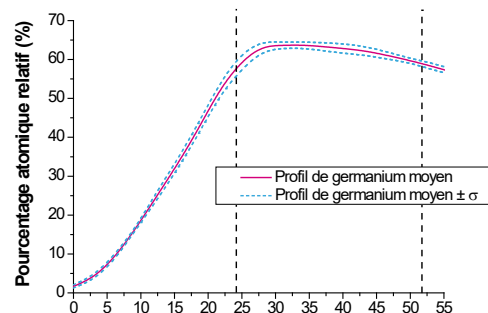


**Fig 1 :** Schématisation du principe de la pARXPS : les différents angles d'émission des photoélectrons sont collectés de manière simultanée

Notre utilisation intensive de 2 de ces spectromètres pARXPS depuis 2004 nous a permis d'appréhender les avantages clairs pour les analyses de wafers 300mm, notamment avec transferts quasi insitu sous vide depuis différentes machines de procédés en salle blanche, mais aussi de prendre la mesure des inconvénients et limites de cette technique. Entre autres, une thèse CIFRE avec ST Microelectronique a été entièrement consacrée à l'évaluation, **d'un point de vue métrologique**, des capacités et des limites de la pARXPS pour les reconstructions de profils chimiques et les mesures d'épaisseurs (cf. fig. 2). Des couches et empilements de références issu de la ligne de fabrication de ST ont été évalués, et les résultats obtenus par pARXPS ont été comparé systématiquement avec des analyses précises effectuées par MEIS (Medium Energy Ion Scattering).

Mais au delà de ces applications pour l'analyse de wafer entiers, les nombreuses études réalisées au fil des des années nous ont aussi montrer tout **l'intérêt de disposer de manière systématique** de l'information angulaire détaillée (typiquement 8 angles) à **chaque analyse**. En effet, malgré certains inconvénients, cet outil s'est révélé être à l'utilisation un précieux atout pour l'interprétation des spectres, la validation d'hypothèse de déconvolution ou de modélisation des empilements, en particulier dans les nombreux cas où on ne pensait pas qu'il était nécessaire de prendre le temps d'une acquisition en mode angulaire avec tilt.

Ainsi, après une brève description de la technique, de ses avantages et de ses inconvénients, la présentation proposera une revue des résultats clés obtenus au fil des années en utilisant la pARXPS, aussi bien pour les applications 300mm que d'autres plus « académiques ». Quelques résultats clés de l'étude métrologique avec ST seront présentés, et des sujets matériaux divers seront développés. L'intérêt de l'accès systématique et « au quotidien » à l'info angulaire sera souligné (y compris dans les cas où on ne pensait pas *a priori* en avoir besoin).



**Fig 2 :** Profil de germanium moyenné sur 10 reconstructions de profil et profil de germanium moyen plus ou moins la **variance** pour un échantillon  $\text{SiO}_2/\text{SiGe}$ .

## 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

## Détermination d'épaisseur : comparaison des radiations Al K $\alpha$ and Cr K $\alpha$ dans le cas de films de HfO $_2$ and ZrO $_2$

**H. Hoflijk, T. Conard, I. Vaesen, A. Vanleenhove.**

*Imec, MCACSA, Kapeldreef 75, 3001, Leuven, Belgique.*

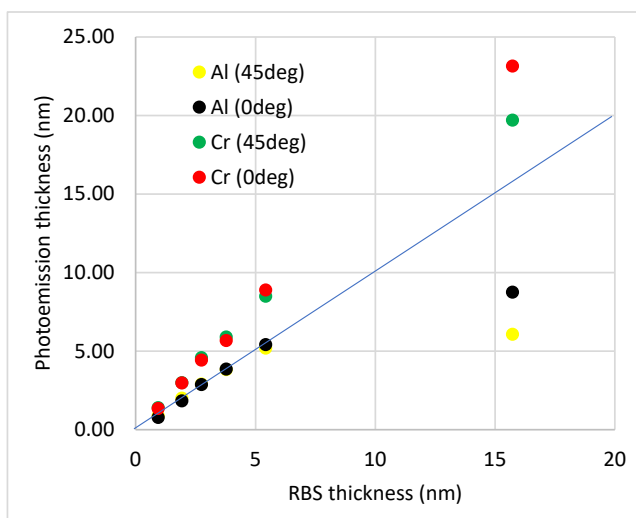
\*Contact: [tconard@imec.be](mailto:tconard@imec.be)

### Résumé

Dans la course à la miniaturisation des circuits microélectroniques, de nombreuses couches ultra minces doivent être déposées avec une grande précision, ce qui requière une détermination d'épaisseur aussi précise. De nombreuses techniques peuvent être employées à cet effet, tel que l'ellipsométrie, la réflectivité de rayons-X, la microscopie électronique à transmission, la rétrodiffusion Rutherford<sup>1</sup>,.... La photoémission est une des techniques qui a été largement utilisée pour la détermination de l'épaisseur de ce type de couches ultra-mince<sup>2,3</sup>.

Récemment, la photoémission à haute énergie a été introduite sur différents instruments commerciaux, utilisant la radiation monochromatisée Ag L $\alpha$  (2984.2 eV) ; Cr K $\alpha$  (5414.8 eV) ou Ga K $\alpha$  (9250 eV). Grâce à l'augmentation significative des longueurs d'atténuation des électrons, la gamme d'épaisseur de couches susceptible d'être mesurées par photoémission s'est donc significativement élargie.

Dans cette présentation, nous considérons deux séries de films minces de HfO $_2$  et de ZrO $_2$  fabriqués par ALD (Atomic Layer Deposition) avec des épaisseurs entre 1 et 20 nm. Un exemple de calcul d'épaisseur est présenté à la Figure 1 avec des paramètres standards (longueur d'atténuation, densité, ...), montrant un nettement meilleur agrément obtenu avec la radiation AlK $\alpha$  qu'avec Cr K $\alpha$ . Comme attendu, pour les épaisseurs les plus larges la radiation Al K $\alpha$  ne permet cependant pas d'obtenir des valeurs correctes. Avec la radiation Cr K $\alpha$ , la corrélation des épaisseurs avec la détermination RBS est conservée dans toute la gamme considérée, mais avec une déviation systématique. Nous discuterons l'influence des différents paramètres utilisés pour les calculs d'épaisseur ainsi que les erreurs associées à ces calculs. Nous présenterons les résultats à la fois en termes de précision et d'exactitude.



**Figure 1. Epaisseurs de couches de HfO $_2$  mesurées par photoémission utilisant la radiation Al K $\alpha$  ou Cr K $\alpha$  dans deux géométries différentes.**

### Références

1. Kyung Joong Kim, <https://www.bipm.org/documents/20126/46087117/CCQM-P190.pdf/5eaf9732-659b-fc91-c1b9-7d14f25112d1>
2. Semak, BS; van der Marel, C; Tougaard, S; Comparison of the Tougaard, ARXPS, RBS and ellipsometry methods to determine the thickness of thin SiO $_2$  layers, Surf. Int. Anal. **33**(3), 238-244, 2002
3. Conard, T; Vandervorst, W; Bergmaier; Kimura, K; Thin layer composition profiling with angular resolved x-ray photoemission spectroscopy: Factors affecting quantitative results; Joun. Vac. Sci. Technol A, 2012, **30** (3), 31509

## XPS and HAXPES characterisation of Front-End of the Line (FeOL) Ferroelectric Field Effect Transistor FeFET

**Tom Iung<sup>a,b,\*</sup>, Christophe Lubin<sup>a</sup>, Ivane Bottala-Gambetta<sup>b</sup>, Mickael Gros-Jean<sup>b</sup>, Nick Barrett<sup>a</sup>**

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

<sup>b</sup> STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, 38926 Crolles, France

\* tom.iung@cea.fr

### Résumé

Les mémoires non-volatiles utilisées dans les dispositifs électroniques sont principalement des mémoires de type flash, c'est-à-dire des architectures utilisant le stockage de charges dans une grille flottante. Depuis plus d'une décennie maintenant, de nouvelles technologies émergent, dans une optique d'augmentation de densité répondant à loi de Moore, comme les mémoires à changement de phase (PCM) qui ont comme inconvénient majeur d'utiliser une densité de courant élevée, ce qui n'est pas favorable pour la fabrication de puces à faible consommation. Pour contrer cela, l'utilisation de mémoire ferroélectrique est envisagée. Principalement, deux types de mémoire ferroélectriques existent. Une cellule FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory), son principal inconvénient étant la lecture destructive qui engendre des problèmes de fiabilité. Pour pallier à cela, l'utilisation de FeFET est avantageux car il permet de ne plus déprogrammer l'information lors de la lecture. L'intérêt de ces mémoires a explosé lors de la démonstration de la ferroélectricité dans la phase orthorhombique de l'oxyde d'hafnium  $\text{HfO}_2^1$ , ce matériau a l'avantage d'être déjà utilisé dans l'industrie en tant qu'oxyde de grille dans sa phase amorphe.

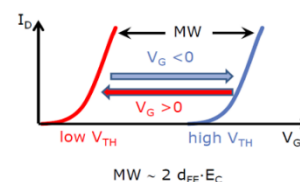


Figure 1. I-V characteristics of FeFET

A STMicroelectronics, la méthode « gate first » est utilisée. Cela implique donc la nécessité de comprendre comment stabiliser la phase ferroélectrique avec l'architecture et les températures de ce type d'intégration. Par exemple, le champ électrique interne est aussi déterminé par des charges qui peuvent se piéger dans ces matériaux, dans l'oxyde de silicium sur lequel il repose, ou aux interfaces avec le  $\text{SiO}_2$  et l'électrode. Des travaux au sein de STMicroelectronics<sup>2</sup> se sont concentrés sur des structures de type MFM (Metal Ferroelectric Metal) ou MFIS (Metal Ferroelectric Insulator Semiconductor) pour simuler les empilements FeCAP (Ferroelectric Capacitor) et FeFET avec de l'hafnia dopé Si. Les premiers résultats pour les structures MFM ont montré une polarisation rémanente de  $22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un champ coercitif de  $1,2 \text{ MV}/\text{cm}$ . Cependant, pour un empilement MFIS, une caractéristique I-V asymétrique est observée, suggérant un piégeage de charge à l'interface du canal.

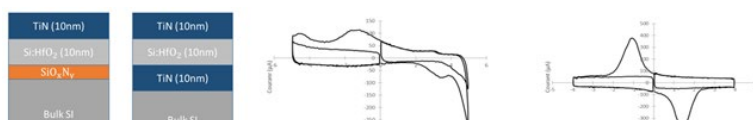


Figure 2. a) Structure MFIS. b) Structure MFM. c) Caractéristique I-V asymétrique obtenue pour la structure MFIS. d) Caractéristique I-V pour la structure MFM.

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) est une technique bien établie pour la caractérisation chimique des matériaux. Le principe consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons excités par les rayons X, et cette énergie cinétique va dépendre non seulement de l'environnement chimique mais aussi des variations de potentiel, donc du champ électrique. Les premières études ont montré que, dans un empilement  $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , on pouvait tracer des variations de potentiel et les corrélérer à la tension de seuil des transistors fabriqués avec ces mêmes empilements. L'étude vise à comprendre comment le potentiel électrostatique dans ces empilements varie en fonction de la polarisation dans le ferroélectrique. La spectroscopie de photoélectrons à rayons X durs (HAXPES) avec le rayonnement synchrotron sera également utilisée pour analyser le champ électrique interne dans les structures avec une électrode supérieure plus réaliste d'épaisseur comprise entre 10 et 20 nm. Les résultats expérimentaux permettront d'affiner un modèle physique fiable du champ interne, pour l'optimisation du process de la technologie FeFET « gate first ».

### References

1. I. T. S. Böske, J. Müller, D. Bräuhäus, Appl. Phys. Lett. 99, 102903 (2011)
2. <https://www.theses.fr/s219561>

## Interface formation between halide perovskites and NiO<sub>x</sub> studied by photoemission spectroscopy

**Javid Hajhemati<sup>a,b,\*</sup>, Nitin Mallik<sup>a</sup>, Mathieu Frégnaux<sup>b</sup>, Ashish Toby<sup>a</sup>, Damien Coutancier<sup>a</sup>, Derese Desta<sup>c</sup>, Hans-Gerd Boyen<sup>c</sup>, Nathanaelle Schneider<sup>a</sup>, Damien Aureau<sup>b</sup>, Philip Schulz<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France, UMR IPVF 9006, CNRS, École Polytechnique, Institut Polytechnique de Paris, 91120 Palaiseau, France

<sup>b</sup> Institut Lavoisier de Versailles, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Université Paris-Saclay, CNRS, UMR 8180, 78035 Versailles Cedex, France

<sup>c</sup> Institute for Materials Research (IMO-IMOMEC), Hasselt University, Wetenschapspark 1, 3590 Diepenbeek, Belgium

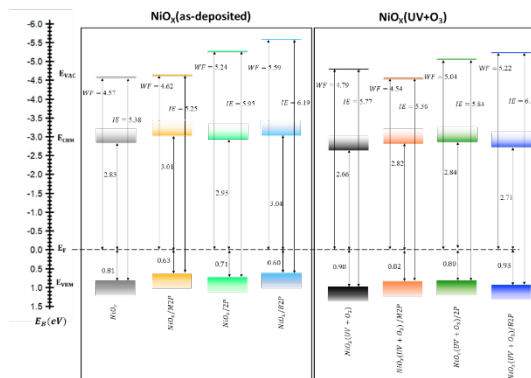
\*Contact: javid.hajhemati@cnrs.fr

### Résumé

Metal halide perovskite (MHP) solar cells have revolutionized the field of photovoltaic technologies by achieving a remarkable increase in power conversion efficiency (PCE) from 3.8% to 25.5%<sup>1</sup> within a decade. Challenges remain for researchers to improve the PCE of MHP-based solar cells (PSCs) towards the theoretical limit of 33% set by Shockley-Queisser as well as their stability.<sup>2</sup> Recent researches indicate that defect states existing at the surface and interfaces constitute the primary source of efficiency loss and instability in PSCs.

Nickel oxide (NiO<sub>x</sub>) is a well-known inorganic material for use as hole transport layer (HTL) in PSCs, particularly in *p-i-n* configuration. NiO<sub>x</sub> possesses key desirable properties such as a high band gap (>3.6 eV), high optical transmittance, and outstanding stability<sup>3</sup>. Despite possessing these features, NiO<sub>x</sub> suffers from low intrinsic electrical conductivity, a significant amount of surface (and interface) defect states, and non-optimized energy level alignment at the interfaces with MHP. These shortcomings have a significant impact on the electrical properties of corresponding PSCs and needs to be addressed. One potential approach to overcome these issues is to modify the surface of the NiO<sub>x</sub> layer using organic and inorganic molecules<sup>4</sup>.

In this study, we employed photoemission spectroscopy i.e. UPS, XPS (Al-K $\alpha$  source), and lab-based HAXPES (Ga-K $\alpha$  source) to investigate the properties of NiO<sub>x</sub> surfaces and its adjacent interface with an MHP film. We examined the impact of UV-ozone (UVO) post-treatment process and various NiO<sub>x</sub> surface modifiers on the bulk and topmost regions of NiO<sub>x</sub> by employing low (1486.6 eV) and high (9251.3 eV) X-ray excitation energy of XPS and HAXPES, respectively. The surface of as-deposited and UVO treated NiO<sub>x</sub> was modified using three functionalized phosphonic acid molecules: MeO-2PACz, 2PACz, and Br-2PACz[5]. The MHP layers of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> with thicknesses of 10 nm and 20 nm were deposited on top of these modified NiO<sub>x</sub> substrates and formation of their interfaces is tracked by XPS.



**Figure 1.** Energy level diagram of bare and molecule-grafted NiO<sub>x</sub> and NiO<sub>x</sub> (UV+O<sub>3</sub>)

Based on our results, we observed the formation of defect states at the interface of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and bare NiO<sub>x</sub>, resulting from a redox reaction. This effect was mitigated by introducing the organic interlayers. Additionally, we found that UV-ozone post-treatment of NiO<sub>x</sub> led to increased surface reactivity, which negatively affects device performance. However, by implementing 2PACz-based molecules, the reactivity of UV-ozone treated NiO<sub>x</sub> was reduced, and grafting these molecules resulted in no defects on the NiO<sub>x</sub> surface and improved p-type character (Figure 1). Furthermore, we observed that the use of MeO-2PACz interlayer resulted in the highest efficiency and performance in the solar cells compared to the reference devices.

### Références

- Jeong Jaeki et al., Nature, **2021**, 592(7854):381-385.
- Javaid Hamza et al., ACS Applied Energy Materials, **2020**, 4(1):72-80.
- Di Girolamo Diego et al. Chemical Science, **2020**, 11(30), 7746-7759.
- Zhumagali Shynggys et al. Advanced Energy Materials, **2021**, 11(40):2101662.
- Lin Y et al., ChemSusChem, **2021**, 14(17), 3569-3578.

## **XPS: A powerful tool for characterizing the surface chemistry of nanomaterials prepared by Spatial Atomic Layer Deposition**

**Matthieu Weber\***, Abderrahime Sekkat, Laetitia Bardet, Daniel Bellet, David Munoz-Rojas

*Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LMGP, 38000 Grenoble, France*

*\*Contact: matthieu.weber(a)grenoble-inp.fr*

### **Résumé**

Spatial Atomic layer deposition (SALD) is a variant of the ALD technique, capable of producing ultrathin conformal films with atomic level control over thickness. This technology based on the injection of chemical precursors has gained popularity in the last decade, and its success relies on the possibility to deposit thin films in a fast, low-cost, low-damage, and high throughput way. In this presentation, we show how X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used to analyze the chemical composition and oxidation state of different nanomaterials prepared by SALD. First, by tuning a SALD process based on Cu(hfac)(TMVS) as a copper source, XPS demonstrates the synthesis of the three phases, Cu, Cu<sub>2</sub>O, and CuO at low temperature, and thus the easy control of the copper oxidation state.<sup>1</sup> Next, the study of a SALD encapsulation process of silver nanowires with SnO<sub>2</sub> thin films has also been possible thanks to XPS measurements. In particular, the measurement of the Ag 3d core level revealed key diffusion processes of Ag through SnO<sub>2</sub> coating following thermal stresses.<sup>2</sup> To sum up, XPS is a versatile and powerful tool to characterize the surface chemical properties of nanomaterials prepared by SALD.

---

### **Références**

1. Sekkat et al, under review
2. Bardet et al, under review

## Formation de germanène par l'intercalation de Ge entre les couches de MoS<sub>2</sub>

**Samar Hajjar-Garreau<sup>a,b\*</sup>, Natalia Massara<sup>a,b</sup>, Khaoula El Mechly<sup>a,b</sup>, Didier Dentel<sup>a,b</sup>, Ahmed Mehdaoui<sup>a,b</sup>, Mickael Derivaz<sup>a,b</sup>, Marie-Christine Hanf<sup>a,b</sup>, Régis Stephan<sup>a,b</sup>, Philippe Sonnet<sup>a,b</sup>, Borja Caja-Munoz<sup>c</sup>, José Ávila<sup>c</sup>, David Sciacca<sup>d</sup>, Pascale Diener<sup>d</sup>, Bruno Grandidier<sup>d</sup>, Carmelo Pirri<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>Université de Haute Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, IS2M, UMR 7361 CNRS, 3 bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France

<sup>b</sup>Université de Strasbourg, 67081 Strasbourg, France

<sup>c</sup>Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers -Saint Aubin BP 48 -91192 Gif-sur-Yvette, France

<sup>d</sup>Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Polytechnique Hauts-de-France, Junia-ISEN, UMR 8520-IEMN, F-59000 Lille, France

\*Contact: samar.hajjar@uha.fr

### Résumé

Le germanène, analogue du graphène est constitué d'un seul plan atomique d'atomes de Ge répartis dans une structure pseudo-hexagonale. Des études théoriques montrent que le germanène présente des propriétés électroniques remarquables avec une dispersion linéaire autour du point de Dirac et des porteurs de charge se comportant comme des fermions de Dirac sans masse avec un petit gap d'énergie au voisinage du niveau de Fermi<sup>1</sup>, ce qui le rend particulièrement intéressant pour les applications nano/microélectroniques. Sa formation a été annoncée pour la première fois 2015 sur des substrats métalliques<sup>2-4</sup>. Des études récentes montrent que la synthèse du germanène sur des substrats métalliques conduit à des échanges atomiques entre la couche de Ge et ces substrats métalliques<sup>5-8</sup>, limitant l'importance de ces découvertes. D'autre part, la caractérisation de ses propriétés électroniques et de transport nécessitent des substrats isolants ou semi-conducteurs.

Dans ce travail, nous avons utilisé le substrat MoS<sub>2</sub>, qui est un semi-conducteur de faible gap, lamellaire, entre les plans duquel une couche atomique de Ge aurait la possibilité de s'intercaler. Les échantillons décrits ici ont été synthétisés in-situ par dépôt d'une couche atomique Ge à température ambiante. La caractérisation des échantillons a été effectuée par différentes techniques telles que la microscopie STM, la diffusion d'ions de basse énergie LEIS, la photoémission XPS et la spectroscopie Raman, complétées par des simulations numériques par DFT (Density Functional Theory).

Les mesures de topographie STM ainsi que de spectroscopie LEIS montrent qu'une couche atomique de Ge s'intercale effectivement entre les feuillets de MoS<sub>2</sub>. Des mesures de spectroscopie de photoémission Synchrotron Soleil montrent que cette couche est sans interaction chimique avec les atomes du substrat MoS<sub>2</sub>. La signature Raman suggère que sa structure cristallographique est proche d'une phase hexagonale et de celle qui a été calculée pour un germanène en couche libre (free standing).

Financement Projet ANR « GERMANENE ANR-17-CE09-0021-03 » (IS2M, INSP, IEMN, SOLEIL).

### Références

1. Cahangirov, S.; Topsakal, M.; Aktürk, E.; Şahin, H.; et Ciraci, S.; *Phys. Rev. Lett.* **2009**, vol. 102, no 23, p. 236804.
2. Derivaz, M.; Dentel, D.; Stephan, R.; Hanf, M. C.; Mehdaoui, A.; Sonnet, P.; Pirri, C. *Nano Lett.* **2015**, 15, 2510–2516.
3. Stephan, R.; Derivaz, M.; Hanf, M. C.; Dentel, D.; Massara, N.; Mehdaoui, A.; Sonnet, P.; Pirri, C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 4587–4593.
4. Massara, N.; Marjaoui, A.; Régis Stephan, R.; Hanf M.C.; Derivaz, M.; Dentel, D.; Hajjar-Garreau, S.; Mehdaoui, A.; Diani, M.; Sonnet, P.; and Pirri, C. *2D Materials*, **2019**, 6 (3) 035016.
5. Cantero, E. D.; Solis, L. M.; Tong, Y.; Fuhr, J. D.; Martiarena, M. L.; Grizzi, O.; Sánchez, E. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19 (28), 18580-18586.
6. Zhang, K.; Sciacca, D.; Coati, A.; Bernard, R.; Borensztein, Y.; Diener, P.; Grandidier, B.; Lefebvre, I.; Derivaz, M.; Pirri, C. and Prévot, G. *Physical Review B* **2021**, 104 (15), 155403.
7. Zhang, K.; Sciacca, D.; Hanf, M.-C.; Bernard, R.; Borensztein, Y.; Resta, A.; Garreau, Y.; Vlad, A.; Coati, A.; Lefebvre, I.; Derivaz, M.; Pirri, C.; Sonnet, P.; Stephan, R. and Prévot, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, 125 (44), 24702-24709



## L'apport de l'XPS dans l'étude des mécanismes de lubrification des huiles de transmission dopées avec des nanoparticules

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

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

\*Contact : [adam.nassif@minesparis.psl.eu](mailto:adam.nassif@minesparis.psl.eu)

### Résumé

Comme de nombreux systèmes mécaniques, les véhicules automobiles nécessitent d'être lubrifiés afin de réduire les frottements et l'usure, notamment au niveau du moteur, de la boîte de vitesse et de la transmission. Afin d'être efficace en régime de lubrification limite, les huiles de lubrification sont formulées avec des additifs modificateurs de frottement comme le MoDTC (Dithiocarbamate de Molybdène) et anti-usure comme le ZDDP (Dialkyl-dithiophosphate de Zinc). Leur efficacité est cependant très dépendante des conditions de pression et notamment de température comme le montre la Figure 1. Ces essais ont été réalisés en faisant frotter une bille sur un plot, tous deux en acier, en présence d'une huile de transmission contenant du ZDDP. La trace laissée sur le plot montre que la formation d'un tribofilm continu, associée à une usure moindre, n'est présente qu'à haute température (100°C). L'objectif de cette étude est d'utiliser de nouveaux additifs, ou combinaisons d'additifs plus réactifs, pour former des tribofilms dans des conditions plus sévères et à plus basse température.

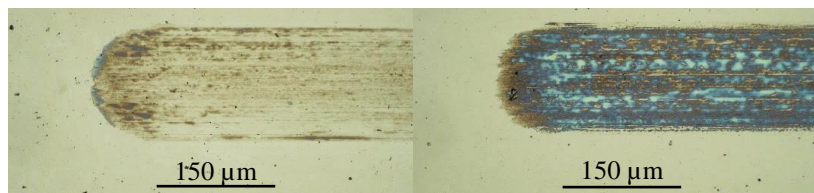


Figure 1 : Traces d'usure observées au microscope optique après un essai tribologique pion-disque avec une huile de transmission à 25°C (à gauche) et 100°C (à droite) à pression constante (1,79 GPa)

L'adoption de nouvelles technologies telles que l'électrification des véhicules et la diminution de la viscosité des huiles impliquent une sévèrisation des contraintes thermomécaniques appliquées aux lubrifiants.<sup>1</sup> Afin de répondre à cette problématique, nous proposons d'explorer le potentiel des nanoparticules à améliorer les performances tribologiques des lubrifiants.

Pour ce faire, dans ce poster, différentes formulations seront comparées concernant l'efficacité de la réduction du frottement et de l'usure (essais sur tribomètre bille-plan en régime limite) dans différentes conditions de température et de pression. Les analyses XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) des tribofilms formés permettront d'en connaître la nature chimique et ainsi mieux comprendre les mécanismes de décomposition des additifs de lubrification.

Ultérieurement, les différentes formulations seront testées dans les mêmes conditions et contiendront des nanoparticules d'oxyde métallique de composition et taille variables.<sup>2</sup> L'influence des caractéristiques intrinsèques des nanoparticules (chimie et taille) sur les propriétés tribologiques des lubrifiants sera alors mise en évidence.

### Références

1. J. Van Rensselar, « Lubrication and tribology trends and challenges in electric vehicles », Society of Tribologists and Lubrication Engineers - STLE, **juillet 2020**. [https://www.stle.org/files/TLTArchives/2020/07\\_July/Webinars.aspx](https://www.stle.org/files/TLTArchives/2020/07_July/Webinars.aspx)
2. M. Gulzar, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, M. Varman, N. W. M. Zulkifli, R. A. Mufti, Rehan Zahid, « Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives », J Nanopart Res, vol. 18, no 8, p. 223, **août 2016**, doi: 10.1007/s11051-016-3537-4.

## The assets of photoemission to probe the surface physico-chemistry of nanodiamonds.

C. Njel<sup>a, b</sup>, M. Frégnaux<sup>a</sup>, J-C. Arnault<sup>b</sup>, H.A. Girard<sup>b</sup>, and D. Aureau<sup>a</sup>

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

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

\*Contact: damien.aureau@uvsq.fr

### Abstract

Photoelectron spectroscopies are particularly suitable techniques to provide physicochemical information on nanomaterials, since the electron inelastic mean free path in the matter is in the nanometer range. Among nanocarbons, diamond nanoparticles or nanodiamonds (NDs) exhibit unique properties like chemical resistance, biocompatibility and ability to host photoluminescent color centers. Such assets combined with semiconducting properties of diamond allow them to be used in many fields of applications. Their versatile surface chemistry plays a major role in these properties, and physicochemical properties strongly govern the interactions between nanodiamonds and its environment<sup>1</sup>. The surface chemistry of bulk diamond films (hydrogen and/or oxidized) has been the subject of numerous studies<sup>2</sup>. At present, surface analysis of nanodiamonds in the literature remains rather limited to the validation and quantification of functionalization routes. Nevertheless, the recent XPS investigation of Saoudi et al. on oxidized and hydrogenated nanodiamonds highlights significant differences in terms of chemical shifts of the C1s and valence band spectra<sup>3</sup>, suggesting modification in their energetic structure.

The present study aims to combine several surface analysis tools, such as XPS, UPS and REELS to better understand these differences (Figure 1). A particular focus is dedicated to the influence of the size and surface chemistry on the physicochemical properties of the nanodiamond. In this work, detonation and milled nanodiamonds (noted DND and MND respectively) were investigated, whose mean diameters are centered around 6 and 30 nm, respectively. In addition, these nanodiamonds present significant differences in their shape (rounded or faceted) and in the nature and concentrations of impurities incorporated in the diamond lattice during their synthesis. Both nanodiamonds were oxidized by annealing under air at atmospheric pressure<sup>3</sup>. A surface hydrogenation was successively performed by annealing under hydrogen flow at 750 °C and atmospheric pressure. In order to ensure a proper comparison between all these samples, a protocol for characterization of these particles was set up.

In this presentation, the sample preparation and the crucial point of the choice of substrate for ND drop casting will be addressed. Indeed, the hydrogenated nanoparticle layer is uniform on a hydrophobic substrate, while the oxidized ND layer is uniform on a hydrophilic one. With regard to the acquisition, the flood gun assistance for XPS analyses of the less conductive nanomaterials (oxidized NDs layers) will also be discussed. Since C1s core level is of high interest here, a particular attention has been paid to the adventitious carbon etching. Argon cluster ion beam ( $Ar_n^+$ ) conditions have been tuned and optimized to limit the impact on the underlying ND layer. The influence for various ion gun parameters will be detailed. Overall, this work takes place in the requirement of an aimed reliability of photoemission and related analysis for characterization of carbon-based materials.

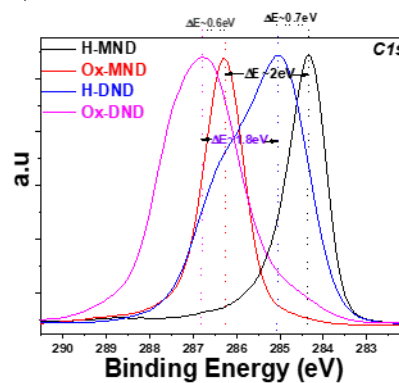


Figure 1. C1s XPS spectra of hydrogenated (H-MND & H-DND) and oxidized (Ox-MND & Ox-DND) nanodiamonds.

### Références

1. J.C. Arnault, H.A. Girard, Current Opinion in Solid State and Materials Science 21 (2017), 10-16
2. N. Simon et al, Diamond & Related Materials 14 (2005), 1179–1182
3. L. Saoudi et al, Carbon 202 (2023), 438–449

### Remerciements

The authors thank CHARM3AT and NanoSaclay LabEx for C. Njel funding.

## Effet « surfactant » de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> lors de la croissance de l'argent par pulvérisation cathodique : une approche *in situ* et en temps réel

R. Zapata<sup>a,b</sup>, I. Gozhyk<sup>a</sup>, M. Balestrieri<sup>a</sup>, H. Montigaud<sup>a</sup>, R. Lazzari<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Surface du Verre et Interfaces, CNRS/St-Gobain Recherche, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers, France

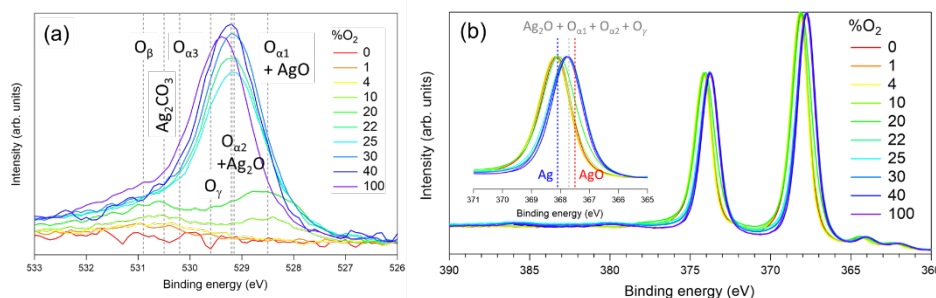
<sup>b</sup> Institut des NanoSciences de Paris, CNRS, Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

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

### Résumé

La fonctionnalisation du verre plat passe des revêtements plus ou moins complexes. Dans le cadre des vitrages bas-émissifs, l'isolation thermique renforcée est assurée par un (ou plusieurs) films d'argent. Son épaisseur d'un dizaine de nanomètres permet le contrôle du transfert radiatif dans les infra-rouge lointains tout en maintenant une transparence maximale dans le visible. Ce film est introduit dans des empilements complexes de diélectriques déposés par pulvérisation cathodique magnétron, une technique très versatile sur le plan des matériaux et compatible avec la taille des panneaux de verre. Les propriétés ultimes du produit sont essentiellement conditionnées par la résistivité du film d'argent donc par son mouillage et sa microstructure. Ainsi il est capital de comprendre au mieux les mécanismes de croissance du film durant le dépôt lui-même.

Cette présentation [1] s'attachera à décrire l'effet dit « surfactant » obtenu par l'ajout de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dans le gaz plasmagène (0-40% dans Ar) lors de la croissance Ag(20nm)/SiO<sub>2</sub>/Si. Leur emploi permet de réduire drastiquement le seuil de percolation du film [1] qui est un paramètre clé pour obtenir des couches transparentes conductrices dans des applications comme le photovoltaïque [2,3]. Dans ce cadre, en plus de mesures *ex situ* (TEM/XRD), la combinaison de mesures *in situ* et en temps réel (résistivité électrique, spectroscopie UV-vis de réflectivité différentielle et photoémission X) s'est avérée très fructueuse pour mettre en évidence les différents régimes d'évolution de la morphologie et de la chimie du film mince d'Ag. A bas flux (%O<sub>2</sub><4), la



**Figure 1:** Evolution des niveaux de Coeur de (a) O 1s et (b) Ag 3d pour in film Ag(20nm)/SiO<sub>2</sub>/Si en fonction du flux d'O<sub>2</sub>. Les positions en énergie de liaison reportées dans la littérature (pointillés) montre la complexité de la chimie du système Ag-O.

évoluent de façon complexe avec le taux d'O<sub>2</sub> (10<%O<sub>2</sub><20). A plus fort flux (20<%O<sub>2</sub><40), l'impact délétère de l'oxygène sur la résistivité est attribué à la formation d'un composé de type Ag<sub>2</sub>O peu cristallisé. Dans tous les cas, la spectroscopie de photoémission a mis en évidence un gradient de composition à travers le film avec un argent plus métallique près du substrat. Ce phénomène est attribué à une compétition avant la percolation entre agrégation, oxydation du métal et réactivité du substrat. La transition de mécanisme d'oxydation d'un comportement de type Eley-Rideal à Langmuir-Hinshelwood semble être gouvernée par la nature de la surface en croissance. Si l'ajout de N<sub>2</sub> donne lieu à des effets morphologiques similaires, la photoémission a démontré l'absence complète de chimie avec l'argent. Les mécanismes possibles, comme une « adsorption » dynamique, seront discutés [3].

### Références

1. R. Zapata, I. Gozhyk, M. Balestrieri, H. Montigaud, R. Lazzari, soumis
2. G. Zhao *et al.*, *Nat. Commun.*, **2022**, 6, 8830
3. A. Jamnig *et al.*, *ACS Applied Nano Materials*, **2020**, 3, 4728

### Remerciements

R.Z. remercie l'ANRT et St-Gobain Recherche pour le financement de sa bourse de thèse CIFRE.

La décroissance surprenante du seuil de percolation est attribuée à un changement de mouillage des îlots, à une coalescence retardée et à un changement de texture du film. La force motrice semble être l'adsorption d'entités O - probablement dues à la dissociation de la molécule dans le plasma - dont les signatures spectroscopiques (Figure)

## *Ba4d core level splitting of BaTiO<sub>3</sub>: interpretation and use*

**Céline Dupont<sup>a§\*</sup>, Pierre-Marie Deleuze<sup>a</sup>, Amit Sahu<sup>a</sup>, Hélène Magnan<sup>b§</sup>, Antoine Barbier<sup>b§</sup>,  
Zheshen Li<sup>c</sup>, Alberto Verdini<sup>d</sup>, Luca Floreano<sup>d</sup>, Bruno Domenichini<sup>a§</sup>**

<sup>a</sup> ICB UMR 6303 CNRS-UBFC Dijon ; <sup>§</sup> FR CNRS 2050 SPE

<sup>b</sup> SPEC, CEA, CNRS, Université Paris Saclay CEA Saclay, Gif sur Yvettedomen

<sup>c</sup> ISA University of Aarhus, Denmark

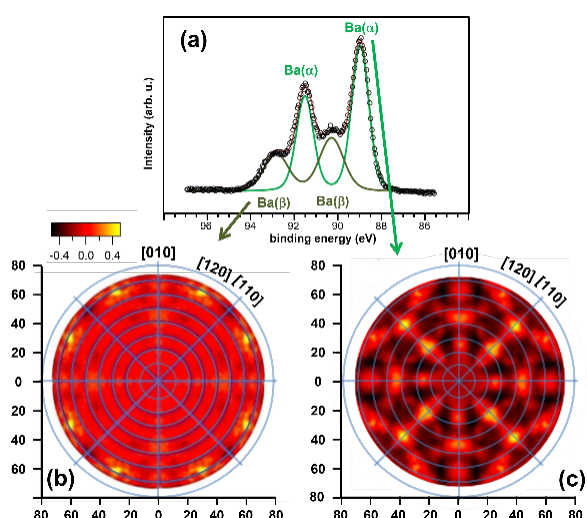
<sup>d</sup> IOM-CNR, Laboratorio TASC, Trieste, Italy

\*Contact: [celine.dupont@u-bourgogne.fr](mailto:celine.dupont@u-bourgogne.fr)

### Abstract

Synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SR-PES) and photoelectron diffraction (PED) were used to unravel the pending nature of the two Ba 4d components of barium titanate, commonly named Ba( $\alpha$ ) and Ba( $\beta$ ). Experiments were carried out on epitaxial very thin films to avoid charging effect while the results were supported by Density Functional Theory (DFT) calculations. PED experiments reveal different behaviors for Ba( $\alpha$ ) and Ba( $\beta$ ) components, especially the absence of forward scattering processes for Ba( $\beta$ ) which comes mostly from a surface BaO plane. DFT calculations demonstrate a shift to lower binding energy for this component with respect to the other component coming from bulk layers. This hypothesis was supported by photoemission measurements carried out at low photon energy in grazing angle emission, in order to enhance the signal from topmost layers with respect to the bulk. The angular dependence of either Ba( $\alpha$ ) or Ba( $\beta$ )/Ba( $\alpha$ ) intensity ratio is then well reproduced by a model where the Ba( $\beta$ ) signal is only coming from the topmost surface BaO plane<sup>1</sup>.

Additionally, we show that bulk features (Ba( $\alpha$ ) but also Ti3p component) are impacted by the temperature while Ba( $\beta$ ) one is not affected. Interestingly, this modification occurs at a temperature close to the tetragonal (ferroelectric)  $\rightarrow$  cubic (paraelectric) phase transition of BaTiO<sub>3</sub>. DFT calculations confirm that this behavior is indeed a signature of the ferro-paraelectric transition. Photoemission could thus be used to evidence a ferroelectric to paraelectric phase transition.



**Figure 1.** photoelectron diffraction data for analyses performed on an ultra-thin film (20 nm) of barium titanate: the signals on the left - Ba( $\beta$ ) - show a diffraction pattern that is distinctly different from those on the right - Ba( $\alpha$ ) -, signifying a singular positioning in the thickness of the film; simulations (multiple scattering) have shown that this positioning corresponds to the extreme surface of the material

### References

1. P.-M. Deleuze et al., J. Phys. Chem. C 2022, 126, 15899–15906

## Inverse photoemission

with sensitivity to any orientation of the spin at any wavevector

A. F. Campos<sup>a</sup>, P. Duret<sup>a</sup>, S. Cabaret<sup>a</sup>, T. Duden<sup>b</sup>, and A. Tejeda<sup>a,\*</sup>

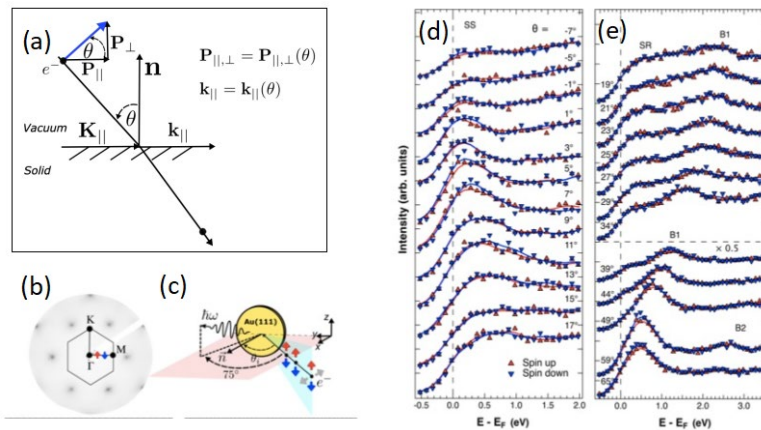
<sup>a</sup> Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, 91405, Orsay, France.

<sup>b</sup> Constructive solutions for Science and Technology, 33649 Bielefeld, Germany

\*Contact: [antonio.tejeda@cnrs.fr](mailto:antonio.tejeda@cnrs.fr)

### Résumé

Many of nowadays research topics (Rashba-type materials, topological insulators, spinterfaces...) deal with the study of the spin-polarized electronic states. Spin-polarized inverse photoemission spectroscopy (SPIPES) is the most direct technique to determine unoccupied electronic states with wavevector- and spin-resolution. The technique proofs the unoccupied states above the Fermi level by injecting in the unoccupied states a, sometimes spin-polarized, electron beam. A complete determination of an electronic band requires to determine the spin of the electronic state at every wavevector. Experimentally, the wavevector resolution is possible by varying the electron beam incidence angle  $\theta$  with respect to the surface normal. Also, the in- or out-of-plane spin orientation is usually tuned by varying the same angle  $\theta$ , i.e. wavevector and spin sensitivity are coupled. Here we describe the construction, commissioning and first results of a spin- and wavevector-resolved inverse photoemission setup where wavevector- and spin-sensitivity are fully independent. We estimate at room temperature the energy resolution of the overall system to be  $\sim 170$  meV from  $k_B T_{\text{eff}}$  of a Cu(001) Fermi level, allowing a direct comparison to photoemission. The spin-resolved operation of the setup has been demonstrated by measuring the Rashba splitting of the Au(111) Shockley surface state. The effective polarization of the electron beam is 30% and the wavevector resolution is better than  $0.06 \text{ \AA}^{-1}$ . Measurements on the Au(111) surface state demonstrate how the electron beam polarization direction can be tuned in the three spatial dimensions. This achievement overcomes the current experimental limitations of spin- and angle-resolved inverse photoemission, opening new perspectives to the technique.



**Figure 1.** (a) Dependency of the electron beam polarization  $P$  and parallel wavevector  $k_{\parallel}$  on the incidence angle  $\theta$  of the electron beam over the surface. Our electron optical system is able to decouple  $P$  from  $k$ , allowing to maintain the same magnitude of either  $P_{\parallel}$  or  $P_{\perp}$  in a wavevector-resolved spin-polarized inverse-photoemission measurement. (b) LEED pattern of Au(111) at 150 eV. The up-red (down-blue) arrow along  $\Gamma\bar{M}$  depicts the spin up (down) component of  $P$  in our measurements. (c) Experimental geometry for our measurements. Unoccupied band structure Au(111) along  $\Gamma\bar{M}$  showing (d) the surface state SS, (d) the surface resonance SR and the bulk states B1 and B2. Corresponding smoothed linewidths serve as a guide to the eye.

### Références

1. A. Campos, P. Duret, S. Cabaret, T. Duden, A. Tejeda, *Rev. Sci. Instrum.* **2022**, 93, 093904.
2. A. Campos, T. Duden, and A. Tejeda, *EPJ Web of Conferences* **2022**, 273, 01010.
3. A. Campos, K. Wang, T. Duden, and A. Tejeda, *Rev. Sci. Instrum.* **2023**, doi:10.1063/5.0137762.
4. A. Campos, K. Wang, and A. Tejeda, *Phys. Rev. Lett.* (submitted).

## Dynamics of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ organometallic halide perovskite after visible-light absorption

A. F. Campos<sup>a</sup>, Min-I Lee<sup>a</sup>, L. Chen<sup>a</sup>, A. Jarnac<sup>b</sup>, C. Laulhé<sup>a</sup>, G. Trippé-Allard<sup>c</sup>,  
E. Deleporte<sup>c</sup>, O. Plantevin<sup>a</sup>, D. Le Bolloc'h<sup>a</sup>, V. Jacques<sup>a</sup>, and A. Tejeda<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, 91405, Orsay, France.

<sup>b</sup> Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>c</sup> LUMIN, CNRS, ENS Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, Bâtiment 505, Campus d'Orsay, 91405 Orsay, France

\*Contact: [antonio.tejeda@cnrs.fr](mailto:antonio.tejeda@cnrs.fr)

### Résumé

Organometallic halide perovskites are outstanding materials for photovoltaics. They exhibit strong solar light absorption due to a well-adapted direct gap as well as high charge carrier diffusion length [1], giving rise to high light-to-power conversion efficiencies. The orientation of the organic cations within the inorganic framework in methylammonium triiodide-plumbate ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) perovskite is very important because it affects the structural, dielectric [2], and vibrational features [3]. For instance, along with the modification on the lattice parameter, the system can exhibit a net dipole moment and ferroelectricity or on the contrary, be apolar and antiferroelectric. Thus, the interaction between molecular cations and the inorganic lattice, especially through the lone electron pair in the atoms of the heavy element [4], depends on the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  phase. However, despite the significant amount of charge-carrier-related research, the mechanism of electron-phonon coupling remains unclear and whether optical excitation can promote a structural phase transition is still an open question. Therefore, we have performed time-resolved XRD with picosecond resolution, matching the time-lapse of molecular rotations, to study the transient lattice dynamics of the system when it is illuminated by visible light to mimic solar absorption. We comment on these results by comparing to ab-initio calculations and spin- and angle-resolved inverse photoemission measurements.

---

### Références

1. Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, and J. Huang, *Science* **2015**, 347, 967.
2. E. Mosconi, A. Amat, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and F. De Angelis, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 13902.
3. I. Deretzis and A. La Magna, *Nanoscale* **2017**, 9, 5896.
4. D. Payne, R. Egdell, A. Walsh, G. Watson, J. Guo, P. A. Glans, T. Learmonth, and K. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 157403.

## La diffraction des photoélectrons X (XPD) comme sonde locale dans des hétérostructures épitaxiées

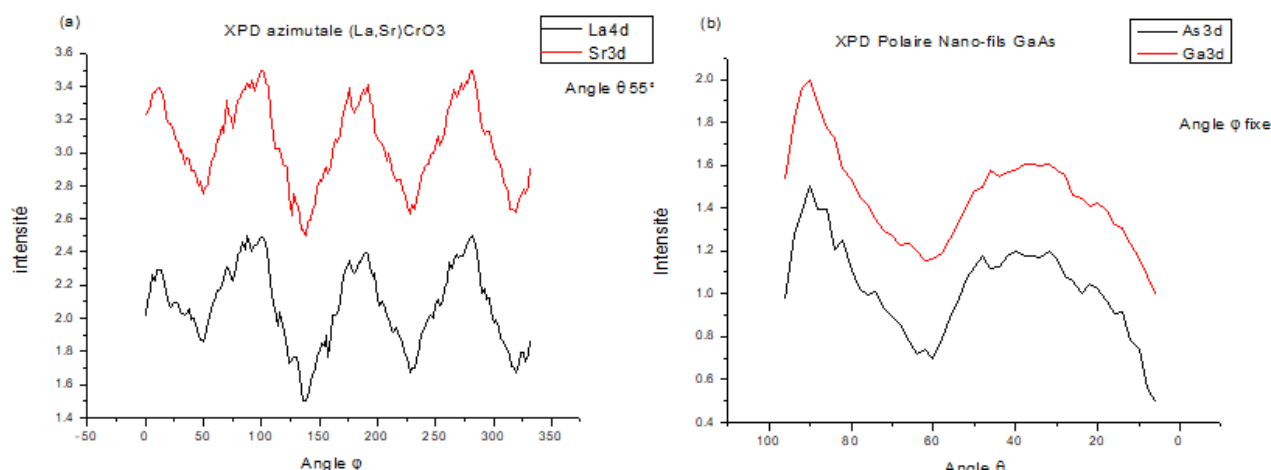
**Claude Botella\***, Romain Bachelet, José Penuelas, Iulia Dudko, D. Han, Rahma Moalla, Guillaume Saint-Girons, Anne D. Lamirand, Geneviève Grenet

*Univ Lyon, Ecole Centrale de Lyon, CNRS, INSA Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, INL, UMR 5270, 69130 Ecully, France*

\*Contact: [claudio.botella@ec-lyon.fr](mailto:claudio.botella@ec-lyon.fr)

La connaissance de l'environnement local de chaque atome dans un matériau est une information clef pour la compréhension et l'amélioration de ses propriétés. Classiquement, les spectres XPS éclairent sur l'état chimique des atomes présents (valence, liaisons interatomiques,...). Une analyse XPS en fonction des angles, polaire et azimutal, permet aussi de connaître l'ordre cristallographique local des différents atomes présents. Cette technique, dite XPD, est basée sur la propriété des photoélectrons émis à haute énergie cinétique de diffracter dans la direction de leurs plus proches voisins. Ainsi, si les spectres XPS mesurés en fonction de l'angle polaire sont bien connus pour renseigner sur la composition en profondeur d'un échantillon, les spectres XPS mesurés en fonction de l'angle azimutal, et donc à profondeur de sonde constante, précisent l'ordre cristallographique local des différents atomes en présence. Pour réaliser des mesures XPD complètement automatisées, nous avons développé un logiciel de contrôle de notre instrument XPS de laboratoire<sup>1</sup> ainsi qu'un logiciel de mise en forme des données.

Dans cette présentation, nous montrons le potentiel de cette technique au travers de deux études types de notre laboratoire. Dans une première étude, nous avons mesuré des films minces de  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{CrO}_3$  épitaxiés au laboratoire par jets moléculaires (MBE).<sup>2</sup> Ces oxydes sont de structure pérovskite ( $\text{ABO}_3$ ) avec une substitution cationique partielle sur le site A. Les mesures de diffraction, d'électrons en incidence rasante (RHEED) et de rayons X (XRD), montrent bien que les couches sont épitaxiées mais ne confirment pas la substitution cationique, contrairement aux courbes XPD des niveaux de cœur La4d et Sr3d en fonction de l'angle azimutal (Fig. 1a). Dans une seconde étude, nous avons mesuré des nanofils GaAs et des nanofils cœur/coquille Ge/GaAs épitaxiés par MBE.<sup>3</sup> La structure de ces nanofils est soit zinc-blende, soit wurtzite. Les résultats XPD mettent en évidence leur ordre cristallographique mais aussi leur morphologie (voir Fig. 1b).



**Figure 1. a)** couche épitaxiée de  $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$  : courbes azimutales de La4d et Sr3d : la similarité des courbes traduit la similarité d'environnement des deux atomes et donc la substitution cationique. ; **b)** Nanofils épitaxiés de Ge/GaAs : courbe polaire de Ga3d et As3d : un film homogène présenterait une décroissance en  $\cos^2$  de  $\theta=90^\circ$  (hors plan) à  $\theta=0^\circ$  (dans le plan).

### Références

1. Analyseur PREVAC EA15 et manipulateur PREVAC 5-axis UHV pour moliblock 2"
2. D. Han et al., ACS Appl. Electron. Mater., **2021**, 3, 3461
3. I. Dudko et al., Crystal Growth & Design, **2021**, 22, 32-364.

## Etude de processus de relaxation électronique pour des molécules solvatées en micro-jet liquide

Marine FOURNIER<sup>a,b\*</sup>, Lucie Huart<sup>a,c,d</sup>, Jérôme Palaudoux<sup>b</sup>, Marie-Anne Hervé du Penhoat<sup>d</sup>, Jean-Philippe Renault<sup>c</sup>, Ajit Kumar<sup>a</sup>, Christophe Nicolas<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> LCP-MR, Sorbonne Université, UMR CNRS 7614, Paris, France

<sup>c</sup> NIMBE UMR CEA-CNRS 3685, Saclay, France

<sup>d</sup> IMPMC, Sorbonne Université, UMR CNRS 7590, Paris, France

\*Contact: [marine.fournier@synchrotron-soleil.fr](mailto:marine.fournier@synchrotron-soleil.fr)

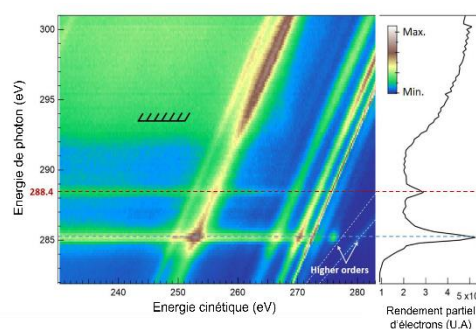
### Résumé

L'interaction entre un rayonnement ionisant (régime des Rayons-X mous dans notre cas) et une molécule induit l'excitation ou l'ionisation de cette molécule. La molécule peut se relaxer selon des processus de relaxation radiatifs (non étudiés ici) ou non radiatifs tels que l'effet Auger (émission d'un électron Auger dans le continuum), l'effet Auger spectateur ou participateur résonant (population d'une LUMO de la molécule par le photoélectron). Les électrons émis peuvent réagir avec les autres molécules environnantes et générer des dommages structurels irréversibles<sup>1</sup> (fragmentation de brin de l'ADN par exemple). Le solvant, l'eau dans notre cas, contribue également à ces dommages par la production de radicaux oxygénés très réactifs et par sa participation active dans des processus de relaxation telle que la délocalisation d'électrons de la molécule excitée vers le solvant. Pouvoir détecter ces électrons et identifier leur origine est un point clé dans la compréhension des mécanismes à l'échelle de la femtoseconde.

Cette détection et cette caractérisation en milieu liquide sont rendues possible par le couplage d'un analyseur hémisphérique avec un dispositif de micro-jet liquide (décrit dans l'article de L.Huart<sup>2</sup>) sous vide. Ce montage expérimental a été installé sur la ligne de lumière PLEIADES au synchrotron SOLEIL. Au-delà de sa haute brillance, le rayonnement synchrotron permet d'avoir accès à plusieurs énergies de photon (entre 10 eV et 1000 eV ici) et de pouvoir se placer tant au seuil des couches de valence que des couches de cœur.

Dans ces conditions, des mesures ont été effectuées sur une solution de benzoate de sodium. Les résonances sous le seuil C 1s du carbone ont été sondées. Un extrait des résultats obtenus<sup>3</sup> est représenté sur la **Figure 1**. Deux structures sont identifiables à 285,2 eV et 288,4 eV d'énergie de photon. Le rendement partiel des électrons pour chacune de ces énergies de photon a été comparé et a permis de conclure qu'il semblerait que l'effet Auger participateur domine à 285,2 eV contrairement à 288,4 eV d'énergie où il s'agirait plutôt de l'effet Auger spectateur.

Ce type de mesure peut s'étendre à des molécules d'intérêt biologiques solvatées telles que le glucose phosphate, encore peu effectuées jusqu'ici.



**Figure 1.** Carte  $E_{\text{photon}}$  vs  $E_{\text{cinétique}}$  des résonances autour du seuil C 1s du benzoate de sodium en solution (à gauche) et rendement partiel des

### Références

1. A. Singh, *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, **1982**, 39, 69-107
2. L. Huart *et al Int J Mol Sci*, **2022**, 23(15),8227
3. L. Huart, **2022**, thèse, Sorbonne Université



## Etude de la surface (111)A du GaAs par combinaison de spectroscopies électroniques : XPS, ARPES, EELS

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

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

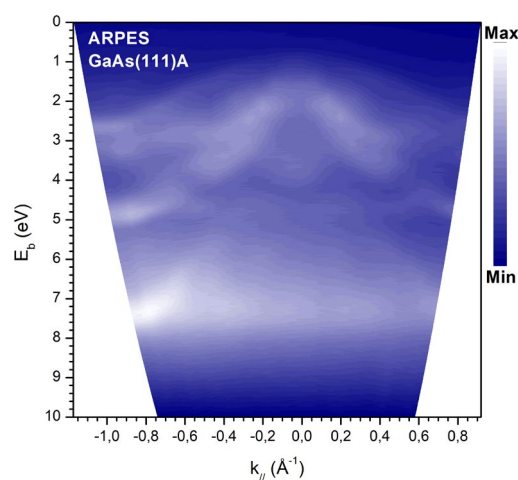
\*Contact: [romain.jouanneaud@uca.fr](mailto:romain.jouanneaud@uca.fr)

### Résumé

L'Arséniure de Gallium (GaAs) est un matériau semi-conducteur à gap direct, utilisé dans les circuits infrarouges, les composants optoélectroniques (LED et lasers infrarouge)<sup>1</sup>, ou comme substrat en épitaxie. Sa surface polaire (111)A peut également être utilisée en tant que substrat pour la croissance de boîtes quantiques GaN par épitaxie de gouttelettes<sup>2</sup>. Ces boîtes quantiques (QD) sont par exemple utilisées pour des applications optoélectroniques comme les QD lasers ou de nouvelles cellules photovoltaïques, pour la communication quantique (émetteur de photon unique) ou bien encore en bio-imagerie.

L'étude et la compréhension de cette surface de GaAs(111)A, notamment ses propriétés électroniques, est donc très importante. Pour cela, une combinaison de spectroscopies électroniques (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ARPES – *Angle-Resolved Photo-Electron Spectroscopy* et EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy*) est réalisée in situ après différents traitements thermiques mais également après sa structuration par dépôt de gouttelettes métalliques ou par nitruration.

Le suivi par XPS permet de caractériser chimiquement l'évolution de la surface. De plus, grâce à une modélisation couche par couche des intensités XPS, nous pouvons déterminer la polarité (riche Ga ou riche As) de la surface (111). Nous étudions également l'évolution de la structure de bandes de surface du GaAs(111)A par AR-UPS (*Angle-Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*). Les résultats expérimentaux obtenus sont comparés avec des études théoriques par DFT. En parallèle, des études sont réalisées par pertes d'énergie électronique en REELS (*Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*) et en XEELS (perte d'énergie des photoélectrons X) pour suivre les modifications des plasmons de volume et surface au cours des différents traitements. En REELS, les probabilités de pertes sont calculées depuis les spectres expérimentaux par le logiciel QUASES-XS-REELS de S. Tougaard<sup>3</sup>. Ensuite nous décomposons ces spectres pour déterminer les différentes interactions inélastiques. La XEELS s'intéresse aux pertes d'énergie des photoélectrons Ga2p<sub>3/2</sub> et As2p<sub>3/2</sub> ; après la soustraction d'un niveau de fond Tougaard, une décomposition est également réalisée. Ces analyses, encore exploratoires, sur les pertes visent à apporter des informations complémentaires aux autres spectroscopies électroniques citées pour l'étude de nanostructures de semi-conducteurs d'éléments III nitrurés (In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N) sur GaAs(111)A.



**Figure 1.** Structure de bandes du GaAs(111)A dans la direction  $\bar{\Gamma}K$ . Radiation He I ( $h\nu = 21.2\text{eV}$ )

### Références

1. Moss, S. J.; Ledwith, A. (1987). *The Chemistry of the Semiconductor Industry*. Springer. ISBN 978-0-216-92005-7
2. Tsamo, G., Monier, G., Hoggan, P., Robert-Goumet, C., Petit, M., Ranguis, A., & Bideux, L. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (2022), 261(October), 147257. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2022.147257>
3. Tougaard S., QUASES-XS-REELS User's guide, Quantitative Analysis of Surface Electron Spectra Cross Sections determined by Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy Version 2.2, 2011

## TEMPO beamline: time resolved photoemission spectroscopy from UHV to to near ambient pressure

**Mathieu G. Silly**<sup>1,\*</sup>

<sup>a</sup> *Synchrotron SOLEIL - L'Orme des Merisiers, Départementale 128,*

*91190 Saint-Aubin, FRANCE*

\* *Mathieu.silly@synchrotron-soleil.fr*

### Résumé

TEMPO, a soft X ray beamline dedicated to time resolved experiments, is optimized to perform pump-probe experiments ranging from seconds to sub-picoseconds time scales<sup>1</sup>. Two Apple II undulators provide photons in the energy range 50-1500 eV with a variable polarization (linear to circular). Highly sensitive to organic chemistry (C, N, O), semiconductors (Si, Ge), transition metals and rare earth species, the energy range is well suited for studies on organic molecular systems on a large range of semiconductor and metal substrates. Two end stations provide a state of the art apparatus to investigate the electronic properties of surfaces under various environment and excitation. On the main branch, the high photon flux is coupled to the excellent energy resolution of the MBS A-1 electron energy analyzer. A delay-line detector<sup>2</sup> allows us to investigate the dynamic behavior of excited states using photoelectron spectroscopy by measuring the evolution of electronic properties under laser excitation of selected chemical species at the surface. On the second branch, a near ambient pressure photoemission experiment permits to investigate the chemistry and the electronic properties of surfaces exposed to various gases at pressures up to 25mbars. The main results obtained and the perspectives on the main scientific subjects studied on the beamline will be presented.

---

### Références

1. F. Polack, M. G. Silly, C. Chauvet, B. Lagarde, N. Bergeard, M. Izquierdo, O. Chubar, D. Krizmancic, M. Ribbens, J. P. Duval, C. Basset, S. Kubsky, F. Sirotti, AIP Conf. Proceed., 1234 (2010) 185.
2. N. Bergeard, M. G. Silly, D. Krizmancic, C. Chauvet, M. Guzzo, J. P. Ricaud, M. Izquierdo, L. Stebel, P. Pittana, R. Sergo, C. Cautero, G. Dufour, F. Rochet, F. Sirotti, J. Synchrotron Rad., 18(2) (2011) 245.