



HAL
open science

Analyses cristallographiques et spectroscopiques par microscopie électronique de matériaux innovants à matrice oxyde ou oxysulfure en vue d'applications multiferroïques en luminescentes

Chris Leroux

► **To cite this version:**

Chris Leroux. Analyses cristallographiques et spectroscopiques par microscopie électronique de matériaux innovants à matrice oxyde ou oxysulfure en vue d'applications multiferroïques en luminescentes. Matériaux. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMC201 . tel-04043256

HAL Id: tel-04043256

<https://theses.hal.science/tel-04043256v1>

Submitted on 23 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Analyses cristallographiques et spectroscopiques par
microscopie électronique de matériaux innovants à matrice oxyde
ou oxysulfure en vue d'applications multiferroïques en
luminescentes**

**Présentée et soutenue par
CHRIS LEROUX**

**Thèse soutenue le 20/01/2023
devant le jury composé de**

M. OVIDIU ERSEN	Professeur des universités, UNIVERSITE STRASBOURG	Rapporteur du jury
MME LAURA BOCHER	Chargé de recherche, Université Paris Saclay	Membre du jury
M. CHRISTOPHE LABBE	Maître de conférences, Université de Caen Normandie	Membre du jury
MME BÉNÉDICTE WAROT-FONROSE	Directeur de recherche, Université Toulouse 3 Paul Sabatier	Président du jury
M. DENIS PELLOQUIN	Directeur de recherche au CNRS, ENSICAEN	Directeur de thèse
M. XAVIER PORTIER	Professeur des universités, ENSICAEN	Co-directeur de thèse

**Thèse dirigée par DENIS PELLOQUIN (Laboratoire de cristallographie et sciences
des matériaux (Caen)) et XAVIER PORTIER (Centre de recherche sur les ions, les
matériaux et la photonique (Caen))**



Remerciements

Cette thèse s'est déroulée dans le laboratoire CRISMAT (Cristallographie et Sciences des Matériaux) de Caen. Je tiens à remercier Monsieur Wilfrid Prellier, directeur de recherche CNRS et directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

Je remercie grandement Monsieur Denis Pelloquin (CRISMAT), directeur de recherche CNRS, et Monsieur Xavier Portier (CIMAP), Professeur des universités, de m'avoir accordé leur confiance durant ces 4 années, du master à la fin de thèse. Je vous remercie pour votre disponibilité, vos conseils, nos réunions régulières combinées à votre suivi perpétuel qui m'ont permis de réaliser ces travaux dans de très bonnes conditions.

Je remercie, Madame Bénédicte Warot-Fonrose, directrice de recherche, et Monsieur Ovidiu Ersen, professeur des universités, d'avoir accepté d'être rapporteurs pour ce manuscrit de thèse. Je remercie également Madame Laura Bocher, chargée de recherche et Monsieur Christophe Labbé (CIMAP), maître de conférences, d'avoir accepté de participer au jury.

Je remercie également Monsieur Richard Retoux (CRISMAT), ingénieur de recherche CNRS, et Monsieur Xavier Larose (CRISMAT), ingénieur d'étude CNRS, pour leurs explications et le support technique lors de mes nombreuses séances au microscope. Mentions spéciales à Monsieur Philippe Boullay (CRISMAT), directeur de recherche HDR, pour l'aide et les conseils concernant le dépouillement des données de 3D-ED et à Monsieur Olivier Perez (CRISMAT), directeur de recherche HDR, pour les analyses en diffraction des rayons X sur monocristal et son expertise sur les formalismes de super groupes d'espace. Je remercie aussi Madame Sylvie Hébert (CRISMAT), directrice de recherche CNRS, et Monsieur Fabien Veillon (CRISMAT), ingénieur d'étude, pour les mesures de propriétés physiques.

Un grand merci à Monsieur Franck Lemarié (CIMAP), technicien CNRS, pour son expertise à la sonde ionique focalisée (FIB) et la préparation des échantillons de lames minces ainsi qu'à Sylvain Duprey (CIMAP), technicien de l'université de Caen, pour toutes les mesures de photoluminescence réalisées.

Remerciement à la fédération IRMA qui a permis d'initier de nombreux projets et qui a mis en œuvre une plateforme technologique d'analyse et de caractérisation structurale jusqu'à l'échelle atomique. Celle-ci regroupe trois équipes que sont le GPM de Rouen, le CRISMAT et le CIMAP de Caen.

Merci à ceux qui ont dû me supporter de loin ou de près. Sophie Dufourd, technicienne supérieure CNRS, pour l'accueil deux fois au sein de ton bureau. Aux anciens doctorants Audric mon brochet, Maxime, Gabriel, Félicien et Antoine, Marie. Je remercie et soutiens ceux qui ont débuté en même temps que moi et les nouveaux doctorants : Adam, Hugo, Nadine, Barbara, Aristé, Martin, Armance, Geoffrey. Merci pour les bons moments passés lors de ces années de thèse.

Je terminerai par remercier mes proches : ma mère, mes grands-parents, ma bien-aimée Juliette, ma belle-famille, mes amis pour tout le soutien que vous m'avez fourni et de m'avoir changé les idées par moment durant ces années assez difficiles et stressantes.

Table des matières

Introduction générale.....	2
Chapitre I – Etat de l’art	5
I. Les états d’oxydation	7
I.1 La configuration électronique (cas des éléments de transition)	7
I.2 Les effets du degré d’oxydation sur la structure adoptée	10
I.3 Cas particulier des lanthanides	11
II. Détermination et effets sur les propriétés physiques	13
II.1 Les principales techniques de caractérisation des états de valence	13
I.1.1 La spectroscopie Mössbauer.....	13
I.1.2 La spectroscopie d’absorption de rayons X	14
I.1.3 La spectroscopie photoélectronique X	16
I.1.4 Comparaison des différentes techniques	16
II.2 Propriétés induites par les degrés d’oxydation	17
II.2.1 Photoluminescence dans le cas des lanthanides	17
II.2.1.a Généralités.....	17
II.2.1.b Amélioration des propriétés.....	19
II.2.2 Effets des spins électroniques.....	21
II.2.3 Cas d’un environnement anionique mixte.....	22
III. L’oxyde de Zinc (ZnO)	23
III.1 Structures	23
III.2 Dopage du ZnO par des terres rares	24
III.3 Autres applications du ZnO	26
IV. Le système calcium-fer-oxygène/soufre	26
V. Objectifs de cette thèse	29
Chapitre II - Techniques expérimentales.....	31
I. Préparation des échantillons	33
I.1 Elaboration des films minces.....	33
I.1.1 La pulvérisation cathodique magnétron	33
I.1.2 Films minces d’oxyde de zinc dopés aux terres rares déposés sur silicium	35
I.1.2.a Substrat de Silicium	35
I.1.2.b Films minces d’oxyde de zinc dopé à l’erbium, au terbium et/ou europium	35
I.1.3 Recuits post-synthèse des films d’oxyde de zinc dopé	36

I.2 Préparation du composé $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$	36
I.2.1 Elaboration des poudres.....	36
I.2.2 Elaboration de monocristaux.....	37
I.3 Préparation des échantillons pour les observations en MET.....	38
I.3.1 Sections transverses de films minces.....	38
I.3.2 Grilles de poudres.....	39
II. Techniques d'analyses structurales	40
II.1 Microscopie Electronique en Transmission.....	40
II.1.1 Principe de la microscopie électronique en transmission	40
II.1.2 <i>La</i> diffraction électronique	41
II.1.2.a Principe de la diffraction électronique	41
II.1.2.b Précession électronique et Diffraction Electronique 3D (3D-ED).....	42
II.1.2.c Résolution de structure par 3D-ED	44
II.2 Microscopie Electronique en Transmission à Balayage	46
II.2.1 L'imagerie à l'échelle atomique et contraste chimique.....	46
II.2.2 Simulation d'imagerie STEM-HAADF	48
II.3 Méthodes de spectroscopie.....	49
II.3.1 La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	49
II.3.2 La spectroscopie des pertes d'énergie des électrons	50
II.4 La diffraction des rayons X	52
II.4.1 La diffraction des rayons X sur poudre	52
II.4.2 La diffraction des rayons X sur monocristal	53
III. Mesures des propriétés physiques	54
III.1 Spectroscopie de photoluminescence	54
III.2 Mesures des propriétés magnétiques.....	55
<i>Chapitre III – Etude des films d'Oxyde de Zinc dopé terres rares</i>	<i>57</i>
I. Cas des films de ZnO avec dopage simple (Eu, Tb ou Er)	59
I.1 Evolution de la morphologie générale des films avec la température (jusqu'à 700°C)	59
I.2 Films de ZnO dopé terbium (ZnO:Tb).....	61
I.2.1 Structure et microstructure des films recuits à 1100°C.....	62
I.2.2 Recuit à 1200°C.....	65
I.3 Films de ZnO dopé europium (ZnO:Eu).....	67
I.3.1 Structure et microstructure des films recuits à 1100°C.....	68
I.3.1.a Aspect général	68
I.3.1.b Analyse de la structure des inclusions formées	69
I.3.2 Recuit à 1200°C.....	71

II. Etude par MET des films de ZnO codopé Tb/Eu	72
II.1 Etude de la morphologie générale des films	73
II.2 Etude structurale des inclusions	75
II.2.1 Inclusions de 900°C à 1100°C : formation d'une structure oxyapatite	76
II.2.1.a La composition.....	76
II.2.1.b Résolution de structure par 3D-ED et imagerie STEM-HAADF	76
II.2.1.c Étude des états d'oxydation : bond valence et spectroscopie EELS	81
II.2.1.d Etude d'une possible mise en ordre préférentielle des lanthanides par spectroscopie ..	84
II.2.2 Inclusions à 1200°C : mélange structure oxyapatite/disilicate	85
II.2.2.a La composition.....	85
II.2.2.b Résolution de structure par PEDT et imagerie des inclusions riches en TR.....	86
II.2.2.c Validation du modèle atomique du disilicate de terres rares (Eu,Tb) ₂ Si ₂ O ₇ par imagerie STEM-HAADF	89
II.2.2.d Etude d'une possible mise en ordre préférentielle par spectroscopie	90
III. Films de ZnO dopé erbium (ZnO:Er)	91
III.1 Aspect général des films recuits.....	92
III.2 Résolution de la structure des inclusions.....	93
IV. Relations structure-propriété.....	98
IV.1 Etude des distances interatomiques.....	98
IV.1.1 Cas du dopage au terbium.....	98
IV.1.2 Cas du dopage à l'euporium	100
IV.1.3 Cas du codopage à l'euporium et au terbium	103
IV.1.4 Cas du dopage à l'erbium	106
IV.2 Etude de la symétrie des sites et de la structure	109
V. Conclusions et perspectives	110
<i>Chapitre IV – Etude du composé à matrice oxysulfure : Ca₄Fe₅S₄O₆.....</i>	<i>113</i>
I. Etude structurale du composé Ca₄Fe₅S₄O₆	116
I.1 Résolution de la structure moyenne par microscopie électronique	116
I.2 Validation des modèles par imagerie, EDS.....	119
II. Etude des états d'oxydation du fer par spectroscopie EELS	120
III. Etude de la structure complète et de son évolution	124
III.1 Résolution de la structure complète par DRX sur monocristal	124
III.2 Evolution de la structure	130
III.2.1 En fonction de la température.....	130

III.2.2 Avec l'exposition sous faisceau électronique	131
III.2.2.a Evolution des paramètres de maille	131
III.2.2.b Evolution des distances interatomiques	132
III.3 Vers un magnétisme complexe : premières mesures sur monocristal	134
IV. Conclusions et discussion	135
<i>Conclusion et perspectives</i>	137
<i>Références bibliographiques</i>	144
<i>Production scientifique</i>	152

Table des figures

<i>Figure 1 : Les configurations électroniques des différents états du fer</i>	8
<i>Figure 2 : Levée de dégénérescence des orbitales d dans le cas du Fe²⁺ dans le cas des symétries tétraédriques et octaédriques</i>	9
<i>Figure 3 : Représentation schématique de la forme des orbitales d</i>	9
<i>Figure 4 : Distribution des états d'oxydation et des géométries adoptées pour le fer selon la table de Stanley-Gray et al.¹⁶</i>	11
<i>Figure 5 : Les polyèdres les plus communément adoptés par les lanthanides (a) Antiprisme carré (b) et (c) chapeauté et bichapeauté respectivement (d) prisme trigonal (non adopté par les lanthanides, présenté pour mieux visualiser le suivant) (e) prisme trigonal trichapeauté</i>	13
<i>Figure 6 : (a) Diagramme d'énergie de l'euporium III avec représentation des différents splittings de son orbitale 4f (adapté de Werts et al.³⁰) (b) et (c) Diagrammes d'énergie et spectres d'émission des ions lanthanides III (adaptés de Debnath et al.³¹)</i>	18
<i>Figure 7 : (a) Schéma du principe de la downconversion et (b) de la upconversion</i>	19
<i>Figure 8 : (a) Schéma d'un mécanisme de quantum cutting avec intervention d'un transfert d'énergie et d'une relaxation croisée (b) un autre exemple de mécanisme de quantum cutting possible</i>	20
<i>Figure 9 : Diagramme d'énergie du Tb³⁺ et de l'Eu³⁺ avec la relaxation croisée Tb-Tb et le transfert d'énergie Tb-Eu (adaptée des travaux de Davesne^{6,7})</i>	21
<i>Figure 10 : Structure du ZnO type Wurtzite</i>	24
<i>Figure 11 : Schéma simplifié montrant les événements ayant lieu lors de l'excitation par une source lumineuse d'une couche ZnO dopé à l'euporium par exemple</i>	25
<i>Figure 12 : Diagramme de phases obtenu dans le système Ca-Fe-O⁶⁶</i>	27
<i>Figure 13 : Diagramme ternaire obtenu pour le système Fe₃O₄ - Fe₂O₃ - CaO⁶⁷</i>	27
<i>Figure 14 : Structure du composé en couche CaFeOS</i>	28
<i>Figure 15 : (a) Modèle structural du composé Na₂Fe₂OS₂⁷⁴ (b) La₂O₂Fe₂OS₂⁷⁵</i>	29
<i>Figure 16 : Schéma d'une enceinte de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron</i>	34
<i>Figure 17 : Schéma représentant la disposition des pastilles d'oxydes de terres rares sur la cible de d'oxyde de zinc</i>	35
<i>Figure 18 : Graphique représentant le traitement thermique subi par les films minces dopés</i>	36
<i>Figure 19 : Cycle thermique réalisé pour la synthèse des composés CaOFeS et CaOxFe_{1,25}S</i>	37
<i>Figure 20 : Cycle thermique réalisé pour la synthèse de cristaux de Ca₄Fe₅S₄O₆</i>	38
<i>Figure 21 : (a) Schéma de fonctionnement d'une FIB (b) Grille d'échantillons de lames minces pour FIB</i>	39
<i>Figure 22 : Exemple d'une grille de cuivre pour l'observation de poudres en MET</i>	39
<i>Figure 23 : (a) Coupe schématique d'un MET⁷⁶ (b) Les principales interactions électrons/matière exploités en MET</i>	41
<i>Figure 24 : Schéma représentant le principe de la diffraction</i>	42
<i>Figure 25 : Schéma illustrant le phénomène de précession dans un MET</i>	44

Figure 26 : (a) Reconstitution du réseau réciproque à l'aide d'un jeu de données de PEDT ; (b) Même réseau réciproque mais orienté ; (c) et (d) Exemple de sections du réseau réciproque	45
Figure 27 : (a) Cartographie 3D des potentiels électroniques (b) Reconstruction du modèle structural par l'attribution des potentiels aux différentes espèces (ici Zinc, Silicium et Oxygène dans la Willémite Zn_2SiO_4)	46
Figure 28 : (a) Schéma d'un MET en mode STEM représentant les différents détecteurs servant à l'imagerie (b)- (c) Exemples de clichés ABF et HAADF respectivement sur la même zone d'un échantillon	48
Figure 29 : (a) Image HAADF expérimentale (b) Simulation correspondante réalisée avec JEMS	48
Figure 30 : (a) Phénomène physique à la base de l'analyse EDS (b) Représentation schématique de l'analyse EDS dans un MET (c) Exemple d'un spectre EDS	50
Figure 31 : (a) Phénomène physique à l'origine de l'analyse EELS (b) Schéma de l'EELS dans un MET	51
Figure 32 : (a) Montage Thêta-Thêta (b) Montage Thêta-2Thêta	52
Figure 33 : Exemple de diffractogramme RX obtenu à partir de l'analyse de la poudre de composition $Ca_4Fe_5S_4O_6$	53
Figure 34 : (a) Principe de la DRX sur monocristal (b) Exemple de diagramme de diffraction obtenu sur un cristal $Ca_4Fe_5S_4O_6$	54
Figure 35 : Représentation schématique d'un banc de mesures de photoluminescence	55
Figure 36 : (a) Image en champ clair d'une lame d'un film mince non recuit (b) Diffraction électronique du film de ZnO non recuit (c) Imagerie HAADF d'un film recuit à 700°C avec (d) le profil EDS réalisé le long de la ligne verte	61
Figure 37 : Spectres de photoluminescence d'un film de ZnO dopé terbium en fonction de la température de recuit	62
Figure 38 : Section transverse de la lame mince du film recuit à 1100°C. Une couche de carbone d'une dizaine de nm sépare le haut du film du platine	63
Figure 39 : Axes de zone [100] et [010] extraits de l'espace réciproque reconstruit à l'aide de la tomographie	63
Figure 40 : Imagerie STEM-HAADF de l'axe de zone (a) [111] et (b) [211] (Simulations réalisées avec le modèle affiné à 1200°C)	64
Figure 41 : Section transverse acquise en mode image conventionnelle de la lame mince du film recuits à 1200°C	65
Figure 42 : (a) Carte de Fourier, (b) Modèle structural déterminé du disilicate de terbium triclinique, (c) Mise en évidence des polyèdres Si_xO_y	67
Figure 43 : Spectres de photoluminescence du film de ZnO:Eu non recuit et pour les recuits à 700°C, 1100°C et 1200°C	68
Figure 44 : Apparence du film mince après un recuit à 1100°C. Substrat de silicium en bas de l'image et platine en haut	68
Figure 45 : Sections du réseau réciproque reconstruites sur la base de la maille hexagonale déterminée	69
Figure 46 : (a) Modèle structural déduit des données de PEDT (b) Image STEM-HAADF de l'orientation [001] avec la projection structurale et la simulation correspondantes	70

Figure 47 : (a) Image STEM-HAADF à faible grossissement d'une lame mince d'un autre film de ZnO dopé europium recuit à 1200°C (b) Image STEM-HAADF de la zone sondée en STEM-EDS (c-h) Cartographies chimiques des différents éléments	71
Figure 48 : Mesures des propriétés de photoluminescence des films de ZnO codopé avec Eu et Tb recuits à différentes températures	73
Figure 49 : Cartographies chimiques (EDS) sur les films recuits de 700°C à 1200°C avec les images STEM-HAADF correspondantes	74
Figure 50 : Cartographies EDS de l'échantillon recuit à 1200°C présentant une inclusion de willémité Zn_2SiO_4	75
Figure 51 : Reconstruction de différentes sections de l'espace réciproque	77
Figure 52 : (a -> c) Attribution des potentiels électroniques aux différentes espèces (c et d) Modèle déterminé vu selon la direction [001] avec une et 4 mailles représentées respectivement	78
Figure 53 : Validation du modèle structural déterminé par imagerie STEM-HAADF expérimentale. Pour chaque image expérimentale, le modèle atomique et les images simulées sont incorporées.	80
Figure 54 : (a) Spectre EELS expérimental acquis avec une dispersion de 0,1eV/canal (b) Signature en XAS de l'Europium sous différents degrés d'oxydation obtenue par Zhuravleva et al. ⁸⁵ (c) Signature en XAS du Terbium 3+ dans $TbMnO_3$ obtenue par Cuartero et al. ⁸⁶	82
Figure 55 : (a) Analyses EELS du seuil d'oxygène acquises avec une dispersion de 0,1 eV/ch sur différentes inclusions (b) Seuils de l'oxygène obtenus par Nord et al. ⁸⁷ dans le cas du film de LSMO déposé sur STO (c-e) Images HAADF avec l'emplacement des pointés d'analyse	84
Figure 56 : (a) Image STEM-HAADF de la zone analysée (b) Spectre EDS de la zone sondée en rouge (c-e) Cartographies EDS de l'Eu, du Tb et du Si respectivement (f) Superposition des cartographies de l'Eu et du Tb	85
Figure 57 : Modèle structural déterminé et affiné du disilicate de terbium et d'europium $(Eu,Tb)_2Si_2O_7$	87
Figure 58 : Sections du réseau réciproque reconstruites à partir des données de PEDT	88
Figure 59 : (a) Cartographie 3D des potentiels électroniques (b) Modèle structural de la willémité déduit des données de PEDT	88
Figure 60 : Imagerie STEM-HAADF réalisée selon 4 orientations différentes (a) [211] (b) [411] (c) [-111] et (d) [321] avec les simulations réalisées à partir du modèle structural déterminé	89
Figure 61 : (a) Image STEM-HAADF selon l'axe de zone [-111] (b-c) Cartographie STEM-EELS de l'Eu et du Tb respectivement (d) Superposition des cartographies des lanthanides (e) Image STEM-HAADF de la zone réellement sondée	90
Figure 62 : (a) Mesures de photoluminescence des films minces de ZnO:Er recuits à différentes températures (b) Zoom sur les réponses PL pour les plus hautes températures	91
Figure 63 : Imageries STEM-HAADF et les cartographies STEM-EDS correspondantes (de haut en bas : 700, 900, 1000 et 1100°C)	93
Figure 64 : Exemples de clichés de diffraction acquis lors de la tomographie avec en rouge la signature du grain analysé, en vert et violet des signatures provenant de l'environnement proche du grain	94
Figure 65 : Sections du réseau réciproque reconstruites sur la base de la maille déterminée	95

Figure 66 : (a) Cartographie de densités électroniques (b) Modèle structural déterminé et affiné par PEDT (b) Représentaion des polyèdres de coordination du silicium	96
Figure 67 : Imagerie STEM-HAADF avec la simulation réalisée à partir du modèle structural affiné (a) [001] (b) [011]	97
Figure 68 : Spectres expérimentaux acquis à (a) 1100°C et (b) 1200°C superposés avec les simulations réalisées à partir des modèles structuraux affinés	106
Figure 69 : Groupement Si_2O_7 dans (a) notre modèle déduit et (b) dans le $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	108
Figure 70 : Mesure de susceptibilité magnétique en fonction de la température	115
Figure 71 : Clichés de diffraction acquis à la même valeur d'angle extraits de 3 jeux de données successifs de 3D-ED	117
Figure 72 : (a) Modèle structural déterminé par 3D-ED (b) Représentation des octaèdres de coordination du fer (c) Modèle structural montrant les hauts facteurs d'agitation pour le fer dans la couche FeO_2S_4 (d) Modèle final affiné montrant les lacunes de fer sur cette couche	118
Figure 73 : (a) Imagerie STEM-HAADF du composé selon l'orientation [110] (b) [100]	120
Figure 74 : (a) Image STEM HAADF selon l'axe [100] ; Cartographie STEM-EDX (b) des cations et (c) des anions	120
Figure 75 : Spectres EELS acquis avec une dispersion de (a) 0,25 et (b) 0,1 ev/canal respectivement	121
Figure 76 : Graphique représentant le rapport d'intensité $I(L3)/I(L2)$ dans le cas de l'oxysulfure CaFeOS (FeOS_3) et de l'oxysulfure $\text{Ca}_4\text{Fe}_{6-x}\text{S}_4\text{O}_6$ ($\text{FeO}_4\text{S}_2 / \text{FeO}_2\text{S}_4$)	122
Figure 77 : (a) Image STEM-HAADF acquise lors du scan selon l'axe de zone [110] (b) Signatures en EELS des deux couches de fer	123
Figure 78 : (a) Image STEM-HAADF (b) et (c) Cartographies du signal du fer entre 703 et 706,5 eV et entre 706,5 et 710 eV respectivement (d) Mise en évidence par superposition des deux cartographies d'un ordre dans la signature du fer (e) filtre gaussien de la superposition pour améliorer la clarté	123
Figure 79 : (a) Image STEM-HAADF présentant les lignes d'analyse EELS (c) Spectres EELS au seuil de l'oxygène obtenus pour les différentes couches de fer	124
Figure 80 : Sections (0kl) et (1kl) du réseau réciproque avec la représentation des vecteurs de modulation q_1 et q_2	125
Figure 81 : (a) Représentation des couches FeO_2S_4 dans la structure (b) et (c) Mise en ordre des lacunes dans le cas du polymorphe 1 et du polymorphe 2 respectivement	127
Figure 82 : Résultats des calculs de bond valence obtenus pour les atomes de fer	128
Figure 83 : Image STEM-HAADF selon l'orientation [110] avec la projection structurale et la simulation calculée	129
Figure 84 : Evolution (a) des paramètres de maille obtenus par 3D-ED et (b) du volume de la maille avec la température	130
Figure 85 : (a) Evolution des paramètres de maille lors des 3 acquisitions successives (b) Evolution du volume de la maille	132

Figure 86 : (a) Evolution des distances fer-oxygène et (b) des distances fer-soufre dans les modèles structuraux affinés _____ 133

Figure 87 : (a) Modèle structural affiné vu depuis la direction [001] (b) Graphique représentant la variation des distances Fe-Fe dans la couche FeS_4O_2 _____ 133

Figure 88 : Mesures de la susceptibilité magnétique avec le cristal orienté parallèlement au champ appliqué 134

Introduction générale

De la confection d'outils utilisant la réduction des oxydes de métaux naturels au contrôle de l'état d'oxydation des éléments dans les matériaux composant nos téléphones portables et autres objets modernes, l'Homme a toujours cherché à dompter son environnement afin qu'il lui soit le plus utile possible. Pendant longtemps, cette approche relevait d'un savant mélange de biomimétisme et de pragmatisme. Il a fallu attendre des scientifiques tels que Lavoisier pour comprendre l'oxydation et la stœchiométrie au XVIII^e siècle ainsi que le début de la science des matériaux et l'étude de réactions chimiques entre différents éléments, au XIX^e siècle, pour que de premières relations structure-propriétés voient le jour. La science des matériaux s'est ensuite largement développée avec la découverte de la diffraction des rayons X en 1912^{1,2} qui a permis l'étude de la structure cristalline des matériaux. Les diffractions des électrons et des neutrons sont développées peu de temps après en 1927³ et 1944⁴, respectivement. Le premier microscope électronique voit le jour en 1931 suite aux travaux de Ernst Ruska⁵ et Max Knoll. Le développement des lentilles magnétiques et des techniques de pompage par la suite ont permis aux appareils de gagner en puissance d'agrandissement, résolution spatiale et stabilité. Aujourd'hui, les microscopes électroniques de dernière génération sont équipés de correcteurs et ils sont capables de sonder la matière à des échelles inférieures à l'ångström.

L'étude des relations structure-propriétés a également avancé d'un grand pas avec le développement de nombreux types d'instruments de mesures tels que les spectromètres, les systèmes de mesures de propriétés physiques (PPMS) et les SQUID (Supraconducting Quantum Interference Device) permettant d'étudier les propriétés magnétiques, électriques, de photoluminescence, etc. Avec les progrès technologiques, le besoin de réduire la taille des composants tout en améliorant les propriétés de ceux-ci attire l'attention d'une grande partie du monde scientifique. De nombreuses techniques de synthèse de matériaux sous forme de couches minces et de nanoparticules ont vu le jour au cours du XX^e siècle telles que le dépôt de couches atomiques ou Atomic Layer Deposition (ALD), la pulvérisation cathodique ou les techniques sol-gel. Ces nanomatériaux n'ont généralement pas les mêmes propriétés que leurs homologues massifs dû à leurs dimensionnalités particulières provoquant le confinement de certaines interactions. Il est alors courant que l'analyse de ces nanomatériaux soit réalisée à partir de données de microscopie électronique en transmission et de ses différentes utilisations possibles, telles que l'imagerie résolue, la diffraction ou les approches spectroscopiques (EDS, EELS).

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à deux types de matériaux : des films minces d'oxyde de zinc dopé avec des lanthanides qui donnent lieu à la formation d'inclusions nanométriques par des recuits à hautes températures et un composé oxysulfure à base de fer.

Les premiers sont étudiés pour leurs propriétés d'émission photoluminescente. L'objectif est d'apporter des éléments probants sur les positions des terres rares au sein des structures formées et sur les symétries des phases formées et des sites occupés afin de mieux comprendre les propriétés optiques. Un cas de transfert d'énergie entre le terbium et l'euprimum est aussi particulièrement étudié pour tenter de quantifier par exemple les distances entre les lanthanides qui favorisent ce phénomène. Cette approche permet de compléter des travaux antérieurs réalisés dans le cadre des thèses de Christian Davesne^{6,7} et de Clément Guillaume^{8,9} qui n'avaient pas caractérisé de manière précise les structures des composés formés à hautes températures de recuit ($\geq 1100^\circ\text{C}$) et notamment leur évolution à 1200°C . Le composé oxysulfure quant à lui a été étudié avec un double objectif : résoudre finement sa structure inédite et complexe car modulée et d'autre part analyser l'élément fer lorsque celui-ci se trouve dans un environnement mixte oxygène-soufre comme il en est le cas dans le composé CaFeOS ^{10,11}. Dans ces deux types de composés, l'objectif était la détermination de la structure à l'aide de la tomographie en diffraction électronique avec précession (PEDT), appelée aussi diffraction électronique 3D (3D-ED), et l'étude de l'état d'oxydation des éléments grâce à la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). Ce travail de thèse a été alors centré autour de la microscopie électronique en transmission et de quelques techniques couplées au microscope (STEM-HAADF, tomographie, STEM-EDX et STEM-EELS).

Le chapitre I est consacré à un rappel sur l'origine des états de valence et leurs impacts sur les structures et différentes propriétés physiques telles que la photoluminescence et le magnétisme en prenant les exemples des lanthanides et des éléments de transitions et en se basant sur des références bibliographiques. Celui-ci présentera aussi les différentes techniques expérimentales qui ont été développées afin d'accéder à l'état d'oxydation des éléments au sein d'un matériau et également des rappels bibliographiques concernant les films minces d'oxyde de zinc dopé aux lanthanides ainsi que le système Ca-Fe-(O/S). Cet état de l'art mettra en évidence le caractère novateur de ce travail.

Le chapitre II présentera quant à lui les techniques expérimentales que nous avons utilisées afin de caractériser les structures et les propriétés des différents composés étudiés en justifiant l'intérêt du choix de ces techniques.

Dans le chapitre III, nous présenterons les études réalisées sur les films minces d'oxyde de zinc dopé à l'aide de plusieurs lanthanides (terbium, euprimum, codopage terbium/euprimum et erbium) et plus précisément l'étude de l'évolution structurale et des propriétés de

photoluminescence après l'application d'un traitement thermique post-synthèse à hautes températures ($\leq 1200^\circ\text{C}$). L'objectif de ce travail est de corréler les caractéristiques optiques de ces matériaux avec la structure réelle des inclusions formées à l'occasion de ces recuits. Pour appuyer les discussions, une approche calculatoire est également proposée grâce à une collaboration avec une équipe de chercheurs ukrainiens.

Le chapitre IV sera centré sur la description fine et l'évolution de la structure et des propriétés magnétiques ainsi qu'à l'étude de l'état d'oxydation du fer dans un environnement mixte oxygène-soufre en fonction de la température dans le composé oxysulfure de formule $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$ découvert lors des travaux de thèse de Charlene Delacotte^{10,11}. Nous verrons que le lien entre l'évolution structurale et celle des propriétés magnétiques n'est pas évident.

Chapitre I – Etat de l’art

Dans le domaine de la science et de la conception de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques et/ou chimiques intéressantes, l’étude des degrés ou états d’oxydation (ou encore états de valence) des ions mis en jeu est très importante. En effet, un ion issu de la série des éléments de transition (colonne 4 à colonne 12) ou des lanthanides pouvant en avoir plusieurs possibles, chacun de ses états peut induire des propriétés différentes. Ces degrés d’oxydation sont liés à la configuration électronique de l’ion et à son environnement. Dans ce chapitre sera rappelée, dans un premier temps, l’origine des états de valence avec la configuration électronique des atomes et des ions ainsi que des rappels sur les polyèdres de coordination et quelques exemples de propriétés générées. Dans une seconde partie, seront exposés les moyens pour déterminer les états de valence dans un matériau et leurs effets potentiels sur les propriétés physicochimiques.

I. Les états d’oxydation

Quand on parle de matériaux, il est souvent question de l’état de valence des éléments qui les constituent. Cela représente la charge d’un élément dans un composé. Cet état d’oxydation est lié à la configuration électronique de l’élément concerné et plus particulièrement au nombre d’électrons « gagnés » ou « perdus » lors de la création des liaisons ou lors d’une ionisation par un quelconque mécanisme.

I.1 La configuration électronique (cas des éléments de transition)

Madelung¹² et Klechkowski¹³ ont tous les deux démontré l’ordre de remplissage des sous-couches électroniques. Les sous-couches *s* peuvent accueillir 2 électrons, les *p* 6 électrons, les *d* jusqu’à 10, les *f* 14 électrons et enfin les sous-couches *g* avec leurs 18 électrons. Le remplissage des sous-couches est aussi régi par les lois de Pauli¹⁴ et de Hund¹⁵ concernant les spins des électrons. Néanmoins, il existe de nombreuses exceptions à la règle de Klechkowski. C’est le cas du cuivre par exemple. Si nous suivions à la lettre la règle, le cuivre aurait une configuration électronique [Ar] $3d^9 4s^2$ or il possède la configuration [Ar] $3d^{10} 4s^1$. Cela s’explique par des effets de stabilisation lorsque les couches sont totalement remplies ou à demi-remplies. C’est le cas ici où un électron de la sous-couche *4s* va préférer se placer sur la sous-couche *3d* afin d’obtenir alors une sous-couche *d* remplie $3d^{10}$ et une sous-couche *s* demi-remplie $4s^1$.

Ces phénomènes font que certains degrés d’oxydation sont plus courants car leurs configurations électroniques sont plus stables que d’autres. Il est important de noter que l’ionisation ne se fait pas dans le même ordre que le remplissage. Si nous prenons l’exemple du

métal de transition qu'est le fer de configuration $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, la couche $4s$ va se remplir avant la couche $3d$ et perdra ses électrons en premier lors de l'ionisation étant la couche la plus à l'extérieure donc possédant des énergies d'ionisation plus faibles (Figure 1). Lorsque le fer métallique Fe^0 perd un électron pour former l'ion Fe^+ (instable), c'est un électron de la sous-couche $4s$ qui est perdu. La formation du Fe^{2+} consiste à la perte du second électron $4s$. L'ion Fe^{3+} est quant à lui obtenu par la perte d'un premier électron de la sous-couche $3d$. Les états les plus stables et les plus communs du fer étant les états¹⁶ : $2+$ et $3+$. Ce dernier étant lui plus stable que le $2+$.

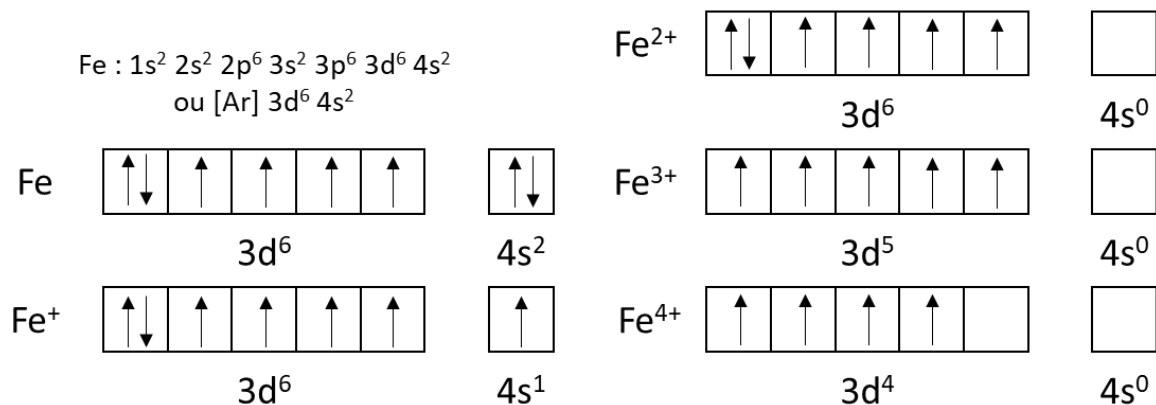


Figure 1 : Les configurations électroniques des différents états du fer

En général, les éléments de transition situés à gauche de la colonne du fer vont perdre tous leurs électrons s puis d et adopter des états d'oxydation plus ou moins stables, comme dans le cas du manganèse pouvant aller jusqu'à 7, alors que les éléments à droite du fer auront tendance à perdre seulement leurs électrons s pour former des états d'oxydation I et II.

Ces représentations (Figure 1) sont très simplifiées et chaque case représente une orbitale ou un niveau d'énergie. Si nous prenons les orbitales d qui sont les plus intéressantes pour les éléments de transition, les 5 orbitales possèdent la même énergie dans le modèle de l'ion libre. En réalité, dans un matériau, les orbitales subissent un phénomène appelé levée de dégénérescence. La levée de dégénérescence dépend de la symétrie adoptée. Comme les symétries les plus courantes sont les symétries tétraédriques et octaédriques nous allons prendre celles-ci en exemples pour le fer $2+$ (Figure 2). En symétrie octaédrique, les 5 orbitales se séparent en deux niveaux d'énergie notés e_g et t_{2g} . Le niveau e_g possède une plus haute énergie qui s'explique par le principe de répulsion électrostatique entre les orbitales de l'élément de transition et les doublets d'électrons des ligands. En effet, les ligands dans le cas d'une symétrie octaédrique, viennent se placer selon les axes x , y et z ce qui rend moins favorables les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ (Figure 3) qui suivent ces mêmes axes. Les orbitales du niveau t_{2g} sont plus

favorables car elles induisent une répulsion moindre entre ligands et orbitales impliquant que l'énergie de ce niveau est inférieure. Dans le cas d'une symétrie tétraédrique, le scénario inverse se produit. En effet, puisque les ligands ne sont pas placés selon les axes comme dans la configuration octaédrique, cette fois-ci, ce sont les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} qui provoquent le plus d'interaction répulsive avec les ligands et sont donc moins favorables, provoquant un niveau d'énergie t_2 regroupant ces 3 orbitales avec une énergie plus élevée que le niveau e composé des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$.

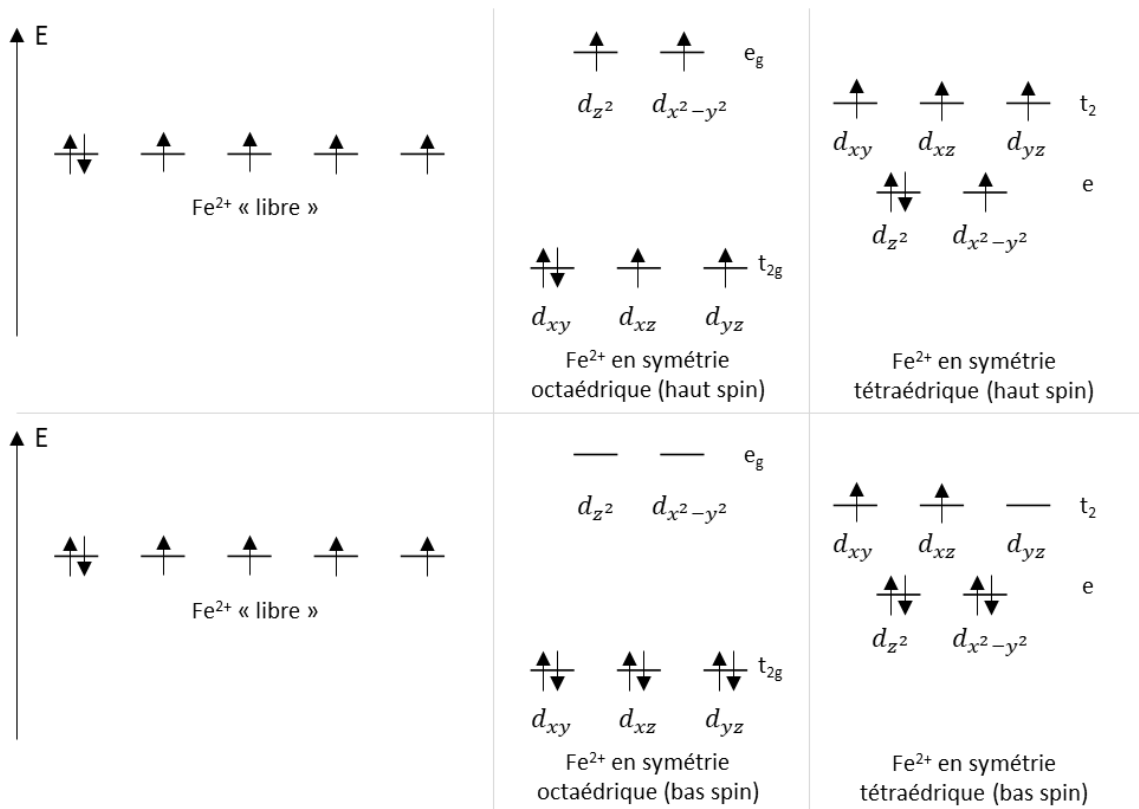


Figure 2 : Levée de dégénérescence des orbitales d dans le cas du Fe^{2+} dans le cas des symétries tétraédriques et octaédriques

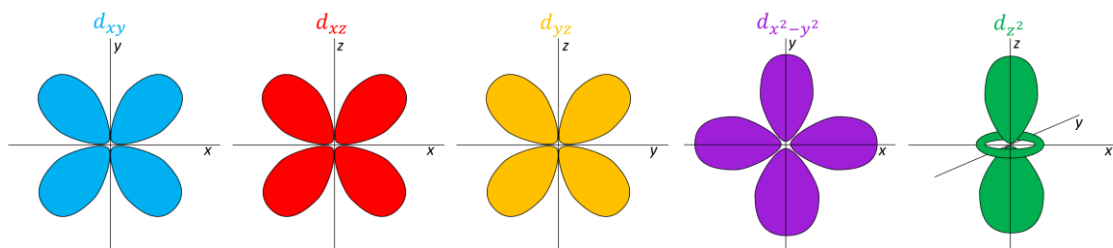


Figure 3 : Représentation schématique de la forme des orbitales d

De plus, pour les ions ayant une configuration de d^4 à d^7 (comme les Fe^{2+} et Fe^{3+}), le remplissage des différents niveaux varie en fonction de l'environnement du métal de transition ce qui donne lieu à différents états de spin. Le haut spin (ou champ faible) qui implique que les

électrons vont se placer dans les orbitales de manière à obtenir le plus de spins parallèles possibles, comme présenté pour le Fe^{2+} en Figure 2. L’autre état le plus observé et connu est le bas spin (ou champ fort) qui consiste à remplir d’abord complètement les orbitales de plus basse énergie avant de commencer à remplir celles de plus haute énergie. Ces différents niveaux d’énergie et états de spin provoquent des propriétés physiques particulières qui seront développées plus loin dans cette partie.

I.2 Les effets du degré d’oxydation sur la structure adoptée

De nombreuses recherches sur l’influence du degré d’oxydation sur la formation des polyèdres de coordination existent mais il n’y a pas de règle précise qui montre que tel degré d’oxydation induit tel type d’environnement. En effet, pour un élément de transition donné avec un degré d’oxydation fixé plusieurs types de coordination sont possibles. Il y a tout de même une large majorité d’éléments qui adopte des environnements 6-octaédriques et 4-tétraédriques. Si nous prenons l’exemple du fer dans la table réalisée par Stanley-Gray et al.¹⁶ présentée en Figure 4 dans laquelle nous pouvons voir les répartitions des coordinations obtenues pour chaque degré d’oxydation du fer, et plus particulièrement, le fer dans son état d’oxydation II, celui-ci peut former jusqu’à pas moins de 10 polyèdres de coordination plus ou moins distordus avec les anions qui l’entourent selon le composé mais la configuration 6-octaédrique est bien plus courante (~80% des cas). Dans le cas du fer III, il y a moins de configurations possibles et 2 d’entre-elles sont largement plus adoptées (~97% des cas recensés dans leur table) comme pour les autres éléments : le tétraèdre et l’octaèdre. Les données pour le fer IV ne semblent néanmoins pas à jour car celui-ci adopte souvent la configuration octaédrique dans des composés tels que les pérovskites^{17,18} CaFeO_3 et SrFeO_3 ou les composés de la famille des Ruddlesden-Popper^{19,20} comme Sr_2FeO_4 et $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$.

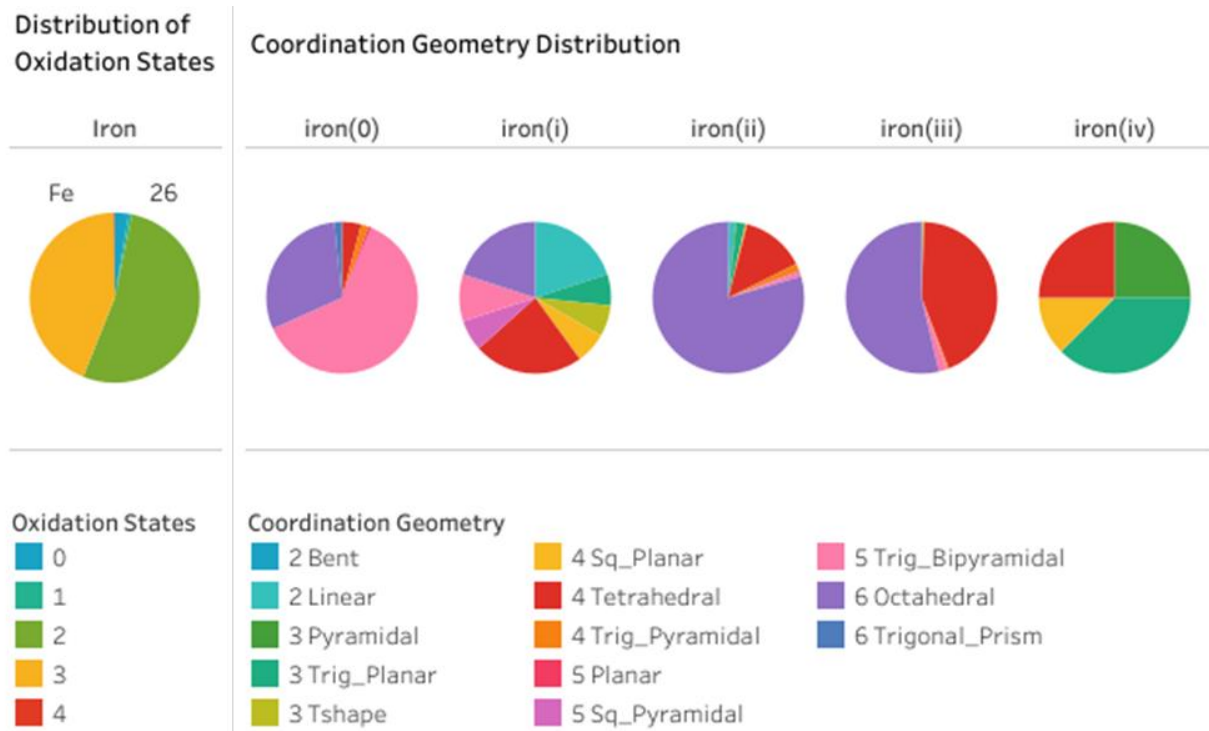


Figure 4 : Distribution des états d'oxydation et des géométries adoptées pour le fer selon la table de Stanley-Gray et al.¹⁶

À l'inverse, il est possible de contrôler l'état d'oxydation et l'environnement d'un élément dans un matériau en jouant sur la stœchiométrie en anions lors de la synthèse d'un composé ou en insérant un autre élément en substitution possédant un état de valence différent, c'est le cas du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ²¹. Pour $x = 0$, nous sommes en présence du composé LaFeO_3 dans lequel le fer y est présent sous sa forme 3+. Lorsque du strontium 2+ est inséré afin de remplacer le lanthane 3+ et que la stœchiométrie en oxygène est contrôlée, le fer est contraint de changer son état d'oxydation vers un état 4+, menant à la cohabitation de deux degrés d'oxydation différents. À $x = 1$, dans le composé $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, le fer est alors présent majoritairement sous son état 4+ lorsque les lacunes d'oxygène sont évitées au maximum ($0,02 < \delta < 0,26$).

Une autre conséquence du changement du degré d'oxydation est l'évolution de la taille de l'élément concerné. Lorsque les atomes gagnent ou perdent des électrons de leur couche de valence, ceux-ci voient alors leur rayon ionique augmenter ou diminuer respectivement. La taille des ions jouant un rôle important dans la stabilisation d'une structure cristallographique.

I.3 Cas particulier des lanthanides

Les lanthanides représentent une famille d'éléments pour lesquels la sous-couche $4f$ se remplit. Cela regroupe les éléments du lanthane La au lutécium Lu. La sous-couche $4f$ est particulière car c'est une sous-couche interne qui se remplit après plusieurs sous-couches $5s$,

5p et 6s en accord avec la règle de Klechkowski¹³. Les lanthanides dans leur état fondamental possèdent une configuration en [Xe] 4f^N 6s² où N varie de 0 à 14. Des exceptions à la règle de Hund¹⁵ sont en réalité observées. Le lanthane, le cérium Ce, le gadolinium Gd ont des configurations électroniques où un électron est placé dans leur sous-couche 5d du type [Xe] 4f^N 5d¹ 6s² où N = 0,1,7 respectivement. Le lutécium est un cas à part car celui-ci a sa sous-couche 4f rempli ce qui lui fait avoir alors une configuration électronique [Xe] 4f¹⁴ 5d¹ 6s². Tous les éléments de cette famille adoptent en général un degré d’oxydation 3+ et ont tous une configuration électronique du type [Xe] 4f^N avec N de 0 à 14. Trois de ces lanthanides possèdent aussi un degré d’oxydation stable et courant. Le cérium existe sous forme 4+ en perdant son dernier électron 4f afin d’avoir une sous-couche vide. L’euporium peut ne perdre que ses deux électrons 6s pour garder sa sous-couche 4f à moitié remplie afin d’adopter le degré d’oxydation 2+. Le terbium quant à lui peut perdre un électron supplémentaire afin d’avoir sa sous-couche 4f à moitié remplie également et ainsi adopter un degré d’oxydation 4+.

Tableau 1 : Configurations électroniques des lanthanides dans leurs états fondamentaux et dans les ions les plus courants

La [Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	La ³⁺ [Xe] 4f ⁰		Tb [Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	Tb ³⁺ [Xe] 4f ⁸	Tb ⁴⁺ [Xe] 4f ⁷
Ce [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	Ce ³⁺ [Xe] 4f ¹	Ce ⁴⁺ [Xe] 4f ⁰	Dy [Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	Dy ³⁺ [Xe] 4f ⁹	
Pr [Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	Pr ³⁺ [Xe] 4f ²		Ho [Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	Ho ³⁺ [Xe] 4f ¹⁰	
Nd [Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	Nd ³⁺ [Xe] 4f ³		Er [Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	Er ³⁺ [Xe] 4f ¹¹	
Pm [Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	Pm ³⁺ [Xe] 4f ⁴		Tm [Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	Tm ³⁺ [Xe] 4f ¹²	
Sm [Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	Sm ³⁺ [Xe] 4f ⁵		Yb [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	Yb ³⁺ [Xe] 4f ¹³	
Eu [Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	Eu ³⁺ [Xe] 4f ⁶	Eu ²⁺ [Xe] 4f ⁷	Lu [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	Lu ³⁺ [Xe] 4f ¹⁴	
Gd [Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	Gd ³⁺ [Xe] 4f ⁷				

La contraction lanthanidique fait que le rayon ionique diminue progressivement tout au long de la série d’éléments. De par leurs importants rayons ioniques, ces éléments adoptent généralement des géométries complexes avec de grands nombres de coordination tels que 8, 9 et 10. Les polyèdres les plus souvent observés pour les Ln³⁺ sont l’antiprisme carré simple (coordination number CN 8) (Figure 5.a), chapeauté (CN 9) (Figure 5.b) et bichapeauté (CN 10) (Figure 5.c), le prisme trigonal trichapeauté (CN 9) (Figure 5.e) ainsi que des dodécaèdres (CN 8) et ses dérivés²² (Figure 5). Les polyèdres formés sont très généralement déformés et diffèrent de leur forme idéale.

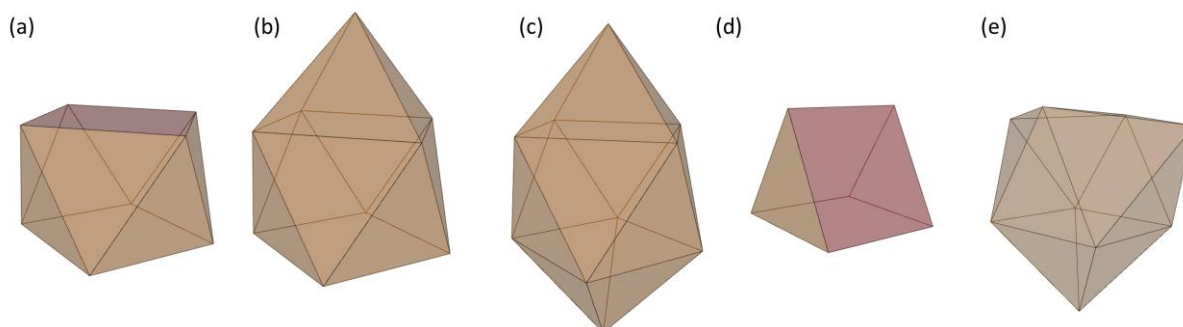


Figure 5 : Les polyèdres les plus communément adoptés par les lanthanides (a) Antiprisme carré (b) et (c) chapeauté et bichapeauté respectivement (d) prisme trigonal (non adopté par les lanthanides, présenté pour mieux visualiser le suivant) (e) prisme trigonal trichapeauté

II. Détermination et effets sur les propriétés physiques

Comme nous l’avons vu dans la partie précédente, la simple description des polyèdres de coordination ne permet pas de trancher sur le degré d’oxydation d’un élément. Il est possible d’évaluer le degré d’oxydation grâce à la formule du composé, si toutefois celle-ci est connue, en sachant que certains atomes adoptent un degré d’oxydation unique, tels que l’oxygène qui est -2 ou les halogènes -1 en raison de leur électronégativité ou encore les alcalins et alcalinoterreux qui adoptent les degrés d’oxydation +1 et +2 respectivement. Néanmoins, des méthodes expérimentales basées sur la confrontation de réponses spectroscopiques sont envisageables telles que la spectroscopie Mössbauer, la spectroscopie d’absorption des rayons X (XAS), la spectroscopie photoélectronique X (XPS) ou la spectroscopie de pertes d’énergie des électrons (EELS) et celles-ci vont être développées dans cette partie. L’EELS est la méthode que nous avons privilégiée et sera développée dans le chapitre suivant.

II.1 Les principales techniques de caractérisation des états de valence

I.1.1 La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une méthode basée sur la découverte²³ de Rudolf L. Mössbauer en 1958. Il a démontré que l’absorption des rayons gamma par les atomes se réalisait sans effet de recul dans un cristal c’est-à-dire que l’énergie reçue des rayons gamma ne sera pas transformée en vibrations du réseau cristallographique appelées phonons. En irradiant un matériau avec des rayons gamma, les noyaux de celui-ci vont passer dans un état excité et l’énergie accumulée va être ensuite être réémise sous forme de nouveaux photons γ ou transférée à des électrons sur une des couches K, L ou M qui se retrouvent éjectés de l’atome, c’est ce que l’on appelle la conversion interne avec émission d’électrons, on parle d’effet Mössbauer. L’atome se retrouve dans un état ionisé et va se désexciter en réalisant des transitions électroniques provoquant l’émission de photons X et d’électrons d’Auger. Plusieurs

techniques d'analyses sont utilisées en spectroscopie Mössbauer. Il est possible d'évaluer la transmission des photons γ à travers le matériau, les raies observées sur le spectre obtenu seront des raies d'absorption qui donnent des informations sur les transitions nucléaires ayant eu lieu. Il est aussi possible d'analyser l'émission soit des électrons d'Auger soit des photons X qui eux donnent des informations sur les transitions électroniques causées par les transitions nucléaires initiales. Ces techniques donnent pour résultats des spectres avec des pics pouvant présenter des multiplets qui sont en lien avec des interactions magnétiques, quadripolaires causées par l'environnement du noyau ce qui permet de déterminer l'état de valence de l'atome sondé.

I.1.2 La spectroscopie d'absorption de rayons X

La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS en abrégé) est une technique qui comme son nom l'indique tire profit de l'interaction des rayons X avec la matière. En général, cette technique est utilisée pour analyser les raies K des éléments. Pour cela, il faut alors utiliser des rayonnements X de très hautes énergies, de 500 eV à des dizaines de milliers d'eV pour les éléments les plus lourds, car cela nécessite d'exciter des électrons de cœur. Pour obtenir des rayonnements aussi énergétiques, il est nécessaire de travailler avec de grands instruments implantés dans des centres dédiés tels que le synchrotron de l'ESRF (FR) ou de Daresbury (UK). Deux régions se détachent dans les spectres obtenus par cette technique. Une première région du spectre est centrée sur la raie et couvre jusqu'à une centaine d'électronvolts. Cette région est utilisée dans la sous-technique appelée X-Ray Absorption Near Edge Structure ou XANES. Elle permet d'avoir des informations sur la géométrie locale de l'atome sondé ainsi que son état d'oxydation. La deuxième région d'un spectre XAS est appelée Extended X-ray Absorption Fine Structure ou EXAFS et concerne une grande gamme d'énergie après la raie K. Cette région possède des ondulations qui permettent de remonter aux distances interatomiques séparant l'atome sondé de ses voisins ainsi qu'au nombre de voisins que celui-ci possède.

Cette technique peut aussi être utilisée avec des rayonnements moins énergétiques afin de sonder les raies K des atomes légers ou les raies L et M des éléments de transition par exemple. Dans ce cas, les spectres sont équivalents à ceux obtenus par la technique EELS. De nombreuses recherches et de bases de données sur l'évolution de ces raies existent. Ces dernières sont souvent incomplètes car la signature dépend de nombreux facteurs tels que l'oxydation, l'environnement de l'atome entre autres. Néanmoins, des tendances générales sont observables. En effet, comme indiqué précédemment, plus un atome perd d'électrons, plus l'énergie pour arracher un autre électron est grande. Cela provoque alors des changements sur les spectres

XAS (et EELS). Un atome ne va alors pas avoir la même signature pour tous ses états d’oxydation. Lorsque l’état d’oxydation augmente, la signature va se décaler légèrement vers des plus hautes énergies de quelques dixièmes à quelques électronvolts. Plusieurs recherches ont été menées, souvent centrées sur un élément dans plusieurs composés dans lesquels il possède des états différents et la signature en énergie a été mesurée. Dans le cas du fer, nombre de recherches ont montré l’évolution du seuil d’énergie dans ses différentes formes oxydes. Chen et al.²⁴ ont mesuré la signature du fer dans les oxydes de fer II et III tels que l’hématite α -Fe₂O₃, qui ne contient que du fer sous l’état 3+, la magnétite Fe₃O₄ qui est composée de fer sous un état mixte 2+/3+ et la sidérite FeCO₃ ayant seulement du fer 2+. Dans le cas de l’hématite, la signature du fer observée est composée d’un pré-pic à 708 eV suivi du pic principal ayant un maximum à 710 eV. Dans le cas du FeCO₃, la signature obtenue est complexe avec plusieurs composantes. Le maximum est obtenu à la même valeur que le pré-pic dans le cas du fer 3+ soit 708 eV. Dans le cas d’un composé mixte tel que la magnétite Fe₃O₄, la signature obtenue est alors une combinaison des deux précédentes signatures. Le pic obtenu est plus large avec un épaulement à 708 eV correspondant au fer 2+ et le maximum à 710 eV au fer 3+. Des recherches ont été réalisées afin de mesurer la signature du fer 4+ dans les composés tels CaFeO₃²⁵ et SrFeO₃²⁶. Sa signature est souvent parasitée par le maintien d’une certaine concentration de fer 3+, car ces composés ne sont pas rigoureusement stœchiométriques en oxygène, impliquant un large pic avec un léger épaulement vers 708 eV à la place du pré-pic ce qui permet de la différencier car elle possède également un maximum vers 710 eV. Des travaux réalisés par Sparrow et al.^{27,28} ont également montré que le rapport d’intensité entre les deux pics (L3 et L2) était en lien avec la configuration et l’occupation des orbitales *d* des métaux de transition. Le rapport augmente pour des configurations *dⁿ* avec *n* = 0 à 5, avec un maximum pour *n* = 5 observé dans l’oxyde de fer III (Fe₂O₃) et l’oxyde de manganèse^{27,28}, puis diminue pour les configurations avec *n* = 5 à 10. Ce rapport varie pour les états d’oxydation d’un élément donné. Ce rapport varie énormément dans le cas du manganèse allant de 1,7 dans le cas du Mn(VII) dans KMnO₄ à 4,8 pour le Mn(II) dans MnO. Néanmoins, ce rapport ne semble évoluer que très légèrement pour des degrés d’oxydation proches. En effet, les rapports d’intensités mesurés dans le cas du fer sont très proches : 3,3 pour le FeO, 3,4 Fe₃O₄ et 3,6 Fe₂O₃. Dans le cas de l’EELS, ces rapports peuvent être difficiles à interpréter si le signal est très bruité. D’autres facteurs peuvent également faire varier le décalage ou la forme des raies mesurées en XAS (ou EELS). Comme l’ont montré Freitas et al.²⁹ pour le molybdène, les ligands, et plus particulièrement leur électronégativité, ont aussi une influence. En général, plus le ligand est électronégatif plus l’énergie de la raie augmente.

I.1.3 La spectroscopie photoélectronique X

La spectroscopie photoélectronique X, abrégée XPS, est une technique d'analyse de surface. Elle aussi tire profit d'une interaction entre un rayonnement de photons X et la matière mais celui-ci est généralement moins énergétique que dans le cas de la XAS bien que cette technique soit également réalisable en synchrotron. En entrant en contact avec le matériau, le rayonnement X monochromatique provenant d'un tube à rayons X va exciter les électrons de cœur des atomes. Les sources de RX les plus utilisées pour cette technique sont des sources de magnésium ou d'aluminium avec des RX possédant des énergies de 1253,6 eV pour $K\alpha$ (Mg) ou de 1486,6 eV pour $K\alpha$ (Al). Avec ces rayonnements énergétiques, certains électrons vont recevoir assez d'énergie afin d'être éjectés de leurs atomes. Ces électrons vont être conduits par un ensemble de lentilles électromagnétiques jusqu'à un détecteur qui va alors les compter en fonction de leur énergie cinétique. Cette dernière est mesurée et à partir de celle-ci, l'énergie de liaison de l'électron au sein de son atome est déterminée. Cette énergie de liaison est propre à chaque élément, ce qui va permettre de connaître la composition de l'échantillon en prenant en compte l'aire des pics sur le spectre obtenu. De plus, les atomes précédemment ionisés se désexcitent en émettant également des électrons d'Auger qui vont être détectés ou par fluorescence. Cette technique ne s'arrête pas là car plusieurs pics apparaissent pour un élément donné. Ces pics donnent des informations sur les énergies et les types de liaisons et donc sur les états d'oxydation des éléments. En effet, plus un élément a un degré d'oxydation élevé plus ses pics d'énergie de liaison vont se décaler vers les hautes énergies.

I.1.4 Comparaison des différentes techniques

La spectroscopie XAS est difficilement accessible car elle demande l'accès à un grand instrument tel qu'un synchrotron mais c'est une technique très précise nécessitant néanmoins une quantité de matière plus importante que dans le cas de l'EELS. La XPS est, quant à elle, une technique également bien résolue en énergie. Elle est principalement utilisée pour des analyses de surface (~10 nm de profondeur) et qui peut donc être impactée par des interactions de la surface de l'échantillon avec son environnement (oxydation entre autres). La spectroscopie Mössbauer est la technique la plus résolue énergétiquement. Ces trois techniques sont des techniques résolues mais manquent de résolution spatiale. L'EELS est la seule technique qui permet de réaliser des analyses à l'échelle des rangées atomiques avec la possibilité de voir l'échantillon en direct lors de l'acquisition et de choisir les zones à analyser. De plus, elle ne nécessite pas un volume important d'échantillon pour que les électrons puissent

être transmis. Elle est néanmoins moins résolue énergétiquement que les trois autres techniques. En effet, le manque de volume d’échantillon et les temps d’exposition utilisés impliquent un bruit important dans les spectres et un possible endommagement du matériau.

II.2 Propriétés induites par les degrés d’oxydation

Nous avons vu précédemment que l’état d’oxydation et l’environnement des éléments, spécialement les éléments de transition, jouaient un rôle important dans la configuration électronique et aussi sur l’adoption de certaines géométries. Tous ces facteurs induisent aussi des changements au niveau des interactions électroniques. Seront présentées dans cette sous-partie les principales propriétés physiques des éléments de transition et des lanthanides qui découlent directement de leurs états d’oxydation et de leur environnement telles que la photoluminescence dans le cas des lanthanides et les propriétés magnétiques dans le cas des éléments de transition.

II.2.1 Photoluminescence dans le cas des lanthanides

II.2.1.a Généralités

Dans le cas des lanthanides, les propriétés optiques font partie de celles qui sont les plus recherchées et étudiées. Celles-ci sont également liées à la configuration électronique et donc à l’état d’oxydation des éléments. Comme nous l’avons vu précédemment, les lanthanides adoptent principalement le degré d’oxydation 3+ avec une configuration électronique en [Xe] 4f^N avec N de 0 à 14. Comme dans le cas des éléments de transition avec leur sous-couche *d*, ce sont les électrons restants de la sous-couche 4*f* qui vont être à l’origine des propriétés et plus particulièrement des transitions *f-f*. Cela engendre que le lanthane et le lutécium qui ont leur sous-couche 4*f* vide et remplie respectivement, ne présentent pas de propriétés de luminescence. Comme la sous-couche 4*f* est une sous-couche interne, protégée par un effet d’écrantage des sous-couches plus externes 5*s* et 5*d*, les propriétés optiques qui en découlent ne sont pas tant dépendantes de l’environnement comme il en est le cas pour les éléments de transition. Cela a pour effet de donner des transitions bien résolues en énergie qui ne varient pas d’un composé à un autre.

Comme pour les orbitales *d*, les orbitales *f* subissent pourtant des levées de dégénérescence dues aux interactions coulombiennes, couplages spin-orbite et de légères divisions liées au champ cristallin (Figure 6.a) ce qui donne des niveaux très proches les uns des autres formant les bandes larges observées sur la Figure 6.b. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 6.c, les transitions radiatives des ions Ln³⁺ permettent des émissions dans le domaine du visible (de

400 à 800 nm) très intéressantes pour l’élaboration de matériaux luminescents. Une combinaison des émissions de lanthanides sous excitation optique ou électronique peut générer une lumière blanche avec une CRI (Color Rendering Index) contrôlable. Les lanthanides sont de très bons émetteurs mais pour cela, il est nécessaire de leur fournir un environnement favorable à leur émission. En effet, la symétrie du site occupé par le lanthanide est importante car elle va dicter la présence des transitions permises respectant les lois de sélection. L’environnement des lanthanides aura plus d’effet sur l’intensité de l’émission voire même l’apparition de celle-ci mais ceci fera l’objet de la partie suivante.

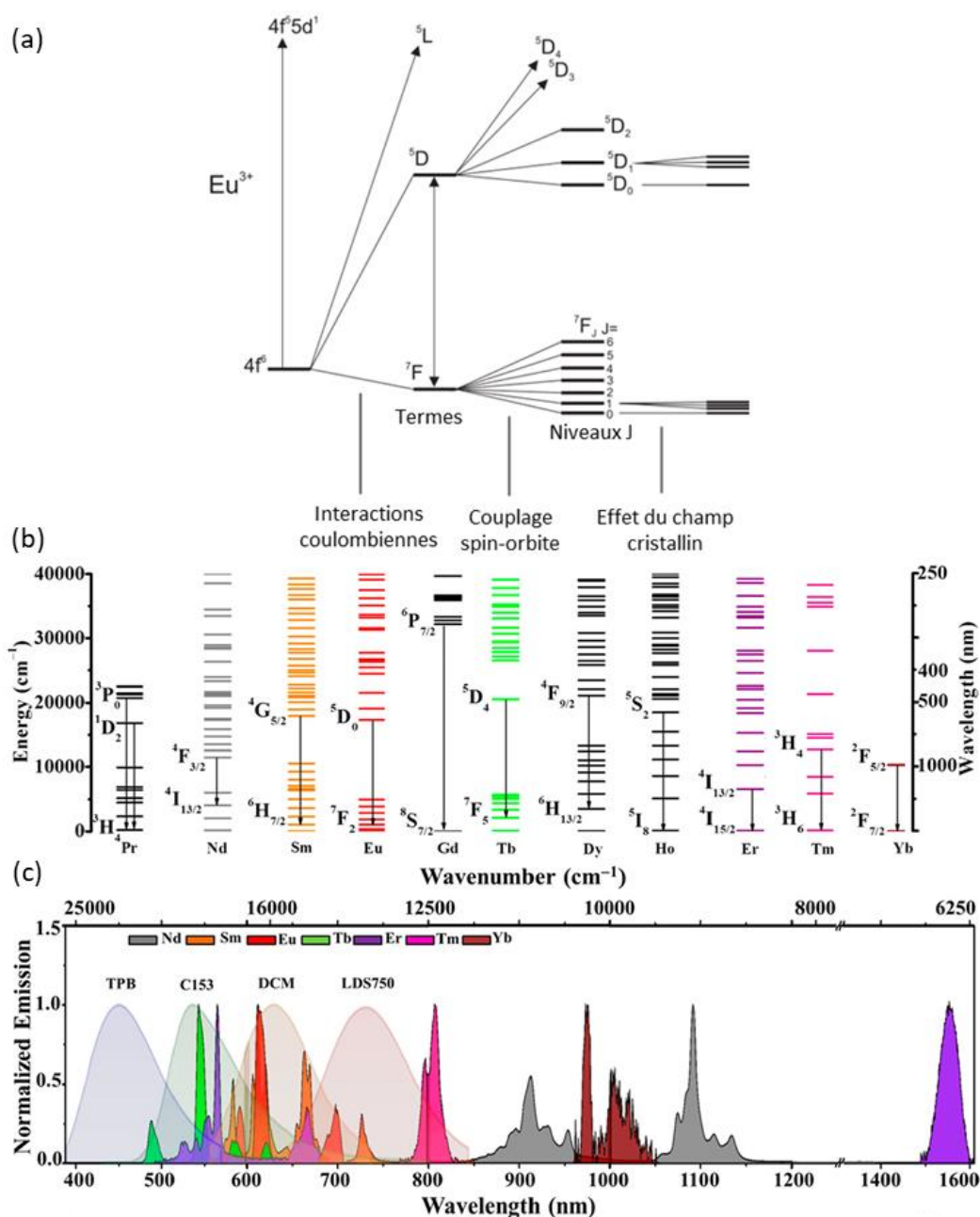


Figure 6 : (a) Diagramme d’énergie de l’euprécium III avec représentation des différents splittings de son orbitale $4f$ (adapté de Werts et al.³⁰) (b) et (c) Diagrammes d’énergie et spectres d’émission des ions lanthanides III (adaptés de Debnath et al.³¹)

II.2.1.b Amélioration des propriétés

Dans la conception de matériaux luminescents, les lanthanides sont utilisés en tant que dopant dans de nombreux composés et structures. Une première raison est que les transitions radiatives $4f-4f$, donc menant à l’émission de photons, sont en compétition avec d’autres phénomènes qui sont nocifs aux propriétés optiques. Ces phénomènes bien connus sont appelés quenching. Le plus souvent le quenching se réalise quand la concentration en lanthanide(s) devient trop importante causant une baisse de rendement quantique et donc d’émission. L’augmentation de la concentration provoque une diminution de la distance moyenne qui sépare les lanthanides dans le matériau. Étant plus proches les uns des autres, il devient alors possible que les photons émis soient absorbés de nouveau, que l’énergie emmagasinée soit transmise à un voisin qui se désexcitera de manière non-radiative. Il est alors courant que le dopage ne dépasse pas quelques pourcents afin d’éviter ce type d’interactions. L’énergie peut également être dissipée sous forme de vibrations du réseau cristallin, appelées phonons. Lors du développement de matériaux photoluminescents, ces phénomènes de quenching peuvent être limités par la synthèse de nanomatériaux sous la forme de nanoparticules ou de films minces afin que les phonons soient confinés le plus possible rendant leur effet néfaste moindre³².

Néanmoins, le monde scientifique a trouvé des moyens de profiter de ces transitions non-radiatives. Plusieurs phénomènes sont désormais connus et recherchés lors de l’élaboration d’un matériau. La conversion descendante, souvent appelée « downconversion », est un phénomène permettant de convertir un photon de haute énergie en deux (ou plus) photons de plus basses énergies. Sur la Figure 7.a est représenté le cas particulier où le photon incident est converti en deux photons d’énergies égales. À l’inverse, existe le phénomène de conversion ascendante ou « upconversion » qui consiste à l’obtention d’un photon de haute énergie à l’aide de l’absorption consécutive de deux (ou plus) photons de plus basses énergies comme nous pouvons le voir sur la Figure 7.b.

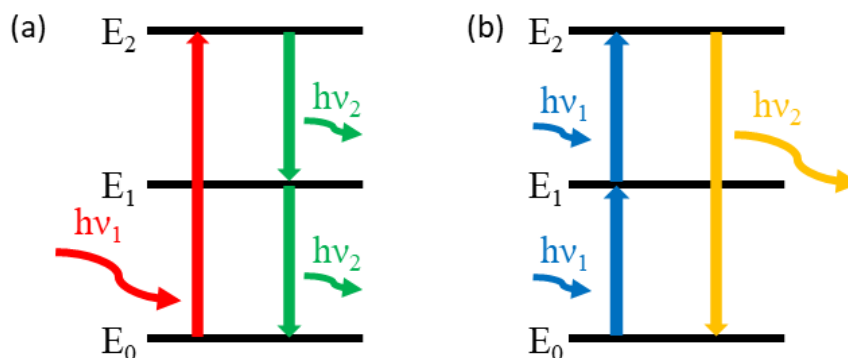


Figure 7 : (a) Schéma du principe de la downconversion et (b) de la upconversion

D’autre part, il est aussi courant d’utiliser un matériau hôte absorbant dans une gamme d’énergie (souvent haute énergie) ou un codopage pour que des transferts d’énergie bénéfiques entre atomes aient lieu. Un phénomène bien connu, grandement étudié et utilisé est le phénomène de « quantum cutting » qui est un phénomène semblable à la « downconversion ». Plusieurs mécanismes de quantum cutting existent et peuvent opérer au sein d’un matériau. Des relaxations croisées (représentées par des flèches en pointillés sur la Figure 8.a et la Figure 8.b) et des transferts d’énergie (représentés par la flèche noire ondulée sur la Figure 8.a) se réalisent menant à l’émission de photons d’un ou plusieurs voisins. Ces différents phénomènes sont particulièrement intéressants car ils peuvent alors mener à un rendement théorique aux alentours de 200% comme l’ont montré Wegh et al.³³.

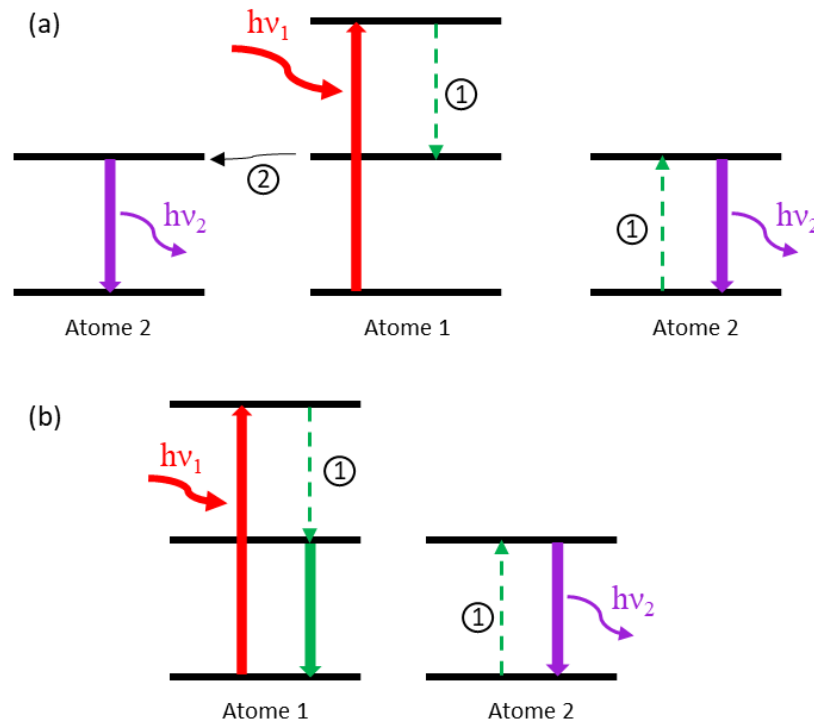


Figure 8 : (a) Schéma d’un mécanisme de quantum cutting avec intervention d’un transfert d’énergie et d’une relaxation croisée (b) un autre exemple de mécanisme de quantum cutting possible

C’est ce qui est recherché par exemple dans les matériaux dopés à l’euprium et au terbium qui vont nous intéresser dans la suite de ce manuscrit. Le terbium est connu pour sa relaxation croisée de son niveau 5D_3 au 5D_4 vers les niveaux 7F_J (J sous-niveaux Stark) d’un terbium voisin³⁴. De ce niveau 5D_4 , va se produire un transfert d’énergie par phonons du terbium vers les niveaux 5D_1 ou 5D_0 de l’euprium³⁵. À son tour celui-ci va se désexciter en émettant un photon dans le visible et plus précisément dans le rouge. Cela a pour effet d’augmenter les propriétés d’émission de l’euprium en sacrifiant un peu de celle du terbium car le transfert d’énergie rentre alors en compétition avec les transitions radiatives du terbium.

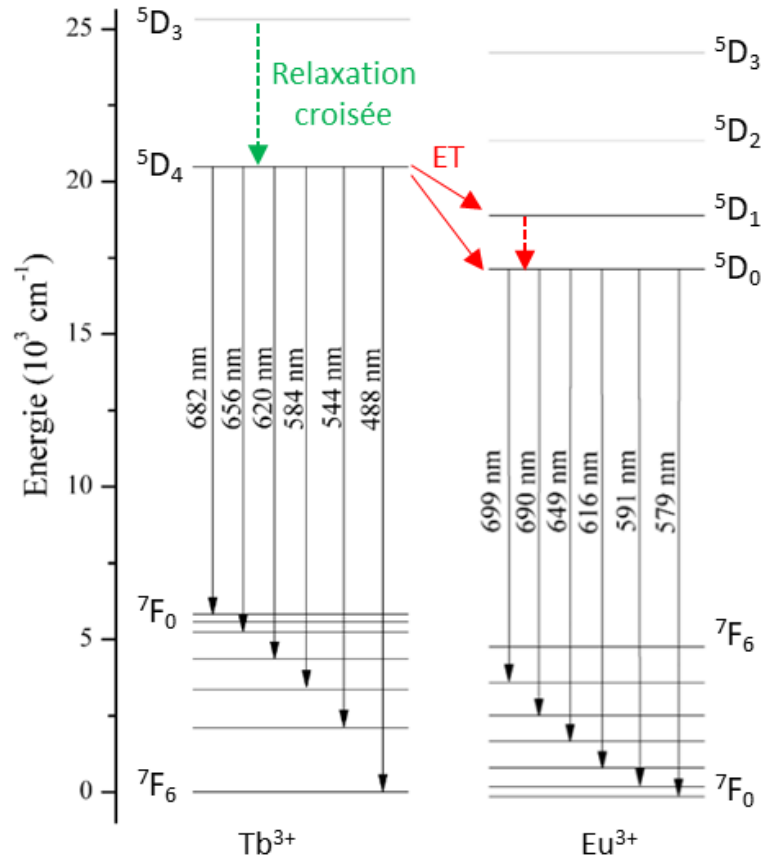


Figure 9 : Digramme d'énergie du Tb^{3+} et de l' Eu^{3+} avec la relaxation croisée Tb-Tb et le transfert d'énergie Tb-Eu (adaptée des travaux de Davesne^{6,7})

II.2.2 Effets des spins électroniques

Comme nous l'avons vu précédemment, les différentes configurations électroniques dans le cas des éléments du bloc d peuvent faire apparaître plus ou moins d'électrons célibataires comme dans le cas du Fe^{2+} en configuration octaédrique haut spin ou aucun comme dans son état bas spin. C'est en effet lorsqu'il y a des électrons célibataires que les propriétés de magnétisme apparaissent. Toujours en considérant le Fe^{2+} en configuration octaédrique, selon les ligands, il sera en état haut spin et celui-ci présentera alors des propriétés paramagnétiques alors qu'à l'état bas spin où tous les électrons sont appariés il sera diamagnétique^{36,37}.

Les ions lanthanides $3+$ quant à eux sont tous paramagnétiques sauf le La^{3+} et Lu^{3+} qui ont leur sous-couche $4f$ vide et remplie respectivement. Ne possédant plus d'électrons célibataires, ces deux ions sont alors diamagnétiques. Contrairement aux éléments de transition du bloc d et comme pour les propriétés de photoluminescence, le magnétisme des lanthanides est indépendant de l'environnement de l'élément car, comme indiqué précédemment, leur sous-couche $4f$ est protégée. Les deux familles d'éléments sont celles qui possèdent les plus hautes valeurs de spin total S . La valeur maximale pour les éléments du bloc d est $5/2$ et est obtenue

pour le Fe^{3+} et le Mn^{2+} en haut spin. La valeur $7/2$ est obtenue pour l’ion Gd^{3+} seulement à l’aide de ses 7 électrons $4f$ célibataires.

Les deux familles d’éléments sont souvent utilisées lors de la recherche de nouveaux matériaux magnétiques, et plus particulièrement d’aimants permanents. Les composés formés sont généralement sous forme de complexes, comme par exemple les complexes de Gd^{3+} utilisés pour l’imagerie par résonance magnétique (IRM)³⁸, ou sous forme d’alliages tels que le CoNi ³⁹ pour les éléments de transition par exemple. Les deux familles sont également souvent utilisées ensemble dans des alliages magnétiques tels que SmCo ⁴⁰. Le plus puissant aimant commercial est l’alliage de fer et de néodyme, connu sous le nom d’aimant néodyme, avec une composition est proche de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ^{41,42}. On les retrouve également dans la composition des cuprates supraconducteurs à haute température critique tels que $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ⁴³ ainsi que dans les oxydes de manganèse à magnétorésistance géante tels que $(\text{Ca,Ln})\text{MnO}_3$ ⁴⁴.

II.2.3 Cas d’un environnement anionique mixte

La substitution partielle d’un anion par un autre dans une structure est un domaine très étudié en Science des matériaux. Ce type de substitution peut provoquer des changements au niveau des propriétés physicochimiques. Hagihala et al.⁴⁵ ont montré que la substitution anionique dans le système $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ avait un fort impact sur les propriétés magnétiques du composé. En effet, le composé $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ présente du ferromagnétisme alors que le composé $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ est antiferromagnétique. Les propriétés des compositions intermédiaires mesurées ont été trouvées très corrélées au rapport Br/Cl avec un changement d’état magnétique aux alentours de $x=0,6$. Plus la quantité de Br augmente, plus la géométrie des tétraèdres de la structure est déformée ce qui provoque le changement observé.

Un autre exemple de substitution entre halogènes dans le composé CsPbX_3 ($X =$ halogène) a été présenté par Ghaihan et al.⁴⁶. Dans le système $\text{CsPbI}_{1-x}\text{Br}_x$ plus la quantité de brome augmente, plus le band gap est grand. Cette tendance est également observée dans le système $\text{CsPbBr}_{1-x}\text{Cl}_x$: plus quantité de chlore augmente, plus la valeur du gap est élevée.

La substitution d’un anion par un autre peut aussi provoquer un changement structural de par les différences de taille, différences d’électronégativité etc... Comme l’ont montré Wang et al.⁴⁷, lorsque l’on remplace partiellement l’oxygène par du soufre dans le composé $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ afin d’obtenir le composé $\text{SrCoO}_{3-x}\text{S}_x$ cela provoque un passage d’une pérovskite hexagonale à une cubique ainsi qu’une amélioration des propriétés de conductivité électrique et électrocatalytique. Un autre exemple de substitution d’oxygène par le soufre a été décrit par

Pan et al.⁴⁸ dans le composé Bi₂O₂Se. Cette substitution impactait la taille des grains après frittage et améliorait les propriétés thermoélectriques.

Ces changements de propriétés et de structure est ce qui est recherché dans le système Ca-Fe-O-S qui va nous intéresser dans ce manuscrit et qui va être développé dans la quatrième partie de ce chapitre. Avant cela, je vais présenter un état de l’art sur l’oxyde de zinc, ses structures et sur le dopage de celui-ci avec des terres rares.

III. L’oxyde de Zinc (ZnO)

Le ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI ayant un gap de 3,37 eV⁴⁹ à température ambiante. Il a la particularité d’être transparent (TCO : Transparent Conductive Oxide) à la lumière visible ce qui le rend très intéressant par exemple dans le domaine photovoltaïque lors de la conception de cellules solaires. Il y est utilisé sous la forme de couche mince permettant d’absorber une partie de l’UV du spectre solaire ou d’une autre source lumineuse et ainsi augmenter l’efficacité tout en laissant passer les longueurs d’onde (>360nm) du visible⁵⁰ qui seront absorbées par les couches inférieures qui constituent la jonction « pn » du dispositif. Pour des applications en photoluminescence ou en électroluminescence, cette transparence aux longueurs d’onde du visible est également intéressante car le ZnO n’absorbera donc pas les émissions de son ou ses dopant(s) en faisant un bon choix de matériau hôte. Étant naturellement dopé « n » dû à des lacunes en oxygène⁵¹, il est entre autres utilisé afin de former la jonction « pn » nécessaire à la création d’un courant photovoltaïque et dans la fabrication de diodes électroluminescentes LED dans lesquelles le ZnO peut être utilisé en tant que matériau type-p avec un dopage au phosphore⁵² ou en tant que matériau type-n en profitant du dopage naturel. Notons que le dopage pour obtenir du ZnO de type p est un sujet assez controversé du fait de l’instabilité des dopants dans le ZnO.

III.1 Structures

L’Oxyde de Zinc (ZnO) peut adopter trois structures différentes : la structure Wurtzite (ZnS)⁵³ est la plus connue et la forme stable dans des conditions normales de température et de pression ; la structure Blende (ZnS) et la structure Rock Salt (NaCl). La structure Blende n’est obtenue que par croissance d’un film de ZnO sur un substrat cubique ayant la structure Blende ou une structure proche de celle-ci³⁸ alors que la forme rock salt n’apparaît qu’à haute pression (P~9 GPa à 300 K)^{54,55}. Le dépôt de films minces de ZnO résulte le plus souvent en la formation d’une structure de type Wurtzite.

La structure Wurtzite est adoptée par de nombreux semi-conducteurs II-VI (avec II=Cd, Zn, Hg et VI=O, S, Se, Te) tels que ZnSe, CdSe, CdS⁵⁶. C'est une structure hexagonale avec un groupe d'espace non centrosymétrique $P6_3mc$ ⁵⁷. Le ZnO cristallisé sous cette forme a des paramètres de maille $a=3.2495\text{\AA}$ et $c=5.2069\text{\AA}$ ($c/a=1.602$)⁵³. La structure hexagonale du ZnO n'est pas idéale car le ratio c/a est différent de $\sqrt{8/3}$ soit 1,633 obtenu pour le ZnS Wurtzite et pour les empilements hexagonaux compacts en général. Cette structure peut être décrite comme deux sous-réseaux hexagonaux compacts interconnectés (un réseau pour chaque espèce chimique) ou comme un enchaînement de tétraèdres ZnO_4 reliés par leurs sommets (Figure 10)⁵⁷.

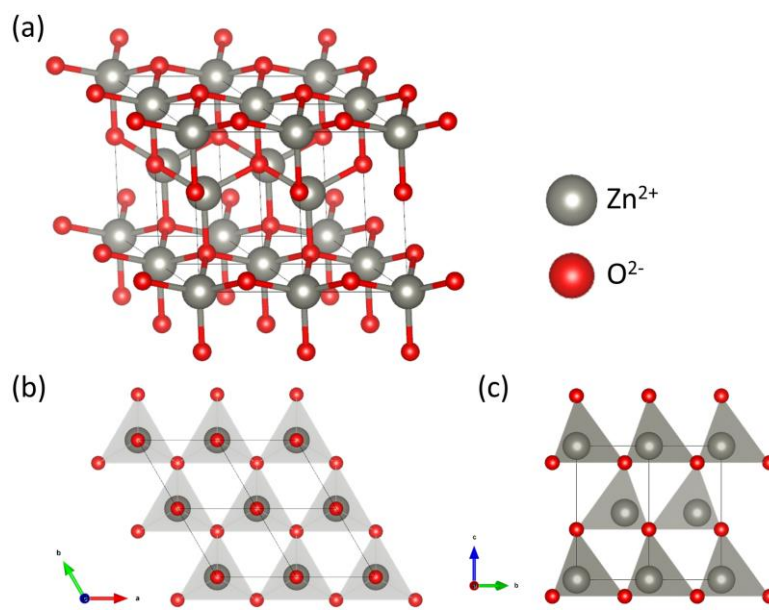
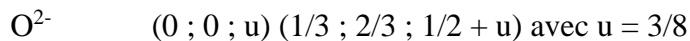
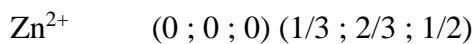


Figure 10 : Structure du ZnO type Wurtzite

Les positions des atomes dans la maille ^{6,53}:



III.2 Dopage du ZnO par des terres rares

Le dopage aux terres rares, comme expliqué auparavant, est utilisé pour tirer profit des propriétés d'émission des lanthanides et des transferts d'énergie. Celui-ci est généralement de l'ordre du pourcent atomique afin de limiter les effets de quenching. Le dopage du ZnO par des lanthanides a été grandement étudié pour des applications optoélectroniques. Le dopage par des terres rares ne provoque pas de changement structural du ZnO pour de faibles taux de dopages et même jusqu'à 20% dans le cas du dopage ZnO par l'euprium décrit par Che et al.⁵⁸. Dans

leur étude, l’émission de l’euporium tire également profit du transfert d’énergie du ZnO, et plus particulièrement des défauts de celui-ci, vers le lanthanide ce qui a pour effet d’améliorer l’efficacité des transitions ${}^5D_0 \Rightarrow {}^7F_J$ (avec $J= 1, 2, 3$ et 4).

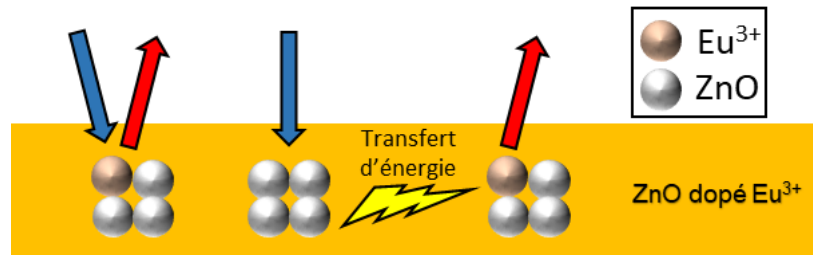


Figure 11 : Schéma simplifié montrant les événements ayant lieu lors de l’excitation par une source lumineuse d’une couche ZnO dopé à l’euporium par exemple

Un grand nombre d’études a été réalisé sur l’impact d’un recuit de ces films d’oxyde de zinc dopés aux terres rares. Un traitement post-synthèse peut avoir de grands effets sur le film et ses propriétés. Swapna et al.⁵⁹ par exemple ont étudié l’évolution de la microstructure du film et des propriétés optiques d’un film de ZnO dopé europium fabriqué à partir d’une technique sol-gel. Le recuit provoque un renforcement de l’orientation préférentielle selon la direction (002) du ZnO sous forme Wurtzite et de la croissance des grains/colonnes. Ce recuit a aussi résulté en une meilleure absorbance dans le domaine de l’ultraviolet et une meilleure transmittance dans le visible. De même, Malyutina-Bronskaya et al.⁶⁰ ont étudié le recuit d’un film de ZnO dopé au terbium déposé sur un substrat de silicium. Le traitement post-thermique a permis l’obtention d’un film avec de plus grands grains. L’épaisseur du film augmente également sous l’influence du recuit à une température de 700°C. Ils constatent notamment une augmentation des propriétés d’émission dans le vert du terbium et une augmentation des propriétés photoélectriques. Cette dernière propriété semble disparaître après un recuit à 1100°C. Christian Davesne^{6,7} a étudié, lors de son travail de thèse, la croissance des films de ZnO dopé avec un lanthanide déposés sur un substrat de silicium. Il a mis en avant que la vitesse de dépôt était un facteur déterminant qui influait sur le taux de dopage en terres rares et éléments de transitions (europium et cobalt) et également sur la structure de l’oxyde de zinc où des variations notables des paramètres de maille de celui-ci ont été observées. Clément Guillaume^{8,9}, quant à lui, a étudié l’effet d’un traitement post-synthèse de films de ZnO:Er, de films de ZnO:Eu/Tb et des structures électroluminescentes (multicouches de ZnO:Ce, ZnO:Eu/Tb et ZnO:Tb). Ce recuit apportait des modifications structurales intéressantes avec une meilleure cristallinité générale des films, une amélioration de la structure du ZnO et une meilleure texturation (002). Le traitement thermique a également comme conséquence une

augmentation des propriétés de photoluminescence. De plus, des analyses chimiques ont montré que le recuit à partir de températures de 800°C provoquait la diffusion des espèces silicium du substrat dans le film de ZnO ainsi qu'une diffusion du lanthanide vers l'interface film/substrat. La diffusion de silicium provoque également la transformation du film de ZnO en Willémitte, un silicate de zinc de formule Zn_2SiO_4 . Ces premières analyses chimiques ont aussi montré la formation d'inclusions riches en dopant et silicium au niveau de l'interface. Des études⁶¹ ont également été réalisées sur le dopage du ZnO avec de l'erbium. Dans celles-ci a été démontré que des transferts via les paires électron-trous de l'oxyde de zinc vers l'erbium permettent une meilleure excitation des ions erbium $3+$ et suivie de leur désexcitation de manière radiative.

Comme expliqué précédemment, il est fréquent de réaliser des codopages de matrice avec des terres rares afin de profiter des transferts d'énergie de la matrice vers les lanthanides mais aussi entre les lanthanides par lesquels se déroulent les effets de down et up conversion. Le codopage du ZnO a aussi attiré et attire toujours l'attention du monde scientifique comme dans le cas du codopage du ZnO par le praséodyme et à l'ytterbium dans le cadre des travaux de Balestrieri et al.⁶² qui ont testé la faisabilité d'une downconversion à l'aide de ces deux éléments. Celle-ci s'est montrée malheureusement faible voire non-existante. Le cas du codopage du ZnO avec l'euporium et le terbium est quant à lui connu et le transfert d'énergie³⁵ qui en découle est plutôt efficace.

III.3 Autres applications du ZnO

Une conséquence de la structure Wurtzite du ZnO qui est une structure non centrosymétrique est la présence d'un caractère piézoélectrique, c'est-à-dire qu'il se polarise lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique⁶³. Celui-ci est le matériau piézoélectrique le plus abondant et bon marché de sa catégorie. Cette propriété permet de réaliser des capteurs de pression et d'accélération pour toutes sortes d'applications⁶⁴ : balances, automobile, objets connectés...

IV. Le système calcium-fer-oxygène/soufre

Les composés au fer sont largement étudiés car l'élément est peu onéreux et abondant. La recherche de nouveaux composés au fer avec des propriétés électriques et/ou magnétiques intéressantes, pour des applications multiferroïques par exemple, attire toujours l'attention du monde scientifique. Le système Ca-Fe-O a été grandement étudié et de nombreux composés ont été découverts et caractérisés tels que le composé à structure brownmillérite $Ca_2Fe_2O_5$ ⁶⁵ ou le $CaFeO_3$ ²⁵ qui possède une structure dérivée de la pérovskite pour ne citer que les structures

les plus simples. Dans ce type de composés, le fer est généralement dans des environnements octaédriques, tétraédriques ou les deux dans le cas de la structure brownmillérite⁶⁵.

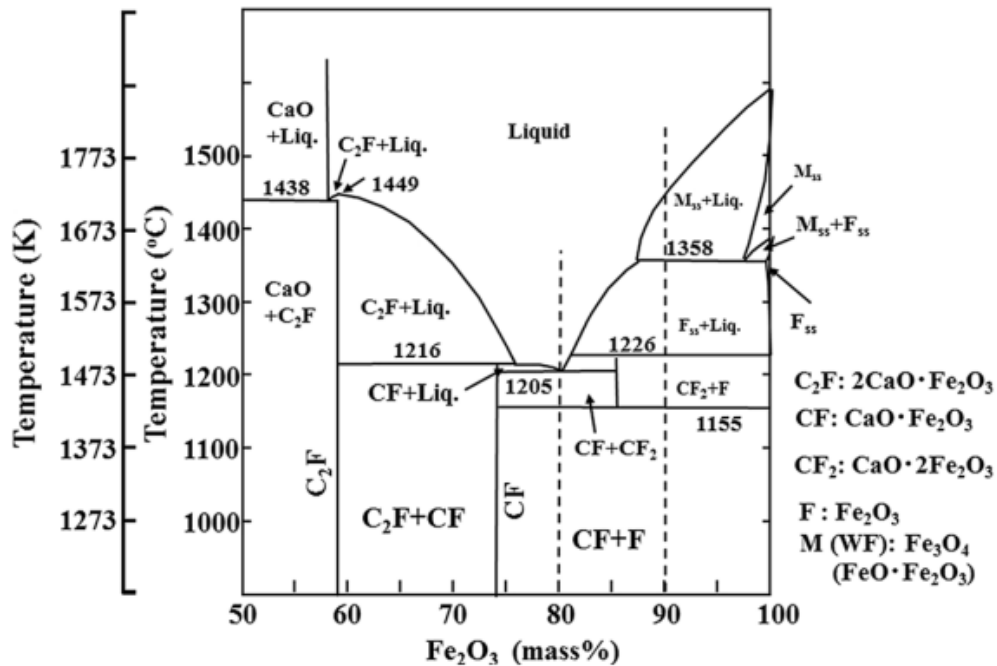


Figure 12 : Diagramme de phases obtenu dans le système Ca-Fe-O⁶⁶

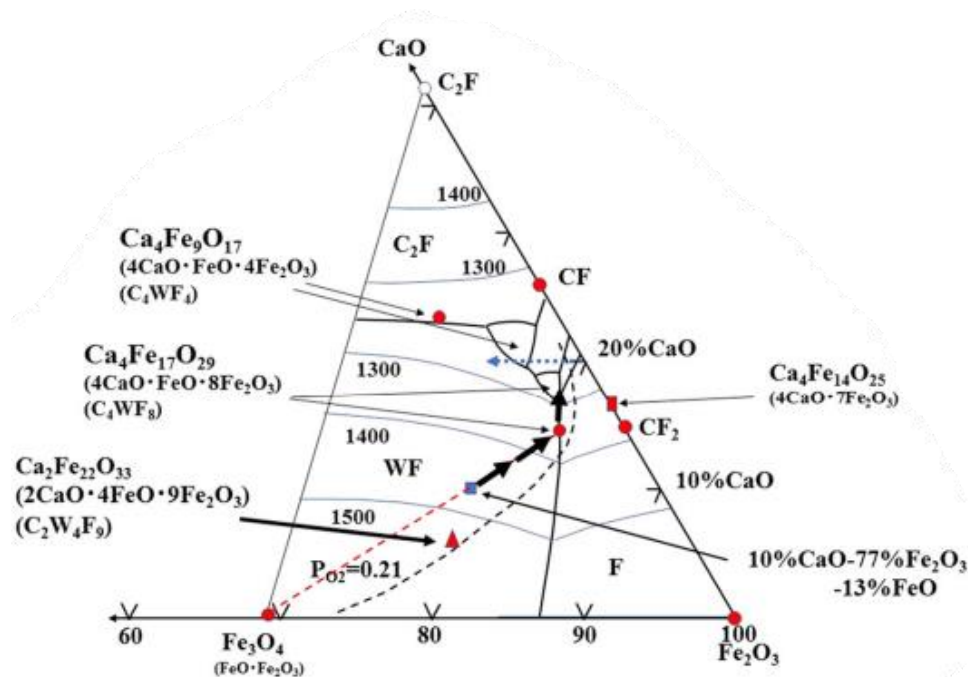


Figure 13 : Diagramme ternaire obtenu pour le système Fe₃O₄ - Fe₂O₃ - CaO⁶⁷

Ces dernières années, des travaux de recherche se sont alors penchés sur l’insertion ou la substitution de l’oxygène par du soufre dans ce système Ca-Fe-O afin de trouver de nouveaux composés^{68,69} et d’améliorer les propriétés des composés oxydes. Le peu de composés

oxysulfures rapportés dans le système Ca-Fe-O-S ont motivé cette approche. Le composé stœchiométrique CaFeOS est le composé le plus étudié de ce système^{10,70}. Ce dernier possède une structure en couches avec une maille hexagonale avec des paramètres tels que $a = 3,75846(6) \text{ \AA}$ et $c = 11,3722(3) \text{ \AA}$ et un groupe d’espace $P6_3mc$. Outre son caractère non centrosymétrique, la particularité de cette structure est que le fer possède un environnement mixte soufre-oxygène. En effet, les polyèdres du fer sont des tétraèdres composés d’un atome d’oxygène et de trois atomes de soufre. Ceux-ci sont liés entre eux dans le plan (001) par les sommets. Avec cette structure bidimensionnelle, il n’est pas étonnant que les propriétés de ce matériau soient anisotropes. En effet, des études réalisées par Jin et al.⁷¹ et Delacotte et al.¹⁰ ont montré le côté bidimensionnel des mises en ordre antiferromagnétiques à grandes et courtes distances dépendant de la température. Ce composé devient ensuite paramagnétique à partir d’une température 200 K¹⁰.

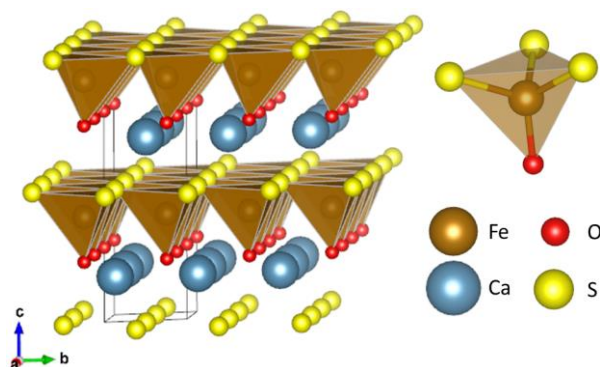


Figure 14 : Structure du composé en couche CaFeOS

Lors des travaux de thèse de Charlène Delacotte^{10,11} sur le composé CaFeOS, une phase secondaire inconnue a été observée avec une composition s’approchant de $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$. De premières analyses¹¹ en diffraction des rayons X ont montré l’obtention d’une maille orthorhombique possédant un groupe d’espace $Cmmm$. Les paramètres de celle-ci sont : $a = 11,2 \text{ \AA}$, $b = 11,2 \text{ \AA}$ et $c = 17,5 \text{ \AA}$. Un autre composé⁷² a été observé et rapporté dans ce système : le $\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}_6$. Celui-ci possède une maille quadratique avec des paramètres tels que $a = 7,889(1) \text{ \AA}$ et $c = 8,741(1) \text{ \AA}$ ⁷³. Néanmoins, les structures de ces composés n’ont pas été référencées ou totalement déterminées. Cela montre que le système n’est pas très bien connu et que de nouvelles phases restent potentiellement à découvrir.

D’autres composés oxysulfures de fer ont été découverts et analysés tels que le composé $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{OS}_2$ ⁷⁴ (Figure 15.a) avec une structure également bidimensionnelle de type anti-Ruddlesden-Popper. Le fer y possède un environnement mixte octaédrique avec quatre atomes de soufre et deux atomes d’oxygène. Celui-ci est particulièrement intéressant dans le domaine

de la fabrication de batterie Na-ion. Cet environnement particulier du fer et ce caractère bidimensionnel sont aussi observés dans le composé magnétique $\text{La}_2\text{O}_2\text{Fe}_2\text{OS}_2$ ⁷⁵ (Figure 15.b).

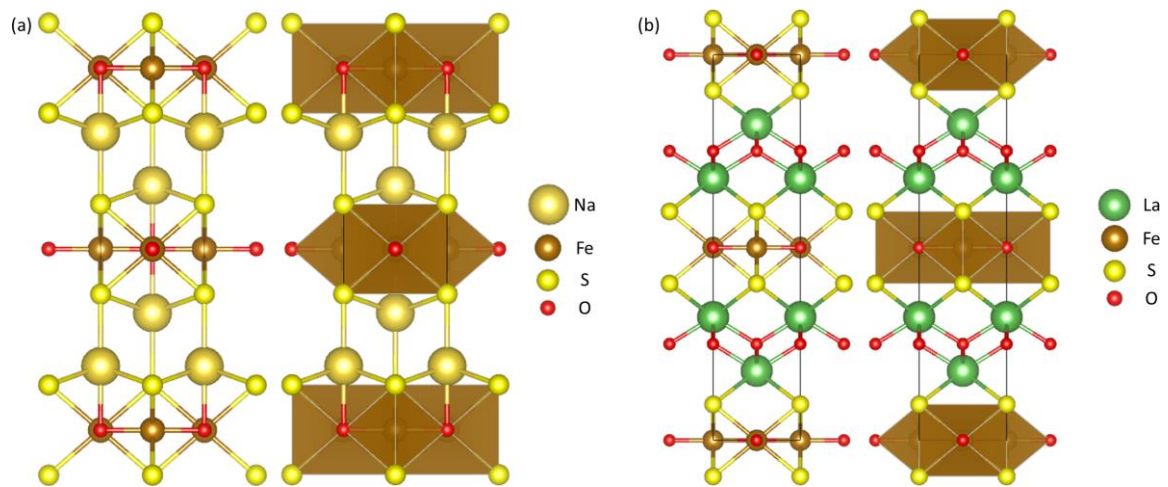


Figure 15 : (a) Modèle structural du composé $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{OS}_2$ ⁷⁴ (b) $\text{La}_2\text{O}_2\text{Fe}_2\text{OS}_2$ ⁷⁵

V. Objectifs de cette thèse

Un premier grand axe de ce manuscrit sera consacré à l’étude de l’évolution structurale et des propriétés photoluminescentes des films de d’oxyde de zinc dopé avec les lanthanides tels que l’euprium, le terbium et l’erbium après que ceux-ci aient subi un traitement thermique post-synthèse à très haute température ($\geq 1100^\circ\text{C}$). Une analyse complète de la structure atomique des inclusions riches en terre rare va être réalisée et des liens entre les modifications de la structure de celles-ci et l’évolution des propriétés de photoluminescence seront proposés. La seconde partie de ce travail de thèse sera de déterminer la structure finie du composé oxysulfure $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$ à l’aide de techniques de microscopie et de diffraction des rayons X. Ce composé a montré de premiers résultats intéressants lors de mesures de propriétés physiques en lien avec un état mixte $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ supposé. Une étude en température de ce composé sera effectuée. Dans les deux types de matériaux, les structures atomiques seront déterminées par des approches complémentaires en tomographie en diffraction électronique et en imagerie STEM HAADF, l’état d’oxydation des éléments sera analysé et déterminé par spectroscopie de pertes d’énergie des électrons.

Chapitre II - Techniques expérimentales

Dans ce chapitre seront présentées les voies de synthèse et techniques de préparation d'échantillons pour nos échantillons sous forme de poudre/cristaux et de couches minces. Les techniques de caractérisation structurale seront aussi développées telles que la microscopie électronique en transmission (MET), qui a été la plus importante partie du travail de cette thèse, et la diffraction des rayons X. De plus, plusieurs techniques d'analyses de spectroscopies en lien avec la MET seront exposées. Les techniques de caractérisation des propriétés physiques des deux familles de composés seront également discutées.

I. Préparation des échantillons

I.1 Elaboration des films minces

De nombreuses avancées scientifiques lors du XXe siècle ont permis le développement des techniques d'élaboration de films minces. Cette appellation « couche mince » n'est utilisée que pour des matériaux dont l'épaisseur est comprise entre quelques nanomètres et le micromètre. Le développement de ces techniques a permis l'étude de nouvelles structures et de nouvelles propriétés dans des systèmes de composés auparavant étudiés sous forme massive. Les films minces peuvent avoir des propriétés structurales et/ou physiques très différentes de leurs homologues massifs. Plusieurs techniques de dépôts ont été développées telles que la PLD (Pulsed Laser Deposition), la Pulvérisation cathodique magnétron ou pulvérisation magnétron radiofréquence et plus récemment l'ALD (Atomic Layer Deposition) pour ne citer que celles-ci.

Cette partie s'appuie sur les travaux de thèses réalisés par Christian Davesne⁶ et Clément Guillaume⁸ portant sur les conditions optimales d'élaboration de films de ZnO dopé terres rares (Eu, Tb...) et l'effet d'un traitement thermique post-synthèse (recuit) sur les propriétés de photoluminescence des films. Les paragraphes suivants résument donc la préparation de couches minces d'oxyde de zinc dopées au terbium et/ou europium ainsi qu'à l'erbium par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat de silicium. Le mode opératoire des traitements thermiques subis par les échantillons est également présenté.

I.1.1 La pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est une technique d'élaboration de couches minces qui permet un contrôle de la composition du film en fonction de la (ou des) cible(s) utilisée(s) et une vitesse de dépôt relativement rapide pouvant aller jusqu'à 10 nm/min sur le substrat. Cette technique, dont une représentation schématique est présentée en Figure 16, consiste à placer une cible (cathode), qui est le matériau que l'on souhaite déposer, et le substrat (anode)

dans une enceinte sous vide dans laquelle de l'argon est injecté. Ce gaz est ensuite ionisé par le champ électrique formé par la différence de potentiel appliquée créant un plasma. De ce fait, les ions Ar^{n+} ($n= 1, 2$ ou 3) sont accélérés et rentrent en collision avec la cathode. Ces collisions ont pour effet la pulvérisation d'atomes de la cible qui vont venir se déposer sur le substrat situé à quelques centimètres (7 cm dans notre cas) à la verticale par rapport à la cible. Un système d'aimants, situé en dessous de la cible, crée un champ magnétique qui permet de retenir les électrons et maintenir le plasma près de la cathode afin d'accentuer l'effet d'ionisation de l'argon et donc de favoriser le processus de pulvérisation de la cible, ceci est l'effet magnétron et il peut être illustré à travers la Figure 16.

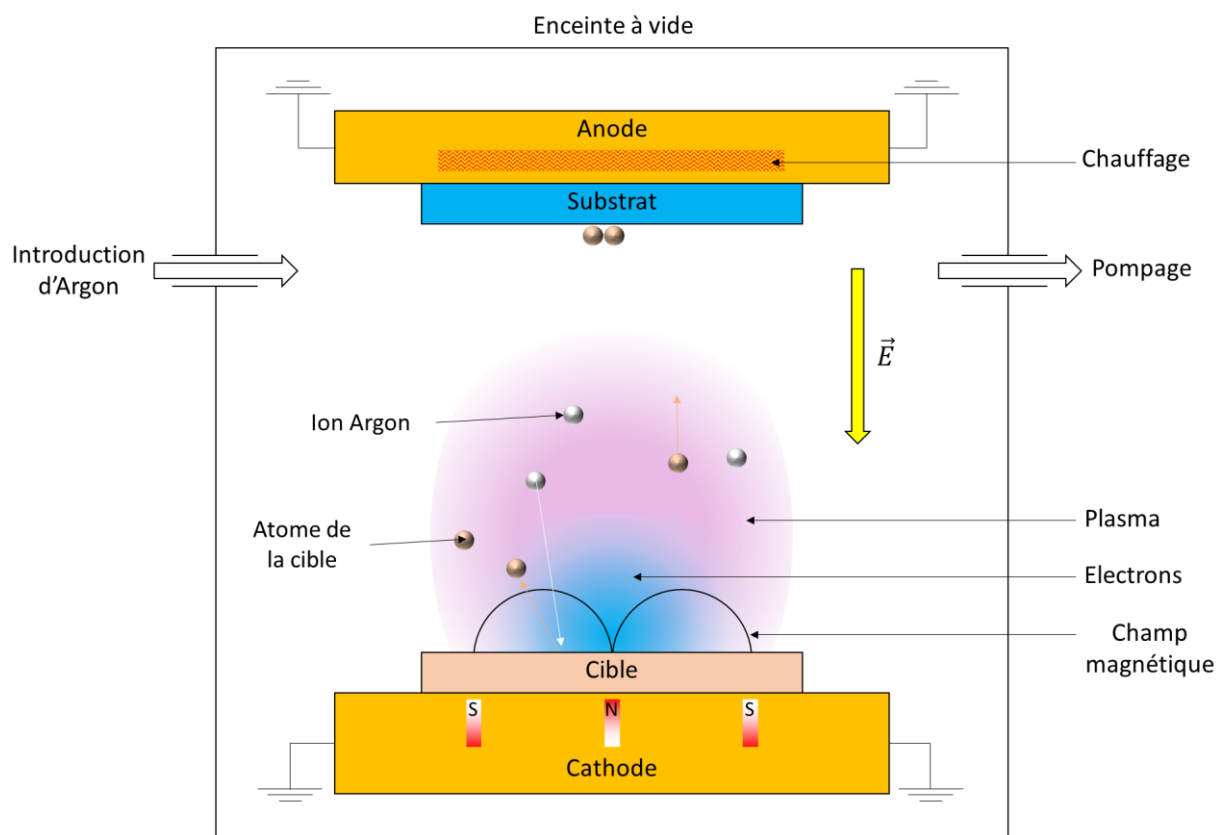


Figure 16 : Schéma d'une enceinte de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

Lors d'un dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, le substrat peut être chauffé et la température de celui-ci influe sur la qualité du film obtenu tout comme la puissance radiofréquence appliquée. Les valeurs optimales de ces deux paramètres importants, déterminées par Christian Davesne, pour l'obtention d'un film de basse cristallinité sont de 373 K et $0,95 \text{ W/cm}^2$. Ces conditions de dépôt donnent une vitesse de croissance de l'ordre de 0,26 nm/s pour une épaisseur de film calibrée aux alentours de 150 nm.

I.1.2 Films minces d'oxyde de zinc dopés aux terres rares déposés sur silicium

Le dopage en Lanthanide est réalisé lors du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron en ajoutant des pastilles d'oxydes de terres rares : le Eu_2O_3 (99,99%) et le Tb_4O_7 (99,999%) déposées directement sur la cible de ZnO (99,999%) de 4 pouces de diamètre. Comme le montre la Figure 17, les pastilles ont été disposées sur l'anneau d'attaque préférentielle de la cible résultant de la position des aimants situés sous la cible de ZnO . La dimension de ces pastilles est contrôlée en amont, elles possèdent un diamètre de 1 cm avec une hauteur de 0,5 cm. Leur nombre est aussi essentiel car c'est celui-ci qui va déterminer le taux de dopage. Pour le dopage à l'erbium, une autre méthode a été utilisée : une cible de ZnO déjà dopé à l'erbium mais avec un taux différent a été pulvérisée pour réaliser le dépôt.

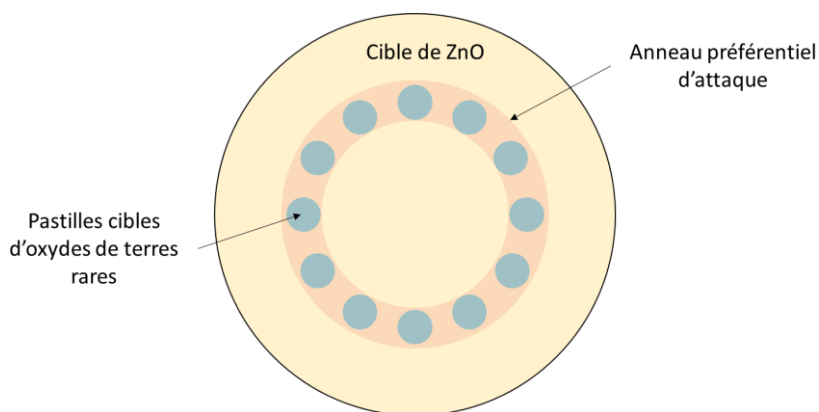


Figure 17 : Schéma représentant la disposition des pastilles d'oxydes de terres rares sur la cible de d'oxyde de zinc

I.1.2.a Substrat de Silicium

Le substrat utilisé sur lequel nos films minces d'oxyde de zinc ont été déposés est un substrat de silicium (Si) monocristallin orienté (100) ayant une épaisseur de $250 \pm 25 \mu\text{m}$ ayant subi un polissage miroir de ses faces. Le silicium possède une structure cubique faces centrées avec un paramètre de maille de $5,43 \text{ \AA}$ et un groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Ce dernier est très sensible à l'air. S'oxydant rapidement, l'obtention d'une couche de silice (SiO_2) à la surface du substrat est systématique. Cette couche de SiO_2 peut atteindre quelques nanomètres. Aucun traitement en amont du dépôt n'a été réalisé pour réduire ou supprimer cette dernière. Le silicium utilisé ici comme substrat avait été dopé « p » avec du bore avec une concentration de l'ordre de $1 \times 10^{15} \text{ at/cm}^3$.

I.1.2.b Films minces d'oxyde de zinc dopé à l'erbium, au terbium et/ou europium

Dans le cas du film mince d'oxyde de zinc seulement dopé au terbium (ZnO:Tb), afin d'obtenir un taux de dopage d'environ 1,7 at.%, 14 pastilles d'oxyde de terbium Tb_4O_7 ont été

disposées sur la cible au niveau de l'anneau préférentiel d'attaque. Cet anneau est lié à la présence d'un aimant de forme circulaire sous la cible. Le film d'oxyde de zinc dopé à l'euporium (ZnO:Eu) a également été préparé avec 14 pastilles d'oxyde d'euporium Eu_2O_3 menant à un taux de dopage de l'ordre de 1.6 at.%. Comme signalé auparavant, concernant les films minces dopé à l'erbium (ZnO:Er), une cible de ZnO déjà dopé à l'erbium à 6 at.% a été utilisée. Des mesures de concentrations ont montré que la teneur effective en erbium dans les films obtenus est de 2,4 at.%. Enfin, la préparation du film codopé (ZnO:Eu/Tb) a été réalisée à l'aide de 4 pastilles de Tb_4O_7 et 10 pastilles d' Eu_2O_3 ce qui induisait un taux de dopage du ZnO à 1,2 at.% pour l'euporium et 1,6 at.% pour le terbium⁸.

I.1.3 Recuits post-synthèse des films d'oxyde de zinc dopé

L'étude de Clément Guillaume⁸ lors de son travail de thèse a permis de déterminer les conditions idéales pour les recuits de ces films minces. Ceux-ci ont été réalisés sur une gamme de températures allant de 700°C à 1200°C dans un four tubulaire avec un flux d'azote N_2 . Les films atteignent la température (T_{recuit}) en une dizaine de minutes et sont recuits pendant 1h à partir de ce moment, comme le montre le cycle thermique de la Figure 18. Ensuite, les échantillons subissent une trempe (retrait rapide du four) à pression atmosphérique qui leur permet de refroidir jusqu'à température ambiante en 5 min environ.

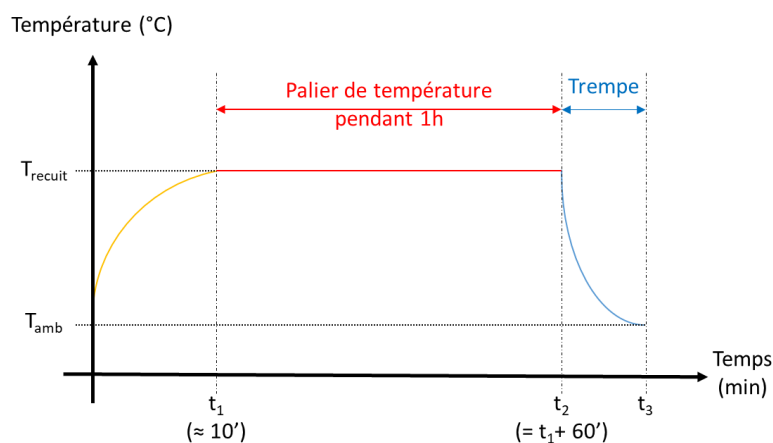


Figure 18 : Graphique représentant le traitement thermique subi par les films minces dopés

I.2 Préparation du composé $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$

I.2.1 Elaboration des poudres

Les travaux dans le système Ca-Fe-O-S rentrent dans un cadre de prospection/recherches de nouveaux empilements dans des systèmes de type oxychalcogénure. Elle fait suite aux précédents travaux développés par Charlene Delacotte¹¹ dans ce système. Initialement, ces travaux portaient sur des échantillons de composition nominale CaOFeS synthétisés par

réaction chimique en voie solide. Les précurseurs utilisés étaient de l'oxyde de calcium CaO provenant de la décomposition du carbonate de calcium CaCO_3 (de pureté $\geq 99\%$) à 825°C , du fer métallique ($\geq 99,9\%$) et du soufre ($\geq 99,5\%$). Les différentes poudres ont été pesées en suivant le ratio 1:1:1 initialement et des barreaux ont été réalisés à partir du mélange. Afin que la stœchiométrie en oxygène initiale soit respectée lors de la réaction, le cycle thermique présenté en Figure 19 est réalisé en tube scellé dans un four tubulaire. Il a été montré par diffraction des rayons X et validé par de premières analyses/observations en MET, qu'une phase secondaire se formait^{10,11}. L'objet des résultats développés dans ce mémoire a été d'identifier et de caractériser la structure de cette phase secondaire notamment en s'appuyant sur des approches spectroscopiques, qui seront exposées un peu plus loin dans cette partie. Ces travaux sont venus compléter ceux initiés en imagerie haute résolution par Charlène Delacotte et Natalia Mordvinova.

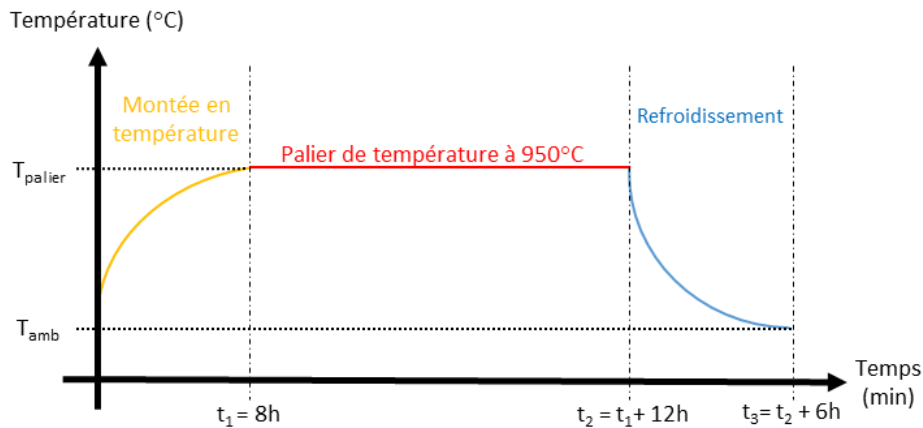


Figure 19 : Cycle thermique réalisé pour la synthèse des composés CaOFeS et $\text{CaO}_x\text{Fe}_{1,25}\text{S}$

I.2.2 Elaboration de monocristaux

Afin de séparer les deux phases en présence et dans l'optique d'analyses en diffraction des rayons X sur monocristal et de caractériser les propriétés magnétiques, une synthèse de cristaux a été élaborée. Pour cela, les mêmes précurseurs de CaO et de soufre que dans le cas de la poudre ont été utilisés. Pour contrôler la stœchiométrie en fer, du fer métallique ainsi que de l'oxyde de fer II Fe_2O_3 ont été ajoutés. Les différents précurseurs ont été mélangés selon un rapport 2:2:6,25/3:1/3, mis sous forme de barreaux et placés en tube scellé. Un traitement thermique différent a été appliqué afin d'obtenir les cristaux et celui-ci est présenté en Figure 20 ci-dessous.

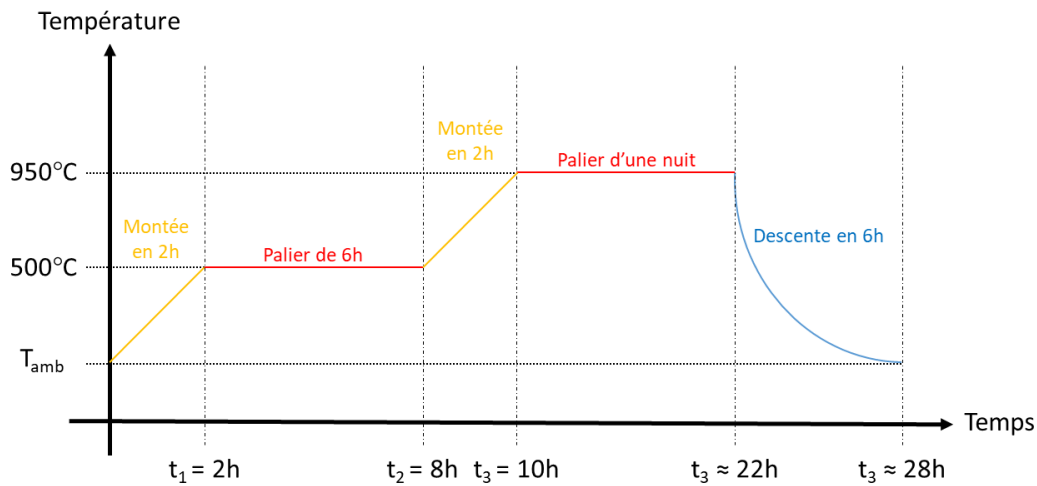


Figure 20 : Cycle thermique réalisé pour la synthèse de cristaux de $Ca_4Fe_5S_4O_6$

I.3 Préparation des échantillons pour les observations en MET

I.3.1 Sections transverses de films minces

La sonde ionique focalisée, communément appelée par son acronyme anglo-saxon FIB pour Focused Ion Beam, est une technique qui allie la microscopie à balayage à une méthode d'abrasion ionique. Les FIB sont bien plus destructeurs que les microscopes électroniques à balayage (MEB) car ils n'utilisent pas un faisceau d'électrons mais un faisceau d'ions gallium Ga^+ accélérés généralement à l'aide d'une tension d'accélération pouvant aller jusqu'à 30 kV. Une variante de FIB, appelée Dual Beam ou double faisceau, existe et consiste en l'installation d'une colonne de FIB sur un MEB permettant ainsi l'observation tout en contrôlant l'endommagement de l'échantillon par un balayage aux électrons. Néanmoins, les FIB sont principalement utilisés pour de la microfabrication ou de la préparation d'échantillons dédiés à l'observation en MET qui doivent avoir une épaisseur maximale de l'ordre de 100 nm pour être observables. En effet, le faisceau d'ions Ga^+ est utilisé pour réaliser une découpe précise, à l'échelle nanométrique, de l'échantillon. Comme indiqué précédemment, le FIB, dont le principe est rappelé schématiquement sur la Figure 21.a, est une méthode destructrice, il est alors courant de déposer des couches de protection composées généralement de platine Pt, venant de la décomposition sous le faisceau d'ions du Trimethyl (methylcyclopentadienyl) platinum(IV) $C_9H_{16}Pt$, afin d'éviter les effets d'amorphisation de l'échantillon dû au bombardement aux ions Ga^+ . Du carbone (couche de quelques dizaines de nanomètres) peut aussi être déposé au préalable juste au-dessus du film afin de bien distinguer la partie supérieure du film de la partie inférieure de la couche de Pt. Pour la préparation de nos grilles d'observation, un appareil de type FEI Helios nanolab 660 Dual Beam a été utilisé afin de réaliser des coupes transversales depuis les wafers obtenus à la suite de la pulvérisation

cathodique. Ces coupes sont ensuite collées par un cordon de platine à des grilles de cuivre adaptées aux dimensions du porte objet du microscope dont un exemple est donné en Figure 21.b.

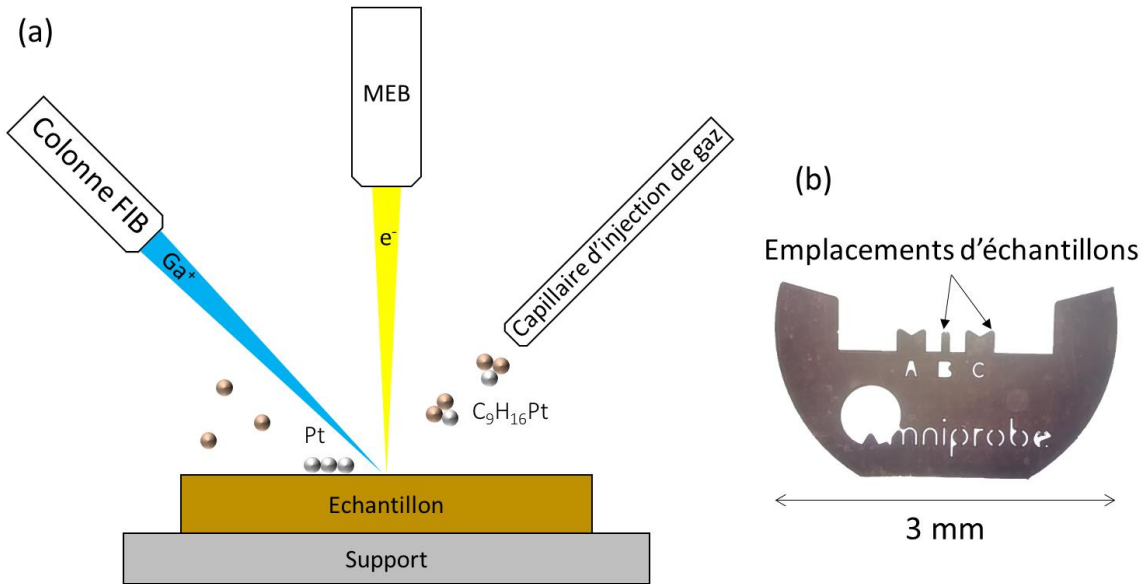


Figure 21 : (a) Schéma de fonctionnement d'une FIB (b) Grille d'échantillons de lames minces pour FIB

I.3.2 Grilles de poudres

Pour l'observation d'échantillons de poudres en MET, les grains sont déposés sur des grilles de nickel ou de cuivre possédant une fine membrane de carbone amorphe afin de retenir la poudre (cf. Figure 22). Pour cela, il faut au préalable broyer très finement les grains dans un mortier. Afin de prélever une petite quantité d'échantillon et dans le but ne pas surcharger la grille, il est coutume d'ajouter quelques gouttes d'alcool et de mélanger pour que la poudre soit en suspension. Ensuite, une goutte du mélange est prélevée et déposée sur la grille. La grille est séchée par la suite à l'air ou à l'aide d'une lampe IR afin d'accélérer le processus d'évaporation de l'alcool.

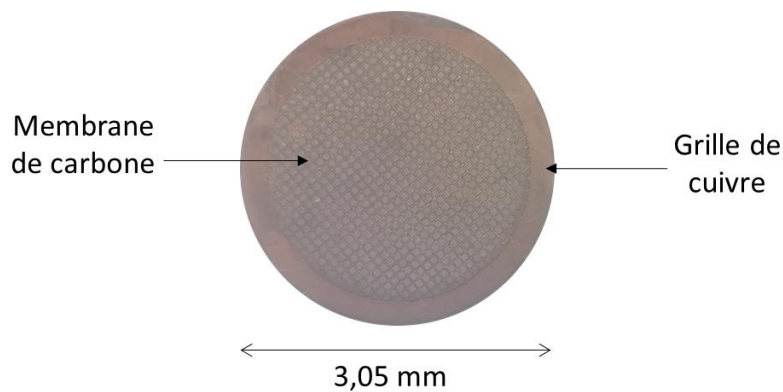


Figure 22 : Exemple d'une grille de cuivre pour l'observation de poudres en MET

II. Techniques d'analyses structurales

II.1 Microscopie Electronique en Transmission

II.1.1 Principe de la microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique comme son nom l'indique repose sur l'électron et plus précisément l'interaction électron-matière. La Figure 23.a représente une coupe schématique montrant les différents éléments constituant la colonne d'un microscope électronique en transmission. Le faisceau d'électrons est émis depuis un canon à électrons dont il existe deux grandes catégories : les canons à émission thermoïonique faits à partir d'un filament de tungstène ou une pointe en hexaborure de lanthane communément appelée « pointe LaB₆ » et les canons à émission de champ (FEG pour Field Emission Gun en anglais). Ces derniers apportent une brillance bien supérieure (avec un facteur pouvant aller jusqu'à 100) à celle des canons à émission thermoïonique. Ces électrons, une fois émis, sont accélérés par une tension généralement comprise entre 80 et 300 kV. C'est cette tension d'accélération appliquée qui va déterminer la longueur d'onde des électrons. Lors de nos travaux sur les différents microscopes utilisés, la tension d'accélération appliquée est de 200 kV, ce qui implique une longueur d'onde des électrons de 0,025 Å. Cette longueur d'onde est en lien direct avec la résolution théorique du microscope électronique en transmission (MET ou TEM en anglais). Néanmoins, ces résolutions ultimes sont difficilement atteintes à cause des nombreuses aberrations que subit le faisceau telles que l'aberration chromatique ou l'aberration sphérique qui sont dues au fait que le faisceau électronique n'est pas totalement monochromatique et à l'optique électromagnétique du microscope (Figure 23.a). Il est possible d'intégrer des correcteurs à la colonne d'un microscope pour rectifier ces aberrations, c'est le cas du JEOL ARM 200F utilisé qui est corrigé en mode image et au niveau de la sonde du mode balayage ou « Scanning ». Pour des raisons de stabilité et parce que les électrons ont une très forte interaction avec la matière, tout le microscope est mis sous vide d'une valeur allant de 10⁻⁵ à 10⁻⁷ Pa.

Les électrons entrant en contact avec la matière qui constitue l'échantillon vont provoquer différentes interactions alors que certains vont passer au travers de l'échantillon sans interagir comme l'illustre le schéma présenté en Figure 23.b montrant les principaux produits d'interaction entre les électrons du faisceau et les atomes de l'objet observé. En microscopie en « transmission », ce sont donc les électrons ayant traversé l'échantillon qui nous intéressent afin d'obtenir la diffraction et l'imagerie. Pour cela, il faut un échantillon avec des épaisseurs inférieures à la centaine de nanomètres. Les photons X et les électrons inélastiques émis sont quant à eux exploités en spectroscopie comme les spectroscopies des rayons X (EDS) et de

pertes d'énergie des électrons (EELS). Pour passer du mode image au mode diffraction ou pour modifier le grossissement par exemple, il faut modifier le courant des lentilles électromagnétiques (lentille intermédiaire). Il en est de même pour modifier la focale de la lentille objective du microscope.

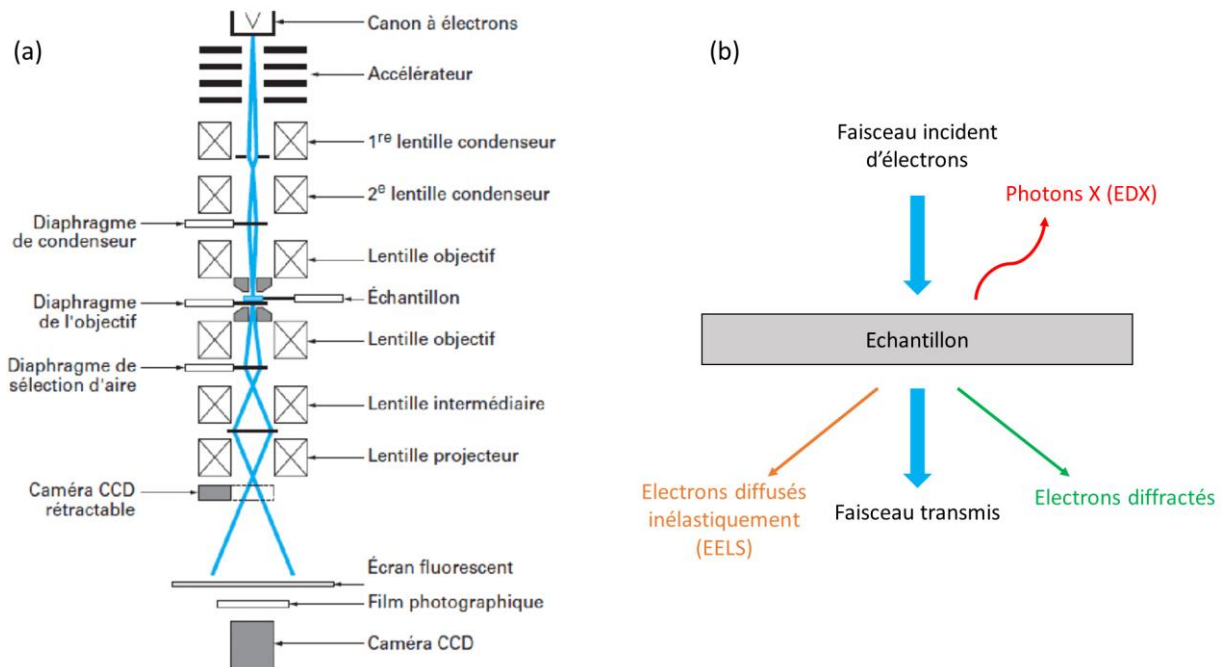


Figure 23 : (a) Coupe schématique d'un MET⁷⁶ (b) Les principales interactions électrons/matière exploitées en MET

II.1.2 La diffraction électronique

II.1.2.a Principe de la diffraction électronique

La diffraction électronique (ED pour Electron Diffraction) est aujourd'hui une technique d'analyse structurale à part entière qui, contrairement à la diffraction des rayons X (DRX) où un volume conséquent d'échantillon est nécessaire (poudre ou monocristal), peut se faire sur un grain de quelques dizaines de nanomètres et peut s'accompagner d'une imagerie directe du grain analysé. Les électrons incidents vont être déviés par les atomes et les plans cristallographiques de l'échantillon en suivant des trajectoires bien définies. Ces directions sont induites par les différents plans atomiques (hkl) qui satisfont la condition de Laue matérialisée par la loi de Bragg.

Comme indiqué dans la section précédente, la longueur d'onde des électrons dépend de leur vitesse et donc de la tension d'accélération appliquée mais elle sera toujours plus petite que celle utilisée pour la DRX qui est de l'ordre de l'angström. Cette différence de longueur d'onde est telle que la sphère d'Ewald, qui a un rayon inversement proportionnel à la longueur d'onde,

est largement plus grande avec des électrons. La taille de cette sphère est importante car c'est lorsque les nœuds du réseau réciproque du matériau vont croiser cette sphère que la diffraction va être possible, c'est la condition de Laue. Le fait que la sphère d'Ewald dans le cas des électrons soit très grande permet à plus de nœuds du réseau réciproque de remplir cette condition et donc augmenter le nombre de réflexions visibles sur un plan (axe de zone) donné (Figure 24). L'inconvénient va porter sur les effets dynamiques tels que les mécanismes de double diffraction ou le paramètre épaisseur de la lame qui vont perturber l'analyse (l'intensité) des signaux diffractés.

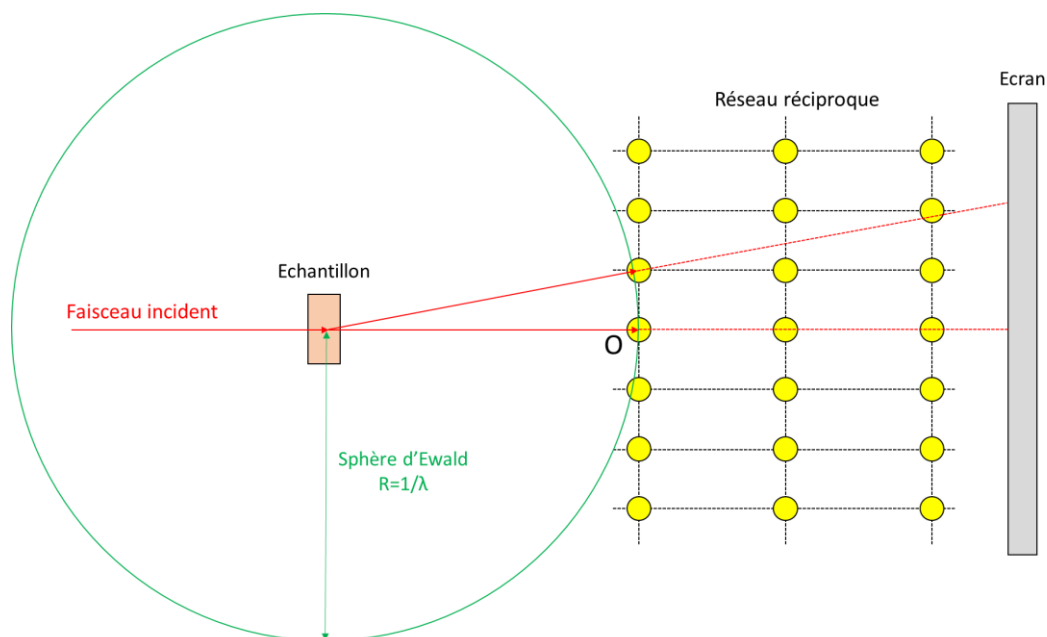


Figure 24 : Schéma représentant le principe de la diffraction

II.1.2.b Précession électronique et Diffraction Electronique 3D (3D-ED)

Comme illustré par la Figure 25, la précession consiste à faire tourner le faisceau électronique autour de l'axe optique du microscope à l'aide des lentilles défectrices. Ce mouvement de rotation rapide est accompagné d'une inclinaison du faisceau d'un angle φ dit de précession, généralement entre 1° et 3° , ce qui a pour effet la création d'un cône d'illumination sur l'échantillon. Dans toutes nos expériences, cet angle a été fixé à $1,2^\circ$ avec un module de précession développé par la société Nanomegas Digistar.

Cette technique a beaucoup d'avantages. En effet, elle permet de limiter la perte de données entre les différents pas de tilt et permet la diminution des effets dynamiques tels que la double diffraction qui a pour inconvénient d'ajouter des réflexions interdites par le groupe d'espace qui caractérise l'échantillon et vont gêner la résolution de la structure. Lors de celle-ci, le paramètre le plus important est l'intensité des réflexions, la précession permet d'atténuer les

effets de diminution d'intensité dus à l'épaisseur, aux légères désorientations de l'échantillon et d'éviter le phénomène de diffractions multiples. Le balayage dû à la précession garantit un plus grand nombre de réflexions sur les clichés car plus d'entre elles rempliront la condition de Laue (Figure 25).

Cette méthode est souvent combinée à celle de la tomographie, nommée PEDT (Precession assisted Electron Diffraction Tomography) ou 3D-ED avec précession, qui consiste à faire pivoter (tilt) l'échantillon sous le faisceau sur une gamme angulaire pouvant atteindre une amplitude de 140° (-70° à $+70^\circ$) et de relever le diagramme de diffraction à pas régulier, généralement $0,5^\circ$ ou 1° . Cette technique reste encore à être totalement automatisée contrairement à la DRX. Compte tenu de la taille des cristallites sondées (quelques dizaines de nanomètres), il faut encore veiller à ce que le cristal analysé reste sous le faisceau au cours de la rotation de l'échantillon. Pendant nos expériences, les PEDT ont été réalisées la plupart du temps sur une gamme angulaire d'environ 120° à l'aide d'un porte objet simple tilt dédié tomographie ($\pm 80^\circ$) suivant un seul axe de rotation quand cela était possible par l'environnement de l'échantillon ce qui représente une quantité de clichés de diffraction aux alentours de 120 en moyenne pour un pas angulaire de 1° . La diffraction est enregistrée par une caméra CCD ou une caméra à détection directe selon le MET utilisé et son équipement. Cette manipulation peut être fastidieuse pour l'expérimentateur qui doit donc « tilter » l'échantillon, le replacer sous le faisceau s'il le faut, lancer l'acquisition du cliché et recommencer jusqu'à atteindre un nombre de clichés satisfaisant. Néanmoins, de récents programmes d'automatisation et les avancées technologiques permettent de faciliter les acquisitions en permettant depuis un seul logiciel de piloter la rotation de l'échantillon après avoir acquis un cliché comme c'est le cas pour notre installation par exemple, ne restant qu'alors à replacer, quand cela est nécessaire, l'échantillon sous le faisceau.

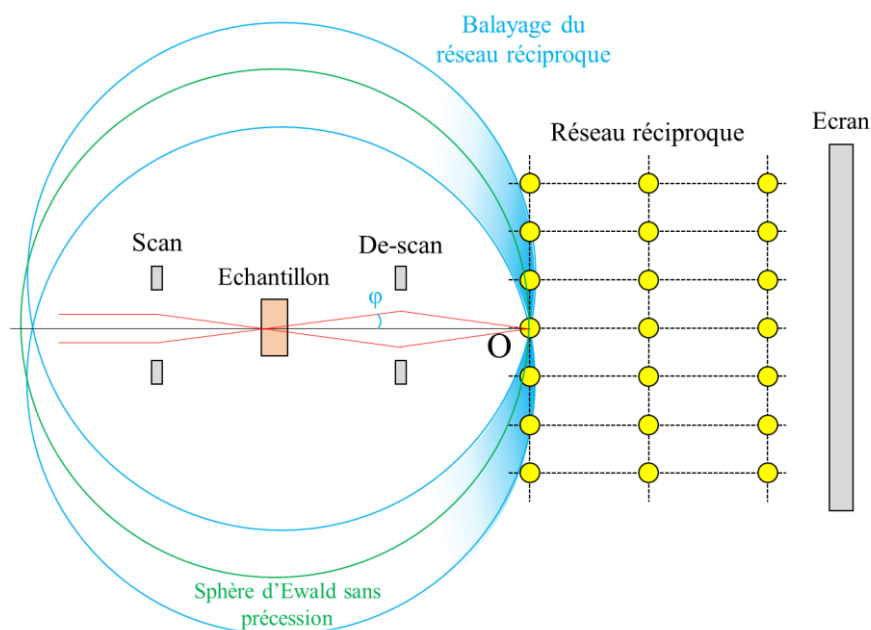


Figure 25 : Schéma illustrant le phénomène de précession dans un MET

II.1.2.c Résolution de structure par 3D-ED

A la suite d'une 3D-ED, nous disposons donc plus d'une centaine de clichés de diffraction. A l'aide du logiciel PETS2.0 développé par une équipe de chercheurs tchèques⁷⁷, chaque réflexion de chaque cliché sera prélevée et toutes seront compilées dans un fichier 3D reconstituant l'espace réciproque du cristal observé. A première vue, cela ne ressemble qu'à un nuage de points (Figure 26.a) mais celui-ci va nous permettre de déterminer la métrique de l'échantillon dans les trois directions de l'espace. La recherche de maille peut se faire manuellement en orientant soi-même le réseau réciproque sur les plans les plus denses ou automatiquement (Figure 26.b). A ce stade, plusieurs choix de maille peuvent être possibles, ces dernières vont indexer plus ou moins toutes les réflexions. Le choix de la maille se fera sur ce critère d'indexation mais aussi sur sa taille et d'autres paramètres liés à la symétrie sur lesquels nous reviendrons un peu plus loin.

Une fois une maille définie, toujours à l'aide de PETS2.0, l'intégration des intensités de toutes les réflexions est réalisée. A partir de cette intégration, divers paramètres tels que l'orientation réelle, le centrage des clichés peuvent être affinés afin d'obtenir de meilleurs facteurs d'accord. Cette intégration va aussi permettre de reconstruire des sections du réseau réciproque (Figure 26.c-d) sur lesquelles il est possible d'analyser les conditions d'existence et d'extinction et donc de déterminer les groupes d'espace compatibles. C'est en regardant ces sections et les conditions qui en découlent que nous pouvons voir si la maille choisie auparavant est la bonne solution.

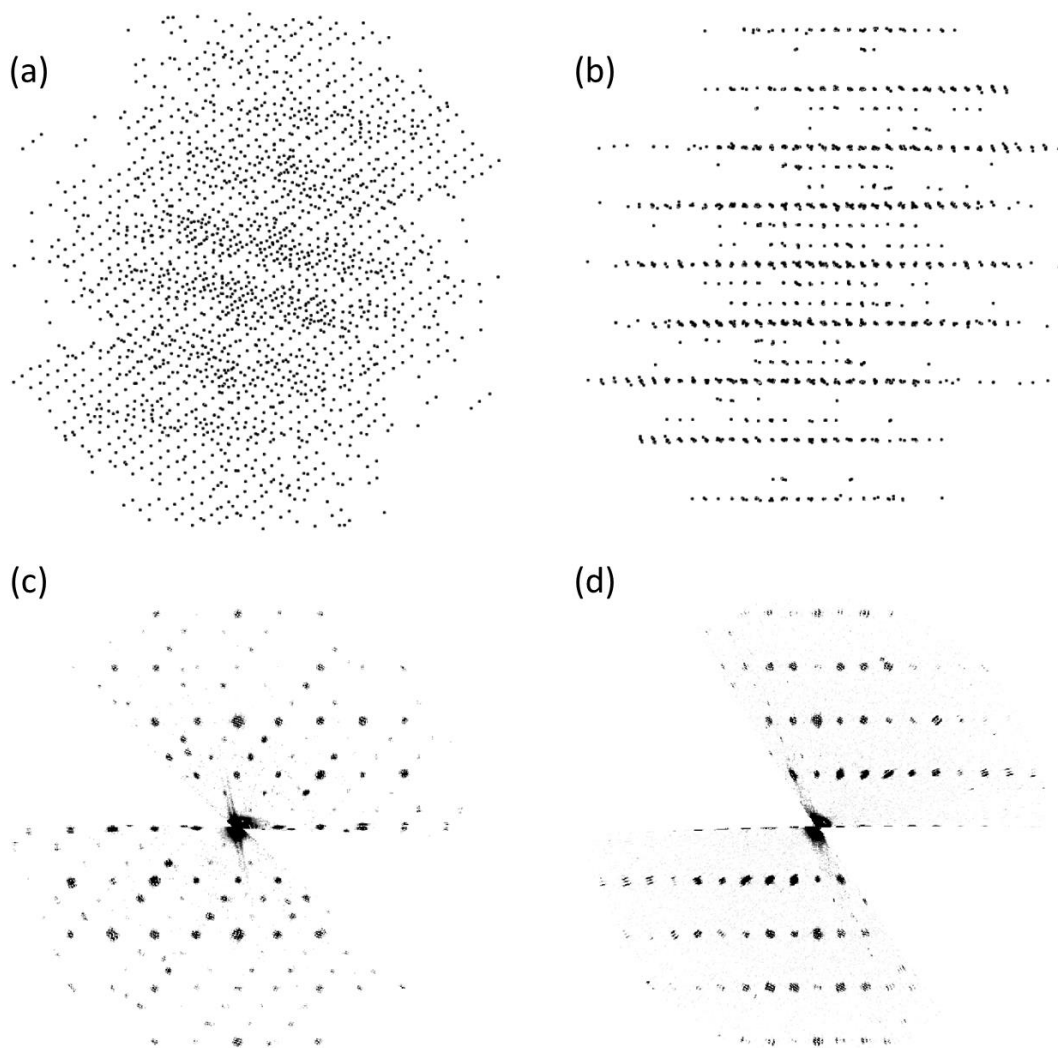


Figure 26 : (a) Reconstitution du réseau réciproque à l'aide d'un jeu de données de PEDT ; (b) Même réseau réciproque mais orienté ; (c) et (d) Exemple de sections du réseau réciproque

L'intégration par le logiciel PETS crée plusieurs fichiers contenant l'indexation/position, l'intensité des réflexions qui vont ensuite être traités à l'aide du logiciel JANA2006. C'est avec ce dernier que la résolution de la structure est possible. Dans un premier temps, des tests de symétrie sont réalisés afin de départager des groupes d'espace si doute il y a. Ensuite, grâce à l'algorithme de « *charge flipping* » intégré au logiciel et au fait que les facteurs de structures soient liés à l'intensité diffractée ($I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$), il est alors possible de remonter à une cartographie 3D de densités électroniques dans la maille (Figure 27.a). Les atomes ayant un numéro atomique Z important seront les plus visibles dans cette cartographie. Suite à cette étape et afin de placer les atomes les plus légers tels que les atomes d'oxygène, il faut passer par des cartes dites de Fourier différence calculées à partir des facteurs de structure déterminés à l'aide des intensités des réflexions. Les différents potentiels électroniques obtenus sur les cartes de Fourier sont ensuite attribués au reste des éléments chimiques jusqu'à l'obtention d'un modèle

structural convenable (Figure 27.b). Cela se fait en respectant les charges et en gardant des distances interatomiques raisonnables. L'utilisation de la précession lors de tomographie permet de réaliser enfin un affinement, dit dynamique, du modèle structural avec des facteurs de reliabilité plus comparables à ceux obtenus en DRX. Cet affinement permet de prendre en compte les effets d'épaisseur, l'orientation (le tilt) de chaque cliché afin d'affiner, par la méthode dite des moindres carrés, les positions atomiques, les facteurs d'agitation (isotropiques ou anisotropiques) ainsi que l'occupation des sites.

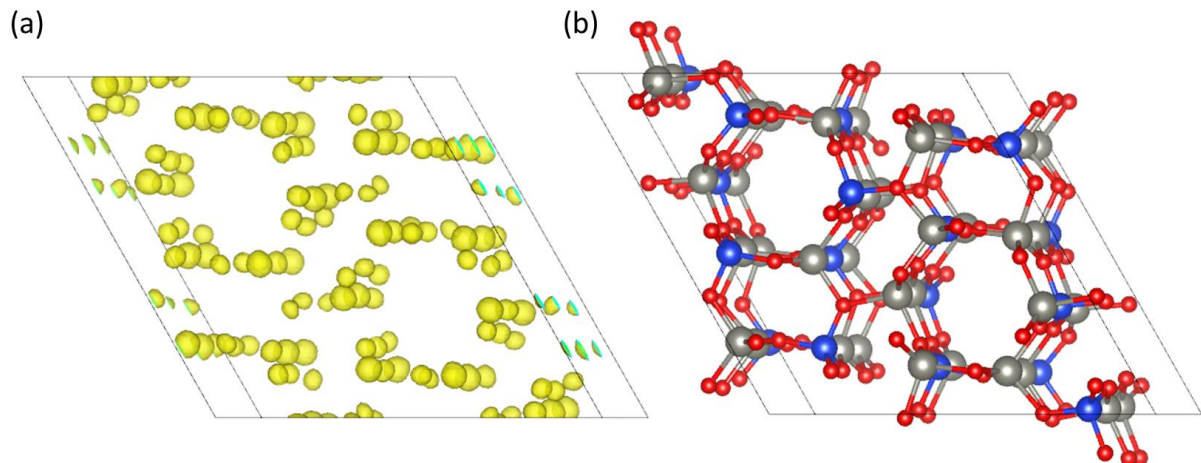


Figure 27 : (a) Cartographie 3D des potentiels électroniques (b) Reconstruction du modèle structural par l'attribution des potentiels aux différentes espèces (ici Zinc, Silicium et Oxygène dans la Willémite Zn_2SiO_4)

II.2 Microscopie Electronique en Transmission à Balayage

II.2.1 L'imagerie à l'échelle atomique et contraste chimique

La microscopie électronique en transmission à balayage METB ou plus généralement STEM (en anglais pour Scanning Transmission Electron Microscopy) est une technique utilisée dans un MET et consiste à faire converger le faisceau sur l'échantillon, créant un cône d'illumination, grâce aux différentes lentilles magnétiques. Ce faisceau intense va ensuite être balayé, à l'aide de lentilles spécifiques, sur la surface de l'échantillon afin d'éviter un endommagement important lié à cette focalisation. Cette configuration permet d'atteindre une résolution de l'ordre de l'angström similaire à celle obtenue en mode d'imagerie conventionnelle (HREM). Néanmoins, la pièce polaire utilisée et l'intégration de correcteurs dans la colonne du microscope électronique permettent d'améliorer la résolution obtenue qui descend en dessous de l'angström (de l'ordre de 0,78 Å pour l'ARM 200F du laboratoire).

Ce mode STEM donne accès à différents types d'imageries tels que : l'Annular Bright Field (ABF), l'Annular Dark Field (ADF) et l'High-Angle Annular Dark Field (HAADF). La différence entre ces techniques d'imagerie réside dans le choix des électrons analysés en sortie

d'échantillon et plus particulièrement de leur angle par rapport à l'axe optique. Les électrons entrant en contact avec la matière vont être plus déviés par les éléments lourds (grand numéro atomique Z), ce qui donne accès à une imagerie dite de contraste chimique. Tous les détecteurs utilisés pour ces techniques sont sous forme d'anneau, d'où le nom « Annular ».

En ABF, les électrons ayant rencontré des colonnes d'éléments légers, donc ayant été déviés faiblement, vont pour la plupart passer au centre de l'anneau du détecteur (sans être détectés) quand une petite partie va être détectée ayant pour résultat l'obtention d'un contraste lumineux de ces colonnes en imagerie (cf. Figure 28.a-b). Les colonnes d'éléments lourds seront quant à elles présentes avec un contraste plus sombre car aucun électron dévié par celles-ci ne sera récolté. Grâce à cette technique, il est alors possible d'observer à la fois les colonnes atomiques possédant des atomes légers et celles possédant des atomes lourds. Ce n'est pas le cas de l'ADF et de l'HAADF où seules les colonnes d'atomes lourds seront visibles avec un contraste très clair car seuls les électrons ayant été déviés à des angles bien supérieurs vont être récoltés par les détecteurs (cf. Figure 28.a,c). De plus, le contraste en ADF ou HAADF dépend aussi de la densité d'atomes dans la colonne ; plus il y a d'atomes, plus le contraste est clair. Ces méthodes d'imagerie STEM sont souvent combinées avec des méthodes de spectroscopie afin de réaliser des cartographies chimiques à l'échelle atomique. La Figure 28 montre des exemples de clichés obtenus simultanément en STEM avec les modes ABF (b) et HAADF (c). Sur un plan purement pratique, à une telle échelle, l'environnement du MET doit être le plus stable possible et dénué de toutes perturbations électromagnétiques, vibrationnelles ou encore thermiques car les acquisitions peuvent être assez longues et un bruit (une porte qui s'ouvre, la parole) peut suffire à faire vibrer ou bouger le porte objet et donc l'échantillon. Nous pouvons aussi être soumis à l'instabilité de l'appareil liée à des variations de la température de la pièce ou à la trop importante dégradation / contamination au carbone de l'échantillon ainsi qu'à l'inertie mécanique du goniomètre et du porte objet qui rendent délicats certains types d'acquisition. Afin de limiter la contamination, les échantillons placés sur le porte objet sont systématiquement nettoyés au « ion cleaner » pour des échantillons de poudre et au « plasma cleaner » pour les films minces avant insertion dans la colonne du microscope.

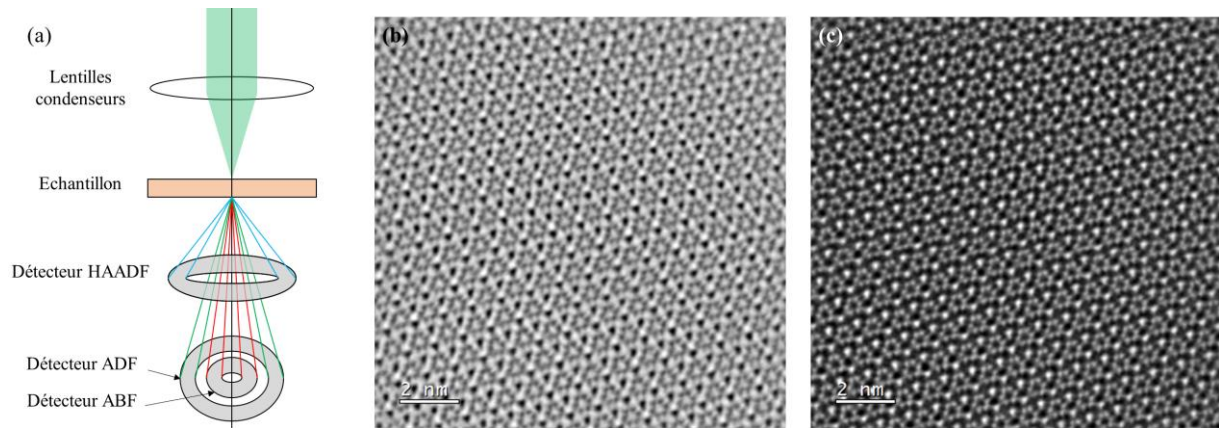


Figure 28 : (a) Schéma d'un MET en mode STEM représentant les différents détecteurs servant à l'imagerie (b)-(c) Exemples de clichés ABF et HAADF respectivement sur la même zone d'un échantillon

II.2.2 Simulation d'imagerie STEM-HAADF

La simulation d'images HAADF est réalisée à partir d'un modèle structural, typiquement un fichier «.cif », comprenant la position et la nature des atomes, la symétrie (groupe d'espace) et la métrique de la maille. Nos simulations ont été calculées à l'aide du logiciel JEMS⁷⁸ sur lequel il est possible de rentrer les paramètres d'un microscope donné tels que les aberrations sphériques, chromatiques, longueur de caméra ou encore des paramètres liés à l'échantillon tels que l'épaisseur et l'orientation (axe de zone). En paramétrant de la sorte, la simulation est alors plus proche des images expérimentales acquises au niveau des contrastes observés. Les simulations prennent en compte les différents éléments présents et plus particulièrement le numéro atomique Z , les densités des rangées atomiques afin d'obtenir des contrastes cohérents. Plus un élément possède un Z important, plus celui-ci apparaîtra en clair sur la simulation comme pour l'imagerie HAADF. Plus il y a d'atomes dans une rangée, plus celle-ci sera claire dans la simulation. Grâce à JEMS, il est alors possible d'identifier l'axe de zone observé expérimentalement ou de valider un modèle structural déterminé par PEDT par exemple.

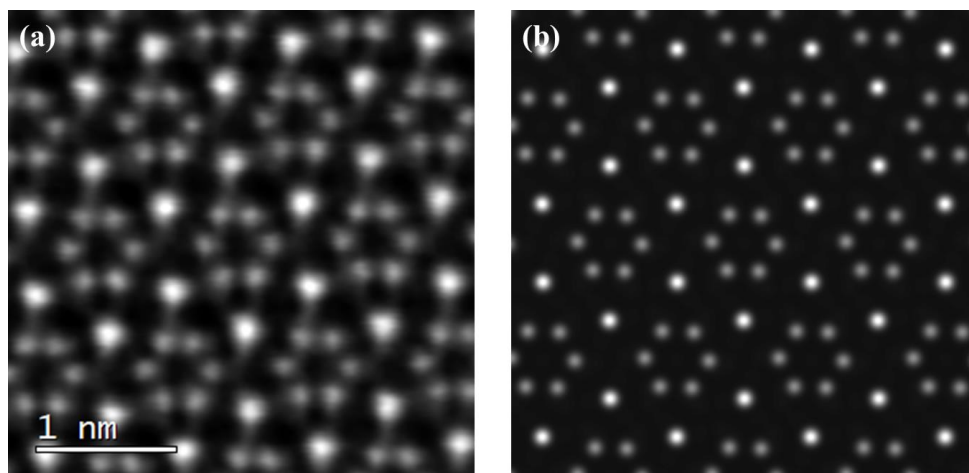


Figure 29 : (a) Image HAADF expérimentale (b) Simulation correspondante réalisée avec JEMS

II.3 Méthodes de spectroscopie

La spectroscopie dans un MET peut être utilisée quel que soit le mode dans lequel nous nous trouvons : TEM ou STEM. Pour une analyse chimique ou de l'état de valence des atomes, une étude spectroscopique en TEM sera le plus souvent utilisée si une information sur une vaste zone de l'échantillon est voulue alors qu'avec le mode STEM cette étude peut se faire à l'échelle atomique. Avec le balayage du mode STEM, il est en effet possible de réaliser point par point une acquisition spectroscopique et de proche en proche reconstituer des cartographies chimiques couplées avec de l'imagerie HAADF. Nous n'obtenons alors plus un simple spectre mais un fichier, appelé « Spectrum image », dans lequel chaque pixel contient un spectre et parallèlement une image HAADF est enregistrée. Dans un MET, les deux méthodes de spectroscopies les plus couramment utilisées sont la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS).

II.3.1 La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie, communément appelée EDS pour Energy-Dispersive (X-ray) Spectroscopy, est une technique qui tire profit des rayons X (RX) émis par l'échantillon. En effet, comme l'illustre la Figure 30.a, le faisceau d'électrons peut expulser un électron d'une couche plus ou moins interne d'un atome constituant l'échantillon. Un électron d'une couche supérieure va combler le trou ainsi formé et c'est en passant d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur que l'électron va permettre l'émission d'un RX caractéristique de l'atome. Ce phénomène se réalise sur un grand nombre d'atomes à la fois quand l'échantillon est placé sous le faisceau. Les RX sont ensuite récoltés par une sonde située proche de la partie supérieure de l'objet observé (Figure 30.b) et comptés pendant une fenêtre de temps définie pour donner un spectre (Figure 30.c). Ces RX ont des énergies spécifiques pour chaque atome puisqu'ils dépendent des niveaux d'énergie, ce qui permet une étude de la composition chimique aussi bien qualitative que quantitative de l'échantillon. La taille du faisceau en MET est telle que cette étude peut alors se faire à l'échelle du grain d'une poudre par exemple.

Dans notre cas, les détecteurs utilisés afin de faire des analyses étaient des JEOL-Centurio. Pour réaliser des cartographies à « grande échelle », une résolution de 256x256 était choisie avec un temps d'exposition de l'ordre de la milliseconde par pixel pour que l'acquisition ne soit pas trop longue (environ 5 min). Pour les cartographies à l'échelle atomique réalisées en mode STEM, les conditions sont différentes car il est recommandé d'avoir une acquisition plus rapide.

En effet, à cette échelle il est possible d'être gêné par des effets d'instabilités mécaniques qui entraînent un déplacement de l'échantillon lors de l'acquisition, de contamination ou de vibrations dues à l'environnement du MET. Le nombre de pixels est très inférieur, souvent une trentaine de pixels en largeur et longueur. Le temps d'exposition, dans ce cas, est de l'ordre du centième de seconde par pixel afin d'avoir un signal suffisant pour chaque pixel nécessaire à la cartographie. Pour avoir un nombre de coups optimal sur le détecteur, une sonde suffisamment intense, généralement de taille 6C (145 pA), une longueur de caméra assez grande (6 à 8 cm) et une parfaite orientation de l'axe de zone étudié dans le MET sont nécessaires.

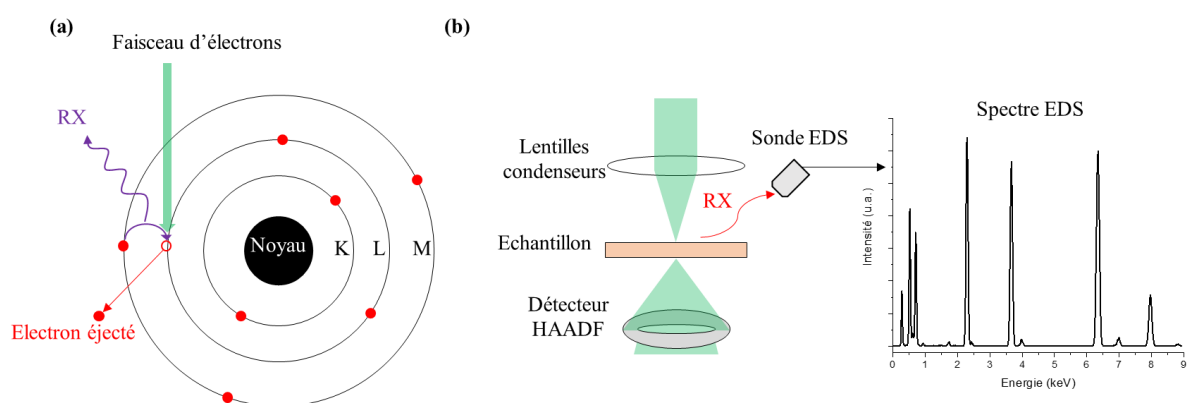


Figure 30 : (a) Phénomène physique à la base de l'analyse EDS (b) Représentation schématique de l'analyse EDS dans un MET (c) Exemple d'un spectre EDS

II.3.2 La spectroscopie des pertes d'énergie des électrons

La spectroscopie des pertes d'énergie des électrons, appelée par son acronyme EELS pour Electron Energy-Loss Spectroscopy, va quant à elle tirer profit des électrons inélastiques, c'est-à-dire, des électrons ayant perdu une partie de leur énergie en traversant l'échantillon (Figure 31.a). La quantité d'énergie perdue est caractéristique des éléments rencontrés. Les spectres d'EELS sont composés de deux régions : une région dite de « low-loss » (de 0 à 50 eV) et une région « high-loss » (de 50 à plus de 2000 eV). La première région qui est caractérisée par la présence du pic à 0 eV qui va servir de référence, appelé zero-loss peak, pour les électrons n'ayant pas perdu d'énergie et le pic des plasmons (oscillations des nuages d'électrons). La seconde région, beaucoup plus vaste, va contenir des pics d'énergies variables (on parle de seuils), définis et séparés qui correspondent aux électrons ayant transmis une partie de leur énergie afin de provoquer l'ionisation d'un élément. L'étude des seuils notamment par comparaison avec des spectres références permet d'avoir des renseignements sur l'environnement d'un atome ainsi que sur le degré d'oxydation. Cette méthode, comme l'EDS, est une méthode qualitative et quantitative mais il faut alors prendre en compte l'épaisseur de l'échantillon car celle-ci joue un rôle très important dans l'intensité ainsi que le bruit de fond

causé par des électrons ayant subi de multiples interactions. Pour le spectromètre utilisé dans nos études et comme illustré dans la Figure 31.b, les électrons ayant traversé l'échantillon vont ensuite passer à travers un prisme magnétique coudé dans lequel ils seront déviés en fonction de leur énergie pour être enfin récoltés et comptés à l'aide d'un détecteur permettant l'obtention d'un spectre.

Pour nos analyses EELS, nous avons utilisé le spectromètre Gatan Quantum ER 965 DualEELS intégré en bas de colonne du MET JEOL ARM 200F et comportant 2048 canaux d'énergie lors de l'acquisition. Comme pour les cartographies EDS, qui peuvent être réalisées simultanément, les cartographies EELS nécessitent une région d'intérêt d'une trentaine de pixels de côté et un temps d'exposition allant de 0,2 à 1s afin d'obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant. Néanmoins, les conditions optimales de la sonde sont différentes. Il est préférable de travailler avec une longueur de caméra inférieure d'une valeur de 1 à 2 cm. Il est nécessaire de centrer le faisceau sur le détecteur à l'aide des lentilles projectrices et de faire quelques réglages sur le zero-loss peak afin qu'il soit le plus intense, le plus fin possible et bien placé à 0 eV. La dispersion en énergie, en électronvolts par canal (eV/ch), est aussi un paramètre important en terme de résolution spectrale, dépendant de l'information que nous cherchions. Une faible dispersion (0,1-0,2 eV/ch) a été utilisée pour avoir des détails plus précis sur la signature d'un élément alors qu'une dispersion élevée (0,5-1 eV/ch) est utilisée pour de la cartographie ou pour vérifier la présence d'un élément. La résolution spectrale est d'autant meilleure que la valeur de dispersion est faible. Le mode DualEELS permet d'enregistrer simultanément 2 fenêtres d'énergie : une centrée sur le pic du zero loss et par exemple et l'autre positionnée sur les seuils caractéristiques des atomes de l'échantillon. Cette technique permet alors de se rendre compte si le spectromètre est bien réglé et qu'aucun décalage des pics n'est observé.

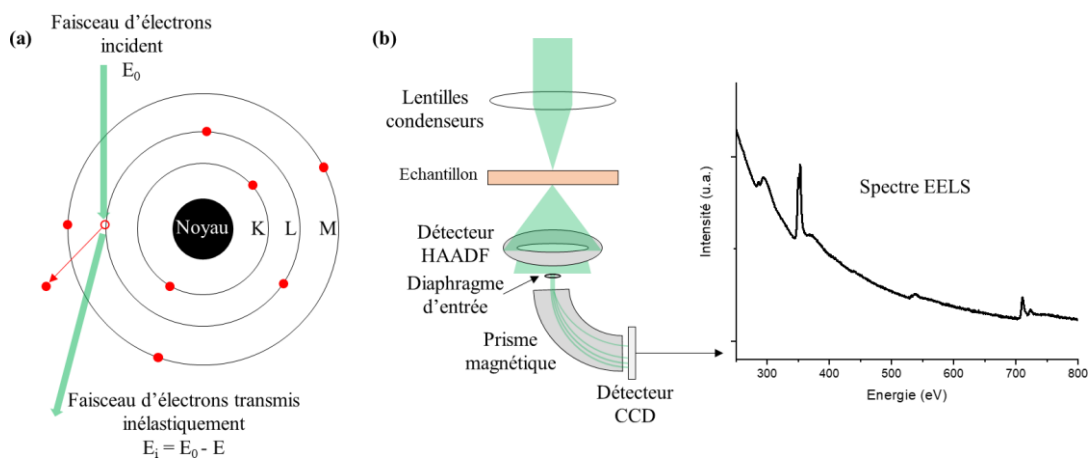


Figure 31 : (a) Phénomène physique à l'origine de l'analyse EELS (b) Schéma de l'EELS dans un MET

II.4 La diffraction des rayons X

II.4.1 La diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre est la technique de détermination structurale la plus répandue et la plus utilisée dans le monde scientifique. Cette technique repose sur l'interaction entre les rayonnements X provenant d'une source avec la matière de l'échantillon. Les sources de RX les plus souvent utilisées dans les diffractomètres de laboratoire sont le cuivre, le molybdène et le cobalt qui émettent des RX de longueurs d'onde intéressantes aux alentours de l'Angstrom (1,54 Å pour le cuivre, 0,709 Å pour le molybdène et 1,79 Å pour le cobalt) du même ordre de grandeur que le réseau cristallographique. L'émission des photons X est provoquée par le bombardement de la source par des électrons accélérés provenant d'un filament de tungstène chauffé dans un dispositif nommé tube à rayons X. Les RX vont ensuite interagir avec la matière de l'échantillon et vont notamment être diffractés ou non selon l'orientation des plans réticulaires rencontrés. En effet, diverses conditions doivent être remplies afin que la diffraction ait lieu, comme dans le cas de la diffraction électronique. Deux types de configuration dans les diffractomètres existent qui se basent sur la loi de Bragg. La configuration dite θ - θ dans laquelle l'échantillon est fixe alors que la source et le détecteur sont mobiles et possèdent la même vitesse (Figure 32.a). La deuxième configuration est appelée θ -2 θ dans laquelle, cette fois-ci, la source est fixe, l'échantillon tourne à une vitesse et le détecteur tourne à une vitesse deux fois supérieure (Figure 32.b).

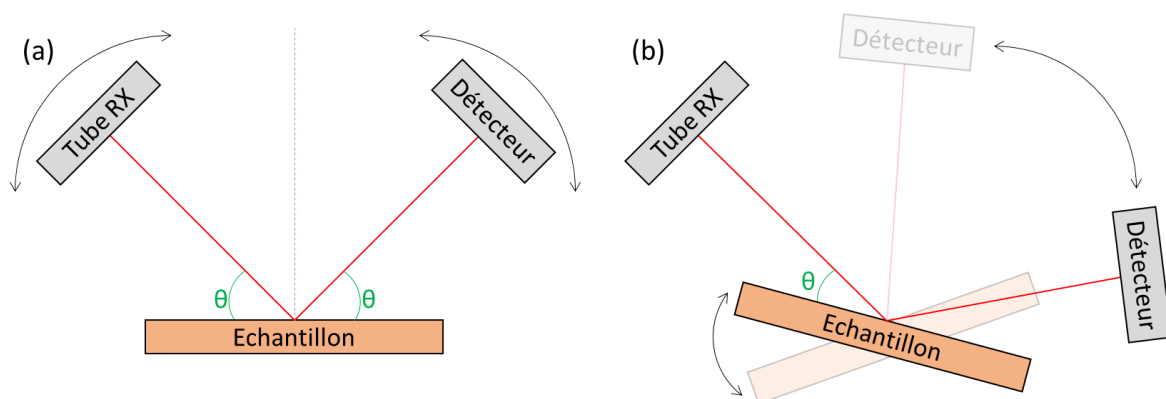


Figure 32 : (a) Montage Thêta-Thêta (b) Montage Thêta-2Thêta

Les RX qui ont rempli les conditions nécessaires à la diffraction sont alors réfléchis vers le détecteur. Ce dernier va compter les RX entrant. À l'aide d'un logiciel, l'intensité récoltée est associée à la rotation d'angle θ ou 2θ résultant en un diffractogramme comme présenté en Figure 33. Grâce à ces diffractogrammes et à la loi de Bragg $n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$, il est alors possible de déterminer la métrique de la maille cristallographique de l'échantillon. De plus,

l'intensité des réflexions est liée au facteur de structure ($I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$) et cela permet aussi de résoudre la structure de l'échantillon en déterminant la position des atomes, les déplacements thermiques, l'occupation etc. La DRX sur poudre nécessite un volume d'échantillon assez important afin d'avoir un fort signal en diffraction contrairement à la diffraction électronique qui est réalisable sur un seul grain de poudre. La DRX permet quant à elle de vérifier plus facilement la qualité de la synthèse car il est possible d'évaluer la pureté ou non d'une poudre par la présence ou non de réflexions supplémentaires pour la détection éventuelle de phases secondaires. Des logiciels tels que FullProf Suite⁷⁹ muni de WinPLOTR⁸⁰ ou encore HighScore Plus⁸¹ combinés avec des bases de données de diffractogrammes de références permettent cette identification de phases. Ces mêmes logiciels servent aussi aux affinements.

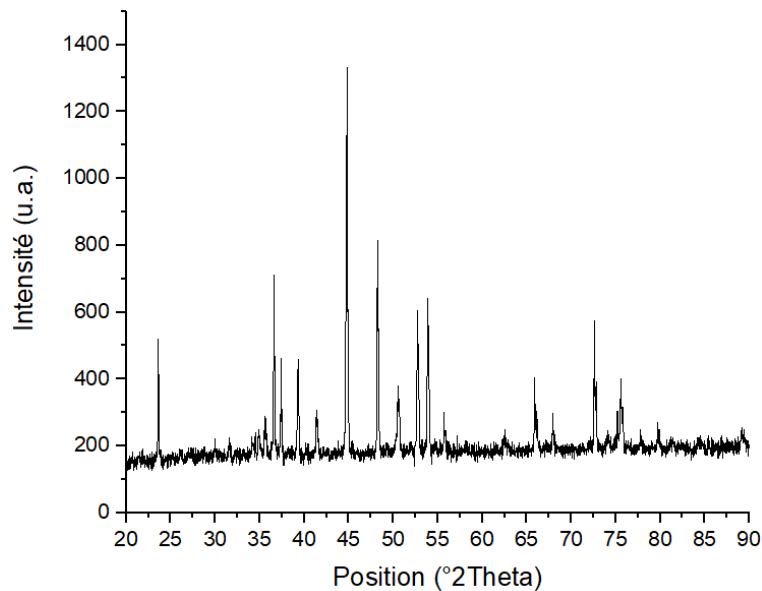


Figure 33 : Exemple de diffractogramme RX obtenu à partir de l'analyse de la poudre de composition $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$

II.4.2 La diffraction des rayons X sur monocristal

La DRX sur monocristal est comparable à la diffraction électronique. En effet, la diffraction a lieu lorsque la sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$ croise un nœud du réseau réciproque (Figure 34.a). La sphère d'Ewald est plus petite dans le cas des RX qui ont une longueur d'onde plus grande ce qui a pour conséquence de croiser moins de nœuds du réseau réciproque et un nombre moindre de réflexions. Le résultat est également obtenu sous forme de diagramme de diffraction (Figure 34.b) sur lequel il est possible d'observer de nombreuses tâches de diffraction. Les conditions d'existence sont alors visibles sur les clichés réalisés et permettent de déterminer le groupe d'espace du composé. En intégrant les intensités de ces tâches, comme dans le cas de la DRX sur poudre ou en diffraction électronique, il est possible de remonter jusqu'à la structure

cristallographique et d'affiner le modèle obtenu. Cette technique une détermination très précise de la structure d'un matériau. Néanmoins, elle nécessite la formation de monocristaux d'une taille aux alentours du dixième de millimètre.

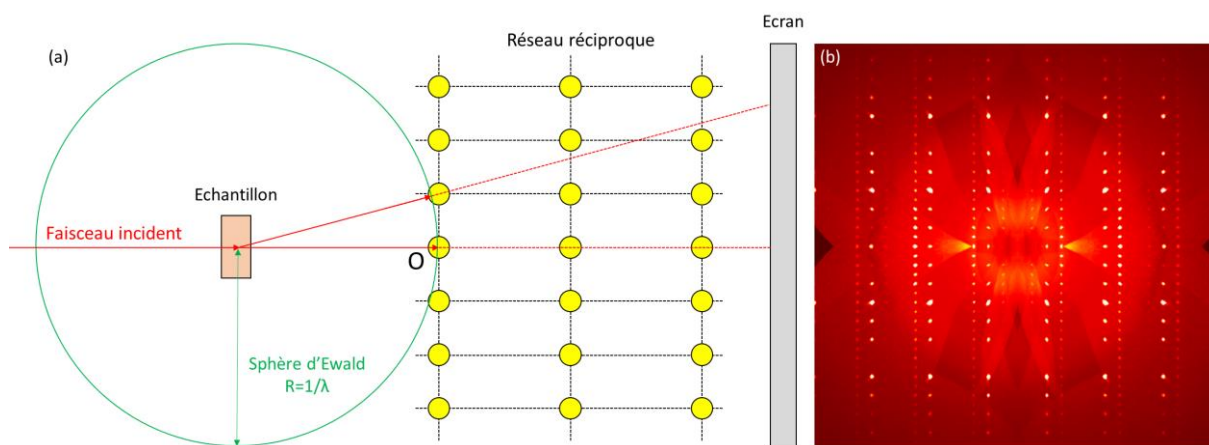


Figure 34 : (a) Principe de la DRX sur monocristal (b) Exemple de diagramme de diffraction obtenu sur un cristal $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$

III. Mesures des propriétés physiques

L'étude des matériaux en microscopie électronique en transmission a été réalisée afin de déterminer les structures et évaluer d'autres paramètres tels que les états de valence, les distances interatomiques qui jouent un rôle important au niveau des propriétés physiques des matériaux. Ces propriétés, que sont la photoluminescence dans le cas des films d'oxyde de zinc dopé aux lanthanides et les propriétés magnétiques dans le cas des composés oxysulfures, ont été mesurées par diverses techniques qui vont être présentées dans cette partie.

III.1 Spectroscopie de photoluminescence

La Spectroscopie d'émission de photoluminescence (PL), dont une représentation schématique est montrée en Figure 35, consiste à utiliser un laser monochromatique de longueur d'onde connue sur un échantillon. Les photons vont être absorbés par les atomes causant l'excitation de ces derniers. En se relaxant et en se désexcitant, ceux-ci peuvent permettre l'émission de nouveaux photons avec des énergies plus faibles que celle des photons incidents composant la lumière laser. L'énergie, donc la longueur d'onde, de ces photons émis dépend des niveaux d'énergie et plus précisément des transitions électroniques mises en jeu. Les photons sont perçus par un large détecteur et comptés ce qui donne en résultat un spectre possédant des pics d'émission plus ou moins intenses correspondant à des transitions caractéristiques des atomes de l'échantillon.

Pour les mesures de photoluminescence réalisées sur nos échantillons, un laser de grenat d'aluminium et d'yttrium, communément appelé YAG, dopé au néodyme Nd a été utilisé. Ce laser Nd-YAG est connu pour son émission dans l'infrarouge à 1064 nm (ou 1,17 eV). Grâce à un système d'optique non linéaire dans le spectromètre, sa fréquence a été doublée (sa longueur d'onde divisée par 2) pour donner un faisceau incident excitateur avec une longueur d'onde de 532 nm (ou 2,33 eV) qui permet d'exciter aisément les lanthanides étudiés. La densité de puissance du faisceau a été fixée à $410\text{kW}/\text{cm}^2$. Des tests de stabilité des échantillons ont été entrepris en faisant varier celle-ci qui ont montré qu'il n'y avait pas d'effet de recuit dû au laser. Tous les résultats présentés par la suite ont été obtenus à température ambiante.

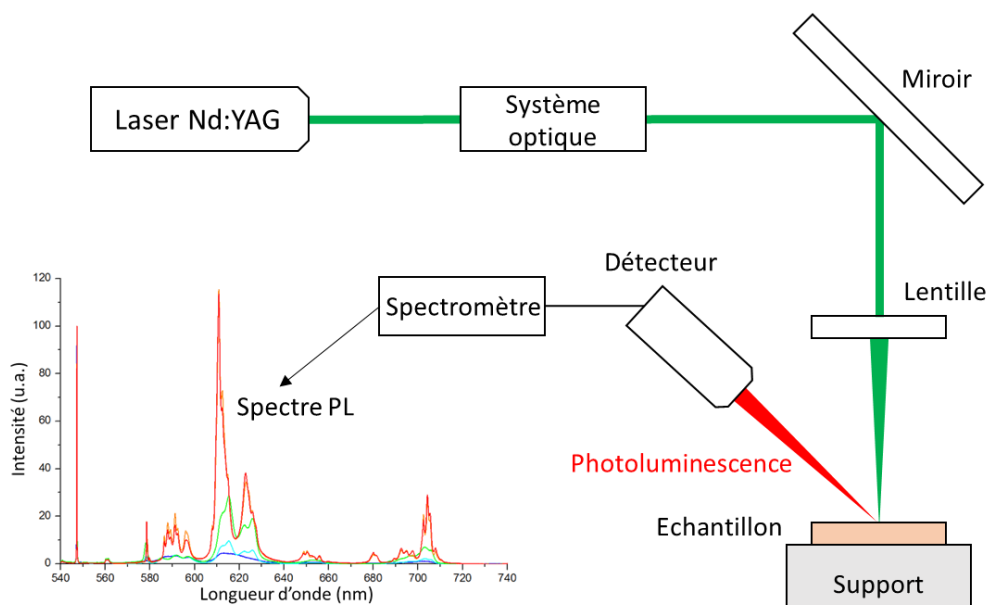


Figure 35 : Représentation schématique d'un banc de mesures de photoluminescence

III.2 Mesures des propriétés magnétiques

Les mesures des propriétés magnétiques ont pour but de déterminer le comportement du matériau sous champ. En mesurant l'aimantation d'un échantillon en fonction du champ magnétique appliqué il est alors possible de déterminer si celui-ci est ferro-, ferri, antiferro-, dia- ou paramagnétique. Il est aussi possible de mesurer l'aimantation en fonction de la température avec champ magnétique constant et c'est ce qui a été réalisé pour la mesure des propriétés magnétiques de nos échantillons. Ces derniers étaient refroidis en amont avec (Field Cooling FC) ou sans champ magnétique (Zero FC) et placés dans le magnétomètre à « Superconducting Quantum Interference Device », dit magnétomètre à SQUID. L'échantillon est chauffé progressivement de 5 à 400 K et l'aimantation est mesurée en fonction de la température.

Chapitre III – Etude des films d'Oxyde de Zinc dopé terres rares

Cette partie du manuscrit est basée sur les travaux de Christian Davesne⁶ et Clément Guillaume⁸ lors de leurs thèses sur l'étude de la croissance et de l'évolution des propriétés de photoluminescence des films minces d'oxyde de zinc dopé à l'aide de différents lanthanides ainsi que de l'impact de recuits post-synthèse sur ces mêmes propriétés. En effet, il a été montré lors de ces travaux que les conditions de dépôt, telles que la vitesse de dépôt et la puissance appliquée, ainsi que les recuits ont d'importants effets sur les propriétés du film en lien avec la détection d'inclusions de composition chimique variable après recuits. Afin de tenter de comprendre les évolutions de propriétés induites par les recuits post-synthèse à hautes températures ($\geq 1100^\circ\text{C}$) et ainsi compléter les travaux déjà réalisés, une étude structurale à l'échelle des films et tout particulièrement des inclusions a été entreprise en utilisant différentes techniques qu'offre la microscopie électronique en transmission et ses récents développements.

Les couches minces analysées sont des films d'oxyde de zinc d'environ 200 nm d'épaisseur et dopé soit à l'erbium, à l'euprimum, au terbium ou avec ces deux derniers. L'analyse structurale à plusieurs échelles a été réalisée sur des films ayant subi des recuits à des températures allant de 700°C à 1200°C . Dans chaque cas, une étude de la structure fine des inclusions par tomographie en mode diffraction avec la précession du faisceau électronique a été réalisée, suivie de plusieurs étapes d'affinements. Les modèles structuraux déterminés à partir des données tomographiques ont été validés en confrontant les images simulées à partir de ceux-ci et des images expérimentales. La distribution des terres rares ainsi que les distances entre terres rares dans les structures générées après traitements thermiques ont pu être analysées. En parallèle, des études spectroscopiques des rayons X et des pertes d'énergie des électrons jusqu'à l'échelle atomique ont été entreprises dans le but d'étudier les différentes compositions et les états de valence des éléments terres rares dans ces phases formées après recuit.

Des résultats différents ont été obtenus en fonction de la nature du lanthanide utilisé comme dopant ainsi que de la température de recuit. Ce chapitre regroupe les différents travaux et résultats, au niveau structural et spectroscopique ainsi que les liens entre les structures présentes et les propriétés optoélectroniques mesurées.

I. Cas des films de ZnO avec dopage simple (Eu, Tb ou Er)

I.1 Evolution de la morphologie générale des films avec la température (jusqu'à 700°C)

Tous les films minces d'oxyde de zinc dopé ont été préparés par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant une cible de ZnO, des pastilles d'oxydes de terres rares et un substrat de silicium comme expliqué dans le chapitre précédent. La préparation des lames minces pour

l'observation en microscopie électronique a été réalisée par « focused ion beam » (FIB). Des images et analyses chimiques par EDS en mode STEM sur les films non recuits et recuits à « basse température » (700°C) ont été effectuées afin de vérifier la bonne cristallisation et l'homogénéité du dopage en terres rares (Figure 36).

La Figure 36.a, qui est une image en champ clair d'une section transverse d'un film de ZnO:TR non recuit, présente des formes allongées perpendiculaires à l'interface film/substrat montrant la croissance colonnaire des films d'oxyde de zinc sur le substrat. Afin de vérifier si les films d'oxyde de zinc sont bien cristallisés, de la diffraction électronique a été réalisée (Figure 36.b). Cette diffraction nous permet d'affirmer que le ZnO a bien adopté la structure wurtzite grâce notamment à l'identification de sa réflexion (002). La texturation dans la direction [002] du ZnO est également visible en diffraction électronique par la présence de cette réflexion qui apparaît allongée montrant que de légères différences d'orientation entre les grains (colonnes) sont présentes au sein du film. Une mince couche de silice SiO₂ est observable à l'interface film/substrat de tous les films qui est présente à cause de la rapide oxydation du silicium avant le dépôt du film. Cette couche a une épaisseur moyenne de 3 nm. Les analyses chimiques EDS et spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) réalisées⁶ sur les échantillons non recuits (non montrées ici) ont validé l'homogénéité du dopage sur toute l'épaisseur des films de ZnO.

Après un recuit à 700°C, une ségrégation de l'espèce lanthanide au niveau de l'interface est visible en image HAADF (Figure 36.c) ainsi qu'en EDS comme nous pouvons le voir sur le profil présenté en Figure 36.d où un pic de concentration en terre rare est observé dans la zone très claire en bas de film. Ce recuit à 700°C provoque donc une migration des lanthanides laissant la partie centrale du film d'oxyde de zinc appauvrie de son dopant avec une zone de quelques nanomètres (~2-3 nm) à l'interface film/substrat possédant une quantité importante de la terre rare concernée. Nous précisons que quelle que soit la nature de la terre rare, le même scénario est observé et il a tendance à s'amplifier avec l'augmentation de la température et la durée de recuit.

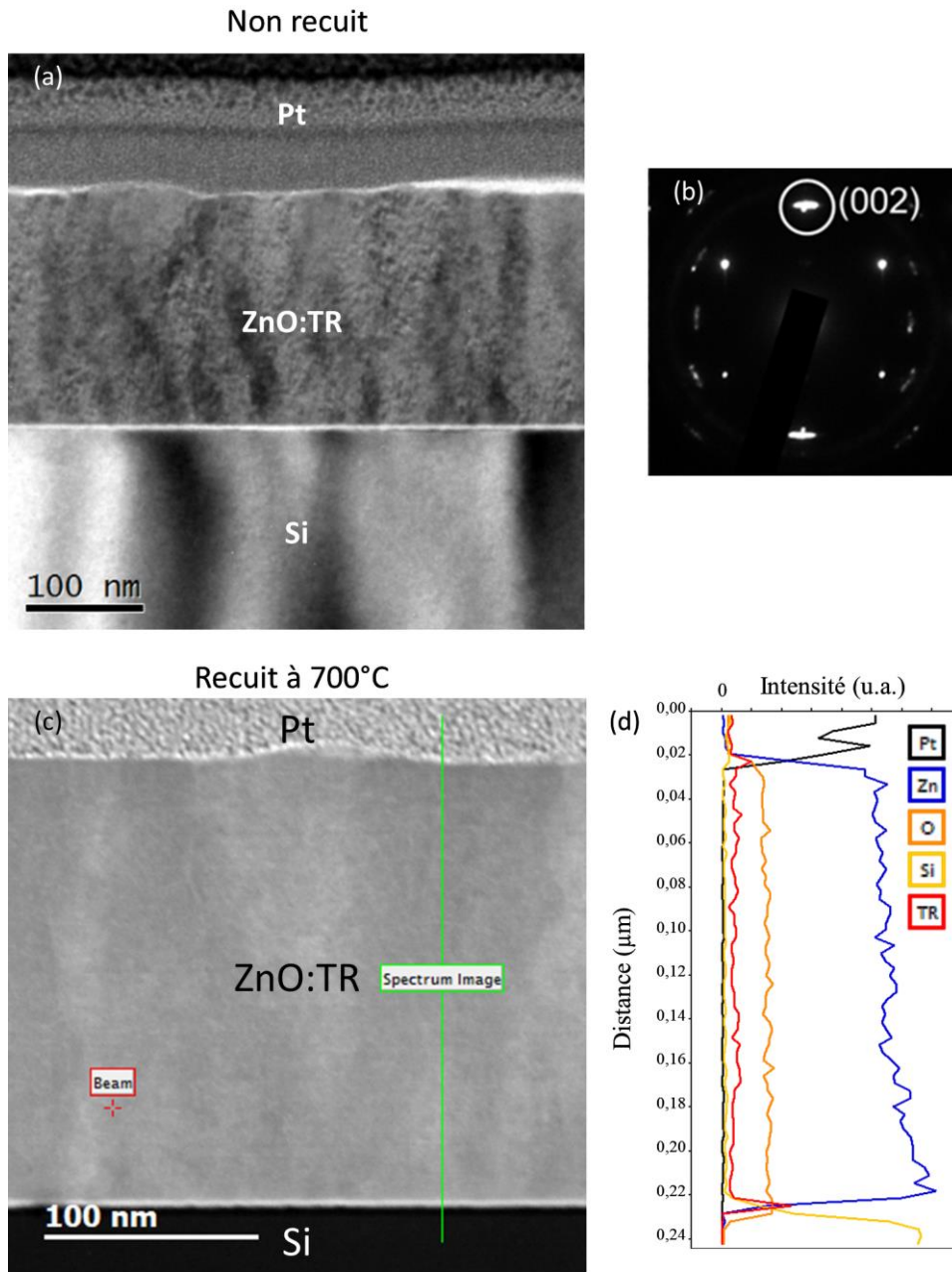


Figure 36 : (a) Image en champ clair d'une lame d'un film mince non recuit (b) Diffraction électronique du film de ZnO non recuit (c) Imagerie HAADF d'un film recuit à 700°C avec (d) le profil EDS réalisé le long de la ligne verte

I.2 Films de ZnO dopé terbium (ZnO:Tb)

Le film d'oxyde de zinc dopé au terbium a été conçu afin d'obtenir un film photoluminescent dans le domaine du visible, plus précisément dans le vert avec une longueur d'onde de 545 nm. Cette valeur correspond à la transition radiative du terbium de son niveau 5D_4 au niveau 7F_5 . Cette forte émission de photoluminescence peut être utilisée pour la conception d'une diode lumineuse blanche en apportant la composante verte nécessaire. Les films ont été recuits à différentes températures et la photoluminescence (PL) de ceux-ci a été

mesurée avec une excitation optique à 532 nm. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 37, la signature PL du film non recuit est très faible et aucun pic de PL correspondant à l'émission du terbium n'est observé. En appliquant un recuit à 700°C, la PL augmente mais celle-ci n'est pas résolue et très bruitée. Elle fait essentiellement apparaître une large bande d'émission de 550 à 650 nm traduisant l'émission des défauts de ZnO dans le visible. Ces résultats de PL montrent que le ZnO non recuit ou recuit à relativement faible température comprend de nombreux défauts menant à une émission non radiative de la terre rare. Après un recuit à 1100°C, nous pouvons constater que la signature PL est cette fois-ci résolue laissant apparaître très clairement les pics d'émission du terbium. La PL augmente davantage après un recuit réalisé à 1200°C (Figure 37) et montre davantage de pics d'émission que pour 1100°C. Une réponse supplémentaire a également été observée vers 610 nm en plus de celle du terbium à 1100°C (Figure 37), celle-ci serait due à une légère contamination à l'euporium lors du dépôt (transition $^5D_0 \Rightarrow ^7F_2$). La transition optique observée à 704 nm $^5D_0 \Rightarrow ^7F_4$ pour la courbe à 1200°C confirme cette hypothèse d'une hypothèse à l'euporium de ce film. Plusieurs lames FIB ont été préparées pour les recuits à 1100°C et 1200°C et observées en microscopie électronique en transmission afin d'étudier les origines de cette modification de propriétés.

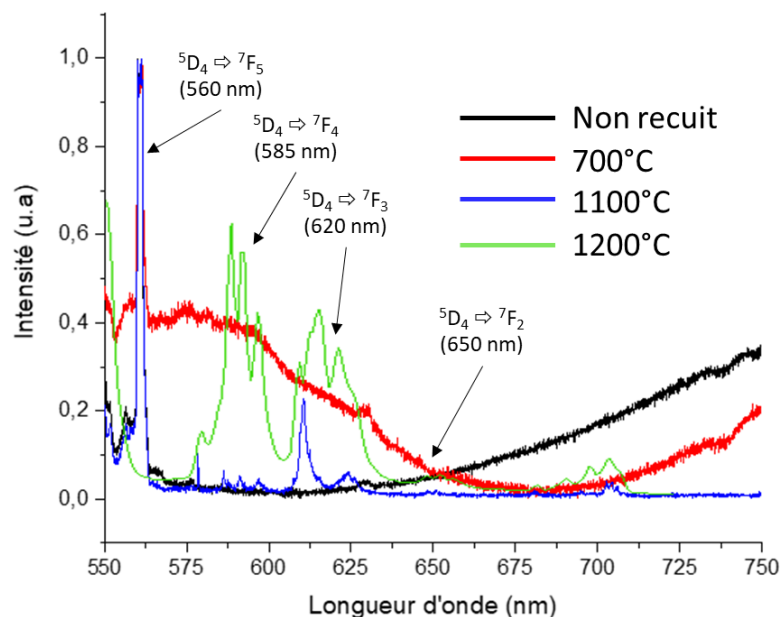


Figure 37 : Spectres de photoluminescence d'un film de ZnO dopé terbium en fonction de la température de recuit

I.2.1 Structure et microstructure des films recuits à 1100°C

Des lames minces en section transverse ont été préparées par FIB à partir du film recuit à 1100°C. Sur celles-ci, nous pouvons observer que la structure générale du film a beaucoup évolué si nous la comparons à celle d'un recuit à 700°C. En effet, comme nous pouvons le voir

sur la Figure 38, le recuit a provoqué une plus grande migration des espèces, déjà observée lors des travaux de Ziani et al.⁸². Celle-ci se traduit par la formation d'inclusions riches en Tb d'une taille allant de 100 à 200 nm plutôt localisées dans la région où se situait le haut du film de ZnO avant recuit mais également par la formation de silice SiO₂ autour de ces grains. Le recuit cause aussi une évaporation d'une majeure partie du zinc laissant place à la silice. Il n'est pas rare de trouver également des grains cristallisés de silicate de zinc Zn₂SiO₄ qui toutefois sont sensibles au faisceau (amorphisation sous faisceau d'électrons).

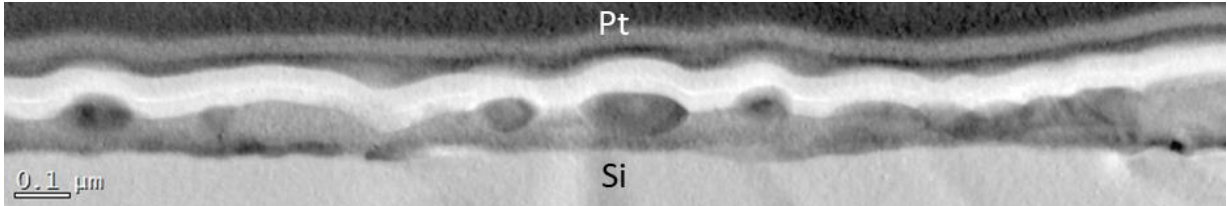


Figure 38 : Section transverse de la lame mince du film recuit à 1100°C. Une couche de carbone d'une dizaine de nm sépare le haut du film du platine

Dans une première approche, des tomographies ont été réalisées, avec un microscope JEOL 2010, sur ces nouveaux grains avec une qualité des jeux de données peu satisfaisante car acquise sans précession du faisceau électronique. Avec de tels jeux de données où les phénomènes de double diffraction ne sont pas exclus, seule la détermination d'une métrique approchée de la maille élémentaire a été possible à l'aide de la reconstruction de l'espace réciproque (Figure 39). La maille déterminée apparaît triclinique avec des paramètres suivants :

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
6,6	6,7	12	94,6	92	92,4

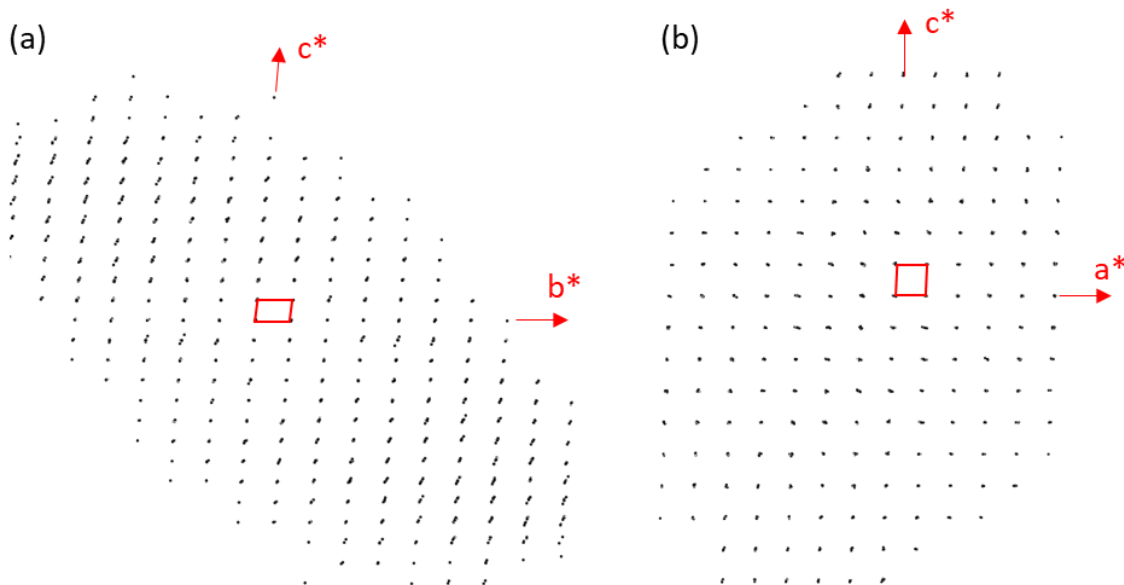


Figure 39 : Axes de zone [100] et [010] extraits de l'espace réciproque reconstruit à l'aide de la tomographie

À l'aide des analyses EDS quantitatives entreprises qui donnent un rapport Tb/Si proche de 1 et des bases de données bibliographiques, nous pouvons alors émettre l'hypothèse que nous sommes en présence d'un disilicate de terbium $Tb_2Si_2O_7$ de type B comme répertorié par Felsche⁸³. Cette hypothèse a été validée en complétant ce travail en imagerie HAADF. En effet, deux axes de zone ont pu être acquis (Figure 40) et les images expérimentales ont été comparées aux simulations calculées à l'aide du modèle déduit des données de PEDT enregistrées sur le recuit à 1200°C présenté plus loin dans cette partie.

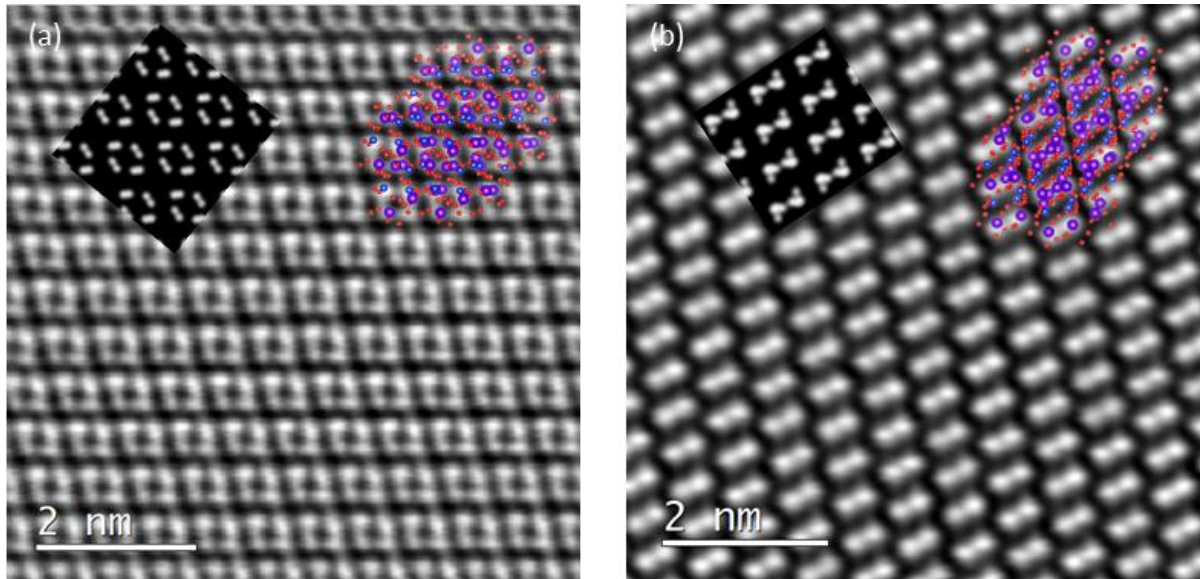


Figure 40 : Imagerie STEM-HAADF de l'axe de zone (a) $[1\bar{1}\bar{1}]$ et (b) $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$ (Simulations réalisées avec le modèle affiné à 1200°C)

Une lame mince préparée à partir d'une région voisine de la précédente dans le wafer du film s'est montrée étonnante car la réponse en diffraction obtenue dans les inclusions est différente. Les tomographies sur cette lame ont été réalisées avec le microscope JEOL F200 et ont donné lieu à la reconstruction d'un réseau réciproque qui mène à une métrique hexagonale avec des paramètres de l'ordre :

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
9,2	9,2	6,8	90	90	120

Les relevés EDS sur ces inclusions ont indiqué quant à elles un rapport Tb/Si aux alentours de 1,5. La confrontation de ces résultats avec les bases de données cristallographiques nous laissant penser que nous sommes cette fois-ci en présence d'un composé apparenté au silicate de terbium avec une structure de type apatite de formule $Tb_{10-x}(SiO_4)_6O_y$.

Ces lames minces nous ont permis de nous rendre compte de la formation d'inclusions suite à un traitement thermique post-synthèse et qu'à cette température deux phases de silicates de

terbium, de structures différentes, peuvent être formées et coexister au sein du film après traitement thermique à 1100°C. Nous avons donc entrepris un recuit à une température plus élevée afin d'observer s'il est possible de consolider une seule des deux phases.

I.2.2 Recuit à 1200°C

Des analyses similaires ont été réalisées sur le film recuit à 1200°C. La taille des inclusions est en moyenne deux fois plus grande que celle observée pour les inclusions à 1100°C comme nous pouvons le voir sur les vues en sections transverses et à faible grossissement présentées en Figure 41.

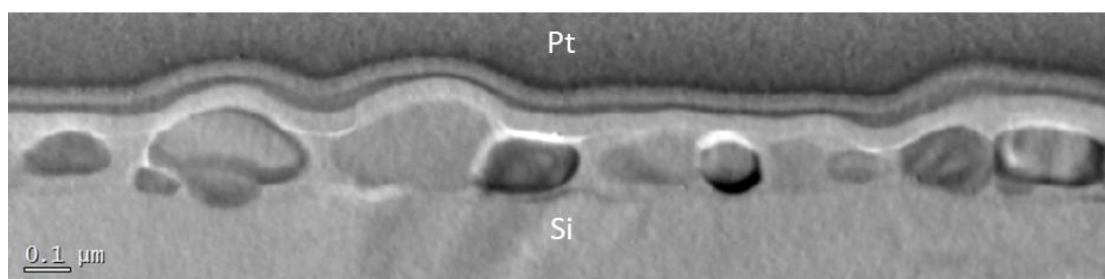


Figure 41 : Section transversale acquise en mode image conventionnelle de la lame mince du film recuits à 1200°C

La structure des inclusions a été déterminée à l'aide de la tomographie en diffraction électronique avec précession (PEDT) réalisée sur un microscope JEOL F200. La reconstruction du réseau réciproque nous a permis de déterminer la métrique de la maille élémentaire. Celle-ci est triclinique avec des paramètres de l'ordre de :

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
6,59(1)	6,64(1)	11,93(1)	94,96(2)	91,12(2)	91,95(2)

À l'aide de ces données plus probantes que celles collectées à 1100°C, nous avons entrepris une résolution de structure afin de voir si des différences au niveau structural peuvent être détectées avec la structure répertoriée dans la littérature mais aussi pour analyser la distribution et l'environnement atomique du terbium à l'origine des propriétés de PL. En premier lieu, une carte de Fourier (Figure 42.a) est obtenue et les différentes densités électroniques ont été attribuées aux éléments en fonction de leur « poids » et de la distance qui les séparent des autres ce qui nous a permis de remonter à un modèle structural (Figure 42.b). Les positions atomiques sont effectivement semblables à celles du disilicate de terbium triclinique Tb₂Si₂O₇ type B. De plus, la formule déterminée par affinements dynamiques pour ce composé est en accord avec les relevés EDS réalisés sur ces inclusions dans lesquels un rapport Tb/Si tendant vers 1 est obtenu. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 42.c, nous retrouvons la particularité de ce

disilicate avec sa chaîne Si_3O_{10} composée de 3 tétraèdres SiO_4 liés un à un par un sommet ainsi qu'un groupement SiO_4 isolé. L'utilisation de la précession électronique lors de la diffraction, nous a permis d'affiner les modèles obtenus avec beaucoup plus de précision en tenant compte des effets dynamiques. Les facteurs de reliabilité obtenus sont généralement compris entre 12 et 20 pouvant atteindre une valeur aux alentours de 7 pour les meilleurs jeux de données acquis. Ceux-ci nous permettent d'affiner plus précisément les positions mais aussi les facteurs d'agitation ainsi que les taux d'occupation (Tableau 2). L'affinement de ces derniers n'a montré aucune forme de non-stœchiométrie que ce soit pour les sites associés au lanthanide, au silicium et à l'oxygène, ce qui est en accord avec la formule du composé attendue. Le modèle structural affiné a été comparé aux images expérimentales réalisées sur l'échantillon à 1100°C. Comme nous pouvions le voir sur la Figure 40, le modèle affiné dynamiquement (Tableau 2) et les simulations calculées ont permis d'indexer les clichés, d'identifier les rangées atomiques et ainsi valider la solution de notre résolution de structure.

Tableau 2 : Positions affinées du modèle structural déterminé par 3D-ED du disilicate de terbium

		a=6,59(1) Å	b=6,64(1) Å	c=11,93(1) Å	P-1 (2)	R(obs)= 9.95	
		$\alpha=94,96(2)^\circ$	$\beta=91,12(2)^\circ$	$\gamma=91,95(2)^\circ$		wR(all)= 11.60	
Atome	x	y	z	Occupation	U (aniso)	Wyckoff	Symétrie
Tb1	0,16435(30)	0,17190(33)	0,89437(17)	1	0,01	2i	1
Tb2	0,44862(27)	0,67003(32)	0,88341(16)	1	0,009	2i	1
Tb3	0,38395(27)	0,90902(32)	0,64088(16)	1	0,008	2i	1
Tb4	0,13015(29)	0,77375(35)	0,36999(17)	1	0,012	2i	1
Si1	0,12540(81)	0,27256(92)	0,40596(44)	1	-0,003	2i	1
Si2	0,01519(89)	0,66542(114)	0,82101(56)	1	0,011	2i	1
Si3	0,34401(83)	0,85056(92)	0,11906(46)	1	-0,002	2i	1
Si4	0,35428(87)	0,37042(99)	0,61729(48)	1	0,002	2i	1
O1	0,08799(136)	0,83024(156)	0,55311(76)	1	0,006	2i	1
O2	0,15890(135)	0,77893(176)	0,19040(85)	1	0,016	2i	1
O3	0,10459(126)	0,42658(154)	0,30244(66)	1	0,004	2i	1
O4	0,14384(137)	0,51224(155)	0,87244(88)	1	0,011	2i	1
O5	0,50567(137)	0,67549(160)	0,07844(76)	1	0,008	2i	1
O6	0,27064(125)	0,08996(142)	0,37978(72)	1	0,002	2i	1
O7	0,20114(125)	0,29718(154)	0,09549(72)	1	0,006	2i	1
O8	0,43359(149)	0,57917(155)	0,68433(80)	1	0,008	2i	1
O9	0,21630(143)	0,22322(159)	0,68484(72)	1	0,007	2i	1
O10	0,11672(142)	0,85659(172)	0,78907(80)	1	0,011	2i	1
O11	0,49429(135)	0,01666(150)	0,18357(73)	1	0,008	2i	1
O12	0,20670(162)	0,41925(177)	0,50878(85)	1	0,02	2i	1
O13	0,46345(138)	0,77278(155)	0,42743(74)	1	0,01	2i	1
O14	0,25275(153)	0,90912(162)	0,00030(85)	1	0,013	2i	1

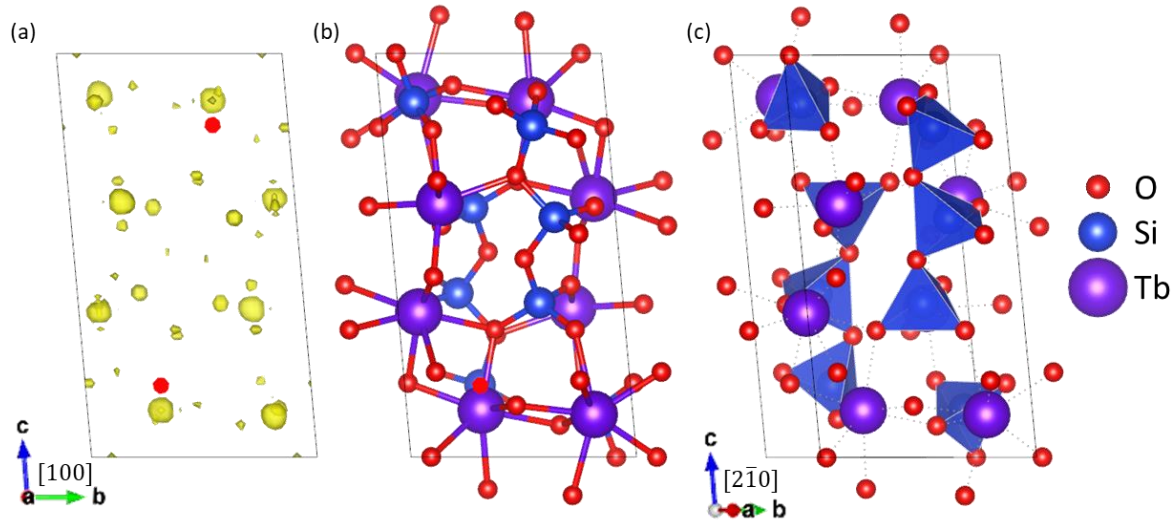


Figure 42 : (a) Carte de Fourier, (b) Modèle structural déterminé du disilicate de terbium triclinique, (c) Mise en évidence des polyèdres Si_xO_y

Ces premiers résultats concernant les films de ZnO:Tb mettent en lumière la confirmation de l'apparition de la PL avec la formation d'inclusions de silicate de terre rare. L'originalité de ce travail repose sur la mise en évidence de l'évolution de la phase et de la structure de ces inclusions entre 1100°C et 1200°C. elles passent d'une phase oxyapatite hexagonale à une phase disilicate triclinique dit de type B selon la nomenclature de Felsche⁸³. L'incidence de cette évolution structurale sur les émissions en PL est en faveur d'un plus grand nombre de transitions optiques observées. Une structure présentant moins de symétrie (transformation d'une structure hexagonale à une structure triclinique) permet une levée de dégénérescence de certaines transitions optiques.

I.3 Films de ZnO dopé europium (ZnO:Eu)

La création de films de ZnO dopé à l'euporium a pour exemple de finalité l'obtention d'un film photoluminescent avec une émission dans le domaine du visible et plus particulièrement dans le rouge grâce aux transitions $^5D_0 \Rightarrow ^7F_1$ (592 nm) et $^5D_0 \Rightarrow ^5F_2$ (615 nm) de l'euporium. La formation de ce film a été envisagée dans des travaux de thèse précédents (Christian Davesne⁶) afin de l'incorporer au sein d'une future LED blanche en tant que composante rouge. Comme pour le dopage au terbium, le spectre de photoluminescence (PL) du film sans recuit mesuré à l'aide d'une longueur d'onde d'excitation de 532 nm ne présente pas une photoluminescence satisfaisante avec des pics d'émission de faible intensité et non résolus (Figure 43). Une PL similaire est obtenue pour le film recuit à 700°C. Toutefois, une nette amélioration des propriétés de PL a été observée après un recuit à 1100°C. Comme nous pouvons le voir sur le spectre présenté en Figure 43, les pics de PL, dont la raie à 615 nm qui nous intéresse, sont plus

intenses et fins. Le recuit à 1200°C quant à lui provoque un effondrement des propriétés de PL, seule la transition à 575 nm reste alors observable. Des observations au MET ont été entreprises sur ces échantillons afin d'observer les changements structuraux macro- ou microscopiques responsables de ces variations des propriétés de PL.

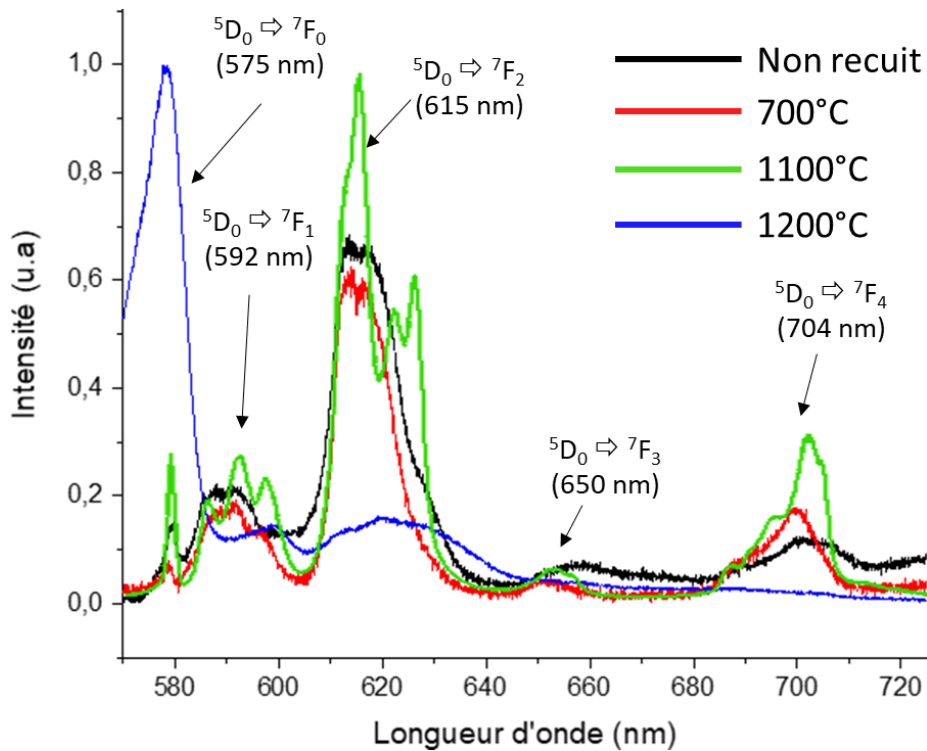


Figure 43 : Spectres de photoluminescence du film de ZnO:Eu non recuit et pour les recuits à 700°C, 1100°C et 1200°C

I.3.1 Structure et microstructure des films recuits à 1100°C

I.3.1.a Aspect général

Après un recuit à 1100°C, comme dans le cas précédent, la structure générale du film a évolué avec la formation d'inclusions. Elles possèdent une taille moyenne de 270 nm parallèlement au film sur 150 nm perpendiculairement au film. Les inclusions ont tendance à se former dans le haut du film juste en dessous de la couche de carbone déposée lors de la préparation FIB.

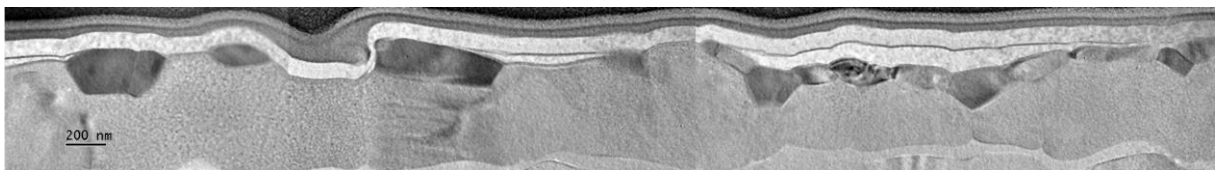


Figure 44 : Apparence du film mince après un recuit à 1100°C. Substrat de silicium en bas de l'image et platine en haut

Les analyses en EDS ont montré que le zinc s'est également évaporé de l'échantillon laissant place à une couche de silice SiO_2 et que l'euprium est concentré dans les grains nouvellement formés. L'analyse EDS montre aussi que les inclusions formées contiennent une quantité importante de silicium et que le rapport europium/silicium est proche de 1,5 comme précédemment observé dans certaines inclusions pour le film dopé au terbium recuit à 1100°C .

1.3.1.b Analyse de la structure des inclusions formées

Nous avons donc entrepris la détermination de la structure de ces particules riches en europium par le biais de la diffraction électronique 3D. La réponse en diffraction nous a menés à une maille hexagonale semblable à celle déterminée dans le cas du terbium avec des paramètres de l'ordre de $9,3 \text{ \AA}$ dans le plan de base et $6,7 \text{ \AA}$ le long de l'axe d'empilement. Cela confirme alors la formation d'une forme oxyapatite de composition formelle $\text{Eu}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_y$ ce qui est en accord avec les mesures EDS. Grâce aux données de PEDT, il a été possible d'accéder aux sections du réseau réciproque. Sur celles-ci, seule une condition $l=2n$ sur l'axe c^* (ou $[001]^*$), indiquant la présence d'un axe hélicoïdal 6_3 , est visible et compatible avec le groupe d'espace référencé pour les structures de type apatite, à savoir $\text{P6}_3/\text{m}$.

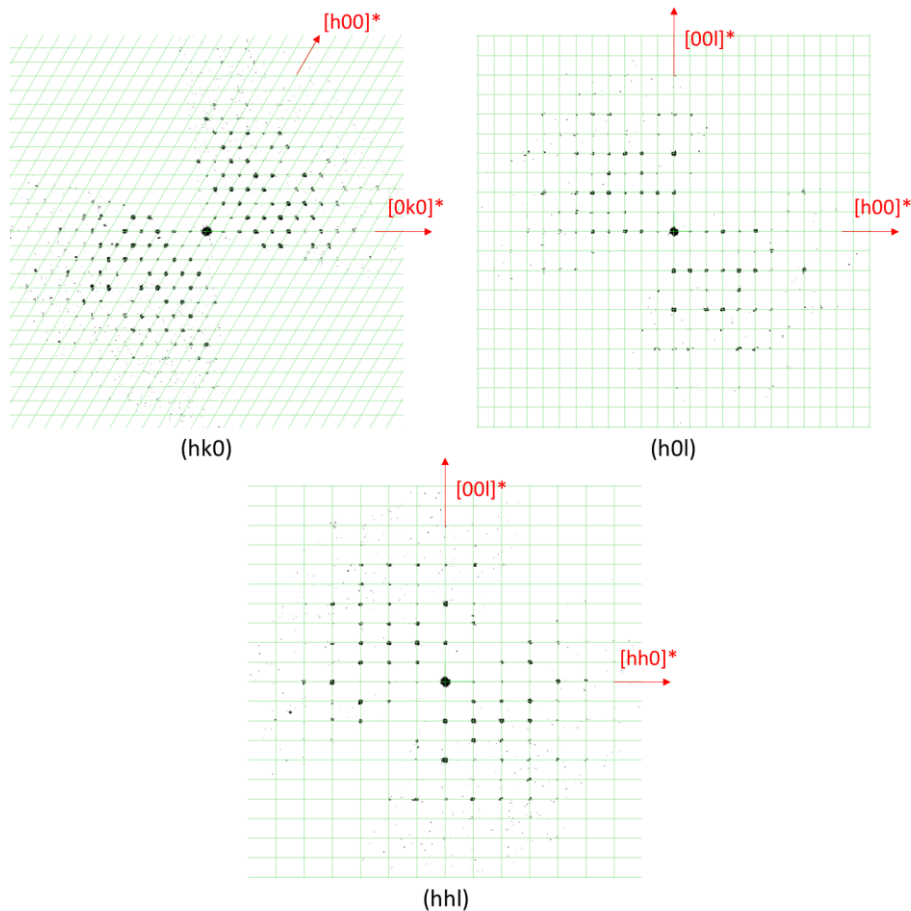


Figure 45 : Sections du réseau réciproque reconstruites sur la base de la maille hexagonale déterminée

La résolution de structure à l'aide de JANA2006 et de l'approche Superflip a effectivement convergé vers un modèle structural correspondant à la structure apatite référencée. Nous avons voulu vérifier si nous retrouvions le caractère lacunaire de cette structure par affinements dynamiques. En effet, les silicates de terres rares sous forme oxyapatite ont généralement une sous-stœchiométrie en lanthanides localisée sur un seul site. L'occupation référencée⁸⁴ sur le site 4f est attendue aux alentours de 0,833 menant à une formule brute $TR_{9,33}\square_{0,67}(SiO_4)_6O_2$ où TR = Terres rares et \square = lacunes. Dans un premier temps, nous avons réalisé des affinements sur plusieurs jeux de données provenant de plusieurs inclusions en considérant les deux sites d'euporium occupés à 100%. Sur tous les jeux analysés, le site 4f de l'euporium a montré constamment un fort déplacement thermique isotropique lors des premiers cycles d'affinement avec l'approximation cinétique, souvent signe d'un site présentant des lacunes. Ensuite, les cycles d'affinements du taux d'occupation de ce site ont permis de confirmer le caractère lacunaire de ce site dans les inclusions. En effet, un taux d'occupation aux alentours de 80% est obtenu en accord avec la structure référencée dans la littérature.

Tableau 3 : Paramètres structuraux déterminés et affinés de l'oxyapatite d'euporium à partir des données de PEDT

		c= 6,8520(11) Å	a=b= 9,4965(20) Å	P63/m (173)			R(obs)= 20,22
		$\alpha=\beta=90^\circ$	$\gamma=120^\circ$				wR(all)= 19,79
Atome	x	y	z	Occupation	U (aniso)	Wyckoff	Symétrie
Eu1	1/3	2/3	0,5012(4)	0,808(6)	0,027	4f	3..
Eu2	0,2411(2)	0,2314(2)	1/4	1,00	0,003	6h	m..
Si1	0,3993(7)	0,3753(7)	3/4	1,00	0,003	6h	m..
O1	0,3979(13)	0,5249(13)	1/4	1,00	0,025	6h	m..
O2	0,3149(11)	0,4843(13)	3/4	1,00	0,016	6h	m..
O3	0,3431(10)	0,2548(9)	0,5627(10)	1,00	0,024	12i	1
O4	0	0	1/4	1,00	0,047	2a	-6..

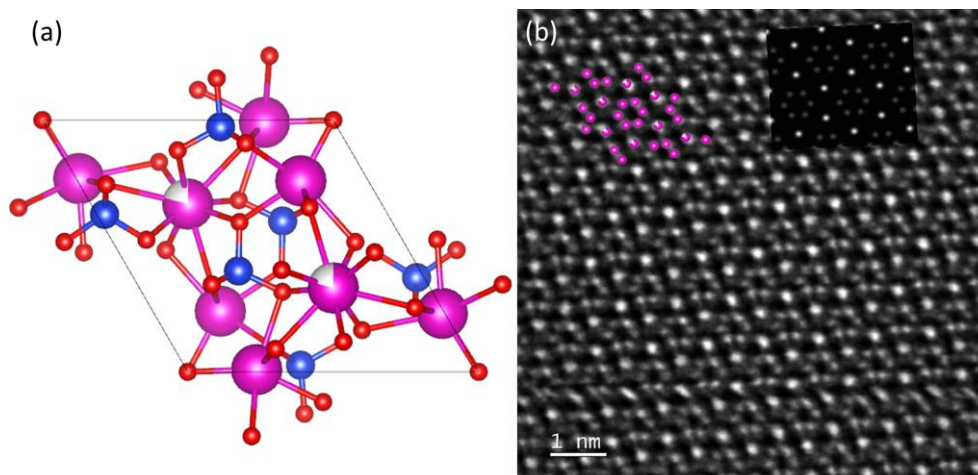


Figure 46 : (a) Modèle structural déduit des données de PEDT (b) Image STEM-HAADF de l'orientation [001] avec la projection structurale et la simulation correspondantes

I.3.2 Recuit à 1200°C

Pour cette étude, nous avons dû réaliser un recuit à 1200°C avec un autre dispositif ne permettant pas de reproduire scrupuleusement le même traitement que précédemment. En effet, un four à lampes a été utilisé et cet appareillage ne permet pas des recuits de longue durée (durée de l'ordre de la minute) et les vitesses de montée en température et de refroidissement sont également différentes (beaucoup plus rapides).

Des lames minces préparées à partir d'un film (Figure 47) de ZnO dopé europium ayant subi un recuit sur cet autre dispositif ont montré la création d'inclusions de grande taille (de 100 nm à plus de 1000 nm de long) possédant une quantité assez importante d'europium (Figure 47.c). Celles-ci ne sont pas bien cristallisées voire complètement amorphes et donc ne présentent pas de signal correct en diffraction ce qui ne permet pas de réaliser de la tomographie. De plus, toutes ces inclusions se détérioraient très rapidement sous le faisceau électronique et se retrouvaient facilement transpercées par celui-ci. Notons également l'absence de zinc dans le film confirmant l'évaporation de celui-ci à la suite de recuits à haute température. L'environnement des inclusions est la silice.

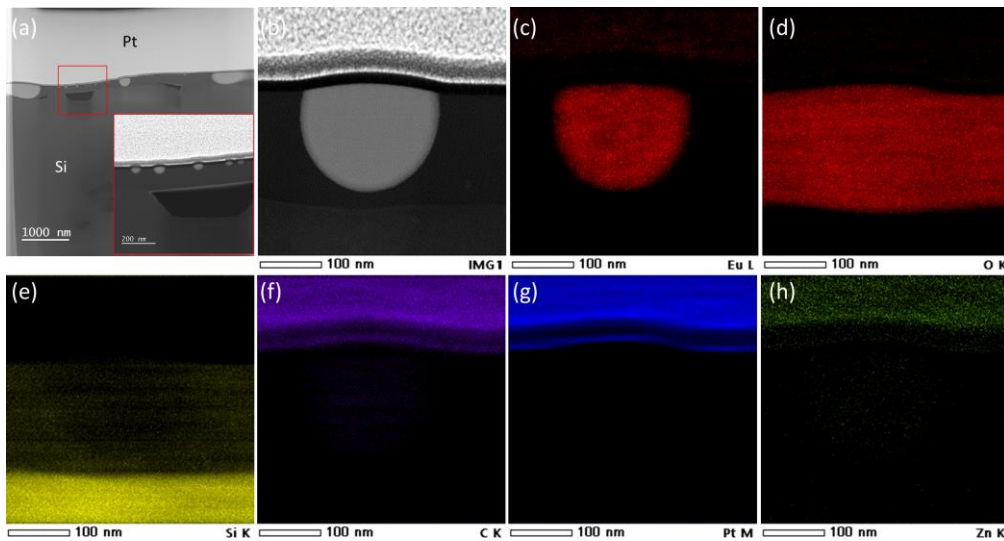


Figure 47 : (a) Image STEM-HAADF à faible grossissement d'une lame mince d'un autre film de ZnO dopé europium recuit à 1200°C (b) Image STEM-HAADF de la zone sondée en STEM-EDS (c-h) Cartographies chimiques des différents éléments

En conclusion de ces résultats sur les recuits à haute température de films ZnO:Eu, nous confirmons le lien entre la présence d'inclusions de phase oxyapatite formées à 1100°C et la signature PL montrant bien les transitions optiques caractéristiques de l'europium. Nous n'avons pas observé de phase disilicate pour cette température. Les résultats suite au traitement particulier à 1200°C montrent un effondrement de la PL ainsi qu'une phase apparemment

métastable voire amorphe qui ne permet pas une observation d'émission radiative de l'euporium. Le caractère amorphe ou métastable des inclusions formées à 1200°C explique certainement la chute en intensité des émissions des transitions optiques de l'euporium.

II. Etude par MET des films de ZnO codopé Tb/Eu

Comme démontré dans la thèse de Clément Guillaume⁸, le but de ce codopage est d'améliorer les propriétés d'émission dans le rouge de l'euporium 3+ en tirant profit du transfert d'énergie possible du niveau 5D_4 du terbium aux niveaux 5D_0 et 5D_1 de l'euporium. Afin de mieux comprendre les évolutions en température, les propriétés de photoluminescence (PL) des films minces d'oxyde de zinc dopé à 1,6 at.% en Tb et 1,2 at.% en Eu ayant subi des recuits à différentes températures ont été mesurées et comparées à celles obtenues pour le film déposé sans recuit. Comme pour les simples dopages, les propriétés de photoluminescence du film non recuit codopé se sont révélées être très faibles vraisemblablement à cause de la présence de nombreux défauts non radiatifs dans la matrice de ZnO. Une augmentation de la PL seulement est observée à partir d'un recuit à 800°C et particulièrement à partir de 900°C où nous pouvons constater un début d'apparition de structure fine au niveau de la réponse PL (Figure 48). Celle-ci progresse avec l'augmentation de la température de recuit du film jusqu'à 1100°C. À partir de 1200°C, nous pouvons constater des différences dans la signature PL. En effet, les composantes des pics des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'euporium et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ du terbium s'inversent. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 48, l'émission dans le rouge de l'euporium à 615 nm est plus intense que les émissions du terbium et ceci malgré une concentration en euporium inférieure à celle du terbium. Ceci résulte du transfert d'énergie du terbium vers l'euporium. Pour expliquer cette évolution des propriétés optiques et afin d'apporter des éléments pour tenter de mieux comprendre ce phénomène de transfert d'énergie du terbium à l'euporium, une étude plus complète que dans les cas précédents de la structure des films recuits et plus particulièrement des inclusions a donc été réalisée. Des sections transverses de ces films recuits à des températures allant de 700°C à 1200°C pendant 1h ont été analysées tandis qu'une approche spectroscopique en EELS pour sonder les degrés d'oxydation a été menée.

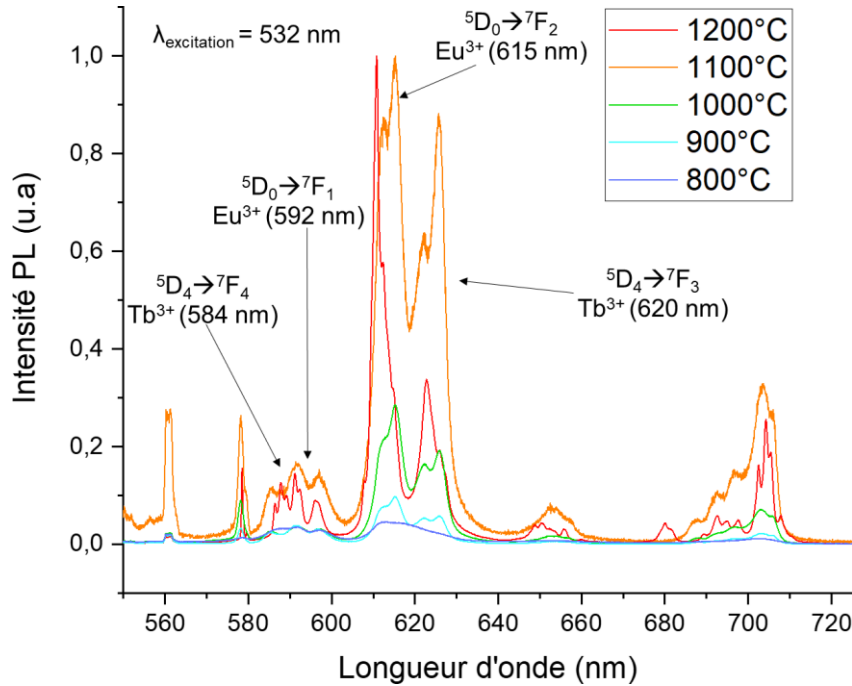


Figure 48 : Mesures des propriétés de photoluminescence des films de ZnO codopé avec Eu et Tb recuits à différentes températures

II.1 Etude de la morphologie générale des films

Dans un premier temps, de l'imagerie et des cartographies chimiques à faible grossissement ont été effectuées afin d'avoir une vue globale de la morphologie et de la composition des films. L'ensemble de ces images sont répertoriées dans la Figure 49. Comme dit précédemment, le dopage à l'aide de la pulvérisation cathodique s'est montré uniforme dans toute l'épaisseur du film sans traitement thermique. Après un recuit à 700°C, la cartographie chimique a montré qu'une ségrégation des espèces lanthanides avait eu lieu principalement à la base du film, juste au-dessus de la fine couche de silice qui bloque la diffusion des lanthanides dans le substrat. Les images enregistrées à cette température montrent encore la croissance colonnaire des films de ZnO sur le substrat de silicium. L'analyse chimique du ZnO:Eu/Tb recuit à 800°C montre que les lanthanides migrent également vers les joints de grains (grosses taches blanches à 800°C) et que des cavités importantes se forment au sein du film dont la taille augmente avec un recuit à 900°C. Des observations en diffraction des rayons X réalisées par Christian Davesne⁶ a montré que cette migration de terres rares à l'interface et aux joints de grain permet au ZnO de retrouver les paramètres de maille du matériau massif.

À 900°C, la ségrégation observée auparavant donne lieu à la formation d'une plus large couche en bas du film. Celle-ci est riche en terres rares et épaisse d'une vingtaine à une trentaine de nanomètres. Cette couche est en fait composée d'un grand nombre d'inclusions cristallisées. La taille de ces inclusions augmente ensuite avec la température de recuit de 1000°C à 1200°C

et ont tendance à être beaucoup plus distantes les unes des autres. La morphologie des inclusions varie elle aussi avec la température. Jusqu'à 1000°C, les inclusions n'ont pas de formes particulières alors qu'à 1100°C et dans certaines régions du film à 1200°C, elles présentent des formes plus géométriques avec des facettes et des angles entre elles d'environ 110-120°. À partir de 1000°C, les résultats EDS indiquent que la teneur en zinc du film diminue jusqu'à n'être présent que sous forme de traces à 1100 et 1200°C.

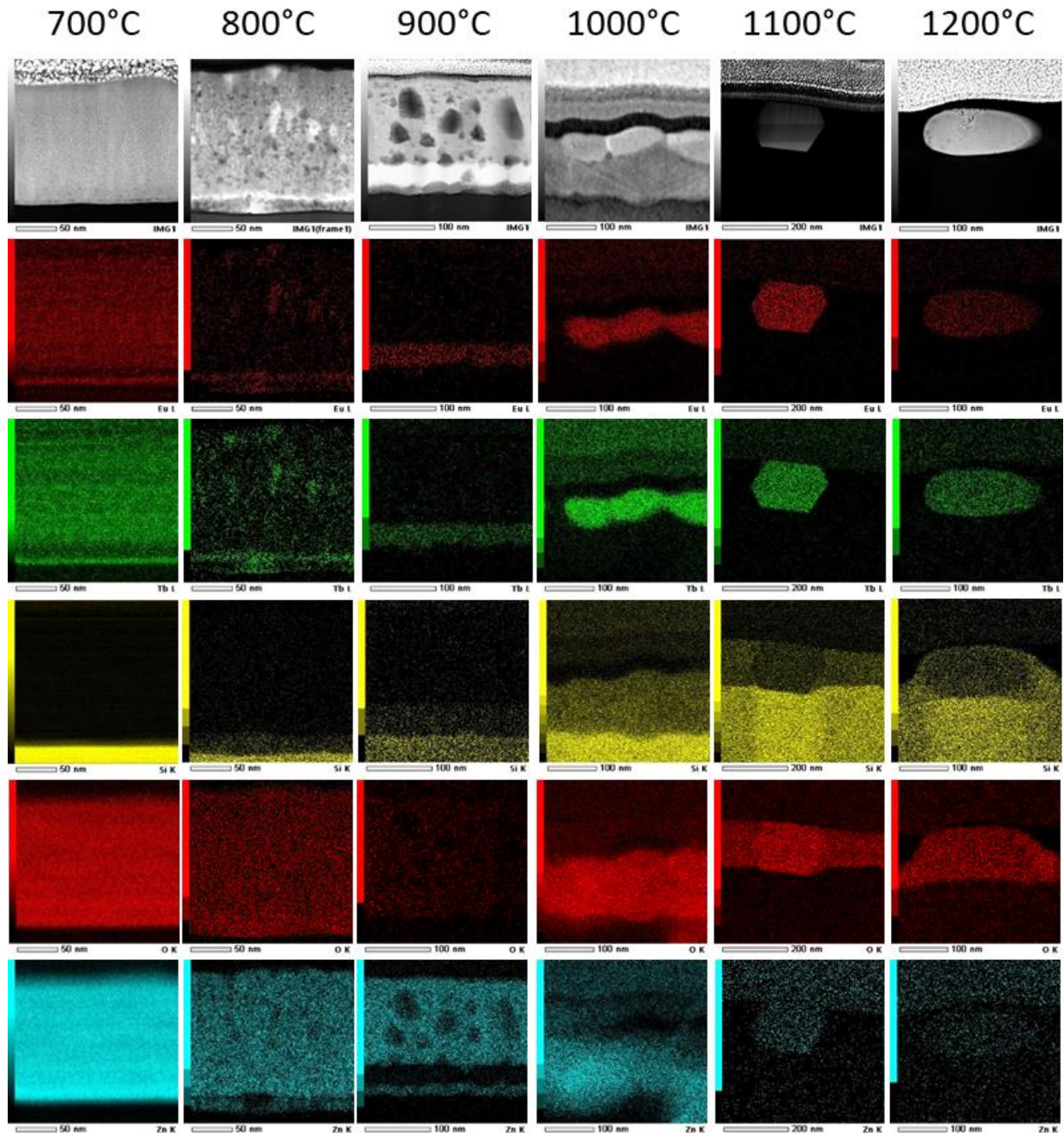


Figure 49 : Cartographies chimiques (EDS) sur les films recuits de 700°C à 1200°C avec les images STEM-HAADF correspondantes

Comme le montre la Figure 50, une exception a été observée à 1200°C, où le zinc forme lui aussi des inclusions avec le silicium mais celles-ci ont rapidement disparu au fil des observations car instables sous le faisceau électronique. Notons l'absence de terres rares dans ces quelques grains qui sont vraisemblablement du silicate de zinc (Zn_2SiO_4) instable sous le faisceau mais contrairement aux films avec dopages simples recuits précédemment présentés, des tomographies en diffraction électronique ont pu être enregistrées et sont détaillées plus loin dans la Partie II.2.2b. L'analyse chimique des autres inclusions (beaucoup plus nombreuses) à différentes températures indique que nous sommes en présence de silicates de terres rares. Toutefois, grâce à ces analyses EDS, deux compositions différentes ont été observées : une pour les inclusions de 900°C à 1100°C avec un rapport TR/Si proche de 1,5 et une autre pour certaines inclusions de 1100°C à 1200°C avec un rapport TR/Si proche de 1.

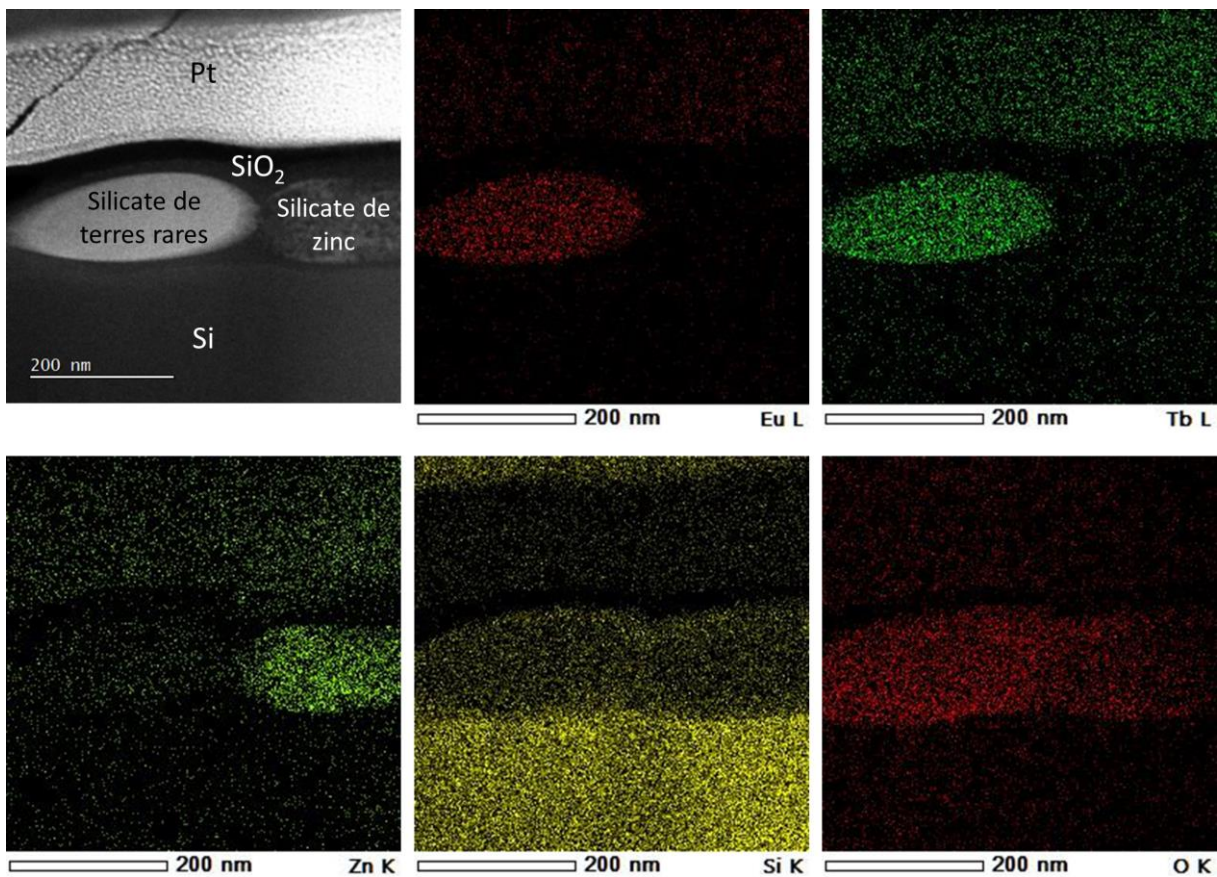


Figure 50 : Cartographies EDS de l'échantillon recuit à 1200°C présentant une inclusion de willémité Zn_2SiO_4

II.2 Etude structurale des inclusions

Comme dans le cas des inclusions formées dans les films avec dopage simple, nous avons entrepris une étude structurale par tomographie en diffraction électronique 3D (3D-ED) en utilisant la précession du faisceau pour les films recuits de 900°C à 1200°C. Comme l'analyse EDS nous a dévoilé deux compositions distinctes, nous allons donc dans un premier temps nous

intéresser aux inclusions de silicates de terres rares formées de 900 à 1100°C puis aux inclusions de l'échantillon recuit à 1200°C qui présentent la seconde composition.

II.2.1 Inclusions de 900°C à 1100°C : formation d'une structure oxyapatite

II.2.1.a La composition

La composition des inclusions a été estimée par analyse EDS en TEM et/ou en STEM lors de l'acquisition de cartographies chimiques. Seules les espèces lanthanides, silicium et oxygène y sont présentes. Différentes informations peuvent être déduites de ces analyses tels que les rapports entre espèces. Le rapport terbium/europium (Tb/Eu) est constant dans toutes les inclusions avec une valeur aux alentours de 1,3. Cette valeur est comparable à la valeur du dopage initial du film avec les 1,2 at.% en europium et les 1,6 at.% en terbium qui donnent un rapport Tb/Eu de 1,33 nominal. Un autre rapport d'espèces chimiques peut être déduit de ces analyses, le rapport lanthanides/silicium (Ln/Si). Toutefois, celui-ci est plus difficilement interprétable. En effet, l'environnement des inclusions est très riche en Si avec le substrat et la silice SiO₂ qui se forme autour des inclusions prenant la place du ZnO. La composition des plus petites inclusions est d'autant plus difficile à atteindre car la sonde électronique couvre une zone de taille supérieure à celles-ci et nous sommes donc souvent confrontés à la contribution du signal de l'environnement. Le rapport Ln/Si a donc été déterminé sur les plus grosses inclusions et celui-ci tend vers 1,5.

II.2.1.b Résolution de structure par 3D-ED et imagerie STEM-HAADF

Des tomographies avec précession des électrons ont été réalisées sur la plupart des inclusions présentes dans les différentes préparations FIB. Dans un premier temps, l'analyse de tous les clichés s'est faite avec le logiciel PETS2.0 et grâce à celui-ci, le réseau réciproque en trois dimensions a été reconstruit. À partir de ce réseau réciproque, une maille quasiment équivalente, à quelques dixièmes d'Angstrom près, pour toutes les inclusions tomographiées, a été déterminée. Cette maille élémentaire est de type hexagonale avec un paramètre a compris entre 9,25 et 9,4 Å et un paramètre c entre 6,7 et 6,9 Å. Les intensités de réflexions ont été intégrées sur la base de cette métrique. Des affinements des paramètres de maille, des paramètres d'intégration des intensités, d'orientation des clichés de diffraction ont été réalisés sur chaque jeu de données.

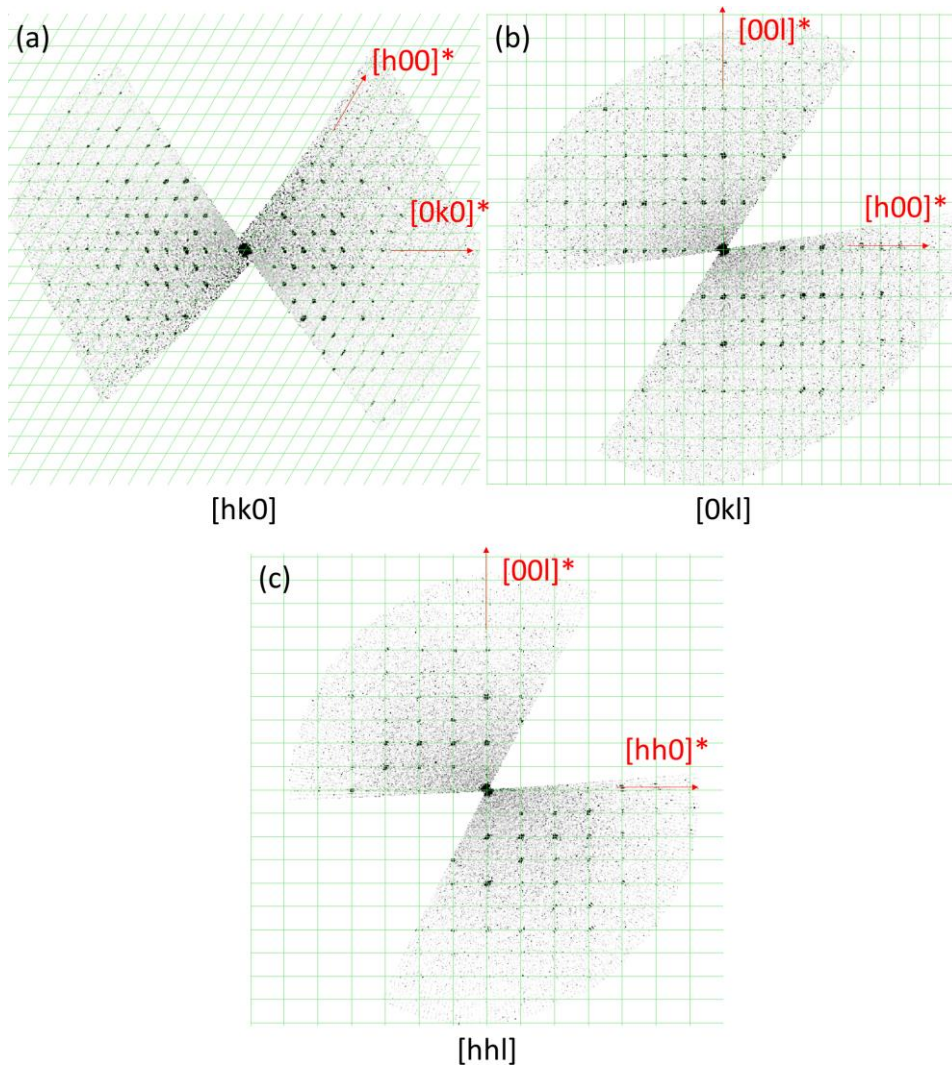


Figure 51 : Reconstruction de différentes sections de l'espace réciproque

Ensuite, des sections du réseau réciproque ont été reconstruites telles que celles de la Figure 51 afin d'étudier les conditions d'extinctions et donc de déterminer les groupes d'espace compatibles. L'analyse de ces sections a permis d'observer une seule condition $l=2n$ sur l'axe 00l indiquant la présence d'un axe de symétrie 6_3 le long de l'axe c. Cette condition mène aux groupes d'espace $P6_3$, $P6_3/m$ et $P6_3/mmm$. Comme pour les dopages simples, les tests de symétrie sur JANA2006 ont montré que le groupe $P6_3/m$ donne les meilleurs facteurs de fiabilité et ce groupe d'espace a été gardé pour les prochaines étapes de la résolution de structure.

La résolution de la structure a été réalisée avec le logiciel JANA2006 à partir des intensités intégrées par PETS2.0. À l'aide de la composition approximative déduite des analyses EDS, des expériences antérieures et de l'algorithme Superflip, qui est un algorithme de détermination de structure dit de « charge flipping », une cartographie en trois dimensions de potentiels électroniques est obtenue (Figure 52.a). Sur cette dernière, les positions des cations, ici les

lanthanides et le silicium, sont souvent les plus visibles (Figure 52.b). La position des atomes d'oxygène, plus légers, peut être observée directement ou par analyse de cartes de Fourier selon la qualité du jeu de données (Figure 52.c). La plupart du temps, pour déterminer l'intégralité du réseau anionique, il faut passer par l'analyse des résidus électroniques (carte de Fourier différence) (Figure 52.c) et trier pour ne garder que les potentiels étant à des distances raisonnables des terres rares, silicium et des autres atomes d'oxygène déjà placés. L'opération est répétée jusqu'à obtenir un modèle structural cohérent.

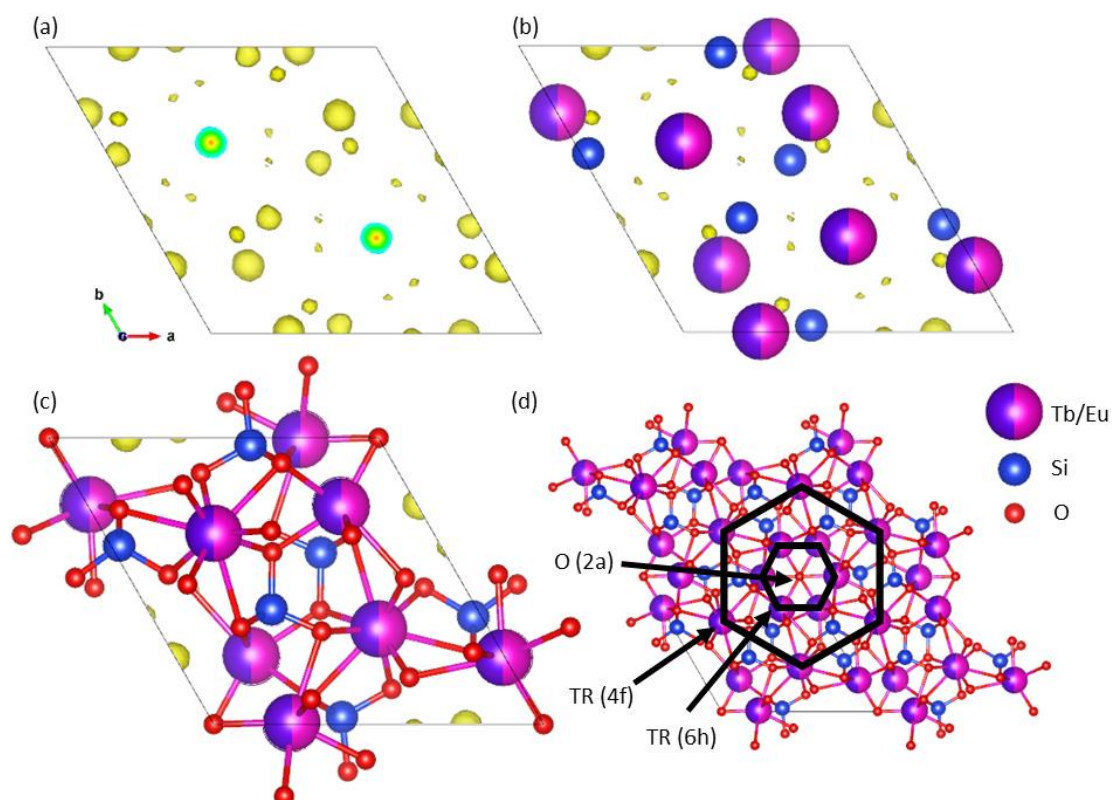


Figure 52 : (a -> c) Attribution des potentiels électroniques aux différentes espèces (c et d) Modèle déterminé vu selon la direction [001] avec une et 4 mailles représentées respectivement

Lors des premiers cycles d'affinements en approximation cinématique, de forts facteurs d'agitation thermique ont été observés sur l'un des sites lanthanides rappelant le caractère lacunaire du site. Les affinements dynamiques réalisés sur plusieurs particules ont bien validé le déficit en lanthanides identifié sur le site 4f avec une occupation proche de la valeur 0,833 référencée⁸⁴. Ce site 4f est rempli en moyenne à 83% alors que l'occupation du site oxygène O (2a) voit sa valeur fluctuer sur une grande gamme pouvant aller d'un tiers d'occupation à une occupation totale. Nous sommes ici sans doute confrontés aux limites de la technique qu'est la 3D-ED dans l'affinement des atomes légers tel que l'oxygène. Même si la non-stœchiométrie en oxygène est avérée, sa quantification à partir de données PEDT n'est pas accessible en l'état. Dans les tableaux suivants les taux d'occupation des sites oxygène ont été fixés à 1. On peut

également noter que la formule qui découle de l'affinement, $\text{Ln}_{9,39}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, révèle les lanthanides à un état d'oxydation 3+.

Tableau 4 : Exemples de résultats obtenus après affinements cinématiques et dynamiques des paramètres structuraux

R(obs)= 26,09 WR(all)= 38,94		Affinement cinématique					
		x	y	z	Occ.	U (iso)	Site Sym.
RE1		0,23142(62)	-0,00729(60)	1/4	1	0,0004(19)	6h m..
RE2		2/3	1/3	-0,00258(107)	1	0,006(2)	4f 3..
Si1		0,6253(19)	0,0247(19)	1/4	1	-0,006(2)	6h m..
O1		0,5362(61)	0,1218(62)	1/4	1	0,032(10)	6h m..
O2		0,7548(27)	0,0998(28)	0,0597(34)	1	0,010(4)	12i 1
O3		0,3012(44)	0,4798(43)	1/4	1	0,013(7)	6h m..
O4		0	0	1/4	1	0,026(15)	2a -6..

R(obs)= 12,09 WR(all)= 15,03		Affinement dynamique (positions + facteurs d'agitation)					
		x	y	z	Occ.	U (aniso)	Site Sym.
RE1		0,23207(13)	-0,00761(13)	1/4	1	0,003	6h m..
RE2		2/3	1/3	0,00036(36)	1	0,017	4f 3..
Si1		0,62748(41)	0,02753(41)	1/4	1	-0,001	6h m..
O1		0,52351(67)	0,12365(71)	1/4	1	0,012	6h m..
O2		0,74808(56)	0,08695(59)	0,06318(95)	1	0,019	12i 1
O3		0,32219(79)	0,48931(76)	1/4	1	0,017	6h m..
O4		0	0	1/4	1	0,020	2a -6..

R(obs)= 12,89 WR(all)= 15,51		Affinement dynamique (positions + occupations)					
		x	y	z	Occ.	U (aniso)	Site Sym.
RE1		0,23180(13)	-0,00767(13)	1/4	1	0,003	6h m..
RE2		2/3	1/3	0,00016(33)	0,847(4)	0,003	4f 3..
Si1		0,62723(41)	0,02772(41)	1/4	1	-0,001	6h m..
O1		0,52533(67)	0,12483(72)	1/4	1	0,012	6h m..
O2		0,74972(56)	0,08856(61)	0,06259(97)	1	0,019	12i 1
O3		0,32189(80)	0,49117(79)	1/4	1	0,017	6h m..
O4		0	0	1/4	1	0,020	2a -6..

Dans le but de valider notre modèle structural, nous avons effectué de l'imagerie résolue à l'échelle atomique en STEM-HAADF. Plusieurs axes de zones ont été orientés et acquis. Les images STEM-HAADF expérimentales ont ensuite été comparées à des simulations réalisées à partir du modèle structural grâce au logiciel JEMS. Les simulations nous ont permis d'indexer nos clichés expérimentaux en plus de valider définitivement le modèle structural déterminé et affiné à partir des données de 3D-ED. Comme nous pouvons le voir en Figure 53, toutes les simulations pour les directions [001], [100], [102], [201], [101] et [123] sont en accord avec les images expérimentales acquises selon six axes de zone différents. Sur ces simulations, en accord avec l'expérimental, nous pouvons noter que certaines rangées de lanthanides apparaissent plus contrastées que d'autres. Cet effet vient de la projection des deux sites lanthanides RE1 et RE2 qui aboutissent, selon l'axe de zone considéré, à des densités électroniques différentes.

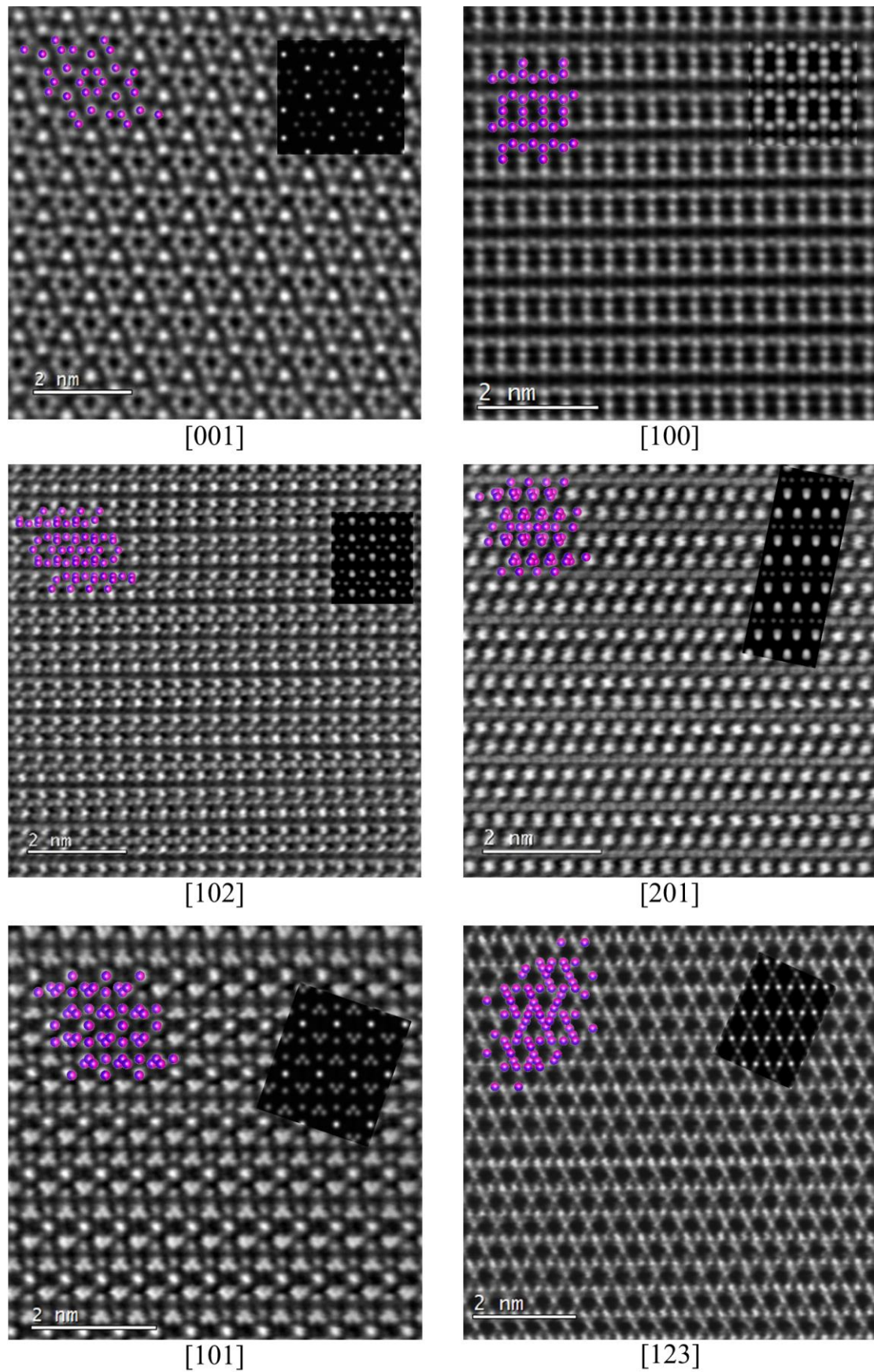


Figure 53 : Validation du modèle structural déterminé par imagerie STEM-HAADF expérimentale. Pour chaque image expérimentale, le modèle atomique et les images simulées sont incorporées.

II.2.1.c Étude des états d'oxydation : bond valence et spectroscopie EELS

Pour compléter les mesures de photoluminescence, nous avons entrepris une étude des degrés d'oxydation des lanthanides dans cette structure, ce paramètre étant très important dans l'apparition des propriétés optiques. Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes : la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS) sur la base de l'étude des seuils en énergie et le calcul empirique dit de bond valence à partir des distances interatomiques issues des affinements dynamiques.

La signature des lanthanides a été mesurée en mode STEM-EELS avec une dispersion de 0,1 eV/canal afin d'obtenir des seuils les plus résolus possibles (Figure 54.a). Ces derniers ont été comparés à des résultats provenant de la littérature, obtenus en Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS) (Figure 54.b et Figure 54.c). Il nous est alors apparu que l'euprium et le terbium présentent les signatures attendues pour un état d'oxydation 3+. En effet, pour le seuil de l'euprium, nous retrouvons bien les trois pics consécutifs à 1129, 1132 et 1135eV composant le pic M5 observé dans le cas⁸⁵ du Eu(III)Cl₃ (en bleu dans la Figure 54.b). Nous observons un léger décalage des seuils énergétiques entre nos résultats et ceux observés par Zhuravleva et al.⁸⁵. Celui-ci est très probablement causé par un léger décalage de notre pic « zero-loss » lors de l'acquisition. Néanmoins, en analysant de manière relative les différences d'énergie entre les pics et la forme générale du seuil, cela nous permet d'affirmer que l'euprium est présent dans son état d'oxydation 3+. Nous avons aussi déterminé que le terbium est présent également sous son état d'oxydation 3+ par comparaison de la forme du seuil et positions relatives des deux pics (M5 à 1241 eV et M4 à 1275 eV) avec le seuil du terbium 3+ obtenu par Cuartero et al.⁸⁶ dans le composé TbMnO₃ (Figure 54.c). Le terbium 3+ se caractérise par la présence d'un épaulement à la droite de ses deux pics et un écart de 30 eV entre les deux pics.

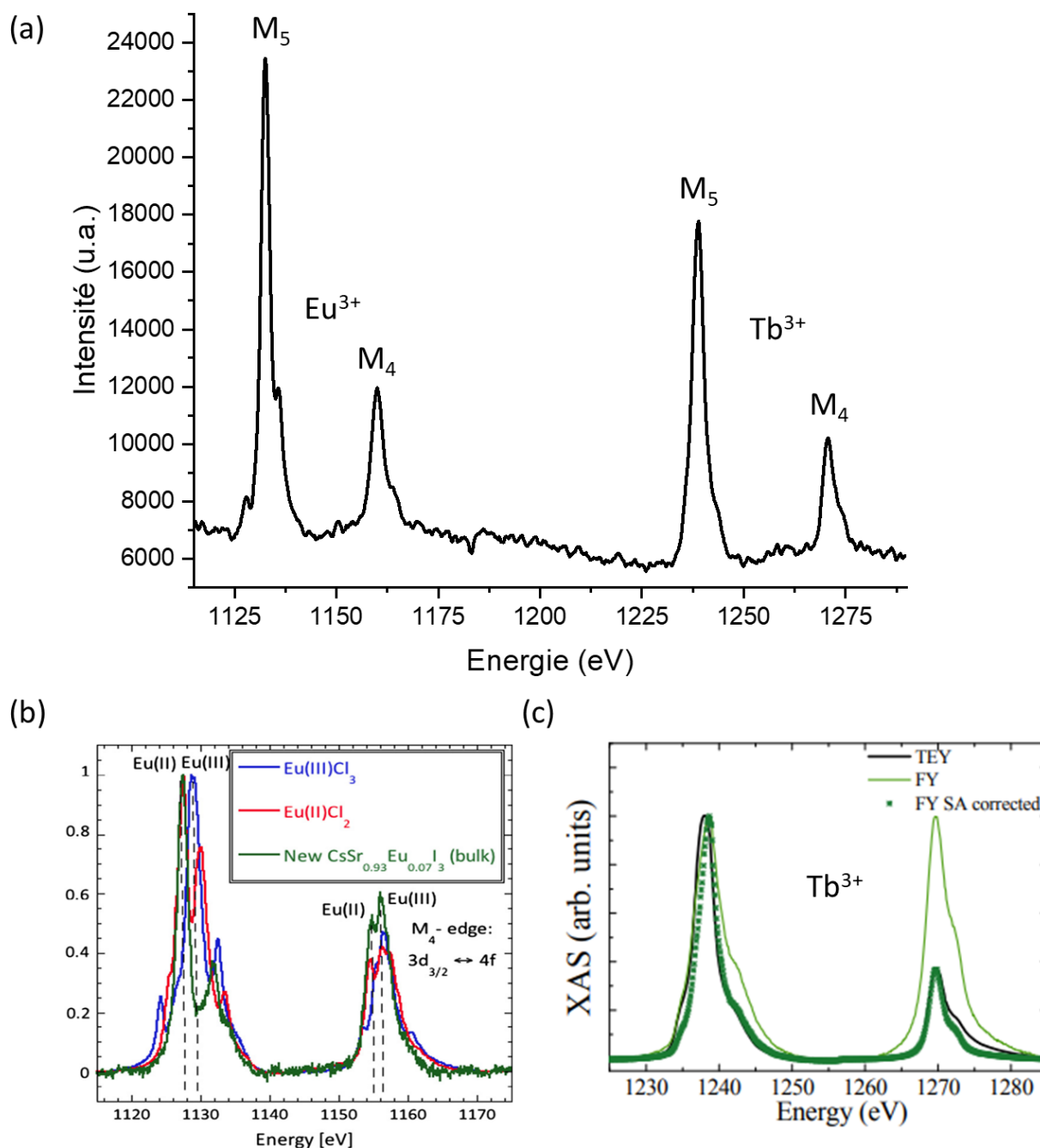


Figure 54 : (a) Spectre EELS expérimental acquis avec une dispersion de 0,1eV/canal (b) Signature en XAS de l'Europium sous différents degrés d'oxydation obtenue par Zhuravleva et al.⁸⁵ (c) Signature en XAS du Terbium $3+$ dans TbMnO_3 obtenue par Cuartero et al.⁸⁶

Afin de retrouver ces résultats d'une autre manière, nous avons aussi calculé de manière approchée les états d'oxydation des lanthanides dans la structure à partir des positions affinées des modèles structuraux déterminés par 3D-ED. Ce calcul, dit de bond valence, prend en compte les rayons ioniques des lanthanides et des oxygènes ainsi que le nombre d'atomes d'oxygène voisins et les distances les séparant des lanthanides. Les calculs ont été réalisés en prenant en compte que le terbium et l'euporium partagent strictement le même site de même taille. Cela a pour effet que les résultats obtenus pour le terbium, qui a un rayon ionique

légèrement plus petit que celui de l'euporium, sont biaisés et plus écartés des valeurs attendues avec des valeurs d'états d'oxydation allant de 2,6 à 2,85. Pour rappel, le terbium n'est stable que sous les états d'oxydation 3+ et 4+. Les valeurs se rapprochent néanmoins plus de l'état 3+ que de l'état 4+ ce qui est en accord avec les données EELS. Les valeurs obtenues pour l'euporium dans ces sites sont quant à elles plus pertinentes, cela est dû à la taille des sites plus adaptée à l'euporium, avec des valeurs calculées comprises entre 2,83 et 3,1. Les résultats obtenus par cette méthode de calcul sont certes des valeurs approchées mais permettent d'avoir une seconde estimation du degrés d'oxydation des lanthanides dans cette structure. Ces valeurs approchées confirment bien les expérimentaux obtenus en EELS.

Nous avons aussi analysé le seuil de l'oxygène qui peut contenir des informations sur les états d'oxydation des éléments auxquels il est lié et aussi des informations en lien avec les lacunes d'oxygène ce qui est intéressant dans le cas de la structure apatite. Deux types de signatures d'oxygène ont été observées, comme nous pouvons le voir sur le graphique présenté en Figure 55.a, une pour les pointés 1,2,4 et 5 et une autre pour le pointé 3 (fine inclusion). La première signature présente une large bande allant de 532 jusqu'à 538 eV alors que la seconde (fine inclusion) présente une signature composée d'un pic avec un maximum vers 536,5 eV avec un possible épaulement de 530 à 534 eV. Afin de comprendre ces différentes signatures, des profils EELS ont été réalisés. Il s'est alors avéré que le seuil de l'oxygène dans nos échantillons est fortement corrélé à l'épaisseur de la particule sondée. En effet, au sein d'une même particule la signature obtenue au cœur de celle-ci ou en périphérie est différente. Il se pourrait alors que pour les parties les plus fines nous soyons confrontés à la signature de l'oxygène dans la silice formée autour des particules. La signature au cœur des particules serait alors plus représentative de l'échantillon et correspondrait à celle obtenue pour les pointés 1,2,4 et 5 et donc à un palier. L'absence de pré-pic dans la signature observée est en accord avec la littérature où la disparition de celui-ci est liée avec l'apparition de lacunes d'oxygène dans le matériau. Si nous prenons l'exemple d'un film de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO) déposé sur un substrat de SrTiO_3 (STO), Nord et al.⁸⁷ ont montré que des lacunes d'oxygène se forment à l'interface. Ils ont réalisé des analyses EELS du seuil de l'oxygène de part et d'autre de l'interface ainsi qu'au niveau de celle-ci (Figure 55.b). La signature de l'oxygène qu'ils ont obtenue pour l'interface est semblable à celle observée pour nos inclusions ne montrant pas le pré-pic et présentant un palier.

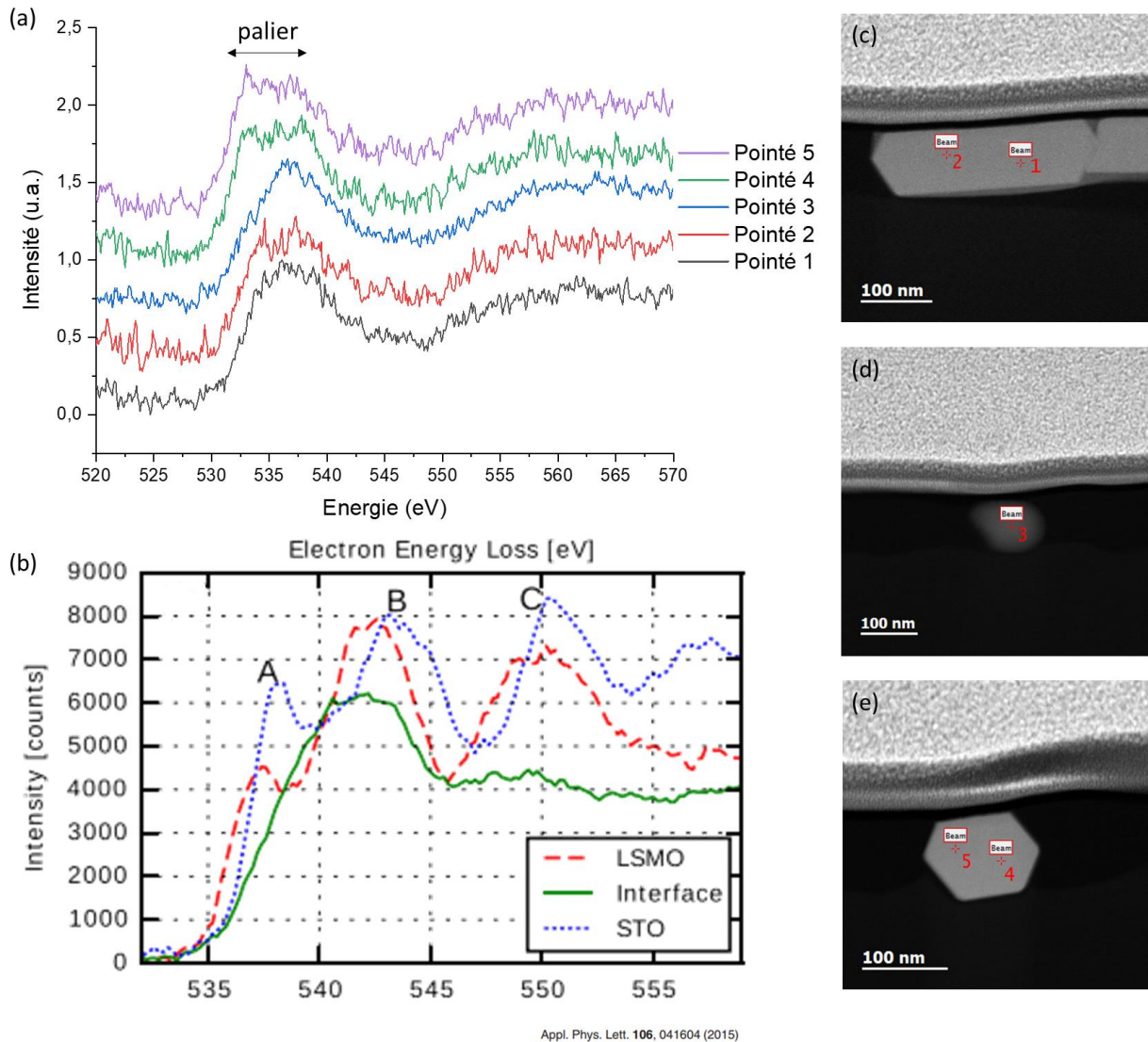


Figure 55 : (a) Analyses EELS du seuil d'oxygène acquises avec une dispersion de 0,1 eV/ch sur différentes inclusions (b) Seuils de l'oxygène obtenus par Nord et al.⁸⁷ dans le cas du film de LSMO déposé sur STO (c-e) Images HAADF avec l'emplacement des pointés d'analyse

II.2.1.d Etude d'une possible mise en ordre préférentielle des lanthanides par spectroscopie

La structure oxyapatite possédant deux sites distincts pour les lanthanides TR1 et TR2, nous avons voulu étudier si les lanthanides europium et terbium avaient tendance à préférer un site par rapport à l'autre. Cette question est en effet importante en terme de transfert d'énergie entre les deux terres rares. Pour cela, nous avons réalisé des cartographies STEM-EDS à l'échelle atomique en nous focalisant sur des axes de zone où les deux sites ne se superposent pas en projection. Seuls deux axes de zones, [001] et [100], permettent de dissocier les rangées TR1 et TR2. Les tentatives de cartographies n'ont malheureusement pas permis d'affirmer sans réserve un quelconque placement préférentiel d'un des deux lanthanides sur un site comme le montre la Figure 56.f pour une acquisition en axe de zone [001]⁸⁸. En effet, lorsque nous superposons les cartographies de l'euporium (Figure 56.c) et du terbium (Figure 56.d), nous

obtenons alors une cartographie avec une majorité de jaune montrant alors que les deux éléments sont répartis également sur les deux sites avec un ratio initial du dopage toujours en accord avec le rapport Tb/Eu aux alentours de 1,2-1,3. Toutefois cette mesure très locale n'exclut pas un possible remplissage préférentiel à l'échelle de la cristallite mais le temps d'acquisition nécessaire pour une telle mesure était malheureusement incompatible avec la dérive mécanique du porte-objet. Une approche similaire a été testée avec des données EELS sans résultat probant.

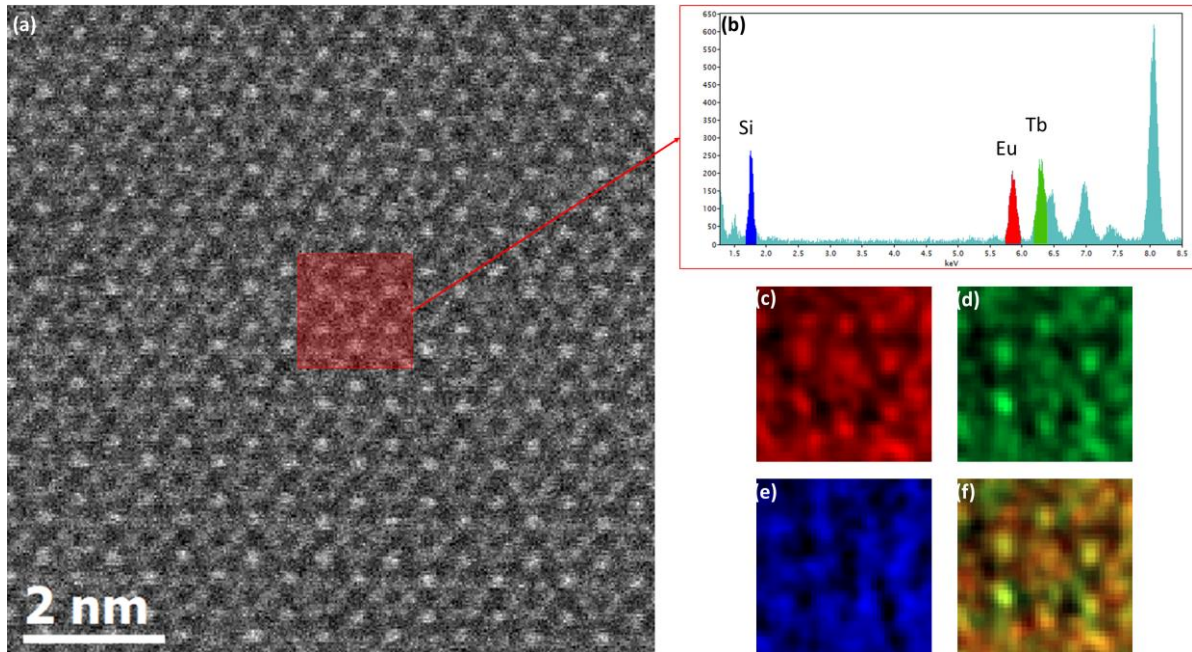


Figure 56 : (a) Image STEM-HAADF de la zone analysée (b) Spectre EDS de la zone sondée en rouge (c-e) Cartographies EDS de l'Eu, du Tb et du Si respectivement (f) Superposition des cartographies de l'Eu et du Tb

II.2.2 Inclusions à 1200°C : mélange structure oxyapatite/disilicate

II.2.2.a La composition

Dans les premières lames minces préparées à partir du film de ZnO:Eu/Tb recuit à 1200°C, seules des inclusions sans forme particulière étaient présentes. Dans une seconde série de préparations dans une autre région du film original, les lames ont montré le maintien de certaines inclusions à structure apatite qui possèdent des formes géométriques particulières. Les inclusions n'ayant pas de formes géométriques possèdent une composition différente de celles observées pour les formes géométriques, avec un rapport (Eu+Tb)/Si se rapprochant de 1 donc plus proche d'un disilicate que d'une phase oxyapatite. Ce résultat semble logique et s'explique par une diffusion plus importante du silicium du substrat causant un enrichissement en Si des inclusions et donc l'apparition de disilicates de terres rares. Le rapport Tb/Eu est quant à lui constant et égal à 1,29 proche du rapport du film initial de 1,33. Il semble donc qu'un recuit à

1200°C mène à la coexistence d’inclusions de silicates de lanthanides avec au moins deux structures distinctes. Les inclusions métastables contenant encore une quantité importante de zinc observées lors de l’étude à faible grossissement (Figure 50) possèdent également du silicium avec un rapport Zn/Si proche de 2 laissant penser que nous sommes en présence du silicate de zinc connu sous le nom de willémitte Zn_2SiO_4 . Par ailleurs, le reste du film est constitué de silice.

II.2.2.b Résolution de structure par PEDT et imagerie des inclusions riches en TR

L’approche 3D-ED nous a permis de reconstruire l’espace réciproque de ces inclusions et de valider ce scénario. De celui-ci, nous avons pu déterminer des mailles potentielles. Pour les formes plus géométriques, une maille hexagonale avec une métrique proche de $9,3 \times 9,3 \times 6,8 \text{ \AA}^3$ est révélée validant la présence d’une structure oxyapatite similaire à celle observée à 1100°C. Pour l’autre type d’inclusions, la métrique qui ressort de nos jeux de données est une maille triclinique avec des paramètres tels que :

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
5,32(2)	8,34(2)	12,72(2)	90,12(2)	91,69(3)	93,09(3)

Puisque la maille est triclinique, le choix du groupe d’espace est limité à deux possibilités : P1 ou P-1. Pour les différencier, des tests de symétrie ont été réalisés et les meilleurs facteurs de fiabilité ont été obtenus pour le groupe centrosymétrique P-1. Nous avons donc procédé à la résolution de structure en considérant ce dernier et un modèle structural a été déterminé de la même manière que dans les précédents cas à l’aide de cartes de Fourier. Compte tenu de la métrique, de la composition et du modèle structural obtenu (Figure 57), nous avons tous les éléments pour conclure que nous étions en présence d’un disilicate de type F, toujours en suivant la nomenclature de Felsche⁸³. Le type F du disilicate est normalement observé seulement pour l’euporium et le samarium, ce qui montre que la taille de l’euporium, même présent en plus petite quantité que le terbium, l’emporte sur celle du terbium. Ce type F a une structure plus conventionnelle pour un disilicate que le type B (Figure 42.c) observé dans le cas du dopage simple au terbium (Figure 42.c) car nous y retrouvons les unités Si_2O_7 caractéristiques dans lesquelles les deux tétraèdres de SiO_4 sont liés par un sommet comme nous pouvons le voir sur le modèle structural en Figure 57.

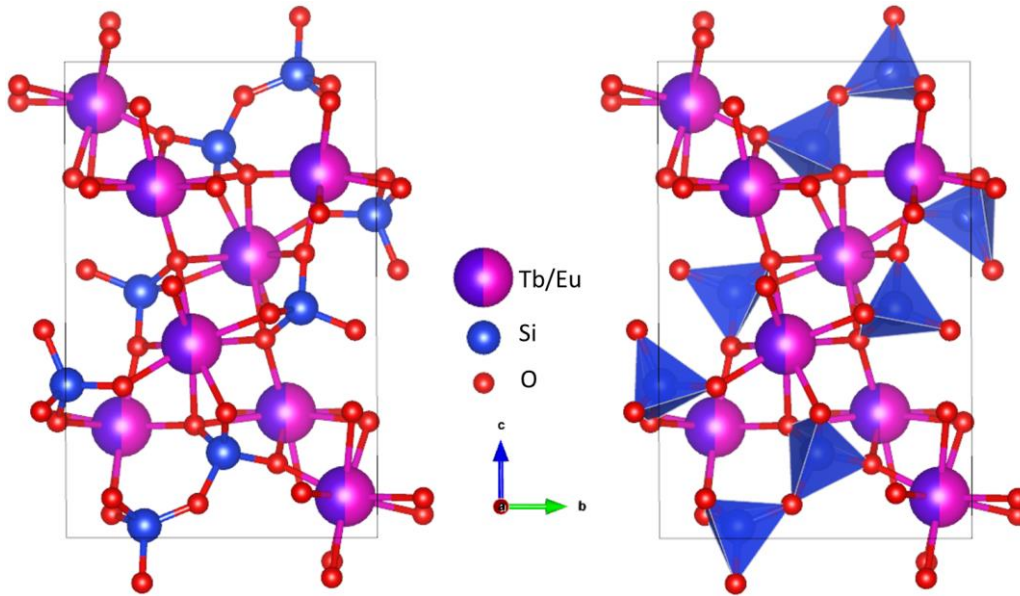


Figure 57 : Modèle structural déterminé et affiné du disilicate de terbium et d'europium $(Eu,Tb)_2Si_2O_7$

Tableau 5 : Paramètres structuraux du disilicate type F affinés à partir des données de PEDT

R(obs)= 13,98 wR(all)= 13,21	x	y	z	Occ.	U (aniso)	Site	Sym.
Eu1	0,26675	0,7068	0,26256	1	0,01	2i	1
Eu2	0,26763	1,17928	0,2337	1	0,009	2i	1
Eu3	-0,25182	0,40528	0,40719	1	0,009	2i	1
Eu4	0,75772	0,89634	0,08693	1	0,01	2i	1
Si1	-0,21147	1,00442	0,32124	1	0,017	2i	1
Si2	-0,28039	0,50584	0,17884	1	0,006	2i	1
Si3	0,20705	0,74873	-0,02538	1	0,009	2i	1
Si4	0,69916	0,75721	0,48288	1	0,013	2i	1
O1	-0,10247	0,18341	0,31839	1	0,025	2i	1
O2	0,12342	0,7569	0,09464	1	0,021	2i	1
O3	0,00304	0,92059	0,26518	1	0,012	2i	1
O4	0,39196	1,23199	0,40222	1	0,018	2i	1
O5	0,05922	0,34375	0,52893	1	0,016	2i	1
O6	0,49178	1,41382	0,23682	1	0,014	2i	1
O7	0,60804	0,67875	0,15629	1	0,016	2i	1
O8	0,49197	0,64013	0,41772	1	0,009	2i	1
O9	-0,1942	0,42326	0,07152	1	0,019	2i	1
O10	-0,03872	0,51511	0,2622	1	0,01	2i	1
O11	0,01779	1,14753	0,08351	1	0,013	2i	1
O12	0,45941	0,85375	0,95061	1	0,017	2i	1
O13	0,45438	0,02681	0,75592	1	0,019	2i	1
O14	0,25641	0,06901	0,56322	1	0,061	2i	1

Dans le cas des inclusions riches en zinc, des tomographies ont également été réalisées avant qu'elles ne soient détruites par l'effet du faisceau afin de vérifier l'hypothèse du Zn_2SiO_4 . Une métrique hexagonale a pu être déterminée dans un premier temps avec des paramètres tels $a = b = 13,808(4) \text{ \AA}$ et $c = 9,314(2) \text{ \AA}$. L'étude des sections du réseau réciproque à partir de cette

métrique a montré des conditions de symétrie propres à un réseau de type R ($hkl : -h+k+l = 3n$) (Figure 58).

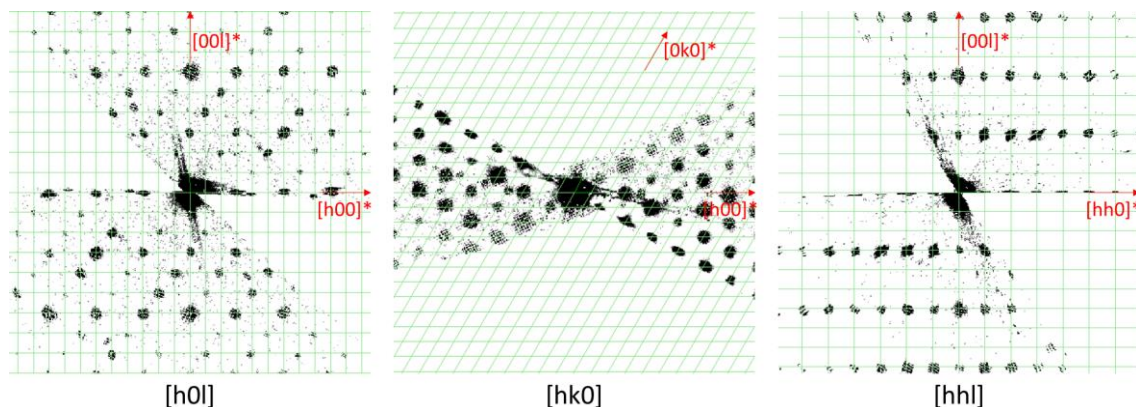


Figure 58 : Sections du réseau réciproque reconstruites à partir des données de PEDT

Les tests de symétrie qui ont suivi ont montré que le groupe d'espace $R\bar{3}$ est le groupe qui permet d'obtenir les meilleurs facteurs de reliabilité. Une résolution de structure a alors été effectuée à l'aide de l'algorithme Superflip avec ce groupe d'espace et de la composition approchée. Sans avoir besoin de passer par des cartes de Fourier, l'algorithme nous propose alors une carte des potentiels électroniques et modèle structural qui correspond à la willémite Zn_2SiO_4 (Figure 59 et Tableau 6).

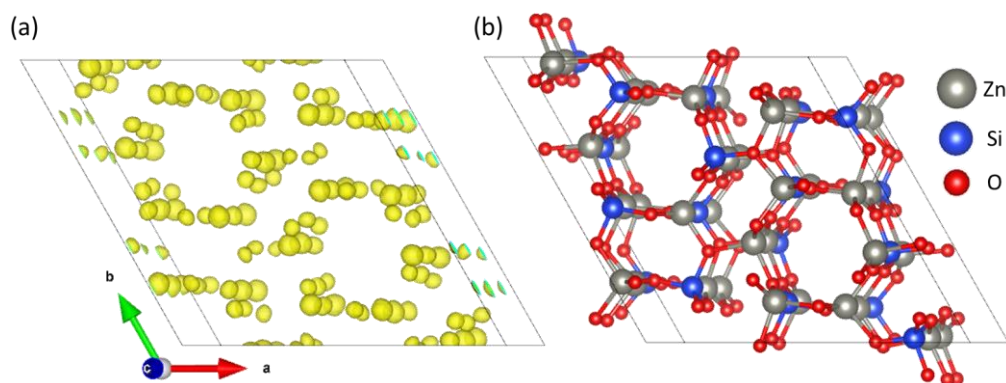


Figure 59 : (a) Cartographie 3D des potentiels électroniques (b) Modèle structural de la willémite déduit des données de PEDT

Tableau 6 : Paramètres structuraux de la willémite affinés à partir des données de PEDT

	x	y	z	Occ.	U	Site	Sym.
Zn1	0,20875(19)	0,19106(18)	0,41547(23)	1	0,002	18f	1
Zn2	0,47527(18)	0,35736(18)	0,41550(23)	1	0,001	18f	1
Si1	0,01631(34)	0,21210(37)	0,25120(45)	1	0,003	18f	1
O1	0,21679(47)	0,11054(46)	0,24882(62)	1	0,000	18f	1
O2	0,08235(48)	0,20895(48)	0,10853(63)	1	0,001	18f	1
O3	0,07619(47)	0,20520(47)	0,39401(60)	1	0,000	18f	1
O4	0,32981(48)	0,34498(44)	0,41753(63)	1	0,000	18f	1

II.2.2.c Validation du modèle atomique du disilicate de terres rares $(Eu,Tb)_2Si_2O_7$ par imagerie STEM-HAADF

Comme précédemment pour les autres films, la validation du modèle s'est faite par comparaison d'imagerie STEM-HAADF et des simulations correspondantes obtenues avec JEMS. L'échantillon a été observé sous différentes orientations telles que [211] [411] $[\bar{1}11]$ et [321] visibles sur la Figure 60. Malheureusement, aucun des axes principaux (exemples : [100], [010]...) n'a pu être acquis lors de nos observations à cause de la symétrie de la structure, l'orientation préférentielle des particules et le manque de degré de liberté en rotation dans le microscope. Néanmoins, nous avons réussi à indexer les clichés expérimentaux en réalisant des simulations à partir du modèle déterminé. Les simulations calculées sont en accord avec les images HAADF expérimentales ce qui nous a permis de confirmer notre modèle structural.

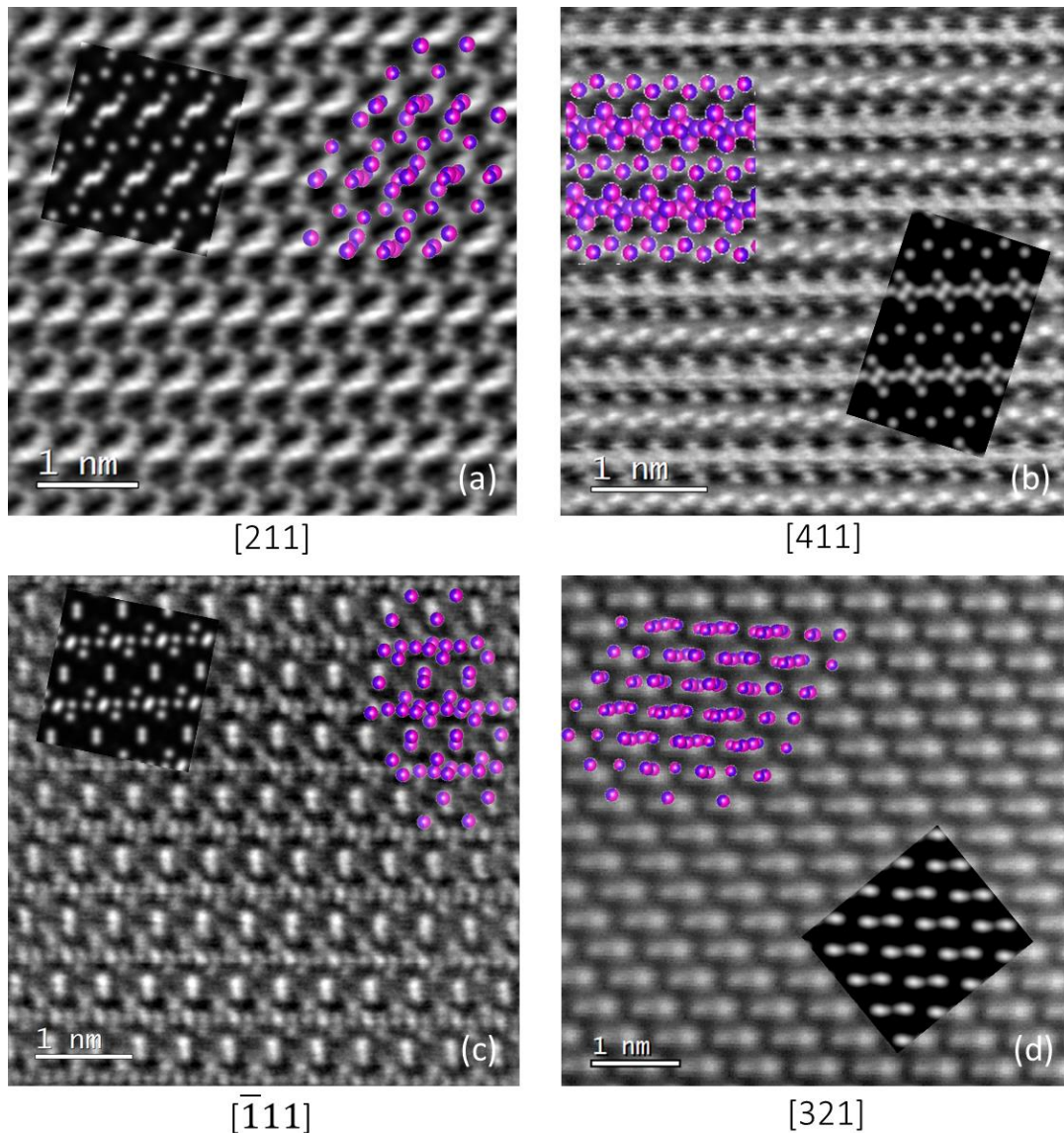


Figure 60 : Imagerie STEM-HAADF réalisée selon 4 orientations différentes (a) [211] (b) [411] (c) $[\bar{1}11]$ et (d) [321] avec les simulations réalisées à partir du modèle structural déterminé

II.2.2.d Etude d'une possible mise en ordre préférentielle par spectroscopie

De la même façon que pour la structure oxyapatite, nous avons cherché à savoir si les atomes de terbium et d'euporium avaient une préférence pour tel ou tel site en utilisant la cartographie chimique en STEM-EDS. La nécessité de tilter fortement le porte-objet pour atteindre les axes de zone recherchés notamment le $[\bar{1}11]$, nous éloignait de l'angle solide du détecteur EDS (optimisé pour un tilt de 0°). L'EDS n'était alors pas la méthode optimale pour cartographier les éléments et nous avons donc réalisé l'étude par cartographie STEM-EELS. Nous nous sommes confronté au problème expliqué précédemment qui est le manque d'accès à des axes principaux tels que le $[100]$ et le $[110]$ pour lesquels les sites ne sont pas superposés et suffisamment éloignés en projection pour être discriminés en cartographie. La seule orientation que nous avons réussie à observer et pour laquelle les sites ne se superposent pas est l'orientation $[\bar{1}11]$ (Figure 61.a) mais ceux-ci sont alors très proches en projection rendant l'approche plus difficile. Les cartographies réalisées ne semblaient pas montrer un placement préférentiel de l'euporium ou du terbium sur un ou plusieurs sites. Comme nous pouvons le voir sur les cartographies présentées en Figure 61 et plus particulièrement sur l'image résultant de la superposition des signatures présentée en Figure 61.d une majorité de jaune (mélange de rouge et de vert) apparaît montrant la cohabitation des deux terres rares sur les quatre sites identifiés.

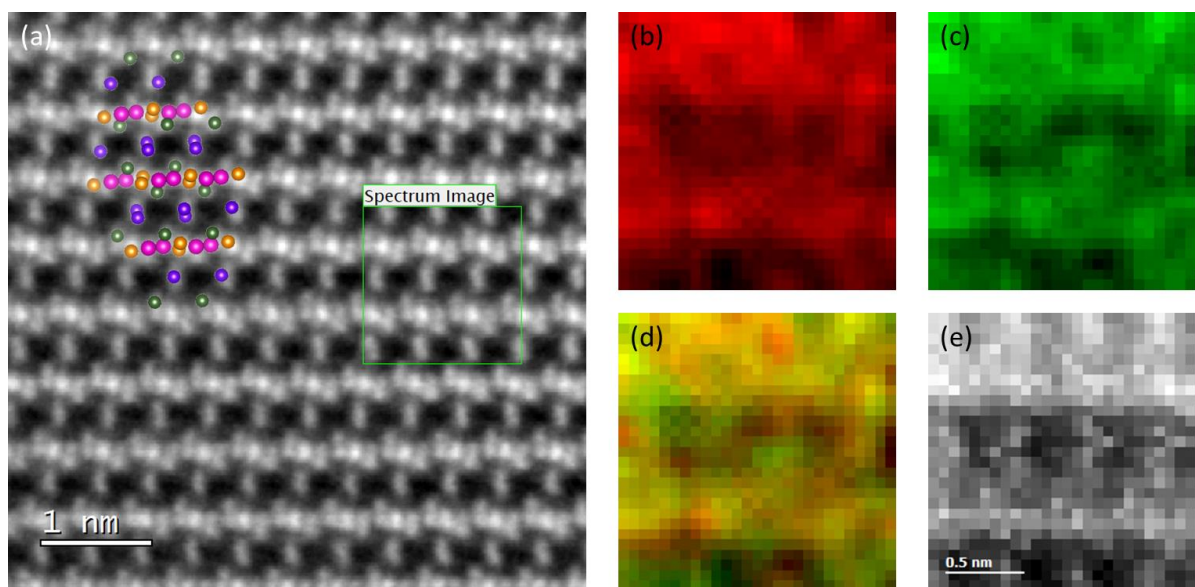


Figure 61 : (a) Image STEM-HAADF selon l'axe de zone $[-111]$ (b-c) Cartographie STEM-EELS de l'Eu et du Tb respectivement (d) Superposition des cartographies des lanthanides (e) Image STEM-HAADF de la zone réellement sondée

Pour conclure sur cette partie concernant les films de ZnO codopé Eu/Tb et les recuits à hautes températures, nous avons à nouveau fait le lien entre la signature PL et l'apparition

d'inclusions de silicate de terres rares Eu/Tb avec un rapport Eu/Tb équivalent à celui des taux de dopages initiaux. Après un recuit à 1200°C, la phase disilicate de type F est identifiée passant ainsi d'une structure oxyapatite à une structure triclinique. La discussion sur l'évolution de la PL entre 1100 et 1200°C sera développée dans la partie IV.1.3.

III. Films de ZnO dopé erbium (ZnO:Er)

L'erbium est connu pour son importante émission dans le domaine de l'infrarouge à 1,54 μm mais aussi dans le domaine du visible et plus particulièrement dans le rouge grâce à sa transition $^4F_{9/2} \Rightarrow ^4I_{15/2}$ induisant notamment des photons de longueur d'onde de 665 nm. Les films d'oxyde de zinc dopé à l'erbium à 2,4 at.% ont été préparés dans le but d'obtenir ces propriétés d'émission et de voir comment celles-ci varient avec l'application de traitements thermiques post-croissance comme ceux pratiqués précédemment. Les mesures de photoluminescence (PL) avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm sont présentées dans la Figure 62 et comme nous pouvons le remarquer, contrairement aux cas précédents, un recuit au-delà de 600°C provoque une chute de l'intensité de photoluminescence. Néanmoins, lorsque nous regardons de plus près la réponse des films recuits à hautes températures, l'émission de l'erbium est moins intense mais paraît alors plus résolue. De plus, cette résolution augmente avec la température de recuit. Nous allons présenter une étude structurale similaire à celles entreprises pour les autres terres rares pour tenter de comprendre ces propriétés et de faire le lien avec la structure des éventuelles phases produites.

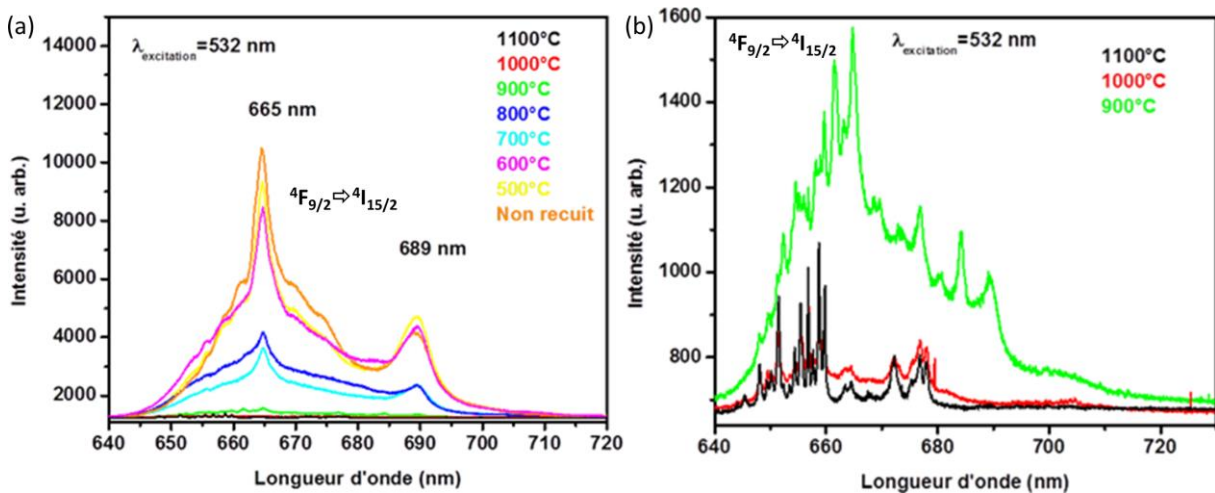


Figure 62 : (a) Mesures de photoluminescence des films minces de ZnO:Er recuits à différentes températures (b) Zoom sur les réponses PL pour les plus hautes températures

III.1 Aspect général des films recuits

Afin de comprendre les raisons de cette chute des propriétés de PL et de la meilleure résolution de la signature, quatre échantillons recuits à 700°C, 900°C, 1000°C et 1100°C respectivement ont été observés en microscopie électronique. Dans un premier temps, de l'imagerie conventionnelle et de la spectroscopie EDS à faible grossissement ont été réalisées (Figure 63). Après le recuit à 700°C, nous pouvons constater que la structure du film n'a pas trop évolué comme observé pour les cas précédents. Nous retrouvons le film de ZnO avec un dopage qui paraît homogène sur toute l'épaisseur. En réalité, avec une cartographie réalisée au niveau de l'interface film/substrat (non montrée), il est possible de voir le commencement de la migration de l'erbium vers l'interface comme observée avec les autres types de dopage. Pour les échantillons recuits à 900 et 1000°C, nous pouvons constater sur les images en STEM-HAADF et les cartographies en EDS présentées en Figure 63, la formation importante de cavités (tâches noires) entre la couche de platine et le film ainsi qu'au-dessus de la fine région riche en erbium en bas de film. Cette dernière a subi une évolution avec ces températures de recuit supérieures. En effet, nous pouvons observer la formation de grains plus au moins allongés, d'une vingtaine de nanomètres d'épaisseur, le long de l'interface film/substrat. De plus, le film de ZnO subit une transformation entre 900 et 1000°C. Comme le montre les cartographies EDS qui concernent le zinc, deux zones distinctes sont observables à 1000°C. Les analyses EDS montrent que la zone supérieure (contraste plus intense) ne possède que du zinc et de l'oxygène ce qui indique un maintien du film d'oxyde de zinc. La zone inférieure (moins contrastée) possède une quantité de silicium non négligeable montrant la formation de la willémitte Zn_2SiO_4 déjà observée précédemment et ne contenant pas de terres rares.

Comme nous pouvons le voir sur l'image STEM-HAADF et les cartographies EDS associées de l'échantillon recuit à 1100°C (4^e ligne sur la Figure 63), le recuit à une telle température a provoqué une nouvelle évolution de la structure générale. La ségrégation a été bien plus importante que pour les températures inférieures. En effet, nous pouvons constater la formation de plus grands grains près de l'interface film/substrat beaucoup plus dispersés que dans les cas à 900 et 1000°C dont l'analyse EDS indique une composition homogène avec un ratio erbium/silicium proche de 1. Ce résultat nous oriente vers la formation de disilicate. Ces nouveaux grains ont une taille moyenne de 170 nm de long pour une largeur de 65 nm et ne possèdent pas de formes particulièrement géométriques comme des facettes et des angles bien marqués. Sous l'effet du recuit, la forte migration du silicium a aussi eu pour effet la transformation totale du film d'oxyde de zinc en willémitte Zn_2SiO_4 qui avait débuté à 900°C.

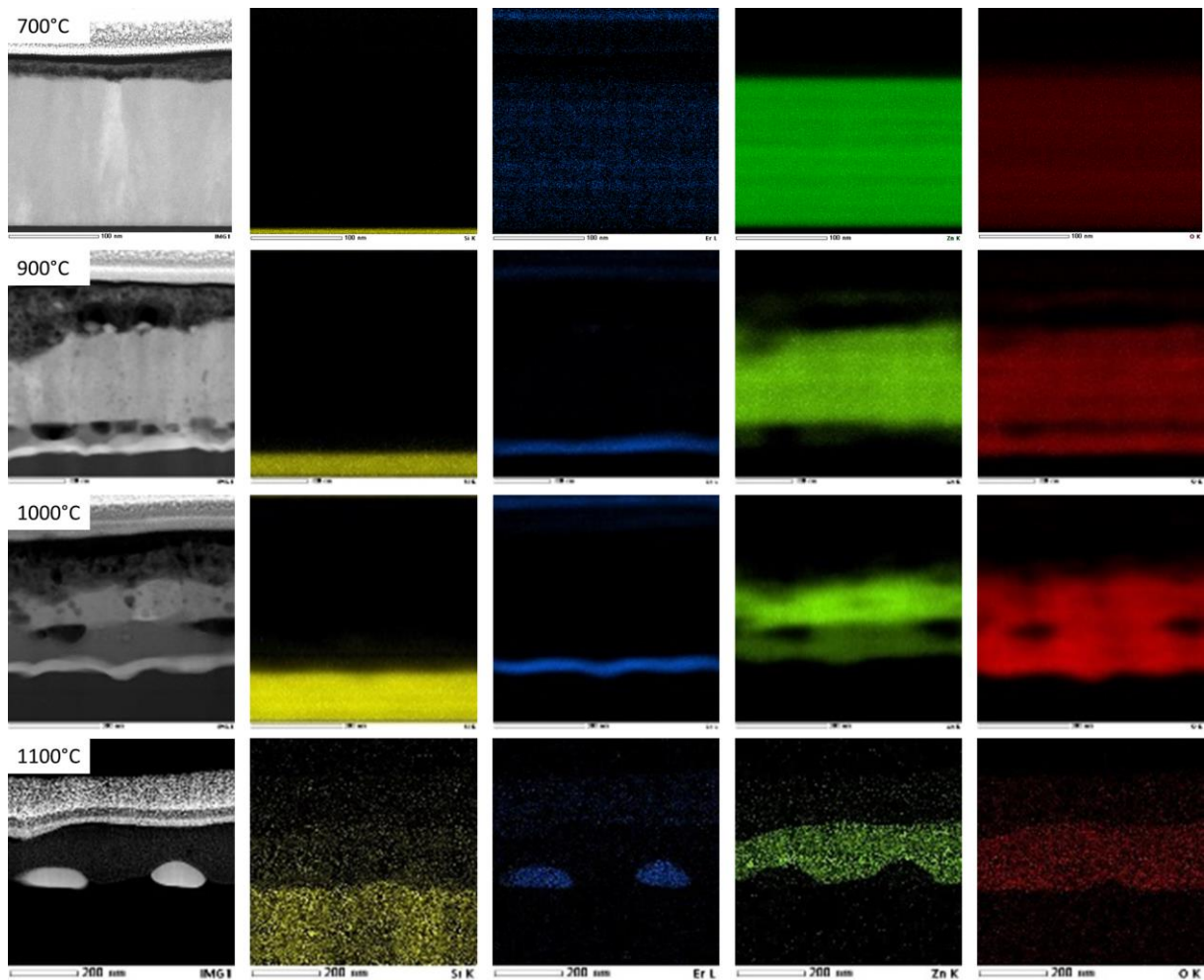


Figure 63 : Imageries STEM-HAADF et les cartographies STEM-EDS correspondantes (de haut en bas : 700, 900, 1000 et 1100°C)

III.2 Résolution de la structure des inclusions

Des tentatives de tomographies en diffraction électronique avec précession (PEDT) ont été réalisées sur la couche formée de nouveaux grains riches en erbium de l'échantillon recuit à 900°C. La taille des grains s'est montrée critique pour ne récolter que la diffraction d'un seul grain même en utilisant la taille de sonde la plus petite possible. Pour cet échantillon, il était donc difficile de suivre un même grain lors des changements d'inclinaison de l'échantillon lors de l'enregistrement et la diffraction de la phase recherchée était noyée dans les signatures de l'environnement telles que les diffractions du substrat de silicium, du ZnO et du Zn₂SiO₄. Il a néanmoins été possible de réaliser une tomographie sur un grain de l'échantillon recuit à 1000°C bien que la diffraction y était toujours perturbée par l'environnement comme nous pouvons le voir sur les exemples de clichés de diffraction présentés en Figure 64. Nous avons pu isoler le signal de notre phase sur ces clichés et déterminer une maille potentielle grâce au logiciel PETS2.0. La maille observée est orthorhombique avec des paramètres tels que :

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
13,58	4,98	8,12	90	90	90

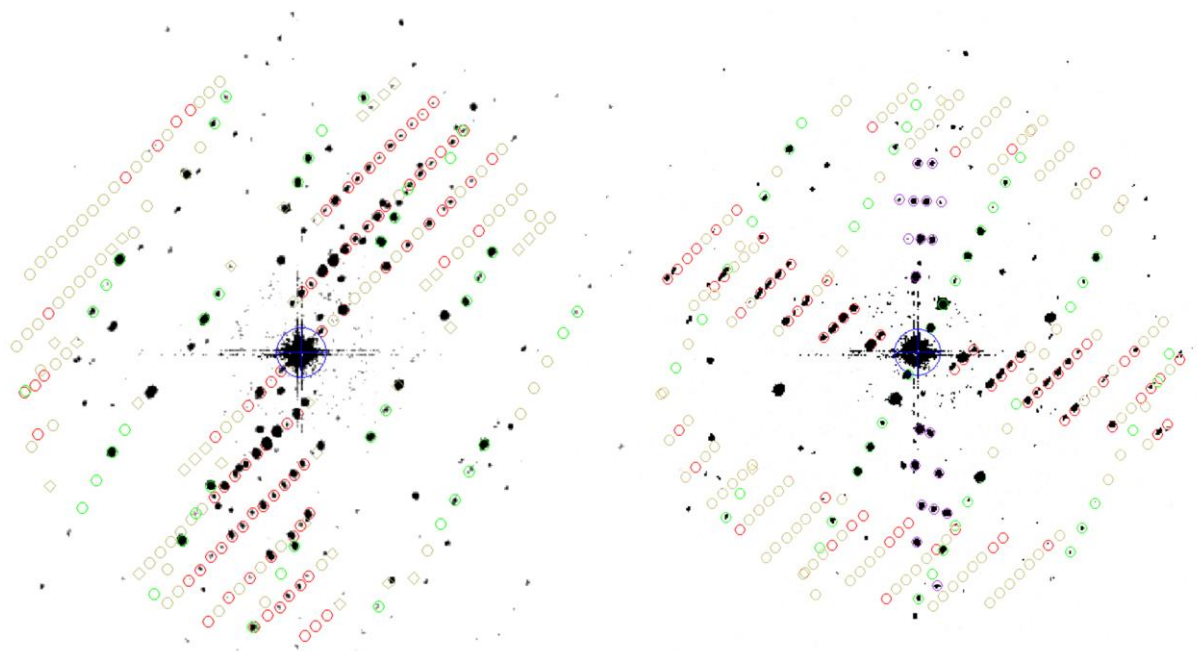


Figure 64 : Exemples de clichés de diffraction acquis lors de la tomographie avec en rouge la signature du grain analysé, en vert et violet des signatures provenant de l'environnement proche du grain

Afin d'accéder plus facilement à la structure de ces nouveaux grains nanométriques, une étude en PEDT a été effectuée pour un échantillon recuit à 1100°C où les grains sont plus facilement analysables sans avoir de contribution de l'environnement (réflexions entourées dans la Figure 64 en vert pour le Zn_2SiO_4 et violet pour une inclusion voisine). Une réponse similaire à la précédente en diffraction a été observée quand nous avons reconstruit l'espace réciproque à partir des jeux de données acquis sur plusieurs grains. La détermination de la maille à l'aide du logiciel PETS2.0 nous mène vers une maille orthorhombique avec des paramètres unitaires :

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
13,678(4)	5,018(2)	8,145(4)	90	90	90

À ce stade, on peut conclure que les inclusions observées à 1000°C et 1100°C ont vraisemblablement la même structure.

Ensuite, par l'intégration des positions et des intensités des réflexions, nous avons pu accéder aux sections du réseau réciproque, présentées en Figure 65, afin de juger la symétrie de cette nouvelle phase et de proposer un (des) groupe(s) d'espace compatibles(s) avec les conditions d'extinction. Sur la section (0kl), il a été observé la présence d'une condition $k+l=2n$

alors que sur la strate supérieure (1kl), cette condition n'est plus observée. Cette réponse est obtenue quand nous avons la présence d'un élément de symétrie tel qu'un miroir n . Sur la seconde section, qui est (h0l), une condition $h=2n$ impliquant un miroir a est observée. Sur la dernière section (hk0), aucune condition n'est visible, signe d'un miroir m . Cela nous a menés vers les groupes d'espace : Pnam ou Pna2₁, difficiles à départager car l'axe c^* n'est pas visible sur ces sections et nous ne pouvons pas exclure la présence de l'axe 2₁. Les tests de symétrie réalisés sur JANA2006 par la suite sont favorables au premier groupe d'espace.

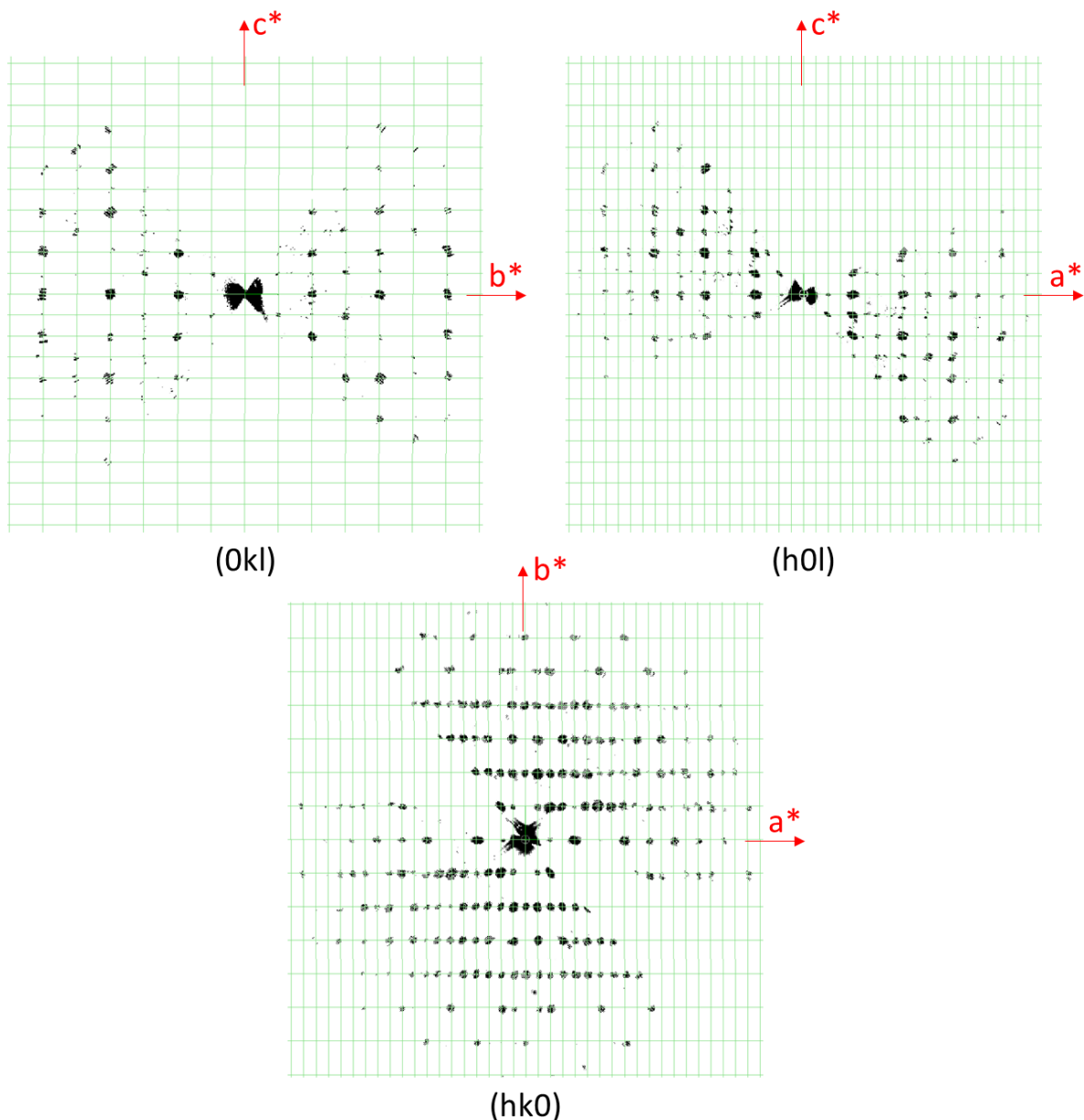


Figure 65 : Sections du réseau réciproque reconstruites sur la base de la maille déterminée

Nous avons donc poursuivi la résolution de structure avec le logiciel JANA2006 en considérant groupe d'espace Pnam. À l'aide de l'algorithme Superflip, une cartographie en trois

dimensions des potentiels électroniques a été obtenue. Sur celle-ci, présentée en Figure 66.a, il est déjà possible de voir la future position des différents atomes en fonction de la valeur des densités. À ce stade, des tétraèdres caractéristiques de SiO_4 sont visibles. Ces densités ont été attribuées en respectant des distances raisonnables (distances aux alentours de 1,6 Å entre Si et O et 2,3 Å entre Er et O) entre les différents atomes et un modèle structural a pu être établi. Dans ce modèle (Figure 66.b et c), nous pouvons voir que les tétraèdres SiO_4 sont liés deux à deux par un sommet formant des unités Si_2O_7 comparables à des sabliers. Cette particularité est observée dans les disilicates comme le type F observé pour le codopage Eu/Tb. À la suite de cela, des affinements dynamiques ont été réalisés dont les résultats sont réunis dans le Tableau 7 ci-dessous et la projection de la structure déduite est présentée en Figure 66.b.

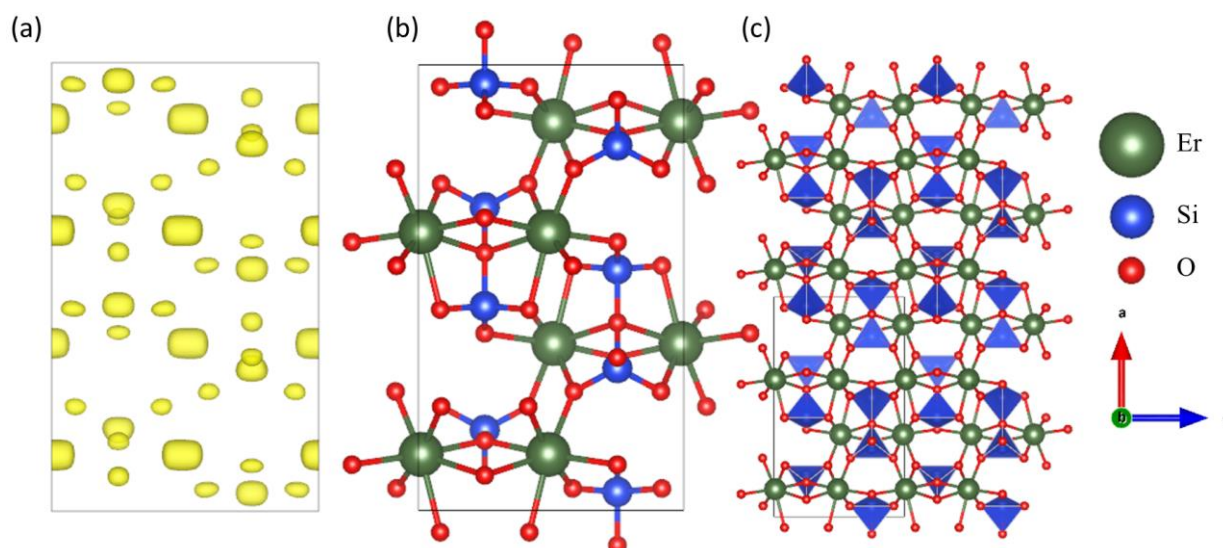


Figure 66 : (a) Cartographie de densités électroniques (b) Modèle structural déterminé et affiné par PEDT (c) Représentation des polyèdres de coordination du silicium

Tableau 7 : Paramètres structuraux du disilicate d'erbium affinés à partir des données de 3D-ED

	a=13.68(1) Å	b=5.01(1) Å	c=8.15(1) Å	Pnam (62)	R(obs)= 11.39		
	$\alpha=90^\circ$	$\beta=90^\circ$	$\gamma=90^\circ$		wR(all)= 16.79		
Atome	x	y	z	Occupation	U (aniso)	Wyckoff	Symétrie
Er1	0,37455(7)	0,16087(19)	0,51016(17)	1	0,007	8d	1
Si1	0,04141(36)	0,12192(85)	3/4	1	0,003	4c	.m.
Si2	0,18083(33)	0,12236(88)	1/4	1	0,001	4c	.m.
O1	0,54908(36)	0,21176(96)	0,58206(91)	1	0,005	8d	1
O2	0,89752(54)	0,15383(156)	1/4	1	0,01	4c	.m.
O3	0,65669(51)	0,06616(135)	1/4	1	0,001	4c	.m.
O4	0,76698(40)	-0,01064(94)	0,58613(91)	1	0,007	8d	1
O5	0,92149(53)	0,05991(148)	3/4	1	0,007	4c	.m.

Selon la nomenclature proposée par Felsche⁸³ en 1973, nous sommes en présence d'un disilicate d'erbium de type E, type de disilicate référencé orthorhombique, avec des paramètres

semblables à ceux obtenus par PEDT dans notre étude. Actuellement, seules les terres rares de l'euporium jusqu'à l'holmium sont référencées avec ce type structural. Le disilicate de type E d'holmium⁸⁹, qui est le lanthanide le plus proche de l'erbium en terme de rayon ionique, possède les paramètres de maille suivants : $a=13,681(4)$ Å, $b=4,997(3)$ Å et $c=8,187(2)$ Å qui sont très proches de ceux déterminés par notre analyse par PEDT. Celle-ci révèle donc un nouveau disilicate de type E et élargit cette famille à l'erbium.

Afin de valider notre modèle structural, nous avons réalisé de l'imagerie haute résolution en mode STEM-HAADF. Deux axes de zones ([001] et [011]) ont pu être orientés et acquis, comme le montre la Figure 67. À partir du modèle structural déterminé par PEDT et affiné dans le groupe d'espace Pnam (Tableau 7), des simulations d'images HAADF ont été produites et comparées aux images expérimentales. Les simulations calculées concordent fortement aussi bien au niveau contraste qu'au niveau motif, ce qui indique que le modèle structural déterminé et affiné est vraisemblable.

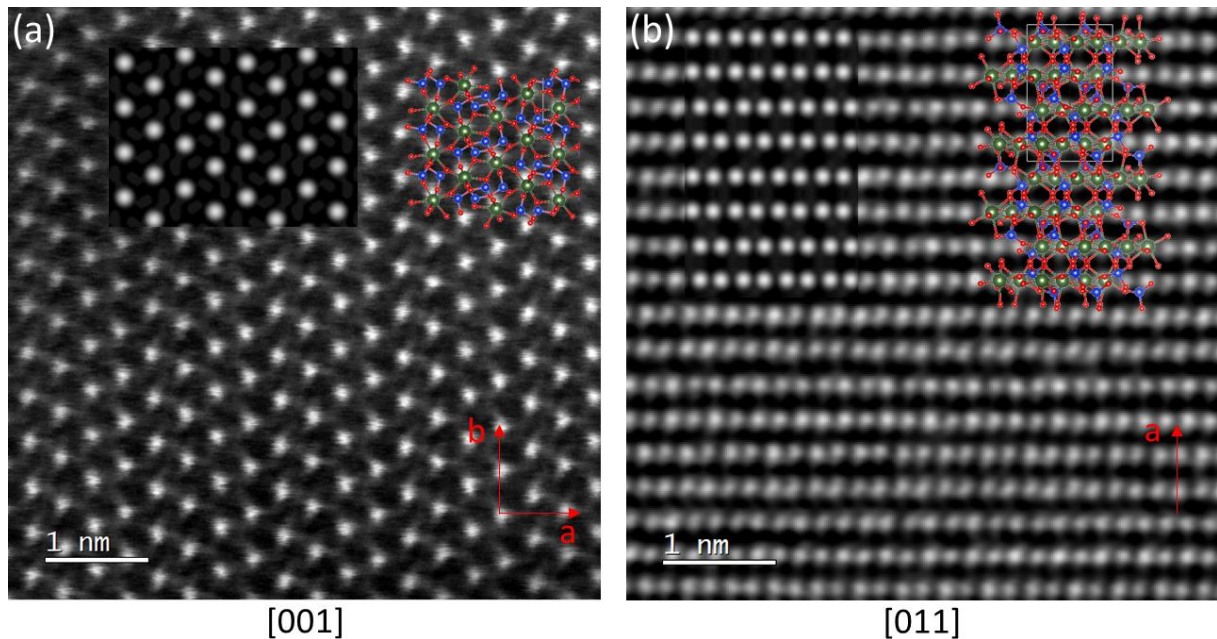


Figure 67 : Imagerie STEM-HAADF avec la simulation réalisée à partir du modèle structural affiné (a) [001] (b) [011]

Le recuit à 1200°C n'a pas été tenté car la phase disilicate, qui semble être la phase limite de ce système, est déjà observée après les températures de recuit de 1000°C et 1100°C.

En conclusion de ces résultats sur les films ZnO:Er, tout comme les cas précédents, nous observons la formation d'inclusions de silicate de terre rare après un recuit à haute température. Par contre, une seule phase disilicate $Er_2Si_2O_7$ de type E a été observée et ce même pour des températures de 1000°C. À notre connaissance, ce type E n'a jamais été identifié pour les

disilicates d'erbium. L'évolution de la PL avec la température de recuit sera discutée dans la partie suivante.

IV. Relations structure-propriété

La résolution des structures précédentes nous ont permis d'accéder à des paramètres structuraux précis tels que les distances interatomiques, les angles dans les polyèdres de coordination et les symétries des sites occupés par les terres rares dans les différents composés formés. Nous nous sommes intéressés particulièrement aux distances séparant les lanthanides les uns des autres qui jouent un rôle important dans l'apparition des propriétés optoélectroniques recherchées. Nous allons aussi comparer les structures obtenues à leurs équivalences dans la littérature. Enfin, les considérations de symétrie des phases formées seront confrontées aux propriétés de PL des différentes terres rares.

IV.1 Etude des distances interatomiques

IV.1.1 Cas du dopage au terbium

Dans le cas des films minces d'oxyde de zinc dopé terbium, nous avons révélé la formation de deux types de silicates, un disilicate $Tb_2Si_2O_7$ et un silicate à structure oxyapatite $Tb_{10-x}(SiO_4)_6O_2$. Nous avons résumé et comparé les paramètres structuraux de ce disilicate, que sont les distances et angles de liaisons, avec ceux de la structure de référence affinées par DRX sur monocristal⁹⁰ dans le Tableau 8 et le Tableau 9 ci-dessous. Les valeurs obtenues sont comparables entre les deux modèles ce qui montre que l'utilisation de la PEDT pour l'analyse de la structure de nanomatériaux est pertinente. Néanmoins, nous pouvons constater que la maille déterminée par PEDT (pour rappel : $a=6,59\text{Å}$, $b=6,64\text{Å}$, $c=11,93\text{Å}$, $\alpha=94,96^\circ$, $\beta=91,12^\circ$ et $\gamma=91,95^\circ$) est plus petite que la maille référencée $a=6.6331(3)\text{Å}$, $b=6.6799(2)\text{Å}$, $c=12.0967(2)\text{Å}$, $\alpha=94.128(1)^\circ$, $\beta=90.609(2)^\circ$ et $\gamma=91.541(1)^\circ$ notamment le long de la direction c , ce qui peut expliquer les distances légèrement inférieures à celles référencées. Nous pouvons aussi constater que les angles O-Si-O sont en moyenne égaux à ceux référencés avec une valeur moyenne de $109,4^\circ$ mais que des différences dans la distorsion des tétraèdres existent puisque les valeurs minimales et maximales (indiquées en bleu et rouge respectivement dans le Tableau 8) sont trouvées sur deux Si différents dans notre cas alors que les valeurs extrêmes sont trouvées sur le même Si dans le modèle de Fleet⁹⁰.

Nous avons observé une apparition et une augmentation des propriétés de luminescence avec la formation de ces nouvelles inclusions ce qui signifie que des conditions favorables aux émissions sont présentes. Nous avons calculé les distances interatomiques dans le modèle

déterminé et affiné par PEDT et nous les avons rassemblées dans le Tableau 9. Dans le cas du disilicate formé, les atomes de terbium sont tous séparés d'une distance moyenne de 3,78 Å. Il est alors étonnant que la photoluminescence augmente lorsque nous regardons des résultats dans la littérature. En effet, d'après celle-ci⁹¹⁻⁹³, une relaxation croisée ($^5D_3, ^7F_6 \rightarrow ^5D_4, ^7F_0$) nocive aux propriétés émettrices du terbium a tendance à s'établir lorsque deux atomes de terbium sont séparés de moins de 16,5 Å. Il se pourrait alors que les deux mécanismes précédents soient en compétition et que l'environnement du lanthanide dans le disilicate limitent cette relaxation ce qui favoriserait alors l'émission. De plus, le passage à une structure triclinique favorise les levées de dégénérescence ce qui implique une augmentation du nombre de pics de PL observés.

Tableau 8 : Comparaison des angles dans les tétraèdres SiO₄ du modèle structural Tb₂Si₂O₇ déterminé par PEDT et celui affiné par Fleet⁹⁰ en DRX monocristal

Echantillon (PEDT sur monocristal nanométrique)				Référence (Diffraction X sur monocristal)			
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
Si1	O1	O3	116,1(5)	Si1	O11	O12	107,383
Si1	O1	O6	105,4(6)	Si1	O11	O13	102,965
Si1	O1	O12	105,7(6)	Si1	O11	O14	117,081
Si1	O3	O6	114,6(5)	Si1	O12	O13	114,595
Si1	O3	O12	103,0(6)	Si1	O12	O14	112,622
Si1	O6	O12	111,8(6)	Si1	O13	O14	101,975
Si2	O3	O4	111,0(6)	Si2	O1	O2	107,122
Si2	O3	O7	109,0(5)	Si2	O1	O3	111,125
Si2	O3	O10	101,5(6)	Si2	O1	O4	110,067
Si2	O4	O7	110,3(6)	Si2	O2	O3	117,579
Si2	O4	O10	106,3(6)	Si2	O2	O4	100,568
Si2	O7	O10	118,3(7)	Si2	O3	O4	109,803
Si3	O2	O5	116,2(7)	Si3	O4	O5	115,439
Si3	O2	O11	114,9(6)	Si3	O4	O6	114,528
Si3	O2	O14	107,3(6)	Si3	O4	O7	102,413
Si3	O5	O11	100,6(5)	Si3	O5	O6	107,329
Si3	O5	O14	101,8(6)	Si3	O5	O7	106,073
Si3	O11	O14	115,4(6)	Si3	O6	O7	110,654
Si4	O8	O9	116,7(6)	Si4	O7	O8	103,919
Si4	O8	O12	109,5(7)	Si4	O7	O9	108,159
Si4	O8	O13	113,5(6)	Si4	O7	O10	110,461
Si4	O9	O12	103,9(6)	Si4	O8	O9	102,55
Si4	O9	O13	103,2(6)	Si4	O8	O10	115,717
Si4	O12	O13	109,5(6)	Si4	O9	O10	115,11
		moyenne	109,4(7)			moyenne	109,385
		min	100,6(5)			min	100,568
		max	118,3(7)			max	117,579

Tableau 9 : Distances affinées à partir de données de PEDT comparées aux valeurs affinées par DRX monocristal par Fleet⁹⁰

Echantillon Tb ₂ Si ₂ O ₇ (P $\bar{1}$)			Référence (ICSD) Tb ₂ Si ₂ O ₇ (P $\bar{1}$)								
Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Tb1	O2	2.384(10)	Tb3	O1	2.220(9)	Tb1	O1	2,27	Tb4	O1	2,298
	O4	2.304(11)		O6	2.294(8)		O2	2,805		O2	2,354
	O5	2.372(9)		O8	2.325(11)		O3	2,358		O3	2,519
	O7	2.474(9)		O9	2.415(10)		O10	2,444		O8	2,594
	O9	2.579(9)		O10	2.556(10)		O11	2,444		O11	2,323
	O10	2.354(11)		O11	2.236(9)		O13	2,365		O12	2,383
	O11	2.750(9)		O13	2.694(9)		O13	2,405		O13	2,446
	O14	2.323(11)		O13	2.514(10)		O14	2,348		O14	2,734
Tb1		4.137(3)	Tb1		3.702(3)	Tb1		3,812	Tb4		4,178
Tb2		3.870(3)	Tb2		3.443(3)	Tb2		3,474			
Tb2		3.757(3)	Tb3		3.983(3)	Tb4		3,77			
Tb2		3.701(3)	Tb4		3.636(3)	Tb4		3,784			
Tb3		3.702(3)	Tb4		4.055(3)	Tb4		3,883			
Tb4		3.720(3)	Tb4		3.782(3)						
Tb2	O4	2.229(9)	Tb4	O1	2.208(9)	Tb2	O2	2,559	Tb3	O4	2,403
	O5	2.346(9)		O2	2.157(10)		O5	2,265		O5	2,264
	O5	2.404(11)		O3	2.373(10)		O6	2,28		O6	2,314
	O7	2.318(8)		O6	2.257(9)		O8	2,418		O8	2,375
	O8	2.398(10)		O9	2.364(10)		O9	2,542		O9	2,318
	O10	2.812(10)		O13	2.288(9)		O9	2,723		O12	2,204
	O11	2.312(10)		Tb1	3.720(3)		O10	2,348		Tb3	4,608
	O14	2.440(10)		Tb3	3.636(3)		O14	2,272		Tb4	3,767
	Tb1	3.757(3)		Tb3	4.055(3)		Tb2	4,005			
	Tb1	3.870(3)		Tb3	3.782(3)		Tb3	3,714			
	Tb1	3.701(3)		Tb4	4.530(3)		Tb3	3,812			
	Tb2	3.795(3)					Tb3	4,069			
	Tb3	3.443(3)					Tb4	3,739			
Si1	O1	1.643(11)	Si3	O2	1.584(11)	Si1	O11	1,608	Si3	O4	1,655
	O3	1.676(11)		O5	1.651(11)		O12	1,599		O5	1,62
	O6	1.583(11)		O11	1.593(10)		O13	1,647		O6	1,592
	O12	1.572(11)		O14	1.611(12)		O14	1,626		O7	1,649
Si2	O3	1.635(10)	Si4	O8	1.604(11)	Si2	O1	1,617	Si4	O7	1,668
	O4	1.632(12)		O9	1.592(12)		O2	1,632		O8	1,631
	O7	1.606(11)		O12	1.664(12)		O3	1,597		O9	1,644
	O10	1.591(13)		O13	1.626(11)		O4	1,715		O10	1,59

IV.1.2 Cas du dopage à l'euprium

Dans le cas du film de ZnO dopé europium, seule la température de recuit 1100°C a été investiguée en PEDT car la tentative de recuit à 1200°C n'a pas été concluante. Le recuit à cette température a montré la formation de la structure oxyapatite hexagonale (P₆/m) de composition Eu_{9,33}(SiO₄)₆O₂. Dans un premier temps, nous avons comparé les paramètres de maille déterminés a = 9,496 Å et c = 6,852 Å et ceux référencés par Bohem et al.⁹⁴ a = 9,4476(8) Å et c = 6,9083(6) Å. La métrique de la maille déterminée est très proche de celle référencée, ce qui montre une nouvelle fois que la tomographie en diffraction électronique est assez fiable pour des échantillons de petite taille et de faible volume. Toutefois, nous pouvons noter une contraction du paramètre c et une légère augmentation des paramètres dans le plan de base.

Nous nous sommes alors intéressés aux différences qu'il pourrait y avoir au sein de la structure même, à savoir les possibles déformations des polyèdres de coordination.

Bien que la structure oxyapatite soit une structure plutôt symétrique, les lanthanides au sein de celle-ci possèdent des polyèdres de coordination non communs. Les lanthanides en sites 6h (Eu2) possèdent des polyèdres de coordination de 7 se rapprochant de bipyramides pentagonales. Les atomes en position 4f (Eu1) sont quant à eux entourés de 9 atomes d'oxygène formant un antiprisme carré avec une face carrée « coiffée ». Les deux types de polyèdres sont largement déformés par rapport aux polyèdres parfaits nommés. Les atomes de silicium sont entourés de 4 atomes d'oxygène formant le tétraèdre SiO₄. Nous avons étudié les distances et angles de liaisons dans ces polyèdres dans le modèle structural déterminé et les avons comparés à ceux du modèle référencé. Les angles de liaisons de notre modèle structural et celui de Bohem et al.⁹⁴ sont répertoriés dans le Tableau 10. Nous pouvons constater que le modèle déterminé et affiné par PEDT est très proche du modèle de référence avec des angles qui sont généralement égaux, à l'erreur près. Nous pouvons, néanmoins, constater que certains angles varient de 1° ou plus d'un modèle à l'autre (exemple les angles O1-Eu1-O1, O2-Eu2-O4 ou encore O3-Eu2-O4). Cela peut être un signe que des distorsions et de variations légères des positions atomiques seraient présentes au sein de notre matériau qui entraîneraient les différences dans les paramètres de maille observés précédemment.

Comme dans le cas du terbium, nous avons analysé les distances séparant les atomes d'euporium dans cette structure (Tableau 11). Les atomes d'euporium dans le site 6h (Eu2) sont séparés les uns des autres d'une distance moyenne de 4 Å et distants des atomes d'euporium de l'autre site d'une distance moyenne de 4,1 Å légèrement supérieure. Deux sites 4h (Eu1) sont plus proches les uns des autres, distants seulement d'une valeur de 3,4 Å en moyenne dans le modèle affiné. D'après Abhilash Kumar et al.⁹⁵, une trop grande concentration d'euporium est nocive pour les propriétés de luminescence. En effet, ils ont montré que dans leur composé Gd₂O₃:Eu la distance critique entre les atomes d'euporium pour laquelle l'effet de quenching débutait est de 11,48 Å. Bien que cette distance soit susceptible de varier selon le composé, nous pouvons observer que dans le composé formé, les distances entre les atomes d'euporium sont toutes inférieures à cette distance critique, signifiant que le quenching doit être très important au sein de l'oxyapatite d'euporium. Néanmoins, la photoluminescence à 1100°C est bien résolue et relativement intense ce qui signifie qu'un autre paramètre entre en jeu.

Tableau 10 : Comparaison des angles dans le modèle structural d'oxyapatite déterminé et celui affiné par Bohem et al.⁹⁴

Echantillon				Référence (ICSD)			
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
Eu1	O1	O1	74.1(4)	Eu1	O1	O1	73.170
		O2	92.9(3)			O2	93.291
		O2	124.4(3)			O2	124.842
		O2	154.2(4)			O2	154.058
		O3	66.1(3)			O3	66.735
		O3	88.7(3)			O3	88.512
		O3	139.7(3)			O3	139.294
	O2	O2	75.9(4)		O2	O2	76.113
		O3	59.6(3)			O3	59.542
		O3	65.6(3)			O3	65.654
		O3	126.1(3)			O3	126.305
	O3	O3	117.6(2)		O3	O3	117.625
Eu2	O1	O2	98.8(4)	Eu2	O1	O2	98.126
		O3	69.6(3)			O3	69.923
		O3	146.8(2)			O3	146.401
		O4	110.9(3)			O4	110.589
	O2	O3	70.6(3)		O2	O3	71.991
		O3	84.4(2)			O3	85.173
		O4	150.2(4)			O4	151.285
	O3	O3	60.9(3)		O3	O3	62.459
		O3	77.9(4)			O3	77.175
		O3	135.4(3)			O3	136.753
		O3	136.8(4)			O3	137.901
		O4	83.84(19)			O4	83.576
		O4	105.47(17)			O4	104.251
Si1	O1	O2	116.3(7)	Si1	O1	O2	113.025
		O3	111.3(5)			O3	110.923
	O2	106.3(5)	O2		108.441		
	O3	104.6(5)	O3		104.709		

Tableau 11 : Distances interatomiques dans le modèle structural déterminé par PEDT et celui affiné par Bohem et al.⁹⁴

Echantillon			Référence (ICSD)		
Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Eu1	Eu1	3,409(4)	Eu1	Eu1	3,451
	Eu1	3,443(4)		Eu1	3,458
	Eu2	4,033(2)		Eu2	4,027
	Eu2	4,146(2)		Eu2	4,128
	O1	2,445(11)		O1	2,461
	O1	2,445(10)		O1	2,462
	O1	2,445(13)		O1	2,461
	O2	2,373(9)		O2	2,379
	O2	2,373(7)		O2	2,378
	O2	2,373(12)		O2	2,378
	O3	2,810(10)		O3	2,817
	O3	2,810(14)		O3	2,817
	O3	2,810(8)		O3	2,818
Eu2	Eu1	4,033(2)	Eu2	Eu1	4,027
	Eu1	4,146(2)		Eu1	4,128
	Eu2	3,889(3)		Eu2	3,871
	Eu2	4,096(2)		Eu2	4,114
	O1	2,416(11)		O1	2,403
	O2	2,654(16)		O2	2,677
	O3	2,316(8)		O3	2,326
	O3	2,316(8)		O3	2,326
	O3	2,533(13)		O3	2,492
	O3	2,533(13)		O3	2,492
	O4	2,2452(15)		O4	2,235
Si1	O1	1,668(12)	Si1	O1	1,622
	O2	1,595(16)		O2	1,611
	O3	1,622(8)		O3	1,632
	O3	1,622(8)		O3	1,631

IV.1.3 Cas du codage à l'euporium et au terbium

Commençons par rappeler les conditions dans lesquelles les deux structures sont formées lors des recuits. Pour des recuits réalisés de 900°C à 1100°C, nous sommes seulement en présence de la formation d'inclusions de silicate de terres rares possédant la structure oxyapatite alors que pour une température de recuit de 1200°C la structure disilicate type F se forme remplaçant partiellement l'oxyapatite dans des régions du film. Cela est dû à une plus grande migration de l'espèce silicium du substrat vers les inclusions avec une température de recuit de 1200°C ayant pour conséquence une diminution du rapport terre rare/silicium (RE/Si) favorisant alors la formation de la forme disilicate avec le passage d'un rapport RE/Si aux alentours de 1,55 pour l'oxyapatite à un RE/Si égal à 1 pour le disilicate.

Comme expliqué auparavant, le but de ce codopage de film de ZnO par l'euporium et le terbium est d'améliorer les propriétés d'émission de l'euporium en bénéficiant du transfert d'énergie du niveau 5D_4 du terbium vers les niveaux 5D_0 et 5D_1 de l'euporium. Le codopage et le recuit des films ont provoqué une nette augmentation des propriétés de photoluminescence en particulier de l'euporium pour les recuits réalisés à 1100 et 1200°C. Nous allons analyser plus précisément les distances entre les terres rares puisque celles-ci jouent un rôle essentiel dans le comportement optique, dans les deux structures.

Dans le cas de la structure oxyapatite, deux sites distincts sont présents dans lesquels aucune mise en ordre n'est clairement observée. Puisque l'euporium et le terbium partagent leur localisation, nous traiterons les distances entre les sites dans le modèle affiné (Tableau 12). Deux catégories de distances sont alors observables. En effet, les lanthanides présents dans le site *6h* sont séparés des autres lanthanides en site *6h* et *4f* d'une distance moyenne de 4 Å. Les distances entre deux sites *4f* sont plus courtes avec une distance de 3,39 Å.

La structure disilicate de type F observée à 1200°C possède quant à elle quatre sites distincts pour les lanthanides. Aucun placement préférentiel n'a été observé en cartographie STEM-EDS. Les distances entre les différents sites ont été calculées et celles-ci sont moins disparates que celles observées pour l'oxyapatite. En moyenne, chaque site est séparé d'un autre par une distance de 4 Å, valeur comparable à la celles de la structure à plus basse température.

Tableau 12 : Distances calculées à partir du modèle structural déterminé par 3D-ED dans le cas de l'oxyapatite

Atome1	Atome2	Distance(Å)	<Distance>(Å)	Atome1	Atome2	Distance(Å)	<Distance>(Å)
RE1(6h)	RE1	3,796(6)	6h-6h	RE2(4f)	RE2	3,3925	4f-4f
	RE1	3,796(6)			RE2	3,3925	3,3925
	RE1	4,039(5)		O1	2,76(3)	2,53	
	RE1	4,039(5)		O1	2,76(4)		
	RE1	4,039(5)		O1	2,76(2)		
	RE1	4,039(5)		O2	2,49(4)		
	RE2	4,041(5)	O2	2,49(3)			
	RE2	3,969(5)	O2	2,49(4)	6h-4f		
	RE2	3,969(5)	O3	2,35(3)			4,00
	RE2	4,041(5)	O3	2,35(2)			
O1	2,24(3)	O3	2,35(4)				
O1	2,44(4)	Si1	O1	1,66(3)	2,36		
O1	2,44(4)		O1	1,66(3)			
O1	2,24(3)		O2	1,58(4)			
O2	2,30(3)		O4	1,53(5)			
O4	2,192(4)						
O3	2,66(5)						

Tableau 13 : Distances calculées à partir du modèle structural déterminé par 3D-ED dans le cas du disilicate type F

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	<Distance> (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	<Distance> (Å)
RE1	RE2	4,018(4)	4,079	RE3	RE1	3,928(3)	4,05
	RE2	4,081(4)			RE1	4,470(3)	
	RE2	4,332(3)			RE2	4,136(4)	
	RE3	4,470(3)			RE2	3,795(4)	
	RE3	3,928(3)			RE4	3,881(4)	
	RE4	3,842(4)			RE4	4,115(4)	
	RE4	3,881(4)			RE4	4,024(4)	
RE2	RE1	4,081(4)	4,028	RE4	RE1	3,881(4)	3,911
	RE1	4,018(4)			RE1	3,842(4)	
	RE1	4,332(3)			RE3	4,115(4)	
	RE2	4,025(4)			RE3	3,881(4)	
	RE2	3,808(4)			RE3	4,024(4)	
	RE3	3,795(4)			RE4	3,953(4)	
	RE3	4,163(4)			RE4	3,682(4)	
Si1	O1	1,69(2)	1,612	Si3	O3	1,59(2)	1,617
	O2	1,58(2)			O4	1,59(2)	
	O8	1,57(2)			O6	1,63(2)	
	O14	1,61(2)			O13	1,65(1)	
Si2	O5	1,57(2)	1,615	Si4	O10	1,55(2)	1,56
	O7	1,60(2)			O11	1,56(2)	
	O8	1,64(2)			O12	1,59(2)	
	O9	1,66(2)			O13	1,54(1)	

Nous avons vu d'après la littérature que dans le cas d'un simple dopage simple, un effet de quenching, nocif aux propriétés de photoluminescence, en dessous d'une distance critique pouvait intervenir. Cette distance varie d'un composé à un autre. Dans le cas de ce codopage, le transfert d'énergie est recherché car bénéfique aux propriétés de photoluminescence. La distance critique entre le terbium et l'euporium pour que le transfert d'énergie ait lieu a été calculée par Yan et al.⁹⁶ aux alentours de 5 Å. Au-dessus de cette distance, le transfert est beaucoup moins efficace et l'émission de l'euporium diminue. Dans les deux composés formés lors de nos recuits, les distances inter-lanthanides sont alors très propices à ce transfert d'énergie car toutes inférieures à cette valeur et proche de 4 Å. Le transfert d'énergie du terbium vers l'euporium serait donc grandement favorisé par la formation de ces phases.

En collaboration avec un groupe de chercheurs ukrainiens de Kiev (Z. Zhuchenko, A. Zolotovskiy et G. Tarasov du Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine), à qui nous avons fourni nos modèles structuraux déterminés par 3D-ED, ont réalisé des calculs théoriques de spectres de photoluminescence en passant par la méthode des orbitales moléculaires et l'approche de Roothaan⁹⁷. Ces calculs ont pour but de déterminer si des différences de signatures en PL étaient attendues pour les 2 phases en présence et si oui, quelle phase dominait la photoluminescence dans le cas de la cohabitation après le recuit à 1200°C.

Les deux structures possèdent des sites lanthanides avec des symétries locales différentes. Ces dernières influent sur le champ cristallin qui agit lui-même sur les levées de dégénérescence des niveaux d'énergie des lanthanides. Tout cela a des effets sur les propriétés de photoluminescence. Grâce à leurs calculs, ils ont obtenu divers coefficients B_k^q et intégrales radiales $\langle r^k \rangle$ afin d'obtenir des simulations de spectres PL comme nous pouvons le voir en Figure 68. Nous observons que les simulations sont en accord avec les spectres obtenus expérimentalement à 1100°C et 1200°C. Les deux pics qui correspondent à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ du terbium sont largement impactés par le changement de structure avec le premier pic vers 623 nm qui voit son intensité dépasser celle du second vers 628 nm. Néanmoins, la réponse en PL du film recuit à 1100°C n'est pas toujours semblable à celle présentée dans le premier spectre. En effet, si nous regardons les résultats présentés plus tôt en Figure 48, la réponse observée à 1100°C est plus proche de celle obtenue expérimentalement et calculée pour le film recuit à 1200°C. Nous n'avons aujourd'hui pas l'explication de ce comportement pour le film recuit à 1100°C n'ayant jamais observé de phase disilicate dans les échantillons préparés à partir de celui-ci (article soumis - ACS Applied Nano Materials). Ces résultats semblent indiquer que pour 1200°C, nous avons majoritairement la phase disilicate.

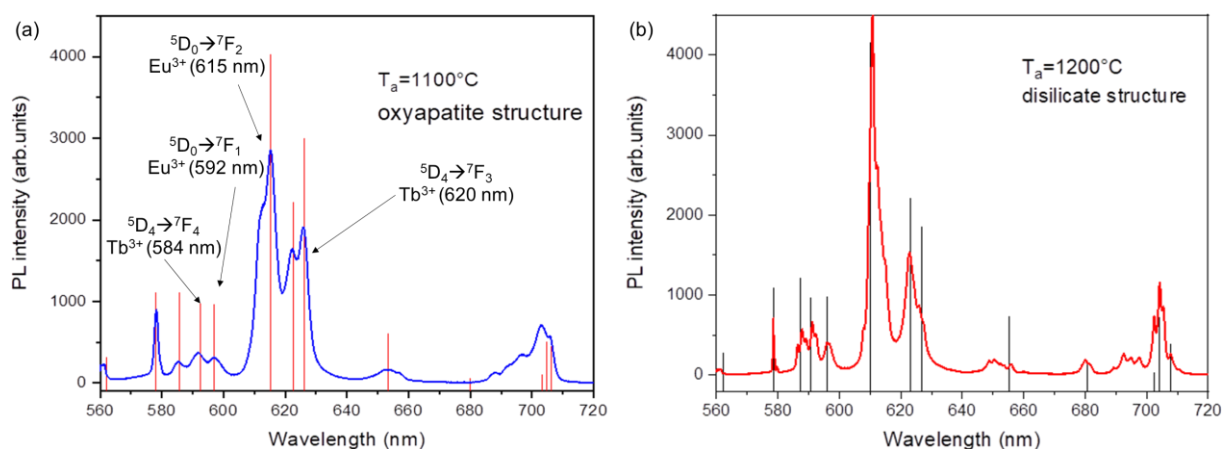


Figure 68 : Spectres expérimentaux acquis à (a) 1100°C et (b) 1200°C superposés avec les simulations réalisées à partir des modèles structuraux affinés

IV.1.4 Cas du dopage à l'erbium

Comme nous l'avons vu précédemment, un effondrement des propriétés de photoluminescence est observé après le recuit de ces films minces d'oxyde de zinc dopé à l'erbium pour des températures supérieures à 600°C (Figure 62). Cet effondrement s'accompagne néanmoins d'une signature PL beaucoup mieux résolue faisant apparaître de multiples transitions optiques de l'erbium. Bien que résolue, la signature PL à 900°C est différente de celles obtenues à la suite de traitements à 1000°C et 1100°C. Afin de tenter de

comprendre cette évolution drastique, nous avons regardé de plus près la structure des inclusions et plus particulièrement les distances de l’erbium avec ses atomes d’oxygène et d’erbium voisins.

Tableau 14 : Distances interatomiques calculées à partir du modèle structural déterminé par PEDT et distances dans le composé $Ho_2Si_2O_7$ de Christensen⁸⁹

Er ₂ Si ₂ O ₇ (Pnam)			Ho ₂ Si ₂ O ₇ (Pna21)					
Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
Si1	O1	1,606(7)	Si1	O1	1,808	Ho1	Ho1	4,997
	O1	1,606(7)		O2	1,542		Ho1	4,997
	O2	1,616(9)		O3	1,453		Ho2	3,776
	O5	1,669(9)		O4	1,728		Ho2	3,956
Si2	O3	1,597(8)	Si2	O4	1,775	Ho2	4,177	
	O4	1,614(7)		O5	1,71	Ho2	4,234	
	O4	1,614(7)		O6	1,733	Ho2	4,301	
	O5	1,672(9)		O7	1,51	Ho2	4,827	
Er1	Er1	3,7957(14)	Ho2	Ho2	4,997	O1	2.340	
	Er1	3,907(2)		Ho2	4,997	O2	2.366	
	Er1	4,238(2)		O1	2.339	O3	2.238	
	Er1	4,2335(14)		O2	2.210	O4	2.562	
	Er1	4,2335(14)		O3	2.409	O5	2.041	
	O1	2,471(5)		O4	2.439	O6	2.448	
	O1	2,269(5)		O5	2.534	O7	2.162	
	O2	2,335(4)		O6	2.344			
	O3	2,301(4)		O7	2.503			
	O4	2,220(6)						
	O4	2,372(5)						
	O5	2,488(5)						

Si nous regardons les distances interatomiques rassemblées dans le Tableau 14, les distances déduites des modèles affinés sont dans la norme de ce qui est observé dans la littérature pour des distances erbium-oxygène avec une valeur moyenne de 2,35 Å et des distances silicium-oxygène d’une moyenne de 1,62 Å. Par contre, une différence notable dans la distorsion des groupements Si₂O₇ est observée si nous comparons le modèle proposé du disilicate d’holmium au nôtre. En effet, la structure du Ho₂Si₂O₇ de type E a été caractérisée par diffraction de neutrons sur monocristaux⁸⁹, celle-ci est répertoriée avec le groupe Pna2₁ non centrosymétrique. Le Ho₂Si₂O₇ possède des groupements Si₂O₇ beaucoup plus déformés que ceux obtenus dans le groupe d’espace centrosymétrique Pnam pour l’erbium comme nous pouvons le voir quand nous calculons les distances Si-O (Tableau 14) et les angles O-Si-O (Tableau 15). Dans le cas de l’holmium, les distances Si-O sont très dispersées : allant de 1,453 Å jusqu’à 1,808 Å qui sont des valeurs plutôt très petites et très grandes pour des liaisons Si-O. Cette disparité provoque la formation d’angles O-Si-O qui peuvent être bien inférieurs à l’angle

droit avec une valeur telle que 84° ou alors bien supérieurs à l'angle de $109,47^\circ$ présent dans les groupements SiO_4 idéaux comme l'angle mesuré à environ 124° . Cette disparité n'est pas présente dans le modèle affiné qui lui présente une plus haute symétrie (Pnam). Comme nous pouvons le voir dans ces deux tableaux, les distances et les angles de liaisons sont plus homogènes et plus proches des valeurs communes obtenues pour des tétraèdres SiO_4 que sont $1,60 \text{ \AA}$ et $109,47^\circ$.

Tableau 15 : Angles de liaisons dans le modèle structural déduit et la référence de $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Er ₂ Si ₂ O ₇ Pnam				Ho ₂ Si ₂ O ₇ Pna21			
Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Angle (°)
O1	Si1	O1	116,9(4)	O1	Si1	O2	106,321
O1	Si1	O2	114,3(3)	O1	Si1	O3	112,879
O1	Si1	O5	99,3(3)	O1	Si1	O4	84,009
O2	Si1	O5	110,4(4)	O2	Si1	O3	123,929
O3	Si2	O4	115,5(3)	O2	Si1	O4	103,937
O3	Si2	O5	111,2(4)	O3	Si1	O4	118,253
O4	Si2	O4	111,6(4)	O4	Si2	O5	103,415
O4	Si2	O5	100,4(3)	O4	Si2	O6	86,935
				O4	Si2	O7	108
				O5	Si2	O6	115,217
				O5	Si2	O7	123,99
				O6	Si2	O7	111,677

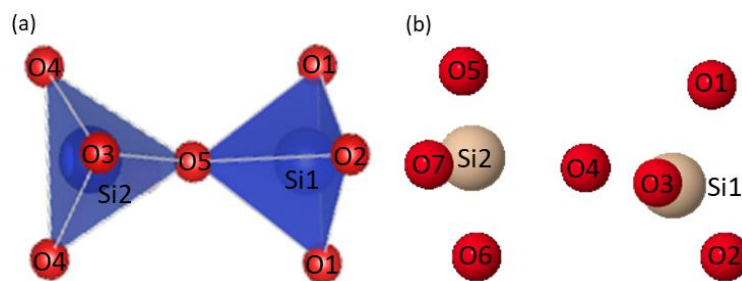


Figure 69 : Groupement Si_2O_7 dans (a) notre modèle déduit et (b) dans le $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Dans la littérature, de nombreux cas de baisse des propriétés de photoluminescence dans des matériaux dopés avec une grande quantité d'erbium ont été observés. Dans ces cas, la distance critique Er-Er pour laquelle des transferts d'énergie qui nuisent aux transitions radiatives a été calculée. Dans le cas étudié par Brien et al.⁹⁸ d'une solution solide AlNO:Er , la distance critique a été évaluée à 10 \AA . Zhou et al.⁹⁹ ainsi que Chahar et al.¹⁰⁰ ont montré que cette distance était de $5,8 \text{ \AA}$ et $14,38 \text{ \AA}$ respectivement dans leurs matériaux. Comme pour les autres terres rares, ces distances critiques calculées dans ces différents matériaux sont toutes supérieures à celles observées dans notre composé formé $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ qui sont comprises entre $3,80 \text{ \AA}$ et $4,23 \text{ \AA}$. Plusieurs phénomènes permettent d'expliquer l'évolution de la PL avec la

température de recuit. La diminution de l'intensité de PL jusqu'à 800°C s'explique par l'appauvrissement du ZnO en erbium lequel diffuse à la base du film en solution solide et provoque un phénomène de quenching. La signature PL à 900°C est particulière car elle est résolue mais différente de celles enregistrées pour 1000°C et 1100°C qui sont identiques. La similitude de ces 2 dernières est cohérente avec l'identification d'une seule phase disilicate d'erbium type E. Cela suggère donc une phase différente pour un recuit à 900°C et il est très vraisemblable que nous ayons une structure apatite que nous n'avons malheureusement pas pu identifier à cause de la petite taille des inclusions.

IV.2 Etude de la symétrie des sites et de la structure

Nous nous sommes intéressés à la symétrie des sites lanthanides et la symétrie des différentes mailles révélées par nos études cristallographiques en diffraction électronique sur les films afin d'essayer de comprendre les évolutions des propriétés car, d'après la littérature, la symétrie a un impact sur les propriétés d'émission en permettant ou non certaines transitions¹⁰¹. En général, plus la symétrie de site est basse plus un grand nombre de transitions sera permis. En effet, les transitions par dipôles électriques sont interdites lorsque les lanthanides sont placés sur des centres d'inversion de la maille cristallographique. Quant aux transitions liées à des dipôles magnétiques elles sont permises même sur des centres d'inversion¹⁰². Dans le cas de la structure oxyapatite, qui est une structure centrosymétrique, aucun des sites lanthanides n'est placé sur un centre d'inversion. Ceci est également le cas dans les disilicates de types F et B dans le cas du codopage et dans le cas du terbium seul, respectivement. La structure disilicate type E de l'erbium est la seule à être potentiellement non centrosymétrique, si on considère le groupe d'espace $Pna2_1$. Ceci pourrait être une des raisons pour laquelle l'intensité de la photoluminescence des films recuits à hautes températures diminue. Néanmoins, nous avons vu que le groupe centrosymétrique $Pnam$ était également possible. Dans le cas du groupe $Pnam$, les terres rares ne sont également pas placées sur des centres d'inversion. Cela peut alors nous aiguiller sur la possibilité que le disilicate d'erbium adopterait alors le groupe $Pna2_1$ ce qui causerait également cette différence de propriétés. Des études réalisées¹⁰³ sur d'autres types de disilicate d'erbium type D monoclinique et type B triclinique ont également montré que la réponse en PL baisse considérablement après le passage d'une structure triclinique à une structure monoclinique.

V. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons démontré qu'un recuit post-synthèse dans une gamme allant de 700 à 1200°C des films d'oxyde de zinc dopé avec un ou des lanthanide(s) provoque des changements remarquables au niveau de la structure générale des films ainsi qu'au niveau des propriétés de photoluminescence (PL). Ces changements se sont montrés dépendants de la température de recuit mais aussi de la nature du dopant. En effet, pour les films de ZnO dopé au terbium, à l'euprimum ou les deux, les films non recuits et recuits à plus basses températures (700-800°C) montrent des propriétés de photoluminescence relativement faibles à cause d'une matrice de ZnO de piètre qualité. Ces propriétés augmentent avec la température de recuit jusqu'à un seuil généralement atteint pour une température entre 1100 et 1200°C. À l'inverse, dans le cas du dopage à l'erbium, l'intensité de la photoluminescence est forte pour les films non recuits et recuits à basse température et devient faible mais mieux résolue pour des températures de recuit supérieures. Nous avons observé que ces évolutions de propriétés physiques sont en lien avec une évolution structurale de ces films. Une ségrégation notable du lanthanide en solution solide vers l'interface film/substrat est observée pour les températures de recuit les plus basses (700-800°C) ainsi qu'une migration du silicium du substrat. Cela a été observé dans tous les types de dopages que nous avons analysés. À la suite des recuits à plus hautes températures, la formation d'inclusions de composition et de structure variable dépendant de la température de recuit a été observée. Une première structure de type oxyapatite commune aux dopages à l'euprimum et au terbium ainsi qu'au codopage est observée à 1100°C. Dans le cas du terbium à 1100°C, cette structure coexiste avec une deuxième structure qui s'est révélée être une phase disilicate de type B⁸³. Après un recuit à 1200°C, seule cette seconde phase a pu être observée. Dans le cas de l'euprimum, le film n'a pas supporté le recuit à 1200°C qui dégrade et/ou décolle celui-ci de son substrat. Nous suspectons que les conditions de recuit non équivalentes à celles opérées pour les autres dopants soient responsables de cette dégradation. Dans le cas du codopage, la structure oxyapatite est obtenue aussi bien à 1100⁸⁸ qu'à 1200°C ainsi que pour de plus faibles températures telles que 900 et 1000°C. À partir de 1200°C, cette phase est remplacée en grande partie par une phase de disilicate type F⁸³, comme le suggère la réponse en photoluminescence et les simulations. À la vue des résultats obtenus en cartographie STEM-EDS, les deux phases identifiées sous la forme d'inclusions ne semblent pas présenter de mises en ordre formelles entre les lanthanides. L'analyse par spectroscopie des pertes d'énergie des électrons est en accord avec les résultats de PL indiquant que les ions euprimum et terbium présents sont sous leur forme 3+ sans évolution notable en fonction de la

structure formée. Les structures oxyapatites et disilicates formées à la suite des recuits sont responsables de l'augmentation de la PL. Toutefois une différence est mesurée, et confirmée par les calculs théoriques, selon la nature structurale des inclusions formées. Dans le cas du codopage, la formation de ces phases favorise le transfert d'énergie du terbium vers l'euporium grâce à des distances interatomiques de l'ordre de 4 Å. Ce comportement n'est pas adopté dans le cas du dopage à l'erbium. La phase qui est formée lors des recuits est une phase disilicate de type E⁸³ à partir de 1000°C et qui n'avait pas été référencée dans le cas de l'erbium. Celle-ci ne s'est pas montrée favorable aux propriétés PL causant une baisse considérable de l'intensité. Néanmoins, la réponse obtenue à plus haute température de recuit est plus résolue montrant un grand nombre de transitions. La réponse PL à 900°C qui diffère de celle occasionnée par le disilicate de type E serait due à une autre phase inconnue mais que nous pouvons supposer proche d'une structure apatite.

**Chapitre IV – Etude du composé à
matrice oxysulfure : $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$**

Cette partie se focalise sur un composé découvert fortuitement lors de la synthèse du composé CaFeOS par Charlène Delacotte^{10,11} pendant son travail de thèse réalisé au laboratoire CRISMAT. Le composé stœchiométrique CaFeOS a été synthétisé afin d'étudier un composé ayant un fer en environnement mixte oxygène/soufre et ses propriétés physiques telles que le magnétisme, sa résistivité et sa constante diélectrique. Lors des analyses en diffraction des rayons X sur poudre ainsi qu'en microscopie électronique, il s'est avéré que la synthèse sous forme de céramique mène souvent à la coexistence de deux phases : le CaFeOS recherché et une phase secondaire non stœchiométrique et de structure inconnue. D'après de premières analyses en spectroscopie des rayons X, la composition de la phase secondaire non stœchiométrique excédentaire en fer tendait vers une formulation formelle $\text{CaFe}_{1,25}\text{SO}_x$.

En partant de compositions nominales proches de celles-ci, un matériau céramique de couleur noire est obtenu. Les propriétés magnétiques de ce matériau ont été mesurées sous champ en fonction de la température. La réponse présente différents domaines et transitions magnétiques comme nous pouvons le voir sur les courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température de la Figure 70. La transition principale est observée aux alentours de 70 K. Nous pouvons également observer une région vers 320 K où le signal est alors très bruité en comparaison avec le reste des mesures indiquant une possible transition. La qualité des échantillons poudre et le caractère monophasique étant source d'interrogation, il est difficile d'envisager d'interpréter ces premières courbes.

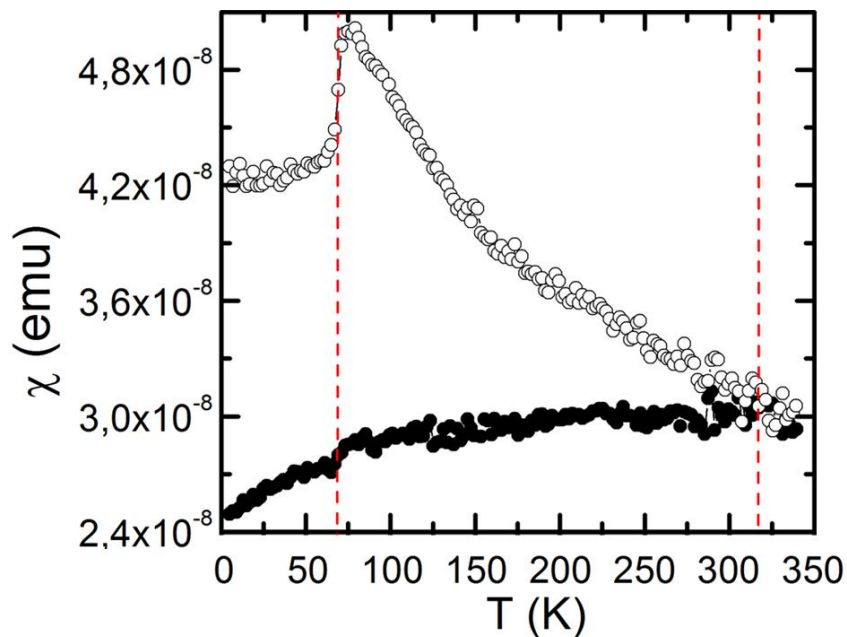


Figure 70 : Mesure de susceptibilité magnétique en fonction de la température

Afin de déterminer la structure de ce composé et comprendre les particularités et changements observés lors des mesures de propriétés magnétiques, une étude structurale à l'aide de la diffraction électronique et de la diffraction des rayons X a été mise en œuvre. De plus, à l'aide de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et du formalisme des bonds valences, l'état d'oxydation du fer dans ce nouveau composé a été analysé. L'évolution de la structure en fonction de la température a également été étudiée sur la même plage thermique.

Le composé sera, dans un premier temps, analysé sous forme de poudre avec une approche en diffraction électronique en tomographie et d'imagerie STEM-HAADF afin d'en déterminer la structure moyenne et l'évolution de la maille en fonction de la température. Une étude en spectroscopie sera réalisée afin d'étudier les états d'oxydation du fer. Enfin, une approche en diffraction des rayons X sur monocristal afin de déterminer la structure complète est développée pour compléter ces approches nanoscopiques.

I. Etude structurale du composé Ca₄Fe₅S₄O₆

I.1 Résolution de la structure moyenne par microscopie électronique

Dans un premier temps, compte tenu du caractère multiphasique de l'échantillon poudre, nous avons opté pour la résolution de la structure à l'aide de la tomographie en diffraction électronique avec précession. Rapidement, il s'est avéré que les clichés de diffraction subissent une évolution au fur et à mesure des acquisitions au sein du microscope électronique. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 71, certaines réflexions (les plus faibles) disparaissent avec le temps. Afin d'étudier la structure de cet échantillon nous avons alors commencé à nous intéresser aux seules réflexions principales qui ne semblent pas être affectées par cette évolution. La maille obtenue avec cette première approche est orthorhombique avec des paramètres de l'ordre de :

a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
5,55	5,59	8,73	90	90	90

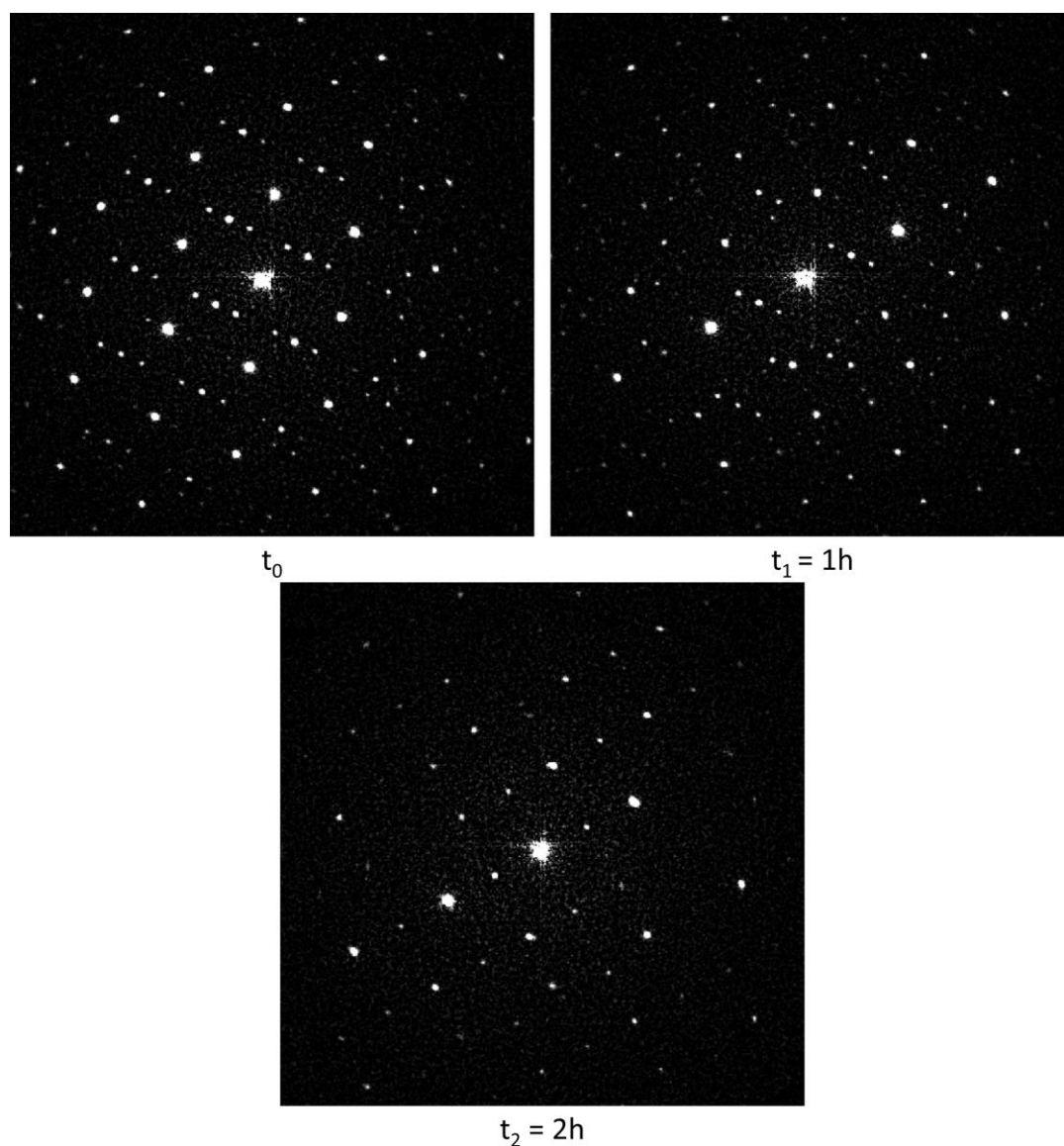


Figure 71 : Clichés de diffraction acquis à la même valeur d'angle extraits de 3 jeux de données successifs de 3D-ED

L'étude des sections du réseau réciproque reconstruites à l'aide des données de tomographie enregistrées à température ambiante a montré que le groupe d'espace Cmmm est adopté comme avancé par Charlène Delacotte lors de ses premiers travaux^{10,11}. Nous avons ensuite réalisé la résolution de structure en intégrant l'intensité des réflexions principales et en s'appuyant sur l'algorithme Superflip et l'analyse des cartes de Fourier à l'aide du logiciel JANA2006. Ainsi, un premier modèle structural a pu être établi à partir de ces données de PEDT (Figure 72.a).

Ce composé présente une structure en couche inédite dans laquelle le fer est présent dans deux environnements différents. En effet, une première couche est un enchaînement d'octaèdres FeO₂S₄ joints par les faces et les arêtes alors que la seconde est composée d'octaèdres FeO₄S₂ joints par les sommets. Les deux couches de fer apparaissent séparées par une couche de CaS

(Figure 72.b). Ces couches sont liées entre elles par les atomes de soufre composant leurs octaèdres. Lors des premiers cycles d'affinement de cette structure moyenne, de forts facteurs d'agitation pour les atomes de fer et d'oxygène ont été obtenus dans la couche d'octaèdres FeO_2S_4 , ceci pouvant être le signe d'une présence de lacunes (Figure 72.c). Des affinements de taux d'occupation (Tableau 16) ont alors été menés et ont montré qu'un déficit en fer de l'ordre de 20% était présent au sein de cette couche (Figure 72.d). À ce stade de l'analyse la composition formelle $\text{Ca}_4\text{Fe}_{6-x}\text{S}_4\text{O}_6$ avec $x \sim 0,8$ peut être avancée en accord avec les analyses EDS.

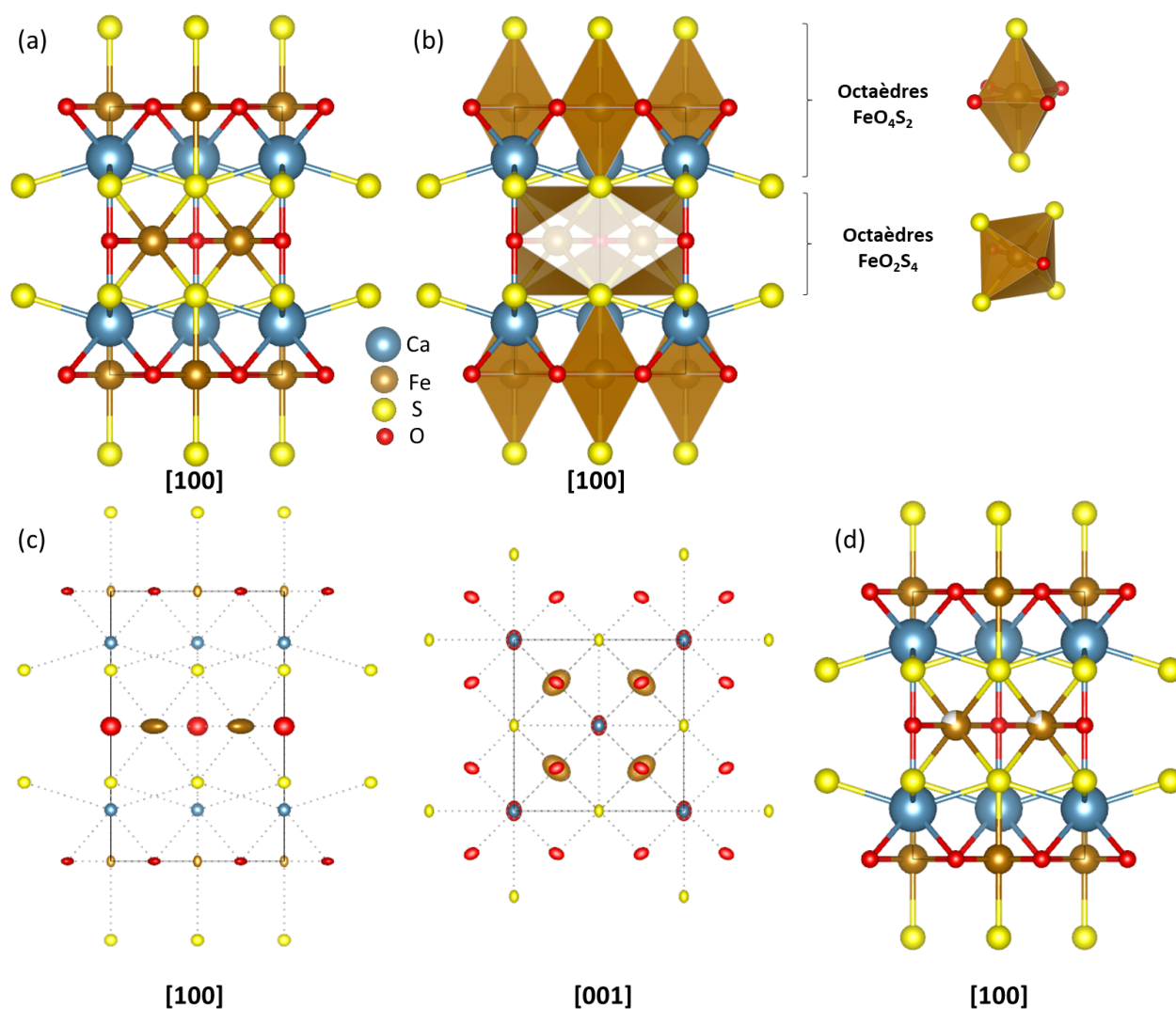


Figure 72 : (a) Modèle structural déterminé par 3D-ED (b) Représentation des octaèdres de coordination du fer (c) Modèle structural montrant les hauts facteurs d'agitation pour le fer dans la couche FeO_2S_4 (d) Modèle final affiné montrant les lacunes de fer sur cette couche

Tableau 16 : Paramètres structuraux du composé $\text{Ca}_4\text{Fe}_{6-x}\text{S}_4\text{O}_6$ issus de l'affinement des données de 3D-ED

a=5,55(1) Å b=5,59(1) Å c=8,73(1) Å Cmmm (65) R(obs)= 18,80 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ wR(all)= 22,97							
Atome	x	y	z	Occ,	U	Site	Sym,
Fe1	1/2	0	0	1	0,006	2b	mmm
Fe2	1/4	1/4	1/2	0,810(23)	0,049	4k	mm2
Ca1	1/2	1/2	0,1904(5)	1	0,015	4f	..2/m
S1	0	1/2	0,2930(6)	1	0,014	4l	mm2
O1	1/4	1/4	0	1	-0,001	4e	..2/m
O2	0	0	1/2	1	0,045	2d	mmm

Une première comparaison peut être faite avec le composé stœchiométrique CaFeOS précédemment isolé dans ce système. Dans ce nouveau composé, les éléments fer apparaissent en coordinence octaédrique tandis qu'ils sont en coordinence tétraédrique dans CaFeOS où le fer est identifié à l'état II. Si dans les deux composés une structure en couches est observée, deux couches d'éléments fer distinctes s'alternent le long de l'axe d'empilement dans $\text{Ca}_4\text{Fe}_{6-x}\text{S}_4\text{O}_6$. Cela se traduit par des distances fer-soufre (Fe-S) différentes et surtout plus longues que celles observées dans les tétraèdres FeOS_3 qui sont de 2,39 Å (Tableau 17). Une évolution de l'état d'oxydation des éléments fer est alors attendue dans ce composé.

Tableau 17 : Distances interatomiques dans le modèle affiné

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	
Fe1	O1	1,9706	x4
	S1	2,558(6)	x2
Fe2	O2	1,9706	x2
	S1	2,673(4)	x4
Ca1	S1	2,917(2)	x2
	S1	2,937(2)	x2
	O1	2,578(3)	x4

I.2 Validation des modèles par imagerie, EDS...

Afin de valider le modèle structural de ce composé, nous avons réalisé de l'imagerie STEM HAADF présentée en Figure 73 que nous avons comparé à des simulations d'imagerie HAADF réalisées à partir du modèle déduit de l'analyse des données tomographiques en mode diffraction. Les simulations réalisées permettent bien de retrouver les motifs et les contrastes des images expérimentales ce qui valide le modèle structural déterminé et affiné à partir des données de PEDT.

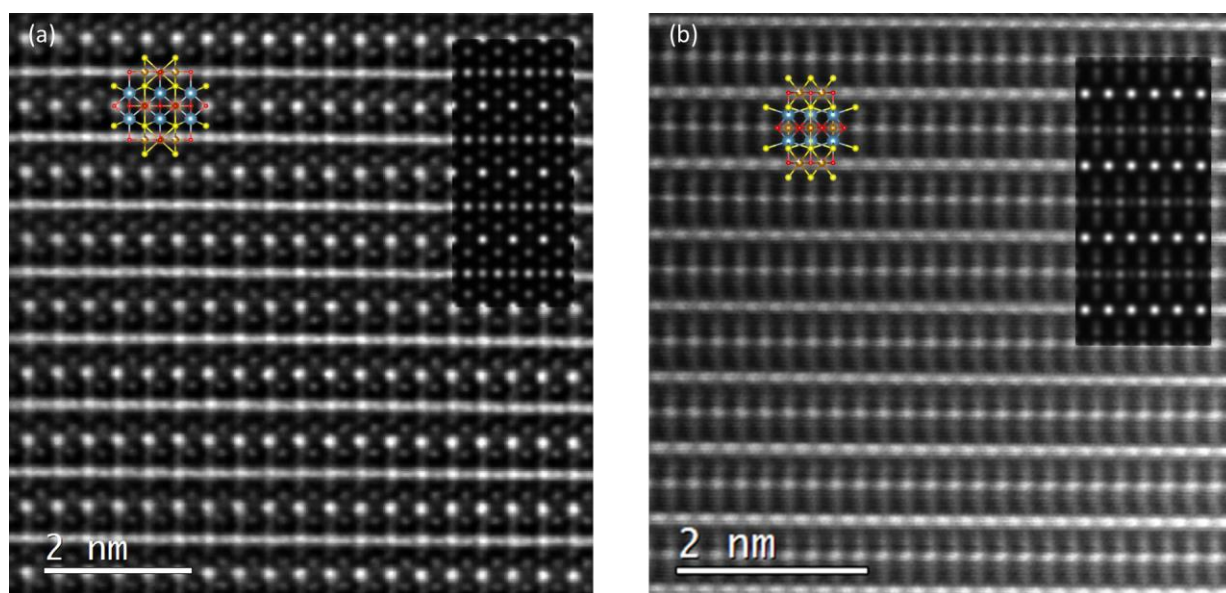


Figure 73 : (a) Imagerie STEM-HAADF du composé selon l'orientation [110] (b) [100]

Des analyses en imagerie résolue couplées à des cartographies chimiques EDX confirment également cet empilement. Ces mesures spectroscopiques à l'échelle des rangées atomiques révèlent clairement l'ordre anionique entre les atomes d'oxygène et de soufre (Figure 74) le long de l'axe d'empilement et indirectement une différenciation entre les deux couches de fer successives.

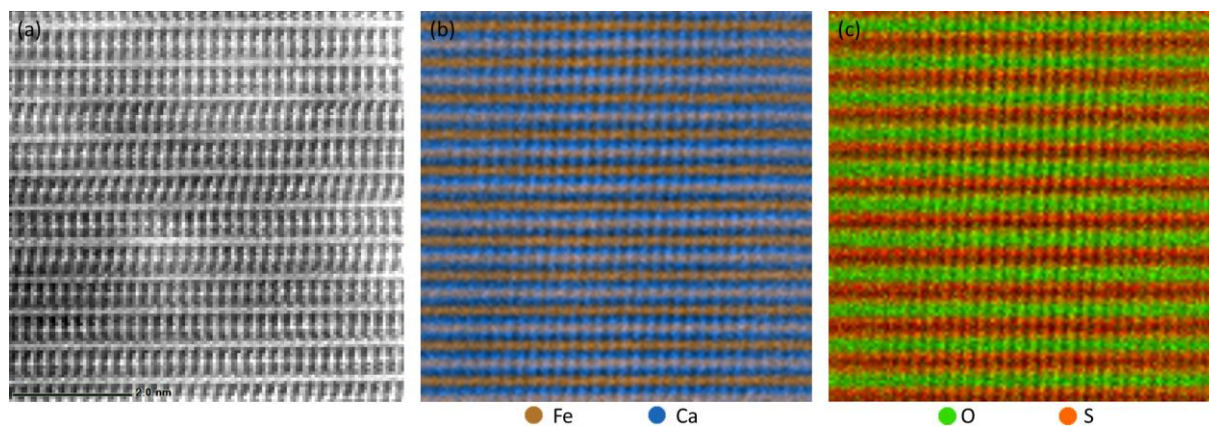


Figure 74 : (a) Image STEM HAADF selon l'axe [100] ; Cartographie STEM-EDX (b) des cations et (c) des anions

La présence de ces deux environnements mixtes distincts pour le fer nous a poussés à l'étude des états d'oxydation de celui-ci dans ce nouveau matériau.

II. Etude des états d'oxydation du fer par spectroscopie EELS

En prenant la formule du composé $\text{Ca}_4\text{Fe}_{6-x}\text{S}_4\text{O}_6$ et en analysant les charges potentielles des ions qui le composent, nous pouvons alors calculer que nous serions en présence d'un mélange de Fe^{3+} et de Fe^{2+} modulé par la valeur de x . Celle-ci estimée à 0,8 donne une valence formelle

de $\text{Fe}^{+2,4}$ dans ce composé. Ceci s'expliquerait par la présence des deux environnements différents de fer dans cette structure. Afin d'étudier les possibles différents états d'oxydation du fer dans le matériau, nous avons eu recours à la spectroscopie des pertes d'énergie des électrons. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au seuil K de l'oxygène et aux seuils L2 et L3 du fer. Nous avons réalisé de la cartographie en STEM EELS le long de la direction d'empilement dans le but de voir la différence de signature des deux couches de fer et s'il était possible de les cartographier au sein d'un échantillon. Afin de discriminer de légères variations dans la signature en spectroscopie, nous avons réalisé ces cartographies avec des dispersions en énergie de 0,25 eV/canal ou 0,1 eV/canal ce qui nous permet de voir en détail les formes et les positions des seuils. La dispersion de 0,25 eV/canal (Figure 75.a) nous permet de réaliser la cartographie de tous les éléments présents dans le composé alors que la dispersion de 0,1 eV/canal (Figure 75.b) nous permet de nous focaliser sur le seuil qui nous intéresse mais permet une meilleure résolution des pics.

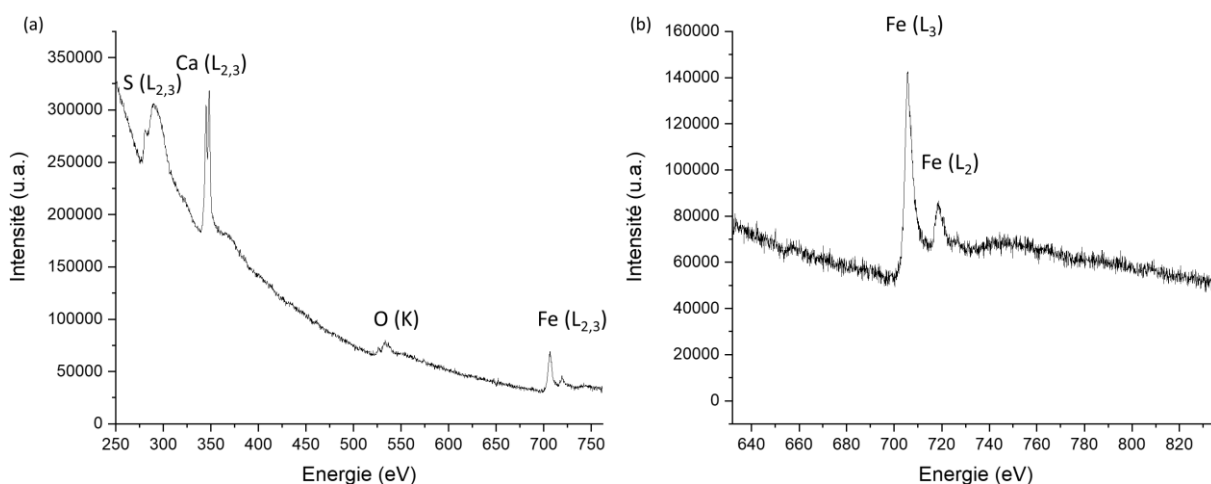


Figure 75 : Spectres EELS acquis avec une dispersion de (a) 0,25 et (b) 0,1 eV/canal respectivement

Il nous a ainsi été possible d'obtenir des jeux de données sur lesquels nous pouvons constater que la signature du fer varie légèrement en fonction des plans atomiques sondés par le faisceau. Une première signature, celle de la couche de fer FeO_2S_4 la moins contrastée en image (Figure 77.a), possède une montée progressive avant d'atteindre son maximum un peu avant 706,5 eV (Figure 77.b). Une seconde signature est obtenue lorsque nous nous concentrons sur la couche FeO_4S_2 : un pré-pic ou épaulement est observable de 704 à 706 eV et le maximum est atteint aux alentours de 707 eV. Dans la littérature¹⁰⁴, il a été montré que lorsque le degré d'oxydation du fer passe de 2+ à 3+, les deux composantes du pic s'inversent et la seconde partie du pic devient alors plus intense. Cela est en accord avec le fait que plus un élément est oxydé plus sa signature va se décaler vers les hautes énergies. Si nous suivons ce raisonnement,

cela signifierait que le fer serait plus présent sous son état 3+ dans la couche FeO_4S_2 alors que la couche FeO_2S_4 serait composée de fer sous l'état 2+ majoritairement. Nous pouvons alors faire le lien avec les rayons ioniques $r_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{HS}} = 0,78 \text{ \AA} > r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{HS}} = 0,65 \text{ \AA}$ (HS pour High Spin) attendus pour des environnements octaédriques et le fait que le fer dans la couche FeO_2S_4 soit moins oxydé dû aux quatre distances Fe-S (2,67 Å) pour deux Fe-O (1,97 Å) alors que le fer de la couche FeO_4S_2 possède un environnement plus compacté avec la présence des quatre atomes d'oxygène (1,97 Å) pour deux atomes de soufre (2,56 Å). Dans la littérature, il est également souvent abordé le sujet du rapport d'intensité entre les deux pics L2 et L3 qui est lié à l'occupation des orbitales 3d. En effet, selon Sparrow et al.^{27,28}, le rapport $I_{\text{L3}}/I_{\text{L2}}$ augmente pour une configuration électronique de d^0 à d^5 puis diminue jusqu'à la fin de la série (d^{10}). Ainsi une légère différence est observée pour un état 2+ et un état 3+ pour les oxydes de fer. Nous avons alors analysé plusieurs profils sur les deux types de rangées de fer afin d'étudier ce rapport d'intensité et de voir si cette différence était observée. Nous avons également comparé ce rapport à celui obtenu dans le cas du composé CaFeOS où le fer y est présent sous un état 2+ et dans un environnement tétraédrique (Figure 76). Une différence est observée entre notre composé et le composé CaFeOS alors qu'au sein de notre composé, le rapport semble constant entre les deux couches avec une moyenne aux alentours de 2,3. Cela peut de nouveau être le signe d'une coexistence des deux degrés d'oxydation 2+ et 3+ du fer.

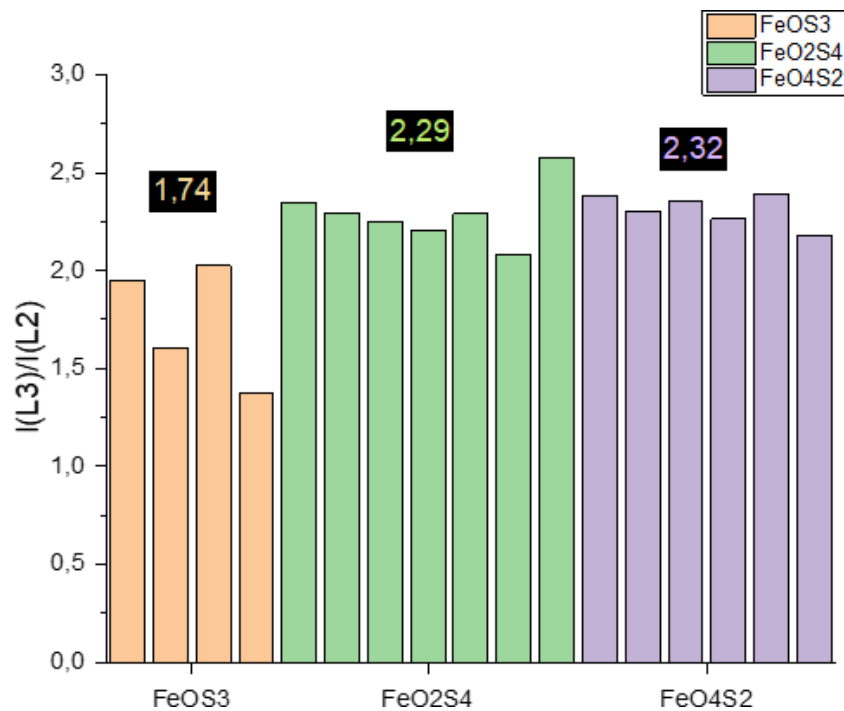


Figure 76 : Graphique représentant le rapport d'intensité $I(\text{L3})/I(\text{L2})$ dans le cas de l'oxysulfure CaFeOS (FeOS_3) et de l'oxysulfure $\text{Ca}_4\text{Fe}_{6-x}\text{S}_4\text{O}_6$ ($\text{FeO}_4\text{S}_2 / \text{FeO}_2\text{S}_4$)

À partir des spectres EELS obtenus lors de cartographies STEM-EELS (Figure 77.b et c), nous avons sélectionné deux régions d'intérêt (ROI), une première de 703 à 706,5 eV et une seconde de 706,5 à 710 eV, que nous avons extraites. Nous avons réalisé une cartographie du signal provenant de ces deux fenêtres en énergie et obtenu les deux images présentées en Figure 78.b et c. En superposant ces dernières (Figure 78.d et e), nous constatons une alternance bleu/rouge signalant que le fer possède effectivement une signature différente et périodique dans l'empilement des couches, en accord avec la périodicité attendue entre les deux couches de fer.

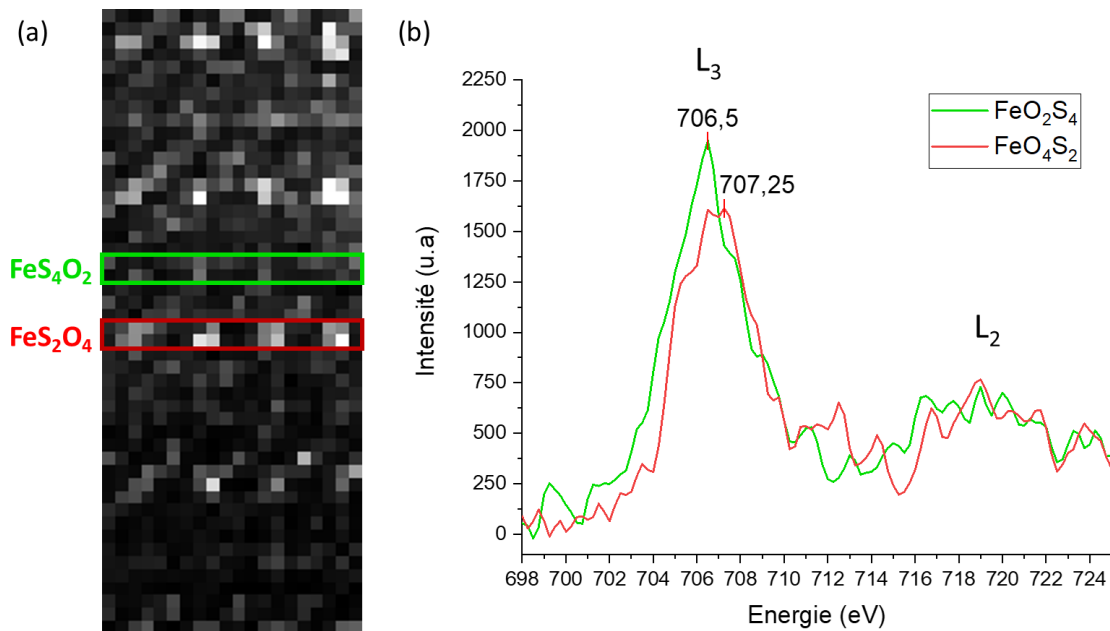


Figure 77 : (a) Image STEM-HAADF acquise lors du scan selon l'axe de zone [110] (b) Signatures en EELS des deux couches de fer

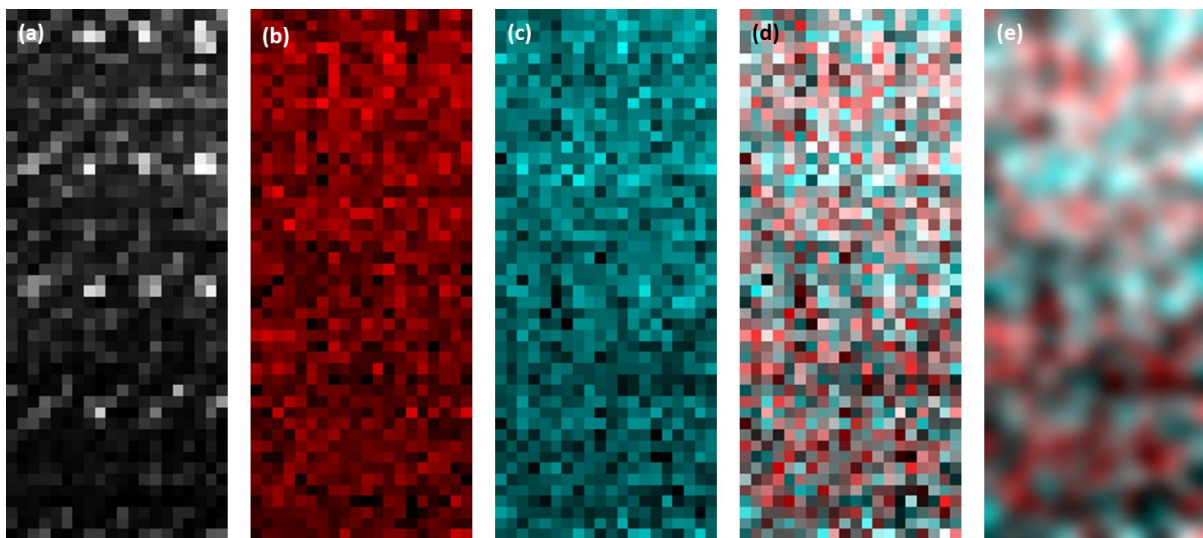


Figure 78 : (a) Image STEM-HAADF (b) et (c) Cartographies du signal du fer entre 703 et 706,5 eV et entre 706,5 et 710 eV respectivement (d) Mise en évidence par superposition des deux cartographies d'un ordre dans la signature du fer (e) filtre gaussien de la superposition pour améliorer la clarté

Nous avons également analysé le seuil de l'oxygène dans le but d'observer une différence de signature liée aux deux états d'oxydation du fer et à la présence des lacunes dans la couche de FeO_2S_4 . Pour cela, des profils EELS ont été réalisés en sondant une seule couche par analyse, comme montré en Figure 79.a et b. Les analyses EELS ont montré une signature semblable dans les couches avec un pré-pic de 525 à 530 eV suivi d'un pic principal ayant un maximum aux alentours de 533 eV. D'après la revue de Frati et al.¹⁰⁵ sur l'évolution du seuil d'oxygène, le pré-pic est en lien avec la couche *d* du fer et donc à son état d'oxydation, le second pic serait lié au second élément auquel il est lié. Dans notre cas, celui-ci correspondrait au calcium. Une autre région est attendue autour de 540 à 545 eV, laquelle est associée aux orbitales *sp* du fer. Cette dernière est difficile à voir dans nos relevés EELS. Les principaux changements que nous attendions sont alors localisés sur le premier pic lié au fer. La base de données EELS et XAS¹⁰⁶ rapporte souvent que la signature d'un oxygène lié à un fer 3+ présente un doublet correspondant aux niveaux t_{2g} et e_g du fer alors qu'un oxygène lié à un fer 2+ aurait un pré-pic sous la forme d'un seul pic plutôt large. Le bruit important dû à l'épaisseur des grains analysés et au temps de comptage trop rapide lors de nos acquisitions afin de minimiser le drift ne nous a pas permis d'avoir des seuils mieux définis (Figure 79), nous empêchant de tirer des conclusions pertinentes.

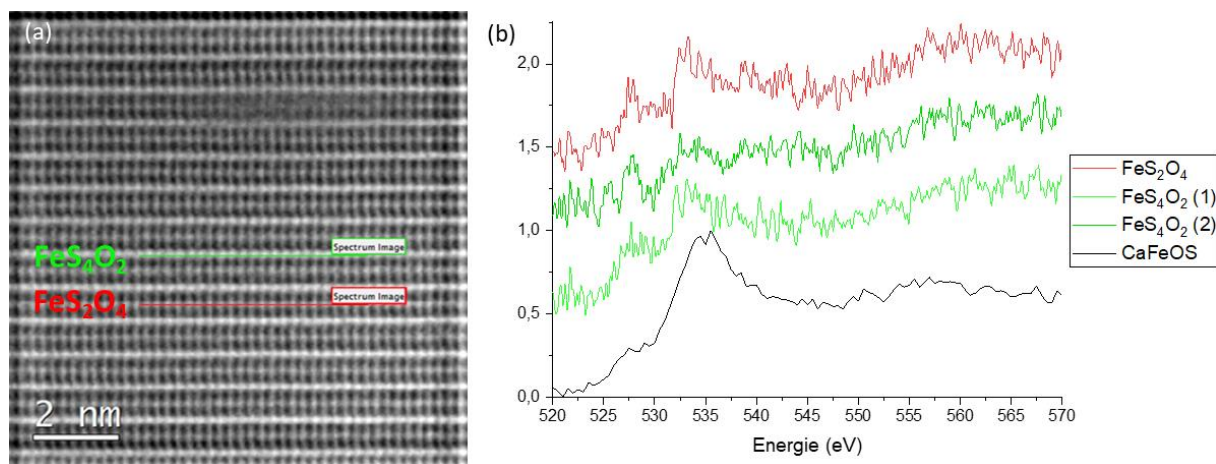


Figure 79 : (a) Image STEM-HAADF présentant les lignes d'analyse EELS (c) Spectres EELS au seuil de l'oxygène obtenus pour les différentes couches de fer

III. Etude de la structure complète et de son évolution

III.1 Résolution de la structure complète par DRX sur monocristal

La résolution structurale réalisée en PEDT est loin d'être parfaite car les réflexions de surstructure observées qui tendent à disparaître (Figure 71) lors des acquisitions tomographiques n'ont pas été prises en compte. Des tentatives pour isoler les deux phases

formées dans le système, CaFeOS et $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$, ont mené à la synthèse de monocristaux de la seconde. Cela nous a permis de réaliser de la diffraction des rayons X sur monocristal afin d'étudier plus précisément la surstructure. Nous avons alors remarqué que le composé n'était pas affecté par les rayons X et ne perdait pas sa surstructuration au cours des analyses à la température ambiante contrairement aux premières observations en MET. Nous avons analysé de nouveau les sections du réseau réciproque sur lesquelles les réflexions supplémentaires étaient présentes. Le but est de mettre en évidence une nouvelle maille qualifiant cette surstructure afin d'indexer toutes les réflexions mesurées. Nous nous sommes alors rendus compte qu'aucun groupe d'espace ne satisfaisait les conditions d'existence en diffraction de la nouvelle maille envisagée $a \times 2b_0 \times 2c_0$. La solution passe par un formalisme de super groupe d'espace et l'introduction de vecteurs de modulation commensurable. Deux vecteurs de modulation apparaissent nécessaires \vec{q}_1 et \vec{q}_2 , comme nous pouvons le voir sur la Figure 80, pour indexer l'intégralité du réseau réciproque et y associer un groupe d'espace valide. Le vecteur de modulation \vec{q}_1 est l'indicateur d'un ordre selon la direction b . Celui-ci est exactement égal à $\frac{1}{2} b^*$, ce qui signifie qu'un ordre s'établit ayant pour effet un doublement du paramètre de maille b . Le second vecteur \vec{q}_2 , quant à lui, possède deux composantes : une selon la direction b^* et une seconde selon c^* . Les deux composantes sont là aussi rationnelles et égales à $\frac{1}{2}$. Ce vecteur indique alors un ordre induisant un deuxième polymorphe ayant des paramètres b et c doublés. La présence de deux vecteurs de modulation nous indique que deux polymorphes différents coexistent au sein du composé.

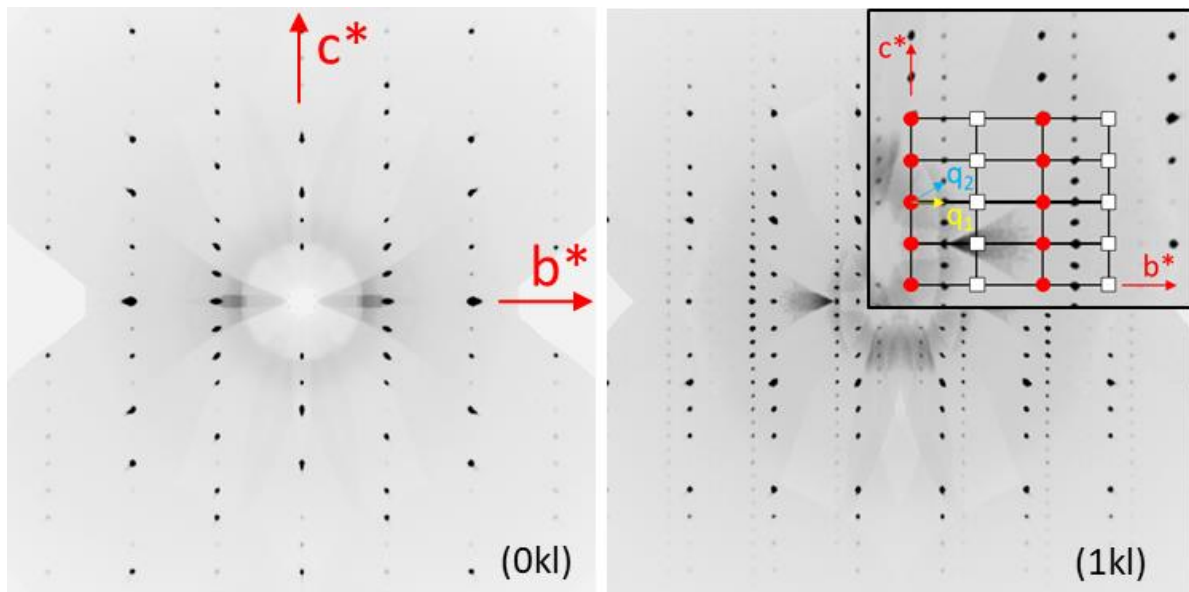


Figure 80 : Sections (0kl) et (1kl) du réseau réciproque avec la représentation des vecteurs de modulation q_1 et q_2

Toujours en se basant sur la maille orthorhombique, des supergroupes d'espace ont été attribués aux deux polymorphes. Au premier polymorphe (1) avec le vecteur de modulation \vec{q}_1 a été attribué le supergroupe d'espace Cmmm(0 σ_2 0)s00 et le supergroupe Cmmm(0 σ_2 1/2)s00 au second polymorphe (2). Les affinements réalisés à partir de ces groupes ont alors montré que les modulations présentes ont un lien avec les lacunes en fer précédemment mises en évidence lors de la résolution de la structure moyenne. En effet, de ces affinements (Tableau 18) a été déduit que deux mises en ordre différentes des lacunes de fer dans la couche FeO₂S₄ sont à l'origine de l'apparition de cette modulation. Dans le cas du polymorphe 1, les lacunes se mettent en ordre selon la direction b provoquant l'alignement des lacunes lorsque nous regardons la structure selon la direction c (Figure 81.b). Le polymorphe 2, quant à lui, possède une mise en ordre de lacunes intervenant dans deux directions. Deux couches FeO₂S₄ semblables à celle trouvée dans le polymorphe 1 sont alors décalées l'une par rapport à l'autre, formant une alternance lacune/octaèdre dans la direction c (Figure 81.c) ce qui a pour effet de doubler à la fois le paramètre b et le paramètre c. Il est à noter également qu'à l'issue de ces affinements, les proportions de chacun des polymorphes sont proches de 50% ce qui revient à dire qu'aucun des deux ne domine l'autre. La formule chimique qui découle de cette résolution est Ca₄Fe₅S₄O₆ et les principales distances issues de ces affinements sont reportées dans le Tableau 19. Le point remarquable de cette analyse structurale complète est la nouvelle description qui peut être faite de la couche fer déficitaire. Un ordre des lacunes est clairement établi et il mène à la coexistence de 2 environnements spécifiques pour les éléments fer au sein de cette couche déficitaire : des octaèdres distordus FeO₂S₄ (2,54 Å < Fe-S < 2,77 Å ; 1,89 Å < Fe-O < 2,06 Å) et des octaèdres plus réguliers (4d_{Fe-S} = 2,66 Å et 2d_{Fe-O} = 1,91 Å). Ces longues distances Fe-S (> 2,60 Å) sont également observées dans les composés Na₂Fe₂OS₂ (2,67 Å)⁷⁴ et La₂O₂Fe₂OS₂ (2,616 Å)⁷⁵ dans lesquels le fer qui est sous un état 2+ possède cet environnement de S₄O₂. Des distances allant jusqu'à 2,84 Å sont également obtenues dans les composés FeS et Fe₇S₈. Cela est une indication sur le fait que du fer 2+ serait majoritairement attendu dans cette couche. Il est aussi possible de se poser la question de la prise en compte ou non de ces longues distances (2,77 Å) et de considérer alors qu'un site fer serait dans un environnement pseudo-tétraédrique distordu. Concernant la couche fer totalement occupée, des octaèdres avec des distances similaires à celles précédemment déduites de l'analyse de la structure moyenne sont observées.

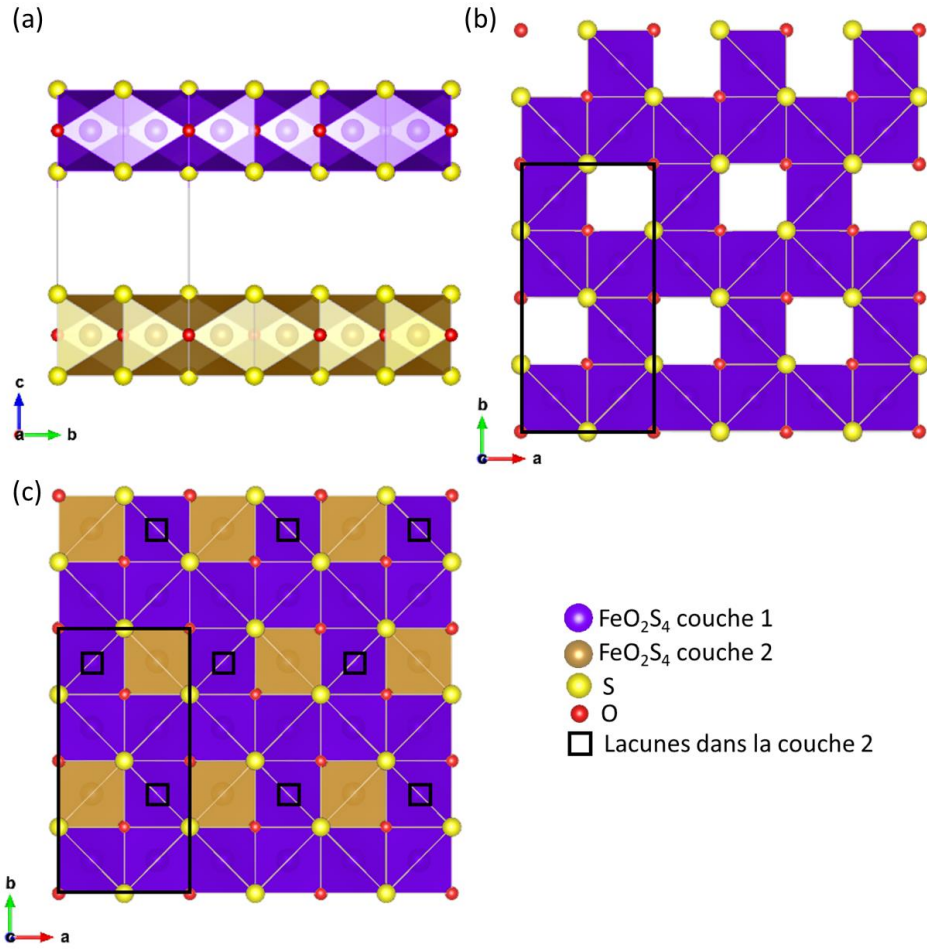


Figure 81 : (a) Représentation des couches FeO_2S_4 dans la structure (b) et (c) Mise en ordre des lacunes dans le cas du polymorphe 1 et du polymorphe 2 respectivement

Tableau 18 : Paramètres structuraux affinés pour les deux polymorphes

	polymorphe (1)				polymorphe (2)			
	x	y	z	u_{eq} (\AA^2)	x	y	z	u_{eq} (\AA^2)
Fe1	0.5	0	0.25	0.00712(19)	0	0	0.5	0.0071(2)
Ca1	0	0	0.15563(4)	0.00969(19)	0.5	0	0.31133(8)	0.0092(2)
s,1	0.0025(5)	0	0		-0.0084(8)	0	0	
c,1	0	0	0		0	0	0	
Fe2	0.25	0.25	0	0.0214(3)	0.25	0.25	0	0.0207(4)
	0	$\Delta_y =$ -0.0548(5)	0		$\Delta_y = 0$	$\Delta = -$ 0.0559(6)	0	
	$x_4^0 = 0$	$\Delta = 0.75$			$\Delta = 0$	$x_4^0 = 0,75$		
S2	-0.5	0	0.10218(5)	0.0080(2)	0	0	0.20429(10)	0.0083(2)
s,1	-0.0083(7)	0	0		0.0030(9)	0	0	
c,1	0	0	0		0	0	0	
O1	0.75	0.25	0.25	0.0148(7)	0.75	0.25	0.5	0.0137(7)
O2	0.5	0.5	0	0.014048	0	0.5	0	0.0140(12)
s,1	-0.0284(16)	0	0		0.0216	0	0	
c,1	0	0	0		0	0	0	

Tableau 19 : Distances cation-anion affinées dans les polymorphes

Liaison	d(Å)	Liaison	d(Å)	Liaison	d(Å)
Fe1-S1	2.58	Fe2 ⁽¹⁾ -S1	2.54	Fe2 ⁽²⁾ -S1	2.66
Fe1-S1	2.58	Fe2 ⁽¹⁾ -S1	2.54	Fe2 ⁽²⁾ -S1	2.66
Fe1-O1	1.97	Fe2 ⁽¹⁾ -O2	2.06	Fe2 ⁽²⁾ -S1	2.66
Fe1-O1	1.97	Fe2 ⁽¹⁾ -O2	1.89	Fe2 ⁽²⁾ -S1	2.66
Fe1-O1	1.97	Fe2 ⁽¹⁾ -S1	2.77	Fe2 ⁽²⁾ -O2	1.91
Fe1-O1	1.97	Fe2 ⁽¹⁾ -S1	2.77	Fe2 ⁽²⁾ -O2	1.91
Ca1-S2	2.89	Ca1-S2	2.94	Ca1-O1	2.55
Ca1-S2	2.97	Ca1-O2	2.72	Ca1-O11	2.58
Ca1-S2	2.94	Ca1-O1	2.58	Ca1-O12	2.55

Avec le modèle structural obtenu de ces affinements, nous avons calculé les bond valences du fer. Les résultats obtenus sont en faveur d'un état 3+ pour le fer dans la couche non lacunaire avec une valeur s'approchant de 2,9 alors que les résultats tendent plutôt vers un état 2+ pour les atomes de fer dans la couche impactée par les lacunes avec une moyenne de 2,2. Ces résultats sont en accord avec les analyses EELS qui montrent une signature du seuil du fer à plus basse énergie (706,4 eV) dans la couche lacunaire que dans la couche fer exemptée de lacunes (707,1 eV) (Figure 82).

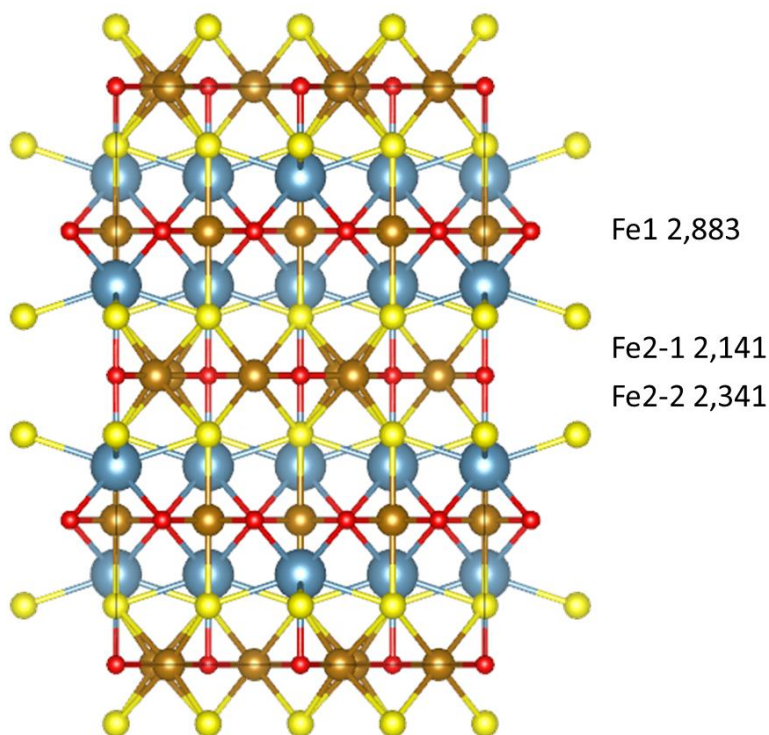


Figure 82 : Résultats des calculs de bond valence obtenus pour les atomes de fer

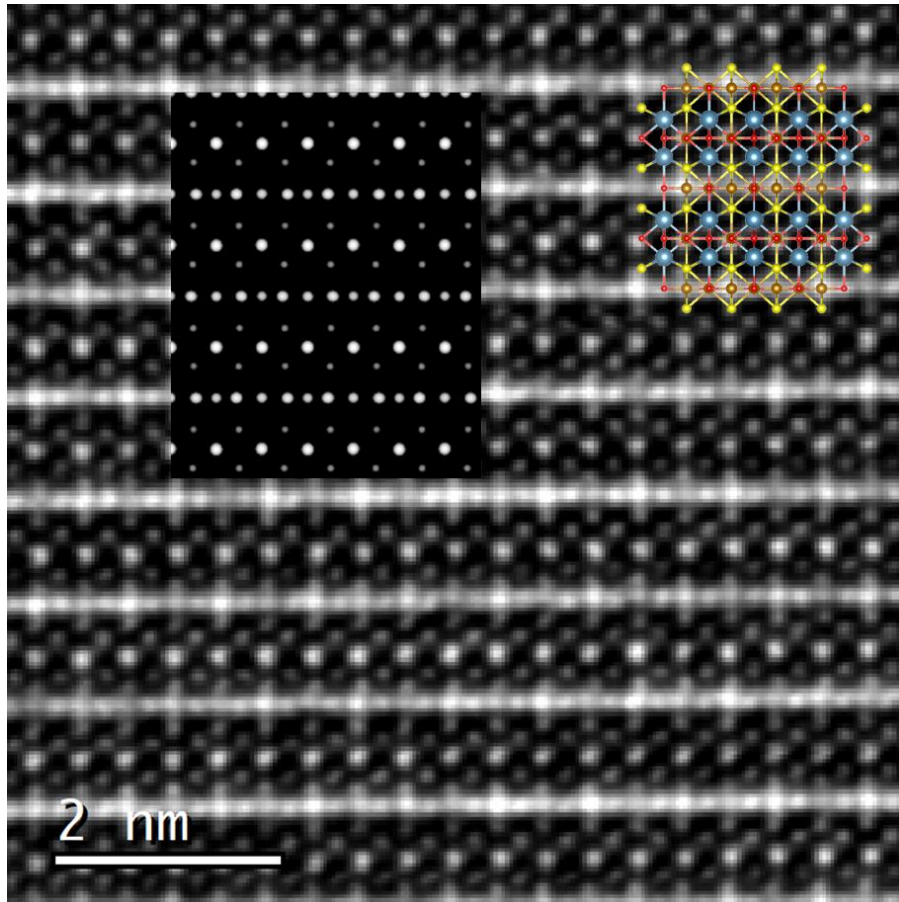


Figure 83 : Image STEM-HAADF selon l'orientation $[110]$ avec la projection structurale et la simulation calculée

De acquisitions en STEM-HAADF avant que la surstructure disparaisse ont pu être réalisées. Sur celles-ci (Figure 83), nous pouvons observer un contraste particulier au sein de la couche déficitaire qui n'était pas présent lors des acquisitions réalisées sans surstructure (Figure 73.a). En effet, nous pouvons voir une alternance entre un contraste brillant et plus sombre pour la même rangée de fer dans le plan de base mais également dans la direction d'empilement. Cela correspond avec le doublement des paramètres causé par la surstructure. Le modèle affiné en considérant la grande maille prenant compte des tâches de surstructure avec le groupe d'espace Cmmm permet de calculer une simulation avec des contrastes similaires confirmant la mise en ordre des lacunes. Une analyse couplée STEM-EELS sur l'axe de zone $[110]$ avec surstructure aurait été pertinente pour analyser la signature des deux types d'octaèdres au sein de la couche déficitaire. Malheureusement, comme précité, la surstructure disparaissait rapidement sous le faisceau et ne laissait pas suffisamment de temps pour l'acquisition.

III.2 Evolution de la structure

III.2.1 En fonction de la température

Nous avons acquis des jeux de données de 3D-ED sur une gamme de températures allant de -178°C à 95°C . Nous avons réalisé les tomographies avec le porte-objet cryo en considérant seulement la maille orthorhombique en Cmmm avec les paramètres de maille proches de $5,55 \times 5,59 \times 8,73 \text{ \AA}^3$. La série a été réalisée avec le porte-objet cryogénique refroidi à l'azote liquide afin d'atteindre une température d'équilibre à -178°C avec lequel il est aussi possible de chauffer jusqu'à une température d'environ 80°C . Ce porte-objet nous permet d'avoir une meilleure gamme angulaire lors des acquisitions ($\pm 50^\circ$) et donc plus de données sur la métrique que le porte-objet chauffant double tilt présent au laboratoire.

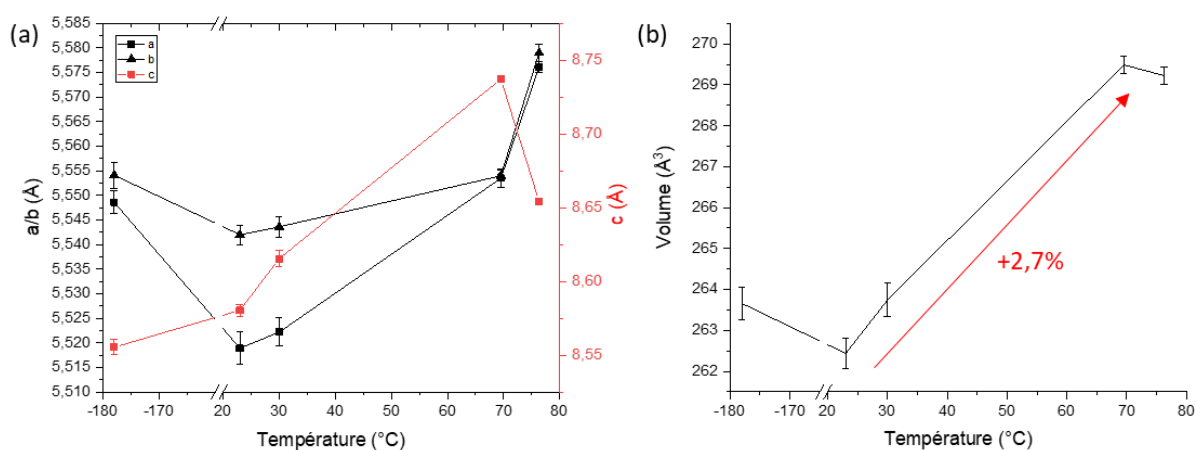


Figure 84 : Evolution (a) des paramètres de maille obtenus par 3D-ED et (b) du volume de la maille avec la température

Nous pouvons voir dans la série (Figure 84.a) que l'ensemble des paramètres de maille semblent augmenter avec la température mais de manière différente : le paramètre c semble le plus touché par l'augmentation tandis que les paramètres du plan de base semblent peu affectés avec néanmoins une augmentation tangible à partir de 20°C . En effet, c subit une augmentation de plus de 2% entre la mesure basse température et 70°C alors que les paramètres a et b ne subissent qu'une légère augmentation presque négligeable inférieur au pourcent (0,5%). À 76°C , un accident semble également se produire causant la chute du paramètre c alors que les deux autres semblent subir une nette augmentation. Globalement une dilation du réseau s'opère, si nous regardons l'évolution du volume (Figure 84.b), principalement entre 20°C et aux alentours de 70°C bien que la signature de la surstructure soit toujours présente dans les clichés de diffraction à 69 et 76°C . À ce stade, il est difficile de juger si celle-ci est progressivement affectée (modification des valeurs de la modulation, changement de symétrie du super groupe d'espace...) et si chaque jeu de données reflète une configuration cristallographique unique.

L'augmentation de volume de près de 2,7% entre 20 et 70°C peut être toutefois notée et associée à l'évolution des propriétés magnétiques présentée à la fin de ce chapitre.

III.2.2 Avec l'exposition sous faisceau électronique

Comme indiqué précédemment lors de la résolution de la forme sans modulation, la hausse de température par chauffage du porte-objet ne suffisait pas à faire transiter clairement le composé. Le mode opératoire pour enregistrer une série tomographique à une température donnée (une dizaine de minutes) n'est peut-être pas étranger aux phénomènes observés. La transition au sein du microscope électronique est toutefois observée quand le grain analysé passe un certain temps sous le faisceau. De même il est intéressant de souligner que le shutter du faisceau fermé, le grain analysé retrouve sa surstructure après quelques heures, signe que la transition est réversible. Plus le faisceau est focalisé plus la transition semble se faire rapidement. Par exemple, en mode STEM, le faisceau peut faire transiter le composé en une dizaine de minutes. Un nouveau protocole expérimental a été envisagé en considérant le paramètre temps et en appliquant une sonde (faisceau d'électrons) la plus petite possible pour limiter/contrôler l'apport local d'énergie sur la zone analysée. À l'aide d'un faisceau peu intense obtenu avec le diaphragme condenseur le plus petit à notre disposition (10µm) et des paramètres de convergence du faisceau ainsi que de l'utilisation d'une caméra à détection directe, une nouvelle série d'acquisition a été enregistrée. Avec la sonde obtenue qui est de taille inférieure au plus petit diaphragme de sélection d'aire, nous nous sommes alors passé de ce type de diaphragme sans pour autant saturer la caméra. Il nous a alors été possible de réaliser des tomographies successives sur le même grain de poudre afin d'étudier la transition d'une forme à une autre. Avec les jeux de données obtenus, nous allons alors regarder l'évolution des paramètres de maille et discuter des distances interatomiques.

III.2.2.a Evolution des paramètres de maille

Comme nous pouvons le voir sur les clichés de diffraction présentés en Figure 71 acquis au même angle de tilt, lors des deux premières tomographies (donc des deux premières heures d'observation) la modulation du composé est toujours présente. Nous pouvons aussi constater que lors de la seconde tomographie, les réflexions principales ont perdu en intensité et les réflexions liées à la modulation perdent en intensité également et certaines commencent à ne plus apparaître. Lors du troisième jeu de données, qui a été réalisé à la suite des autres avec donc environ 2 heures cumulées d'exposition au faisceau en mode diffraction, nous pouvons alors constater que les tâches liées à la surstructure ont complètement disparu. À partir de ces

3 jeux de données nous avons, comme précédemment, analysé l'évolution des paramètres de la maille moyenne. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 85.a, les paramètres de maille a et b diminuent légèrement et tout au long de l'expérience alors que c augmente légèrement de la première tomographie à la seconde. Lors de la dernière tomographie, une augmentation significative du paramètre c est observée. Cette augmentation soudaine du paramètre c a un fort impact sur le volume (augmentation de 3,4%, comme nous pouvons le voir sur la Figure 85.b). En effet, le volume lors des deux premières tomographies semble constant ce qui signifie que la diminution des paramètres a et b est équilibrée par la hausse de c et le volume subit une nette augmentation due à l'augmentation de c lorsque la surstructure n'est plus observée. Cela pourrait s'expliquer par une distribution désordonnée des lacunes causant un réarrangement global de la structure et notamment une légère contraction du plan de base. L'élongation soudaine et marquée, de l'ordre de 3%, est intéressante car elle marque une évolution structurale selon une direction privilégiée qui est celle de l'axe d'empilement.

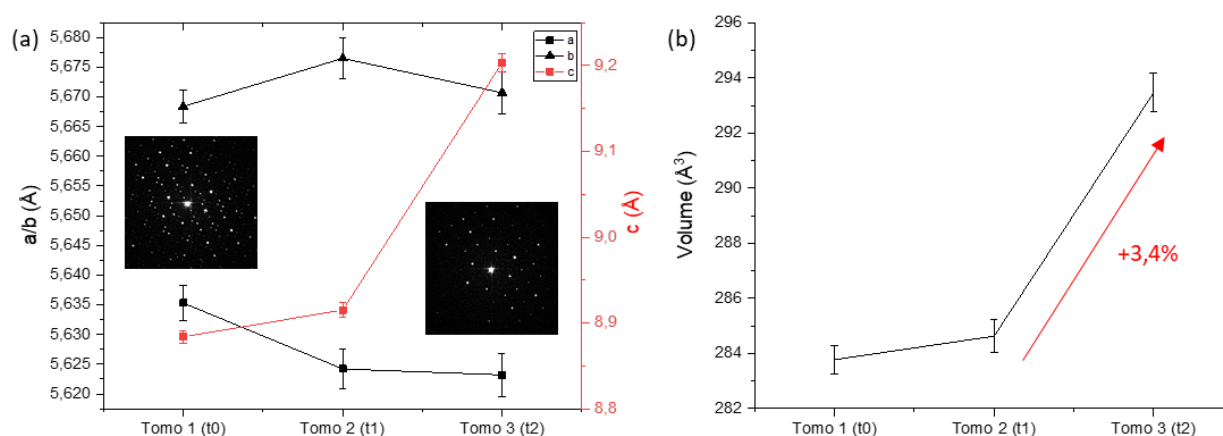


Figure 85 : (a) Evolution des paramètres de maille lors des 3 acquisitions successives (b) Evolution du volume de la maille

III.2.2.b Evolution des distances interatomiques

Nous avons alors cherché à voir d'où provenait l'augmentation du paramètre c et la légère compression des paramètres a et b lors de la transition. Pour cela nous avons étudié les distances interatomiques et plus particulièrement les distances dans les polyèdres du fer.

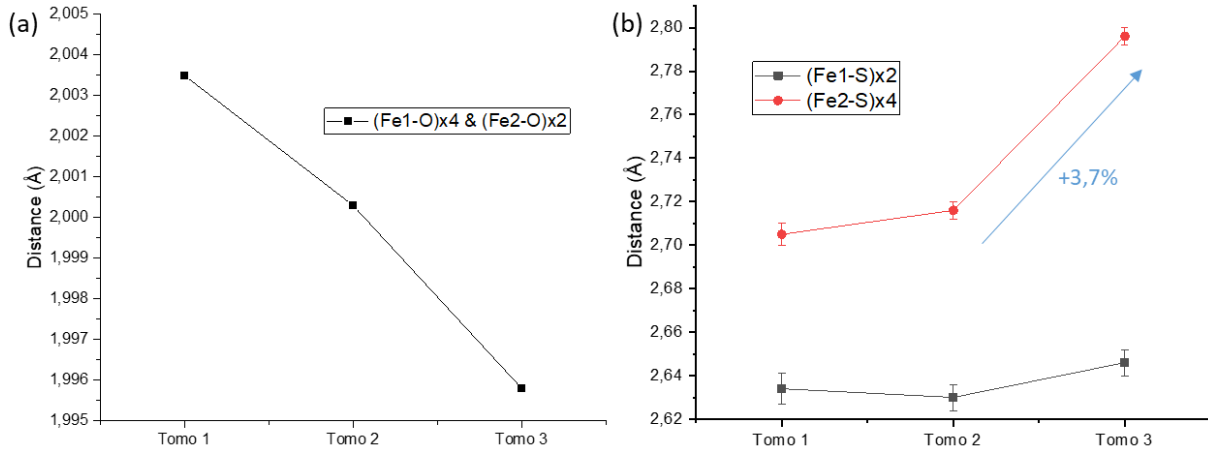


Figure 86 : (a) Evolution des distances fer-oxygène et (b) des distances fer-soufre dans les modèles structuraux affinés

Nous pouvons constater que les distances Fe-O dans les deux types de polyèdres ne subissent pas de variations notables. La baisse apparente n'est pas représentative et de l'ordre du dixième de pourcent ($\sim 0,3\%$) (Figure 86.a). Toutefois, une variation non négligeable des distances Fe-S est observée dans les deux couches. Dans la couche non déficitaire en fer possédant les polyèdres S_2O_4 , celles-ci augmentent légèrement passant d'une valeur de 2,63 Å pour les modèles structuraux avant transition à presque 2,65 Å après transition. Une variation plus remarquable et significative de plus de 3% est obtenue pour les distances Fe-S dans la couche lacunaire. Dans celle-ci, les distances passent d'une valeur d'approximativement 2,70 Å à une valeur proche de 2,8 Å. Cette augmentation des longueurs de liaisons Fe-S pourrait être responsable de l'augmentation des paramètres de maille. Les distances entre les atomes de fer au sein de cette couche ont aussi été étudiées. Deux distances Fe-Fe sont discernables dans cette couche : une première selon l'axe a et une seconde selon b (Figure 87.a). Comme nous pouvons le voir sur le graphique en Figure 87.b, les deux distances Fe-Fe diminuent faiblement d'un peu plus de 0,01 Å chacune en accord avec la contraction du plan de base.

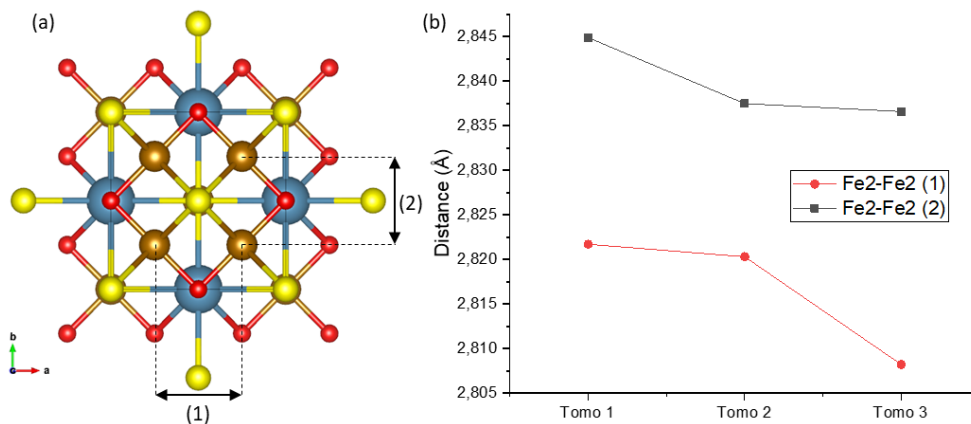


Figure 87 : (a) Modèle structural affiné vu depuis la direction [001] (b) Graphique représentant la variation des distances Fe-Fe dans la couche FeS_4O_2

Une autre conséquence du changement de forme a été observée. Les angles S-Fe-S dans la couche concernée tendent à se rapprocher de 90°, valeur attendue dans des octaèdres parfaits. Dans la phase ordonnée, ces angles sont égaux à 95° et 85° alors que dans la forme désordonnée (sans surstructure) ces angles sont égaux à 91° et 89°.

III.3 Vers un magnétisme complexe : premières mesures sur monocristal

Des mesures de susceptibilité ont été réalisées sur les monocristaux. Les résultats obtenus montrent clairement le rôle bidimensionnel de la structure. En effet, les cristaux ont tous une forme de plaquette. Lorsque la mesure est réalisée avec la plaquette « à plat » (champ appliqué perpendiculaire au grain) la réponse obtenue est alors bruitée et semblable à celle observée dans le cas de la poudre. À l'inverse, lorsque la mesure a été réalisée en pivotant le cristal de 90° (plaquette parallèle au champ appliqué) la réponse obtenue est alors mieux résolue et moins bruitée particulièrement aux alentours de 300-350 K où nous pouvons alors observer une transition. Cette transition pourrait être en lien avec celle observée en diffraction électronique et qui se traduit par la disparition de la modulation. Nous pouvons aussi constater qu'un accident a lieu vers 200 K avec un changement de pente tandis qu'une transition est clairement observée à 70 K quelle que soit l'orientation de l'échantillon par rapport au champ appliqué. À ce stade, il est impossible d'interpréter le comportement magnétique de cette nouvelle structure sans le support de données neutrons en fonction de la température. Il faut aussi souligner qu'à 350 K, on subodore que le cristal n'est pas dans un état paramagnétique et que d'autres transitions pourraient être observées. Des mesures complémentaires sont donc nécessaires pour mieux comprendre le lien structure/propriétés.

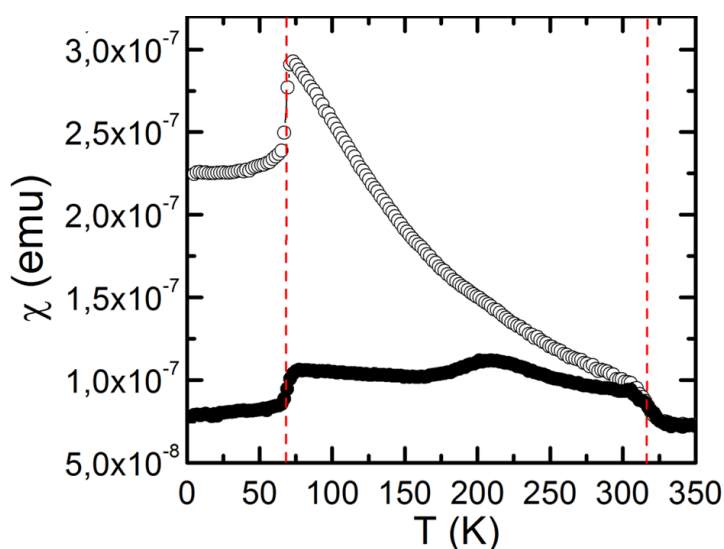


Figure 88 : Mesures de la susceptibilité magnétique avec le cristal orienté parallèlement au champ appliqué

IV. Conclusions et discussion

L'étude du composé Ca₄Fe₅S₄O₆ avait différents objectifs : tout d'abord résoudre sa structure fine, ce qui a permis de mettre en avant un état de valence mixte pour le fer et révéler un nouvel environnement anionique mixte d'oxygène et de soufre pour ce dernier. Ensuite, l'analyse de la structure fine et l'évolution de celle-ci avec la température ou l'exposition au faisceau électronique afin de les corrélérer avec les propriétés physiques mesurées. Lors de ces mesures réalisées sur cristal orienté, des transitions magnétiques sont observées dont une particulièrement intéressante observée juste au-dessus de la température ambiante. La structure de ce composé a été résolue à l'aide de deux techniques que sont la tomographie en diffraction électronique et la diffraction des rayons X sur monocristal. La première a permis l'obtention de la structure moyenne. Celle-ci peut être décrite comme une structure en couches avec une première couche d'octaèdres FeS₂O₄ et une deuxième couche d'octaèdres FeS₄O₂. Les deux couches de fer sont séparées par une couche de CaS. Des lacunes en fer ont été détectées dans la seconde couche de fer. La DRX sur monocristal a permis une résolution plus approfondie et a montré que la structure du composé était plus complexe avec la présence de lacunes de fer ordonnées. Celles-ci se sont révélées être pilotées par la présence de deux polymorphes au sein du composé. Ces deux formes se différencieraient par une mise en ordre différente des lacunes de fer dans la couche contenant les octaèdres FeS₄O₂. La présence de ces différents environnements pour le fer nous a menés à analyser l'état d'oxydation du fer dans ce composé. Pour cela, nous avons utilisé la technique de spectroscopie des pertes d'énergie des électrons. Des cartographies en EELS ont été réalisées à partir desquelles il a été possible de voir la différence de signature du fer selon la couche sondée. Celles-ci n'ont pas permis de montrer la présence unique d'un seul état d'oxydation par couche. Néanmoins, une possible coexistence des états d'oxydation 2+ et 3+ est envisagée d'après les données EELS et les calculs de bond valence avec une distribution préférentielle d'une couche à l'autre. L'état 2+ serait localisé le plus fréquemment dans la couche FeS₄O₂ alors que l'état 3+ serait localisé au sein de la couche FeS₂O₄. De plus, cela est à corrélérer avec l'augmentation des distances Fe-S au sein de la couche lacunaire conduisant à une moindre oxydation de l'élément fer. L'apparition de la surstructure serait peut-être également liée à la mise en ordre de charge (Fe²⁺/Fe³⁺) au sein même de la couche lacunaire ce qui pourrait expliquer la complexité des résultats obtenus lors des mesures de magnétisme. Il peut être envisagé d'étudier l'éventuelle conduction ionique du composé du fait que la surstructure disparaît juste au-dessus de la température ambiante qui pourrait signifier qu'une large mobilité du fer est présente dans ce composé.

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette thèse était la caractérisation structurale de composés oxydes de terres rares et oxysulfures ainsi que l'étude de l'état d'oxydation des éléments afin d'établir un lien entre les structures déterminées et les propriétés physiques observées. Nous nous sommes particulièrement intéressés à des films minces d'oxyde de zinc dopé avec différents lanthanides pour leurs propriétés optiques et à un composé oxysulfure inédit de composition $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$ pour évaluer les propriétés magnétiques du fer dans un environnement anionique inusuel. Le trait d'union à ces travaux a été l'usage de la microscopie électronique en transmission en mode conventionnel et en balayage en couplant les analyses de diffraction et d'imagerie résolue à l'échelle atomique à des approches spectroscopiques (EDX/EELS). L'ensemble de ces analyses s'est fait sur des objets nanométriques issus de matériaux d'origines variées (poudre multiphasée, inclusions dans des films minces) et peut être aisément extrapolé à tout matériau dès lors que le faisceau ne porte pas atteinte à l'intégrité de celui-ci.

Le premier volet de ce manuscrit portait sur l'étude de l'évolution structurale et des propriétés de photoluminescence avec la température de recuit de films d'oxydes de zinc dopé avec un lanthanide tel que le terbium, l'euporium et l'erbium ou codopé avec les lanthanides que sont l'euporium et le terbium. Ces films ont tous été déposés par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat de silicium orienté (100). Lors des mesures de propriétés de photoluminescence pour les films de ZnO dopé à l'euporium et/ou au terbium recuits, une nette augmentation de l'émission accompagnée d'un plus grand nombre de transitions optiques actives des terres rares a été observée en augmentant la température de recuit jusqu'à une limite de température de 1200°C. Concernant l'erbium, un effondrement de l'émission est obtenu mais une signature PL présentant de nombreuses transitions optiques de l'erbium apparaît à partir de 900°C et devient mieux résolue à 1200°C. Les premières observations s'appuyant sur des cartographies chimiques STEM-EDX ont montré une évolution générale de la structure des films avec dans un premier temps une migration des lanthanides et du silicium du substrat vers l'interface film/substrat pour des températures de recuit n'excédant pas 800 à 900°C. À partir de 900°C et des températures de recuit supérieures, la migration de ces espèces s'est montrée d'autant plus importante qu'une formation d'inclusions a été observée et associée à une évaporation partielle voire complète du zinc du film. Dans le cadre de ce travail de thèse, une étude structurale par tomographie en diffraction électronique a été réalisée sur ces inclusions nouvellement formées. Dépendant de la température de recuit du film et du (des) lanthanide(s) utilisé(s) en tant que dopant(s), plusieurs phases ont pu être caractérisées. Dans le cas du dopage au terbium, deux structures différentes au sein des inclusions ont été résolues intégralement à

partir de données de tomographie en diffraction électronique après un recuit à 1100°C. Une première s'est avérée être un silicate de terbium à structure oxyapatite dérivée avec une formule type $Tb_{9,33}(SiO_4)_6O_{2-x}$. Cette structure oxyapatite a également été observée pour les recuits à 1100°C pour le cas du dopage à l'euporium et pour le codopage (Eu,Tb). Un second silicate de terbium a pu être caractérisé : l'analyse des données tomographiques a révélé une structure disilicate triclinique de type B, selon la nomenclature de Flesche⁸³, avec une composition $Tb_2Si_2O_7$. À partir d'un recuit à une température de 1200°C, seule cette seconde phase est observée. Dans le cas du dopage à l'euporium, le recuit à 1200°C provoquait la plupart du temps un décollement du film d'oxyde de zinc du substrat de silicium avec la perte d'une grande partie du lanthanide. Quand le recuit ne provoquait pas de dégâts au film, les inclusions formées étaient composées de silicium, d'euporium et d'oxygène mais se sont révélées être trop sensibles sous le faisceau électronique en diffraction. Le procédé expérimental utilisé pour le recuit était différent des autres traitements thermiques (recuits plus rapides) peut être la cause de ce résultat non concluant. Dans le cas du codopage euporium/terbium, le film recuit à 1200°C donnait toujours lieu à la formation de silicate de lanthanides sous forme oxyapatite $(Tb, Eu)_{9,33}(SiO_4)_6O_{2-x}$ avec une quantité de terbium et d'euporium respectant le dopage initial (1,6at.% Tb et 1,2at.% Eu) soit $Tb_{5,27}Eu_{4,06}(SiO_4)_6O_{2-x}$. Ce traitement thermique permettait également la formation d'une seconde phase. Celle-ci a été caractérisée comme étant un disilicate de type F⁸³ d'euporium et de terbium triclinique avec une formulation du type $(Tb, Eu)_2Si_2O_7$ ou plus précisément $Tb_{1,13}Eu_{0,87}Si_2O_7$. Dans ces deux composés, l'état d'oxydation des terres rares a été sondé par spectroscopie des pertes d'énergie des électrons et celle-ci a révélé que les lanthanides adoptaient systématiquement l'état 3+. La distance entre les sites occupés par les terres rares Eu et Tb est de l'ordre de 4 Å et semble être favorable au transfert d'énergie du terbium vers l'euporium. Le dopage à l'erbium et le recuit des films ont quant à eux permis d'élargir la famille des disilicates de terres rares adoptant la forme dite de type E orthorhombique⁸³ avec le disilicate $Er_2Si_2O_7$ qui a été observé dans les inclusions formées. Tous ces modèles structuraux ont été validés par comparaison entre des images HAADF simulées à partir de ces modèles et les images expérimentales. L'évolution structurale de ces films recuits et la formation de ces phases silicates peuvent ainsi être corrélées avec l'évolution des propriétés de photoluminescence observées. Dans chaque structure caractérisée, la symétrie des sites des lanthanides et les distances entre les lanthanides ont été étudiées car ce sont des paramètres importants pour ces propriétés. La formation des silicates d'euporium et/ou de terbium ont permis d'obtenir des émissions plus intenses pour les transitions optiques recherchées ainsi qu'un transfert d'énergie efficace du terbium vers l'euporium dans les cas du

codopage. Des levées de dégénérescence (plus grand nombre de transitions optiques visibles) sont observées lorsqu'une baisse du degré de symétrie de la structure des inclusions s'opère avec l'augmentation de la température de recuit. Néanmoins, une baisse de photoluminescence a lieu dans le cas du dopage à l'erbium avec la migration de l'erbium à l'interface mais nous retrouvons une signature PL bien résolue aux très hautes température de recuit en lien avec la formation du disilicate d'erbium. Par ailleurs, le fait de pulvériser une cible de ZnO:Er directement sans utiliser de pastilles d'oxydes de terre rare change forcément la stœchiométrie de la couche initiale. Une comparaison de l'évolution de la PL entre ce dopage et les précédents est donc hasardeuse. Cette étude offre plusieurs perspectives. En effet, il pourrait être intéressant d'essayer de synthétiser ces phases silicates d'euporium et/ou de terbium sous la forme de couches minces directement lors du dépôt, si cela est possible, ou de matériaux bulk afin dans un premier temps d'obtenir ces phases sous une forme et une composition plus contrôlée que sous forme d'inclusions nanométriques formées par recuit. Cela permettrait peut-être d'éviter les traitements post-synthèse qui peuvent causer des lourds dégâts. Finalement, il serait alors intéressant de comparer les propriétés de photoluminescence de ces films à celles des phases formées après recuit afin de voir si cela mène à nouveau à une évolution de l'émission. Bien entendu, ce type de synthèses est légèrement problématique car onéreux puisqu'il nécessiterait alors une quantité plus importante de lanthanides. Dans le cas de l'erbium, la matrice d'oxyde de zinc initiale (cible dopée) semble être une manière efficace d'obtenir de suffisantes propriétés de luminescence. De telles cibles pour les dopages à l'euporium et au terbium seraient une piste intéressante à explorer. Quoiqu'il en soit, afin d'aller plus loin dans l'interprétation de ces propriétés de PL, des expériences de photoluminescence d'excitation et des mesures de durée de vie sont nécessaires.

La seconde étude de cette thèse était consacrée à l'analyse structurale d'un nouveau composé dans le système Ca-Fe-O-S et l'étude du degré d'oxydation du fer dans celui-ci. Ce nouveau composé de type oxysulfure possède la composition approchée $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_x$ déterminée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie. De premières observations au microscope électronique en transmission et plus précisément en diffraction ont montré que ce composé possédait une structure complexe modulée. La structure moyenne (sans prendre en compte les réflexions de modulation) a dans un premier temps été déterminée par tomographie en diffraction électronique avec précession. Ce composé possède une structure bidimensionnelle en couches particulièrement intéressante. En effet, deux types de couches de fer avec des environnements anioniques mixtes sont observables dans le modèle structural

déterminé. Une première couche possède des atomes de fer avec des octaèdres de coordination constitués de quatre atomes de soufre en positions équatoriales et deux atomes d'oxygène en positions apicales alors que dans la seconde couche, les octaèdres de coordination du fer sont constitués de quatre atomes d'oxygène en positions équatoriales et de deux atomes de soufre en apicales. Au niveau de la première couche, les affinements qui ont suivi la détermination du modèle structural ont montré que des lacunes de fer étaient présentes. Afin d'obtenir un modèle structural prenant compte de la modulation, des monocristaux ont été synthétisés et des analyses structurales par diffraction des rayons X sur monocristal ont été menées. Le traitement de ces données a révélé que les réflexions liées à la modulation contenaient la signature de deux polymorphes différents. La détermination structurale complète sur la base de la coexistence de ces deux polymorphes réalisée par la suite a montré que les modulations étaient liées à des mises en ordre des lacunes de fer dans la couche lacunaire et que la différence entre les deux polymorphes résidait dans la mise en ordre de ces lacunes. Dans le premier polymorphe, la mise en ordre des lacunes se réalise selon la direction [010] causant un doublement du paramètre b . En observant depuis la direction [001], il est alors possible de voir que cela provoque la formation de canaux. Dans le second polymorphe, cette mise en ordre provoque le doublement des paramètres b et c et les lacunes ne sont plus alignées lorsque nous observons depuis la direction [001]. Due à la présence des deux environnements distincts pour le fer, nous avons voulu voir si l'état d'oxydation du fer était différent d'une couche à l'autre. Des mesures en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons réalisées en mode scanning ont montré que le seuil du fer était différent selon la couche de fer sondée indiquant que l'état d'oxydation du fer est impacté mettant en avant deux signatures électroniques distinctes et donc un ordre de charge le long de l'axe d'empilement c en lien avec les deux environnements anioniques distincts. Ces analyses n'ont pas permis d'acter qu'un seul degré d'oxydation était présent par couche. L'analyse structurale a révélé la composition $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$ qui témoigne d'un état de valence mixte avec la coexistence d'un état $2+$ et d'un état $3+$ pour le fer. On peut envisager un ordre magnétique entre deux couches fer successives le long de l'axe d'empilement mais également un ordre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ au sein de la couche impactée par les lacunes. Il a été démontré que celles-ci donnaient lieu aux surstructures et à la formation des polymorphes. Même si ces surstructures sont versatiles sous le faisceau d'électrons, un des challenges qui s'offre à nous est de réussir à cartographier la signature du fer par EELS dans cette configuration cristallographique ordonnée. Durant les mesures de propriétés physiques de ce composé, une transition magnétique est observée juste au-dessus de la température ambiante (autour de 320 K). Une transition est également visible en diffraction électronique à température ambiante et se traduit par la

disparition des réflexions liées à la modulation au bout de quelques heures d'irradiation par le faisceau électronique. L'étude structurale de cette nouvelle forme a démontré que la mise en ordre des lacunes à longues distances a disparu. Plus surprenant, le phénomène apparaît réversible puisque sorti du faisceau d'électrons le cristal étudié retrouve sa configuration d'origine avec ses surstructures. Des études en diffraction des neutrons en fonction de la température sont envisagées afin de déterminer la structure magnétique de part et d'autre de la transition afin d'expliquer les variations observées. Une autre transition magnétique à basse température (70 K) a été observée pourrait faire office d'études complémentaires, celle-ci pouvant être accompagnée d'une transition structurale. Un spectromètre EELS de dernière génération est actuellement en train d'être installé sur le microscope JEOL ARM 200F. Celui-ci devrait permettre une plus grande stabilité et permettre les mesures en STEM EELS en fonction de la température qui pourraient être réalisées afin de sonder les états d'oxydation de l'élément fer et ses possibles évolutions à différentes températures dans le composé $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$. D'autres analyses en diffraction des rayons X sur monocristal pourraient être réalisées en essayant d'isoler les deux polymorphes et ainsi avoir des jeux de données propres à chacun. Celles-ci pourraient également valider ou non une hypothèse qui est que dans la couche lacunaire, le fer adopterait parfois des tétraèdres de coordination. Des investigations chimiques supplémentaires dans le système Ca-Fe-O-S pourraient également révéler de nouveaux composés oxysulfures possédant des structures inédites avec des environnements mixtes ainsi que des propriétés intéressantes.

Références bibliographiques

- (1) Bragg, W. H. X-Rays and Crystals. *Nature* **1912**, *90* (2243), 219–219. <https://doi.org/10.1038/090219a0>.
- (2) Bragg, W. L. The Specular Reflection of X-Rays. *Nature* **1912**, *90* (2250), 410–410. <https://doi.org/10.1038/090410b0>.
- (3) Davisson, C.; Germer, L. H. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *Phys. Rev.* **1927**, *30* (6), 705–740. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.30.705>.
- (4) Zinn, W. H. Diffraction of Neutrons by a Single Crystal. *Phys. Rev.* **1947**, *71* (11), 752–757. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.752>.
- (5) Ruska, E. *The Nobel Prize in Physics 1986*.
- (6) Davesne, C. Elaboration et caractérisation de films de ZnO dopé pour des applications optoélectroniques. Thesis, Université de Caen Basse Normandie, 2014.
- (7) Davesne, C.; Ziani, A.; Labbé, C.; Marie, P.; Frilay, C.; Portier, X. Energy Transfer Mechanism between Terbium and Europium Ions in Zinc Oxide and Zinc Silicates Thin Films. *Thin Solid Films* **2014**, *553*, 33–37. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.122>.
- (8) Guillaume, C. Croissance, photoluminescence et électroluminescence de films de ZnO dopé terres rares. Thesis, 2019.
- (9) Guillaume, C.; Frieiro, J. L.; Blázquez, O.; Labbé, C.; López-Vidrier, J.; Garrido, B.; Hernández, S.; Liu, B.; Khomenkova, L.; Frilay, C.; Lemarié, F.; Leroux, C.; Pelloquin, D.; Portier, X. Influence of Post Annealing Treatments on the Luminescence of Rare Earth Ions in ZnO:Tb,Eu/Si Heterojunction. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *556*, 149754. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149754>.
- (10) Delacotte, C.; Pérez, O.; Pautrat, A.; Berthebaud, D.; Hébert, S.; Suard, E.; Pelloquin, D.; Maignan, A. Magnetodielectric Effect in Crystals of the Noncentrosymmetric CaOFeS at Low Temperature. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (13), 6560–6565. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00879>.
- (11) Delacotte, C. Etudes Structurales d'oxydes et d'oxysulfures Dans Le Système Calcium/Fer En Corrélation Avec Leurs Propriétés Physiques. These de doctorat, Caen, 2015. <https://www.theses.fr/2015CAEN2037> (accessed 2022-03-04).
- (12) Madelung, E. *Die Mathematischen Hilfsmittel Des Physikers*; Boehle, K., Flügge, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1936. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02177-4>.
- (13) Kletchkovski. Justification of the rule for successive filling of (N+L) groups. *J. Exp. Theor. Phys.* **1962**, *14* (2), 334.
- (14) Pauli, W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Z. Für Phys.* **1925**, *31* (1), 765–783. <https://doi.org/10.1007/BF02980631>.
- (15) Hund, F. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. *Z. Für Phys.* **1925**, *33* (1), 345–371. <https://doi.org/10.1007/BF01328319>.
- (16) Stanley-Gray, J.; Zhang, Z.; Venkataraman, D. Updated Coordination Geometry Table of the D-Block Elements and Their Ions. *J. Chem. Educ.* **2021**, *98* (7), 2476–2481. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00364>.

- (17) Kanamaru, F.; Miyamoto, H.; Mimura, Y.; Koizumi, M.; Shimada, M.; Kume, S.; Shin, S. Synthesis of a New Perovskite CaFeO₃. *Mater. Res. Bull.* **1970**, *5* (4), 257–261. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90121-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90121-2).
- (18) Akhtar, M. J.; Khan, R. T. A. Structural Studies of SrFeO₃ and SrFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ by Employing XRD and XANES Spectroscopic Techniques. *Mater. Charact.* **2011**, *62* (10), 1016–1020. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.07.014>.
- (19) Mori, K.; Kamiyama, T.; Kobayashi, H.; Torii, S.; Izumi, F.; Asano, H. Crystal Structure of Sr₃Fe₂O₇- δ . *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60* (8), 1443–1446. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00158-4).
- (20) Dann, S. E.; Weller, M. T.; Currie, D. B. The Synthesis and Structure of Sr₂FeO₄. *J. Solid State Chem.* **1991**, *92* (1), 237–240. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90263-H](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90263-H).
- (21) Cheng, J.; Navrotsky, A.; Zhou, X.-D.; Anderson, H. U. Thermochemistry of La_{1-x}Sr_xFeO₃- δ Solid Solutions (0.0 \leq x \leq 1.0, 0.0 \leq δ \leq 0.5). *Chem. Mater.* **2005**, *17* (8), 2197–2207. <https://doi.org/10.1021/cm048613o>.
- (22) Marchal, C. Complexes polymétalliques de lanthanides (III) pour le développement de nouveaux matériaux luminescents. 336.
- (23) Mössbauer, R. L. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹. *Z. Für Phys.* **1958**, *151* (2), 124–143. <https://doi.org/10.1007/BF01344210>.
- (24) Chen, S.-Y.; Gloter, A.; Zobelli, A.; Wang, L.; Chen, C.-H.; Colliex, C. Electron Energy Loss Spectroscopy and Ab Initio Investigation of Iron Oxide Nanomaterials Grown by a Hydrothermal Process. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (10), 104103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.104103>.
- (25) Rogge, P.; Chandrasena, R.; Cammarata, A.; Green, R.; Shafer, P.; Lefler, B.; Huon, A.; Arab, A.; Arenholz, E.; Lee, H.; Lee, T.-L.; Nemšák, S.; Rondinelli, J.; Gray, A.; May, S. The Electronic Structure of Negative Charge Transfer CaFeO₃ across the Metal-Insulator Transition. *Phys. Rev. Mater.* **2018**, *2*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.015002>.
- (26) Zhao, J.; Chen, K.; Li, S.-E.; Zhang, Q.; Wang, J.; Guo, E.-J.; Qian, H.; Gu, L.; Qian, T.; Ibrahim, K.; Fan, Z.; Guo, H. Electronic-Structure Evolution of SrFeO_{3-x} during Topotactic Phase Transformation. *J. Phys. Condens. Matter* **2021**, *34*, 064001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac36fd>.
- (27) Rao, C. N. R.; Thomas, J. M.; Williams, B. G.; Sparrow, T. G. Determination of the Number of D-Electron States in Transition-Metal Compounds. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (24), 5769–5770. <https://doi.org/10.1021/j150668a003>.
- (28) Sparrow, T. G.; Williams, B. G.; Rao, C. N. R.; Thomas, J. M. L₃/L₂ White-Line Intensity Ratios in the Electron Energy-Loss Spectra of 3d Transition-Metal Oxides. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *108* (6), 547–550. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)85051-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)85051-4).
- (29) Freitas, A. P.; André, R. F.; Poucin, C.; Le, T. K.-C.; Imbao, J.; Lassalle-Kaiser, B.; Carencio, S. Guidelines for the Molybdenum Oxidation State and Geometry from X-Ray Absorption Spectroscopy at the Mo L_{2,3}-Edges. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (32), 17761–17773. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01875>.
- (30) Werts, M. H. V. Making Sense of Lanthanide Luminescence. *Sci. Prog.* **2005**, *88* (2), 101–131. <https://doi.org/10.3184/003685005783238435>.

- (31) Debnath, G. H.; Mukherjee, P.; Waldeck, D. H. Optimizing the Key Variables to Generate Host Sensitized Lanthanide Doped Semiconductor Nanoparticle Luminophores. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (49), 26495–26517. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07548>.
- (32) Arora, A.; Rajalakshmi, M.; Thoguluva, R. Phonon Confinement in Nanostructured Materials. *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *8*.
- (33) Wegh, R. T.; Donker, H.; Oskam, K. D.; Meijerink, A. Visible Quantum Cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ Through Downconversion. *Science* **1999**, *283* (5402), 663–666. <https://doi.org/10.1126/science.283.5402.663>.
- (34) Mi, R.; Chen, J.; Liu, Y.; Fang, M.; Mei, L.; Huang, Z.; Wang, B.; Zhaob, C. Luminescence and Energy Transfer of a Color Tunable Phosphor: Tb³⁺ and Eu³⁺ Co-Doped ScPO₄. *RSC Adv.* **2016**, *6* (34), 28887–28894. <https://doi.org/10.1039/C6RA00108D>.
- (35) Holloway, W. W.; Kestigian, M.; Newman, R. Direct Evidence for Energy Transfer Between Rare Earth Ions in Terbium-Europium Tungstates. *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *11* (10), 458–460. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.11.458>.
- (36) Silakov, A.; Reijerse, E. J.; Albracht, S. P. J.; Hatchikian, E. C.; Lubitz, W. The Electronic Structure of the H-Cluster in the [FeFe]-Hydrogenase from Desulfovibrio Desulfuricans: A Q-Band 57Fe-ENDOR and HYSCORE Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (37), 11447–11458. <https://doi.org/10.1021/ja072592s>.
- (37) Comes, R. B.; Kaspar, T. C.; Heald, S. M.; Bowden, M. E.; Chambers, S. A. Infrared Optical Absorption in Low-Spin Fe²⁺-Doped SrTiO₃. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28* (3), 035901. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/3/035901>.
- (38) Yamane, T.; Hanaoka, K.; Muramatsu, Y.; Tamura, K.; Adachi, Y.; Miyashita, Y.; Hirata, Y.; Nagano, T. Method for Enhancing Cell Penetration of Gd³⁺-Based MRI Contrast Agents by Conjugation with Hydrophobic Fluorescent Dyes. *Bioconjug. Chem.* **2011**, *22* (11), 2227–2236. <https://doi.org/10.1021/bc200127t>.
- (39) Aubry, E.; Liu, T.; Billard, A.; Dekens, A.; Perry, F.; Mangin, S.; Hauet, T. Influence of the Cr and Ni Concentration in CoCr and CoNi Alloys on the Structural and Magnetic Properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *422*, 391–396. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.013>.
- (40) Budde, T.; Gatzel, H. H. Thin Film SmCo Magnets for Use in Electromagnetic Microactuators. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99* (8), 08N304. <https://doi.org/10.1063/1.2176390>.
- (41) Sagawa, M.; Fujimura, S.; Togawa, N.; Yamamoto, H.; Matsuura, Y. New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe (Invited). *J. Appl. Phys.* **1984**, *55* (6), 2083–2087. <https://doi.org/10.1063/1.333572>.
- (42) Givord, D.; Li, H. S.; Moreau, J. M. Magnetic Properties and Crystal Structure of Nd₂Fe₁₄B. *Solid State Commun.* **1984**, *50* (6), 497–499. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90315-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90315-6).
- (43) Asano, H.; Takita, K.; Katoh, H.; Akinaga, H.; Ishigaki, T.; Nishino, M.; Imai, M.; Masuda, K. Crystal Structure of the High T_c Superconductor LnBa₂Cu₃O_{7-δ} (Ln=Sm, Eu and Gd). *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, *26* (8A), L1410. <https://doi.org/10.1143/JJAP.26.L1410>.
- (44) Maignan, A.; Martin, C.; Damay, F.; Raveau, B. Factors Governing the Magnetoresistance Properties of the Electron-Doped Manganites Ca_{1-x}A_xMnO₃ (A = Ln, Th). *Chem. Mater.* **1998**, *10* (4), 950–954. <https://doi.org/10.1021/cm970781b>.

- (45) Hagihala, M.; Zheng, X. G.; Kawae, T. Drastic Anion Substitution Effect in Deformed Pyrochlore Lattice $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$. *Phys. B Condens. Matter* **2009**, *404* (5), 671–673. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.11.101>.
- (46) Ghaithan, H. M.; Qaid, S. M. H.; Alahmed, Z. A.; Hezam, M.; Lyras, A.; Amer, M.; Aldwayyan, A. S. Anion Substitution Effects on the Structural, Electronic, and Optical Properties of Inorganic $\text{CsPb}(\text{II}-\text{XBr}_x)_3$ and $\text{CsPb}(\text{Br}_1-\text{XCl}_x)_3$ Perovskites: Theoretical and Experimental Approaches. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (1), 886–897. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07983>.
- (47) Wang, X.; Liu, H.; Li, M.; Li, J.; Lu, Y.; Wang, L.; Wang, Z.; Zhang, X.; Ding, X. Modulation of Electronic Structure and Oxygen Vacancies of Perovskites $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ by Sulfur Doping Enables Highly Active and Stable Oxygen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta* **2021**, *390*, 138872. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138872>.
- (48) Pan, L.; Zhao, Z.; Yang, N.; Xing, W.; Zhang, J.; Liu, Y.; Chen, C.; Li, D.; Wang, Y. Effects of Sulfur Substitution for Oxygen on the Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40* (15), 5543–5548. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.047>.
- (49) Rössler, U. Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors. *Phys. Rev.* **1969**, *184* (3), 733–738. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.733>.
- (50) *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*; Ellmer, K., Klein, A., Rech, B., Eds.; Hull, R., Osgood, R. M., Parisi, J., Warlimont, H., Series Eds.; Springer Series in Materials Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; Vol. 104. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7>.
- (51) Liu, L.; Mei, Z.; Tang, A.; Azarov, A.; Kuznetsov, A.; Xue, Q.-K.; Du, X. Oxygen Vacancies: The Origin of n-Type Conductivity in ZnO. *Phys. Rev. B* **2016**, *93*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.235305>.
- (52) Hwang, D.-K.; Kang, S.-H.; Lim, J.-H.; Yang, E.-J.; Oh, J.-Y.; Yang, J.-H.; Park, S.-J. P-ZnO/n-GaN Heterostructure ZnO Light-Emitting Diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (22), 222101. <https://doi.org/10.1063/1.1940736>.
- (53) Bragg, W. L. LXII. *The Crystalline Structure of Zinc Oxide*. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **1920**, *39* (234), 647–651. <https://doi.org/10.1080/14786440608636079>.
- (54) Decremps, F.; Zhang, J.; Liebermann, R. C. New Phase Boundary and High-Pressure Thermoelasticity of ZnO. *Europhys. Lett.* **2000**, *51* (3), 268. <https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00347-0>.
- (55) Solozhenko, V. L.; Kurakevych, O. O.; Sokolov, P. S.; Baranov, A. N. Kinetics of the Wurtzite-to-Rock-Salt Phase Transformation in ZnO at High Pressure. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (17), 4354–4358. <https://doi.org/10.1021/jp201544f>.
- (56) Cohen, M. L.; Chelikowsky, J. R. Wurtzite Structure Semiconductors. In *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*; Cohen, M. L., Chelikowsky, J. R., Eds.; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer: Berlin, Heidelberg, 1989; pp 140–160. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61338-8_9.
- (57) Morkoç, H.; Özgür, Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- (58) Che, P.; Meng, J.; Guo, L. Oriented Growth and Luminescence of ZnO:Eu Films Prepared by Sol-Gel Process. *J. Lumin.* **2007**, *122–123*, 168–171. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.076>.

- (59) Swapna, R.; SrinivasaReddy, T.; Venkateswarlu, K.; Kumar, M. C. S. Effect of Post-Annealing on the Properties of Eu Doped ZnO Nano Thin Films. *Procedia Mater. Sci.* **2015**, *10*, 723–729. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.085>.
- (60) Maljutina-Bronskaya, V.; Zalesski, V.; Zhyhulin, D.; Mudryi, A. Structural, Optical and Photoelectric Properties of Tb Doped ZnO Thin Films for Device Applications. *Opt. Mater.* **2022**, *127*, 112305. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112305>.
- (61) Zhao, X.; Komuro, S.; Isshiki, H.; Aoyagi, Y.; Sugano, T. Fabrication and Optical Transition Dynamics of Er-Doped ZnO Thin Films Formed on Si Substrates. *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 1254–1256. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00545-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00545-1).
- (62) Balestrieri, M.; Gallart, M.; Ziegler, M.; Bazylewski, P.; Ferblantier, G.; Schmerber, G.; Chang, G. S.; Gilliot, P.; Muller, D.; Slaoui, A.; Colis, S.; Dinia, A. Luminescent Properties and Energy Transfer in Pr³⁺ Doped and Pr³⁺-Yb³⁺ Co-Doped ZnO Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (25), 13775–13780. <https://doi.org/10.1021/jp502311z>.
- (63) *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*, Repr.; Jagadish, C., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007.
- (64) King, S. L.; Gardeniers, J. G. E.; Boyd, I. W. Pulsed-Laser Deposited ZnO for Device Applications. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *96–98*, 811–818. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(96\)80027-4](https://doi.org/10.1016/0169-4332(96)80027-4).
- (65) Berastegui, P.; Eriksson, S.-G.; Hull, S. A Neutron Diffraction Study of the Temperature Dependence of Ca₂Fe₂O₅. *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34* (2), 303–314. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00007-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00007-0).
- (66) Levin, E. M.; Robbins, C. R.; McMurdie, H. F. *Phase Diagrams for Ceramists*; American Ceramic Society: Columbus, Ohio, 1964.
- (67) Kashiwaya, Y. Crystal Phases Formed in a CaO-Fe₂O₃ System Under a High Cooling Rate in Air. *Metall. Mater. Trans. B* **2017**, *48* (6), 3228–3238. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1094-6>.
- (68) Trömel, G.; Koch, K.; Geiseler, J. Die Gleichgewichte zwischen Eisen und kalkgesättigten, schwefelhaltigen Eisenoxydschlacken bei 1400 und 1600°C. *Arch. Für Eisenhüttenwes.* **1969**, *40* (2), 87–98. <https://doi.org/10.1002/srin.196901740>.
- (69) Koch, K.; Trömel†, G.; Laspeyres, sowie J. Entschwefelung von Eisenschmelzen Über Die Schlackenphase Unter Oxidierenden Bedingungen. *Arch. Für Eisenhüttenwes.* **1977**, *48* (3), 133–138. <https://doi.org/10.1002/srin.197705285>.
- (70) Animesh Jh; Igiehon, U. O.; Grieveson, P. Carbothermic Reduction of Pyrrholite in the Presence of Lime for Production of Metallic Iron. I: Phase Equilibria in the Fe-Ca-S-O System. *Carbothermic Reduct. Pyrrholite Presence Lime Prod. Met. Iron Phase Equilibria Fe-Ca--O Syst.* **1991**, *20* (5), 270–278.
- (71) Jin, S. F.; Huang, Q.; Lin, Z. P.; Li, Z. L.; Wu, X. Z.; Ying, T. P.; Wang, G.; Chen, X. L. Two-Dimensional Magnetic Correlations and Partial Long-Range Order in Geometrically Frustrated CaOFeS with Triangle Lattice of Fe Ions. *Phys. Rev. B* **2015**, *91* (9), 094420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094420>.
- (72) Schürmann, E.; Fischer, H. Untersuchung Über Die Abbindung Des Schwefels in Kalkgesättigten Schlacken Duch Oxisulfide Unter Beteiligung Des Dreiwertigen Eisens. *Steel Res.* **1987**, *58* (12), 531–537. <https://doi.org/10.1002/srin.198700066>.

- (73) Selivanov, E. N.; Chumarev, V. M.; Gulyaeva, R. I.; Mar'evich, V. P.; Vershinin, A. D.; Pankratov, A. A.; Korepanova, E. S. Composition, Structure, and Thermal Expansion of $\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}_6$ and CaFeSO . *Inorg. Mater.* **2004**, *40* (8), 845–850. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000037931.30753.56>.
- (74) Gamon, J.; Perez, A. J.; Jones, L. A. H.; Zanella, M.; Daniels, L. M.; Morris, R. E.; Tang, C. C.; Veal, T. D.; Hardwick, L. J.; Dyer, M. S.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J. $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{OS}_2$, a New Earth Abundant Oxysulphide Cathode Material for Na-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (39), 20553–20569. <https://doi.org/10.1039/D0TA07966A>.
- (75) Oogarah, R. K.; Suard, E.; McCabe, E. E. Magnetic Order and Phase Transition in the Iron Oxysulfide $\text{La}_2\text{O}_2\text{Fe}_2\text{OS}_2$. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *446*, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.024>.
- (76) Kouadri Boudjelthia, E. A. Piégeage Des Impuretés Métalliques Présentes Dans Le Silicium Destiné Au Photovoltaïque Par Plasma Immersion Ion Implantation (PIII), 2012. <https://doi.org/10.13140/2.1.2665.7281>.
- (77) Palatinus, L.; Petříček, V.; Corrêa, C. A. Structure Refinement Using Precession Electron Diffraction Tomography and Dynamical Diffraction: Theory and Implementation. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, *71* (2), 235–244. <https://doi.org/10.1107/S2053273315001266>.
- (78) Stadelmann, P. Image Analysis and Simulation Software in Transmission Electron Microscopy. *Microsc. Microanal.* **2003**, *9* (S03), 60–61. <https://doi.org/10.1017/S1431927603012224>.
- (79) Rodriguez-Carvajal, J. Fullprof, 1990.
- (80) Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. *Mater. Sci. Forum* **2001**, *378–381*, 118–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>.
- (81) Degen, T.; Sadki, M.; Bron, E.; König, U.; Nénert, G. The HighScore Suite, 2014.
- (82) Ziani, A.; Davesne, C.; Labbé, C.; Cardin, J.; Marie, P.; Frilay, C.; Boudin, S.; Portier, X. Annealing Effects on the Photoluminescence of Terbium Doped Zinc Oxide Films. *Thin Solid Films* **2014**, *553*, 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.123>.
- (83) Felsche, J. The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates. In *Rare Earths*; Dunitz, J. D., Hemmerich, P., Ibers, J. A., Jørgensen, C. K., Neilands, J. B., Nyholm, R. S., Reinen, D., Williams, R. J. P., Series Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1973; Vol. 13, pp 99–197. https://doi.org/10.1007/3-540-06125-8_3.
- (84) Kuz'min, E. A.; Belov, N. V. The crystal structure of the simplest silicates of La and Sm. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1965**, *165* (1), 88–90.
- (85) Zhuravleva, M.; Friedrich, S.; Melcher, C. L. The Europium Oxidation State in CsSr_3Eu Scintillators Measured by X-Ray Absorption Spectroscopy. *Opt. Mater.* **2014**, *36* (3), 670–674. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.11.008>.
- (86) Cuartero, V.; Lafuerza, S.; Subías, G.; García, J.; Schierle, E.; Blasco, J.; Herrero-Albillos, J. X-Ray Magnetic Circular Dichroism Study of the Magnetic Anisotropy on TbMnO_3 . *Phys. Rev. B* **2015**, *91* (16), 165111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.165111>.
- (87) Nord, M.; Vullum, P. E.; Moreau, M.; Boschker, J. E.; Selbach, S. M.; Holmestad, R.; Tybell, T. Structural Phases Driven by Oxygen Vacancies at the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$

- Hetero-Interface. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106* (4), 041604. <https://doi.org/10.1063/1.4906920>.
- (88) Leroux, C.; Guillaume, C.; Labbé, C.; Portier, X.; Pelloquin, D. Identification of (Tb,Eu)_{9.43}(SiO₄)₆O_{2-δ} Oxy-Apatite Structures as Nanometric Inclusions in Annealed (Eu,Tb)-Doped ZnO/Si Junctions: Combined Electron Diffraction and Chemical Contrast Imaging Studies. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (7), 4508–4516. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03361>.
- (89) Investigation by the Use of Profile Refinement of Neutron Powder Diffraction Data of the Geometry of the [Si₂O₇]⁶⁻ Ions in the High Temperature Phases of Rare Earth Disilicates Prepared from the Melt in Crucible-Free Synthesis. *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1994**, *209* (1), 7–13. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.7>.
- (90) Fleet, M.; Liu, X. Rare Earth Disilicates R₂Si₂O₇ (R= Gd, Tb, Dy, Ho): Type B. *Z. Krist.* **2003**, *218*, 795–801. <https://doi.org/10.1524/zkri.218.12.795.20550>.
- (91) Han, B.; Zhang, J.; Li, P.; Shi, H. Luminescence Properties of Novel Yellowish-Green-Emitting Phosphor K₂BaBP₂O₈:Tb³⁺. *Phys. Status Solidi A* **2014**, *211* (11), 2483–2487. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431204>.
- (92) Ratnam, B. V.; Jayasimhadri, M.; Yoon, J.; Jang, K.; Lee, H.-S.; Yi, S.-S.; Kim, S.; Jeong, J. Luminescent Properties of Tb³⁺-Doped NaCaPO₄ Phosphor. *J. Korean Phys. Soc.* **2009**, *55* (6), 2383–2387. <https://doi.org/10.3938/jkps.55.2383>.
- (93) Yoon, S. J.; Dhoble, S. J.; Park, K. Synthesis and Photoluminescence Properties of La_{1-x}AlO₃:XTb³⁺ Green Phosphors for White LEDs. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (3), 4345–4350. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.103>.
- (94) Bohem, Monika E.; Schleid, Thomas. CSD 1790422: Experimental Crystal Structure Determination. <https://doi.org/10.25505/FIZ.ICSD.CC1Y32KP>.
- (95) Abhilash Kumar, R. G.; Hata, S.; Ikeda, K.; Gopchandran, K. G. Luminescence Dynamics and Concentration Quenching in Gd_{2-x}Eu_xO₃ Nanophosphor. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (4), 6037–6050. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.051>.
- (96) Yan, Y.; Tan, Y.; Li, D.; Luan, F.; Guo, D. Efficient Energy Transfer, Multi-Colour Emitting and Temperature Sensing Behavior of Single-Phase Tb³⁺, Eu³⁺ Co-Doped Strontium Fluoride Phosphors. *J. Lumin.* **2019**, *211*, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.040>.
- (97) Roothaan, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23* (2), 69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.
- (98) Brien, V.; Edwards, P. R.; Boulet, P.; O'Donnell, K. P. Room Temperature Cathodoluminescence Quenching of Er³⁺ in AlNOEr. *J. Lumin.* **2019**, *205*, 97–101. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.012>.
- (99) Zhou Ya-Xun; Dai Shi-Xun; Zhou Ling; Xu Tie-Feng; Nie Qiu-Hua; Huang Shang-Lian. Energy Transfer via Cooperative Upconversion between Er³⁺ Ions in a Tellurite Glass. *Acta Phys. Sin.* **2009**, *58* (2), 1261. <https://doi.org/10.7498/aps.58.1261>.
- (100) Chahar, S.; Dalal, M.; Singh, S.; Devi, R.; Taxak, V. B.; Khatkar, S. P. Structural and Photoluminescent Elucidation of the Efficient Green Emitting Erbium Doped BaY₂ZnO₅ Nanophosphor for Light Emitting Materials. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29* (3), 2175–2183. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8130-9>.

- (101) Shavaleev, N. M.; Eliseeva, S. V.; Scopelliti, R.; Bünzli, J.-C. G. Influence of Symmetry on the Luminescence and Radiative Lifetime of Nine-Coordinate Europium Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (18), 9166–9173. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01580>.
- (102) Linda Francis, T.; Prabhakar Rao, P.; Mahesh, S. K.; Sreena, T. S.; Parvathi Babu, S. Effect of Host Structure on the Photoluminescence Properties of Ln₃TaO₇:Eu³⁺ Red Phosphors. *Opt. Mater.* **2016**, *52*, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.028>.
- (103) Lo Savio, R.; Miritello, M.; Piro, A. M.; Priolo, F.; Iacona, F. The Influence of Stoichiometry on the Structural Stability and on the Optical Emission of Erbium Silicate Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (2), 021919. <https://doi.org/10.1063/1.2957034>.
- (104) Yang, S.; Wang, D.; Liang, G.; Yiu, Y. M.; Wang, J.; Liu, L.; Sun, X.; Sham, T.-K. Soft X-Ray XANES Studies of Various Phases Related to LiFePO₄ Based Cathode Materials. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (5), 7007–7016. <https://doi.org/10.1039/C2EE03445J>.
- (105) Frati, F.; Hunault, M. O. J. Y.; de Groot, F. M. F. Oxygen K-Edge X-Ray Absorption Spectra. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (9), 4056–4110. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00439>.
- (106) XASEELS database Iron 2p XAS. <https://anorg.chem.uu.nl/people/staff/FrankdeGroot/XASEELSintro.html> (accessed 2022-07-26).

Production scientifique

Publications

- Guillaume, C.; Frieiro, J. L.; Blázquez, O.; Labbé, C.; López-Vidrier, J.; Garrido, B.; Hernández, S.; Liu, B.; Khomenkova, L.; Frilay, C.; Lemarié, F.; Leroux, C.; Pelloquin, D.; Portier, X. Influence of Post Annealing Treatments on the Luminescence of Rare Earth Ions in ZnO:Tb,Eu/Si Heterojunction. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *556*, 149754. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149754>.
- Leroux, C.; Guillaume, C.; Labbé, C.; Portier, X.; Pelloquin, D. Identification of (Tb,Eu)_{9.43}(SiO₄)₆O_{2-δ} Oxy-Apatite Structures as Nanometric Inclusions in Annealed (Eu,Tb)-Doped ZnO/Si Junctions: Combined Electron Diffraction and Chemical Contrast Imaging Studies. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (7), 4508–4516. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03361>.
- Marzougui, M.; Hammami, H.; Oueslati, H.; Germanicus, R. C.; Leroux, C.; Pelloquin, D.; Ben Rabeh, M.; Kanzari, M. Study of the Beneficial Effects of Sodium Doping Cu₂ZnSnS₄ Material. *Opt. Mater.* **2022**, *132*, 112709. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112709>.
- Article soumis sur l'évolution de la PL et de la structure pour des recuits à 1100 et 1200°C pour le film codopé Eu/Tb - ACS Applied Nano Materials

Communication

- Conférence SFu (juillet 2021) – orateur principal
- Workshop on electron crystallography – Christmas get together (17 décembre 2020) – orateur secondaire
- Journée IRMA (28 septembre 2021) – orateur principal

Analyses et cartographie chimique par microscopie électronique de matériaux innovants à matrice oxyde ou oxysulfure en vue d'applications multiferroïques ou luminescentes

Ce manuscrit porte sur l'étude de phases nanométriques formées après recuit à hautes températures dans le cas de films minces d'oxyde de zinc dopé avec un lanthanide tel que l'euporium, le terbium et l'erbium. Le cas d'un film d'oxyde de zinc codopé avec du terbium et de l'euporium a également été étudié. Ce mémoire porte également sur la résolution structurale d'un nouveau composé à matrice oxysulfure : $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$ détecté initialement en tant que phase secondaire dans une matrice stœchiométrique CaFeOS . Dans ces deux cas, la microscopie électronique en transmission et ses différentes techniques annexes telles que la tomographie en diffraction, l'imagerie interférentielle et chimique ainsi que les méthodes de spectroscopie ont permis de résoudre les structures cristallines, étudier les arrangements des atomes et les degrés d'oxydation des éléments. Les structures caractérisées ont permis d'expliquer les propriétés de photoluminescence dans le cas des films dopés aux lanthanides et les propriétés magnétiques dans le cas de l'oxysulfure.

Analysis and chemical mapping by electron microscopy of innovative materials with an oxide or oxysulphide matrix for multiferroic or luminescent applications

This manuscript deals with the structural characterization of phases formed after annealing at high temperatures in the case of thin films of zinc oxide doped with a lanthanide such as europium, terbium and erbium. The case of a zinc oxide film co-doped with terbium and europium has been studied as well. This thesis also focuses on the structural characterization of a new compound with an oxysulfide matrix : $\text{Ca}_4\text{Fe}_5\text{S}_4\text{O}_6$. In these two cases, transmission electron microscopy and its various techniques such as diffraction tomography, interference and chemical imaging as well as spectroscopy methods allowed us to resolve the crystalline structures, to study the atom arrays and the oxidation states of elements. The characterized structures have made it possible to explain the photoluminescence properties in the case of films doped with lanthanides and the magnetic properties in the case of oxysulphide.

Mots clés : Structure cristalline, Microscopie électronique en transmission, Diffraction électronique 3D (3D-ED), Photoluminescence, Etat d'oxydation.

Discipline : Chimie des matériaux