

#### Nouveaux oxysulfures fonctionnels métastables obtenus par désintercalation topochimique du soufre

Louis-Béni Mvele Eye'A

#### ▶ To cite this version:

Louis-Béni Mvele Eye'A. Nouveaux oxy<br/>sulfures fonctionnels métastables obtenus par désintercalation topochimique du soufre<br/>. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Nantes Université, 2022. Français.<br/>NNT: 2022NANU4065 . tel-04061839

#### HAL Id: tel-04061839 https://theses.hal.science/tel-04061839

Submitted on 7 Apr 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.



# NantesUniversité

### THESE DE DOCTORAT DE

#### NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596 *Matière Molécules et Matériaux* Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

### Louis-Béni Mvélé Eyé'a

#### Nouveaux oxysulfures fonctionnels métastables obtenus par désintercalation topochimique du soufre

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 13 décembre 2022

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN), UMR 6502

#### Rapportrices avant soutenance :

Houria KABBOURChargée de recherche, HDR, UCCS, CNRS, LilleSophie CARENCODirectrice de recherche, HDR, LCMCP, CNRS, Paris

#### **Composition du Jury :**

Président :Florent BOUCHERDirecteur de recherche, IMN, CNRS, NantesExaminatrice :Laurence CROGUENNECDirectrice de recherche, ICMCB, CNRS, Bordeaux

Dir. de thèse :	Laurent CARIO	Directeur de recherche,	HDR,	IMN,	CNRS,	Nantes
Co-dir. de thèse :	Stéphane JOBIC	Directeur de recherche,	HDR,	IMN,	CNRS,	Nantes

#### Invités

Shunsuke SASAKI	Chargé de recherche, IMN, CNRS, Nantes
Odile MERDRIGNAC-CONANEC	Maitre de conférence, HDR, ISCR, Université de Rennes 1, Rennes

« Pour qu'un enfant grandisse, il faut tout un village »

Sagesse africaine

#### **Remerciements**

L'achèvement de ce travail de thèse mené durant trois années à l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN) procure une énorme satisfaction. Mon arrivée à l'IMN en tant que stagiaire de Master 2 sur le site de la chantrerie à Polytech, s'est réitérée sur le site de la Lombarderie en tant que doctorant. Ma reconnaissance est premièrement dirigée à l'endroit de son Directeur Florent Boucher. Par ailleurs, c'est aussi le lieu de se remémorer ce passionnant et formidable parcours qui a été parsemé d'embûches. Il a fallu tout un village ou encore un environnement adéquat constitué de femmes et d'hommes, qui m'ont permis à leur manière de réaliser ce manuscrit de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à mes superviseurs Messieurs Laurent Cario et Stéphane Jobic pour m'avoir accueilli respectivement au sein de leur équipe PMN (Physique des Matériaux et Nanostructures) et MIOPS (Matériaux Innovants pour l'Optique, le Photovoltaïque et le Stockage). En faisant le choix de me permettre à mener ces travaux de thèse, qu'ils soient assurés de ma profonde gratitude. Je remercie l'expertise scientifique des membres de l'axe chalcogénure sur la thématique des matériaux chalcogénures : Catherine Deudon, Mayté Caldès, Isabelle Braems, Benoît Corraze, Etienne Janod, Shunsuke Sasaki, Laurent Cario et Stéphane Jobic. Mes nombreux allers-retours entre les labos PMN et MIOPS m'ont permis d'avoir de belles discussions avec Philippe Deniard et Camille Latouche. Qu'ils reçoivent toute ma gratitude.

Je tiens également à remercier mon jury de thèse, dont le directeur Florent Boucher a été le président. Je remercie Dr. Houria Kabbour, Dr. Sophie Carenco, Dr. Laurence Croguennec et Dr Odile Merdrignac pour avoir été juges de ce travail de thèse.

J'associe également à ces remerciements, Marie-Paule Besland, Julien Tranchant, Jean-Yves Mevellec, Nicolas Stephant, Pierre Emmanuel Petit, Eric Gautron, Nicolas Gautier, Bernard Humbert, Jean-Luc Duvail, Jean Le Bideau et Stéphane Grolleau que j'ai côtoyés durant ma thèse et avec qui j'ai eu l'occasion de travailler sur mon sujet de recherche.

Outre le domaine scientifique, j'ai eu un réel plaisir à discuter avec Michael Rodriguez, Thomas Le Neel, Thibaud Guillemin, Etienne Le Calvez, Gudaysew Tsegaye, Nouridine Zemal, Mohamad Haydoura, Justine Cordiez, Amal Belhcen, Danilo Babich, Angélique Marie, Youssef El Moussaoui et Nicolas Demarthe.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille. Je tiens particulièrement à remercier mes parents, qui m'ont transmis le sens de l'effort et du travail bien fait. Ma mère en même temps mon institutrice d'école primaire, qui m'a transmis avec rigueur les savoirs élémentaires, mon père, qui m'a transmis la rhétorique et sa passion pour la sociologie. Mes beaux-parents, qui m'ont toujours soutenu et encouragé par leurs conseils. Mon beau-père, fin connaisseur du droit, a su me prodigué d'excellents conseils, ma belle-mère, pour son appui. A tous mes frères et sœurs, recevez ma profonde reconnaissance.

Enfin le plus important, je dédie ce travail à ma chère épouse Naomie. Pour ta patience, ton soutien et ta volonté sans faille. A notre cher fils, Ebenezer, oui, tu es notre Pierre de secours. A toi de jouer maintenant !

### Sommaire

Introd	uction générale	1 -
Chapit	tre I: Chimie douce topotactique et processus rédox	3 -
I.1	Introduction	7 -
I.2	Concept et intérêt de la topochimie	7 -
I.3	Exemples de synthèses topochimiques	9 -
Ι	.3.1 Intercalation topotactique dans les dichalcogénures de métaux de transition	9 -
Ι	.3.2 Désintercalation topotactique	10 -
Ι	.3.3 Synthèse topochimique par échange ionique	11 -
Ι	.3.4 Synthèse topochimique par exfoliation	12 -
I.4	Intercalation topochimique et processus rédox	13 -
Ι	.4.1 Processus rédox basé sur un changement de valence du cation : le cas classique	13 -
Ι	.4.2 Mise en évidence de processus basé sur un changement de valence de l'anion	16 -
I.5	Vers une topochimie basée sur l'activité rédox anionique	21 -
Ι	.5.1 Un nouveau concept d'intercalation topochimique	21 -
Ι	.5.2 Intercalation topochimique du cuivre dans Ba <sub>2</sub> F <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	23 -
Ι	.5.3 Intercalation topochimique du cuivre dans La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	23 -
Ι	.5.4 Généralités sur le concept d'intercalation topochimique basé sur l'activité réd	ox des
anio	ns dans les polychalcogénures	25 -
I.6	Motivation et objectifs de la thèse	26 -
Chanit	re II. Réexamen de la structure cristalline des oxysulfures de terres rares L	ոշՕշՏշ
(Ln =	La, Pr et Nd)	29 -
II.1	Introduction	33 -
II.2	Ambiguïté structurale des composés de la famille Ln2O2S2 (Ln = La, Pr et Nd)	34 -
II.3	Synthèse et caractérisation des composés Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (Ln = La, Pr et Nd)	35 -
Ι	I.3.1 Synthèse haute température	35 -

	II.3.2 Synthèse chimie douce	- 36 -
II.4	Caractérisation structurale de la famille des composés Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	- 38 -
	II.4.1 Les modèles existants	- 38 -
	II.4.2 Affinement Rietveld de La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -1 selon le modèle structural de Ballestracci	- 40 -
	II.4.3 Affinement Rietveld de La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -1 selon le modèle structural d'Ostoréro	- 41 -
	II.4.4 Bilan	- 42 -
II.5	Réexamen de la structure des composés Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> par affinement Rietveld	- 42 -
	II.5.1 Affinement Rietveld de La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> sur proposition d'un modèle structural hybride.	- 44 -
	II.5.2 Affinement Rietveld de Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> et Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> avec le modèle hybride	- 51 -
	II.5.3 Bilan des affinements selon le modèle hybride de Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	- 52 -
II.6	Spectroscopie Raman des composés Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	- 53 -
II.7	Caractérisation des propriétés optiques	- 55 -
II.8	Conclusion	- 58 -
Chap	bitre III: Synthèse par désintercalation topochimique du soufre et étude des nouv	eaux
	1 Introduction	62
111.		- 02 -
111.2	2 Synthese et caracterisation des varietes stables et metastables de $Ln_2O_2S$	- 65 -
	III.2.1 Synthèse haute température	- 65 -
	III.2.2 Synthèse basse température	- 66 -
	III.2.3 Analyse chimique	- 68 -
III.3 69 -	3 Prédiction et caractérisation structurale de la nouvelle famille de polymorphes Ln <sub>2</sub> C	) <sub>2</sub> S
	III.3.1 Prédiction structurale	- 69 -
	III.3.2 Analyse par diffraction de rayons X et affinement structural par la méthode Rie	tveld - 70 -
	III.3.3 Description de la structure $aA$ -Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S et comparaison avec celle de $bP$ -Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 74 -
	<ul> <li>III.3.3 Description de la structure <i>oA</i>-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et comparaison avec celle de <i>bP</i>-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S</li> <li>III.3.4 Etude par microscopie électronique haute résolution</li> </ul>	- 74 - - 76 -

III.4	Caractérisation des propriétés magnétiques et optiques	- 79 -
II	II.4.1 Etude de la valence de la terre rare par susceptibilité magnétique	- 79 -
II	II.4.2 Mesure de réflectance diffuse des matériaux <i>0/</i> 4-Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 80 -
II	II.4.3 Propriété optique non-linéaire de 0A-Ln2O2S	- 82 -
III.5	Essai d'intercalation topochimique du soufre dans @A-Ln2O2S	- 84 -
II	II.5.1 Essai d'intercalation topochimique complète du soufre dans <i>oA</i> -Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 84 -
II	II.5.2 Essai d'intercalation topochimique partielle du soufre dans <i>oA</i> -Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 85 -
III.6	Caractérisation structurale de la nouvelle famille Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1.5</sub>	- 87 -
II	II.6.1 Analyse par PEDT des composés Ln2O2S1.5	- 87 -
III.7	Discussion et conclusion	- 91 -
Chapit	re IV: Propriétés de luminescence des matériaux <i>oA</i> -La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S dopés terres rares	- 95 -
IV.1	Introduction	- 99 -
IV.2	Synthèse des variétés métastables et stables $La_2O_2S$ : Ln (Ln = Ce, Pr et Eu)	101 -
Г	V.2.1 Synthèse basse température du composé métastable $aA$ -La <sub>2-2x</sub> Ln <sub>2x</sub> O <sub>2</sub> S ( $0 \le x \le 1$	5)
101 -		
I	V.2.2 Synthèse haute température du composé stable <i>hP</i> -La <sub>2-2x</sub> Ln <sub>2x</sub> O <sub>2</sub> S	102 -
IV.3	Etude cristallochimique des variétés métastables dopées La2O2S	102 -
IV.4	Caractérisation optique des poudres $aA$ - La <sub>1.98</sub> Ln <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> S (Ln = Ce, Pr, Eu)	105 -
IV.5	Conclusion	113 -
Conclu	sion générale	115 -
Produc	ction scientifique	115 -
Annexe	e A	126 -
Référei	nces bibliographiques	135 -

#### Introduction générale

La chimie du solide à haute température a conduit à des édifices structuraux stables qui ont servi comme support à de nombreuses applications dans les technologies modernes. Cette voie de synthèse chimique est souvent sujet à débat en raison de sa grande dépendance en énergie et des catastrophes environnementales néfastes pouvant survenir durant ces synthèses. Ces raisons, ont poussé les chimistes du solide dans une nouvelle démarche pour élaborer des matériaux par des voies beaucoup plus douces et respectueuses de l'environnement. Les pionniers de cette nouvelle chimie, Jacques Livage et Jean Rouxel, ont posé la pierre angulaire du concept de chimie douce permettant l'élaboration de composés souvent métastables aux applications inédites. A titre d'exemple, la synthèse du verre à basse température par les procédés sol gels a permis de réduire considérablement la température de fabrication du verre obtenue classiquement à 1000°C. Par ailleurs l'intercalation et la désintercalation basse température d'intercalants par voie topochimique dans les dichalcogénures lamellaires ont ouvert la voie à la conception de nombreux dispositifs pour le stockage électrochimique de l'énergie. La chimie douce s'est donc progressivement imposée comme une nouvelle branche de la chimie du solide au vue de son importance pour les applications modernes, mais aussi en raison de l'alternative offerte par ses divers procédés de synthèse pour mener à des édifices cristallins métastables possédant des structures originales.

Les réactions topochimiques d'intercalation et de désintercalation dans les dichalcogénures lamellaires et les oxydes lithiés ont contribuées à la mise en œuvre des dispositifs de stockage électrochimiques de l'énergie. Lors de l'intercalation de l'intercalant, par exemple du lithium, le cation de la matrice hôte, souvent un élément de transition, joue un rôle central dans le processus d'oxydoréduction impliqué dans la réaction. A l'inverse les anions restent majoritairement spectateurs. Cependant, dans certains composés comme les polychalcogénures d'éléments de transition possédant des oligomères anioniques il a pu être mis en évidence une activité rédox anionique lors des réactions de désintercalation des alcalins. Cette activité rédox des anions n'a pas encore fait l'objet de recherches conséquentes pour établir une véritable topochimie basée sur l'anion.

Dans ce contexte, il s'avère particulièrement passionnant de s'intéresser à la conception de nouveaux composés par voie topochimique en tirant profit de l'activité rédox des anions dans les composés polychalcogénures lamellaires. Ce mémoire de thèse a pour objectif la recherche exploratoire de nouveaux matériaux métastables oxychalcogénures grâce à ce nouveau concept de chimie douce topotactique. Le premier chapitre expose un état de l'art sur la chimie douce et les processus rédox impliqués lors des réactions d'intercalation et de désintercalation topochimiques. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties. La première est consacrée au processus rédox classique lié au changement de valence du cation et qui a permis de développer les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie à l'instar des batteries. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux rares exemples où l'activité rédox des anions est observée. Un focus particulier est fait sur l'intercalation de cuivre à basse température dans des polychalcogénures comme l'oxysulfure La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> qui représente le premier cas répertorié dans la littérature d'intercalation topochimique basée uniquement sur l'activité rédox des anions.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude fine de la structure des oxychalcogénures  $Ln_2O_2S_2$  (Ln = La, Pr, Nd) qui est le précurseur utilisé pour les réactions topochimiques effectuées lors de cette thèse. Il s'avère que la structure exacte du précurseur  $La_2O_2S_2$  et de ses variantes au praséodyme et au néodyme présente des ambigüités. Ce chapitre revisite cette famille d'oxysulfures et rappelle les principales résolutions structurales citées dans la littérature ayant conduit à cet imbroglio. Il propose un modèle alternatif qui permet de réconcilier les modèles existants.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de la nouvelle famille de matériaux métastables aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Ces composés ont été obtenus par une voie originale de désintercalation topochimique du soufre dans les composés Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Ln = La, Pr et Nd) qui a été développée au début de ce travail de thèse. Ces nouvelles phases métastables cristallisent dans une symétrie orthorhombique de groupe d'espace *Amm2* et possèdent une filiation structurale avec leurs précurseurs. Ces résultats démontrent que la désintercalation topochimique du soufre qui est basée uniquement sur une activité rédox des anions permet l'élaboration de nouveaux édifices cristallins métastables.

Enfin, le quatrième chapitre est dédié à l'étude des propriétés de luminescence de la variété oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dopée aux terres rares Ce, Pr et Eu. Une comparaison des variétés stables bP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (luminophores employés pour certains dans l'industrie) et métastables oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S synthétisées lors de cette thèse démontre l'importance de la structure cristallographique de la matrice sur les propriétés de luminescence. Cette étude révèle ainsi le premier exemple de matériau fonctionnel obtenu par désintercalation topochimique du soufre

## Chapitre I:

### Chimie douce topotactique

### et

### Processus rédox

# Chapitre I

### Chimie douce topotactique et processus rédox

La chimie douce englobe essentiellement les voies de synthèse chimique basse température, qui mènent souvent à l'obtention de nouvelles phases métastables, i.e. qui ne peuvent s'obtenir par des voies céramiques haute température classiques. Ces nouvelles techniques de synthèse ont ouvert un vaste champ des possibles en chimie du solide et ont aussi permis l'émergence de nouvelles applications comme les batteries au lithium. Dans ce chapitre introductif, quelques exemples de synthèses illustratives de cette chimie basse température sont présentés de façon non exhaustive. Un focus particulier est fait sur la notion d'intercalation topochimique, au centre de ces travaux de thèse. L'intercalation topochimique vise souvent à la stabilisation de nouveaux édifices bidimensionnels en faisant entrer une espèce chimique dans un précurseur sans en modifier de façon majeure la structure. Lors de cette réaction, un échange d'électrons s'opère entre l'espèce intercalée et la structure hôte. Ce chapitre expose les processus rédox à l'œuvre dans les réactions d'intercalation ou de désintercalation topochimiques. Celles-ci impliquent généralement un changement de valence du cation de la structure bôte alors que les anions restent passifs. Mais dans certains composés comme les polychalcogénures une activité rédox de l'anion est aussi observée. Ce chapitre expose les rares exemples où l'activité rédox des anions a été mise en évidence et comment il est possible de bâtir une nouvelle topochimie basée sur des processus rédox anioniques.

Chap	oitre I: Chimie douce topotactique et processus rédox 3 -
I.1	Introduction 7 -
I.2	Concept et intérêt de la topochimie7 -
I.3	Exemples de synthèses topochimiques 9 -
	I.3.1 Intercalation topotactique dans les dichalcogénures de métaux de transition
	I.3.2 Désintercalation topotactique 10 -
	I.3.3 Synthèse topochimique par échange ionique 11 -
	I.3.4 Synthèse topochimique par exfoliation 12 -
I.4	Intercalation topochimique et processus rédox 13 -
	I.4.1 Processus rédox basé sur un changement de valence du cation : le cas classique 13 -
	I.4.2 Mise en évidence de processus basé sur un changement de valence de l'anion 16 -
I.5	Vers une topochimie basée sur l'activité rédox anionique 21 -
	I.5.1 Un nouveau concept d'intercalation topochimique 21 -
	I.5.2 Intercalation topochimique du cuivre dans Ba <sub>2</sub> F <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 23 -
	I.5.3 Intercalation topochimique du cuivre dans La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 23 -
	I.5.4 Généralités sur le concept d'intercalation topochimique basé sur l'activité rédox des
an	ions dans les polychalcogénures 25 -
I.6	Motivation et objectifs de la thèse 26 -

#### I.1 Introduction

La chimie douce se définit comme une chimie qui s'inspire des processus biologiques et s'effectue à des températures proches de l'ambiante. Elle s'inscrit dans un ensemble de procédés ou techniques de synthèse chimique dont le but est l'obtention à basse température de nouveaux matériaux souvent métastables aux propriétés possiblement inédites. Cette chimie a pris son envol dans les années soixante-dix, à la suite du premier choc pétrolier ayant entrainé une crise de l'énergie. Contrairement à la synthèse chimique classique à haute température (typiquement~1000 °C), la chimie douce permet à la fois de réduire la facture énergétique et d'accéder via le contrôle cinétique, à des matériaux qui échappent à la voie de synthèse classique. Cette nouvelle chimie a contribué à l'enrichissement du nombre de matériaux inorganiques et hybrides organiqueinorganique.

Ce nouveau concept chimique est souvent présenté comme ayant pris forme dans les laboratoires français dans les années 1960-1970<sup>1</sup> avec pour pionniers Jean Rouxel et Jacques Livage. Le terme de chimie douce est employé pour la première fois par ce dernier le 26 octobre 1977, et s'est véritablement imposé dans la communauté scientifique sous le nom de « soft chemistry ». Tandis que J. Livage s'inspire du monde vivant pour la conception des matériaux bioinspirés comme l'encapsulation des biomolécules dans des gels de silice via des procédés sol-gel <sup>2,3</sup>, J. Rouxel s'intéresse plutôt aux solides de basse dimensionnalité propices à l'intercalationdésintercalation d'espèces chimiques <sup>4,5</sup>.

Deux grandes catégories de synthèse composent la chimie douce, typiquement les synthèses par mélange de précurseurs qui réagissent entre eux pour donner un produit sans corrélation structurale directe, et les synthèses où le précurseur et le produit ont une réelle filiation structurale <sup>6-10</sup> (voir **Figure 1**). On parle alors de topochimie ou chimie douce topotactique.

#### I.2 Concept et intérêt de la topochimie

Durant certaines réactions en chimie douce (généralement T <  $500^{\circ}$ C), les structures cristallines de certains précurseurs sont en partie conservées. En conséquence, l'orientation cristallographique et la structure du matériau de départ peuvent gouverner ou définir la structure et la nature des produits. On parle dans cette circonstance d'une transformation topotactique. La

chimie douce topotactique est souvent réversible c'est-à-dire que les produits métastables peuvent retourner aux compositions et structures initiales des précurseurs. Cette réversibilité topotactique est majoritairement la conséquence de l'usage de basses températures qui empêchent le réarrangement des blocs structuraux et la rupture des liaisons (**Figure 1a**). Les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie comme les batteries s'appuient généralement sur le caractère réversible des réactions souvent topochimiques i.e. la conservation de la charpente structurale du matériau hôte durant les étapes de charge (extraction d'espèces ioniques du matériau) et de décharge (migration d'espèces ioniques vers le matériau) <sup>11</sup>. Par conséquent, la topochimie représente aussi une méthode alternative pour la prédiction structurale de nouveaux composés aux propriétés intéressantes (voir **Figure 1a,b**).



**Figure 1:** Illustration des voies de réaction menant aux composés stables obtenus à haute température et aux composés métastables obtenus à basse température par chimie douce topotactique. (a) Le polymorphe 1 se forme par chauffage à haute température suite au mélange de précurseurs ne possédant aucun lien structural avec la structure finale. Le polymorphe 2 s'obtient par intercalation topotactique (le précurseur et le produit ont une filiation structurale) par chimie douce. (b) Enthalpie libre de Gibbs (G) en fonction des coordonnées de réaction. Le polymorphe 2 se forme par contrôle thermodynamique et peut être isolé selon des coordonnées de réaction température en vert foncé et rouge représentent les zones de température ambiante (où généralement sont effectués les mélanges de précurseurs) et de haute température (>500 °C). La région B en vert clair représente une zone de température modérée (<500 °C) i.e. intermédiaire entre A et C.

#### I.3 Exemples de synthèses topochimiques

Cette section présente quelques procédés et exemples de matériaux qui relèvent de la topochimie. Ces procédés sont caractérisés par :

- L'intercalation d'espèce chimique dans la structure hôte ;
- La désintercalation d'espèce ionique de la structure hôte ;
- L'échange ionique ou la substitution d'une espèce chimique par une autre ;
- L'exfoliation ou isolement de blocs ou de couches constitutifs de l'hôte.

### I.3.1 Intercalation topotactique dans les dichalcogénures de métaux de transition

L'intercalation consiste à insérer une espèce invitée ou intercalant dans un matériau hôte. Généralement, les solides de basse dimensionnalité sont utilisés en topochimie en raison de leur empilement sous forme de feuillets qui sont séparés par des liaisons faibles de type van der Waals. Dans l'exemple du dichalcogénure de métal de transition  $MoS_2$  (Figure 2), l'intercalation des métaux alcalins A (Na, K, Rb, Cs) se fait à basse température (-70°C) dans l'ammoniac liquide pendant 72 heures <sup>12–14</sup> et conduit à la formation des composés d'insertion  $A_xMoS_2$  avec l'apparition d'un état supraconducteur à environ 7K pour x = 0.3 dans les cas du K, du Rb et du Cs <sup>12</sup>.



**Figure 2**: Intercalation topotactique de métal alcalin A dans le composé  $MoS_2$  massif conduisant au matériau  $A_xMoS_2$ . Les sphères de couleur bleue, jaune et verte représentent les atomes de molybdène, de soufre et d'alcalin (Na, K, Rb, Cs).

#### I.3.2 Désintercalation topotactique

La désintercalation topotactique est l'opération inverse de l'intercalation topotactique. Ce nouveau concept de la chimie douce topotactique est illustré par l'idée de Jean Rouxel qui consiste à synthétiser le matériau  $M_yS_z$  à partir du composé métastable  $A_xM_yS_z$ <sup>15</sup> avec un oxydant fort pour le retrait des ions A<sup>+</sup>. Un exemple typique plus récent concerne l'élaboration du composé SrFeO<sub>2</sub> <sup>16</sup> par désintercalation de l'oxygène du composé SrFeO<sub>3</sub>. Y. Tsujimoto et ses collaborateurs font réagir à 280°C le pérovskite SrFeO<sub>3</sub> avec un hydrure métallique binaire, CaH<sub>2</sub>. Le composé obtenu SrFeO<sub>2</sub> présente des plans infinis carrés FeO<sub>2</sub> partageant leurs sommets où le fer se trouve au degré d'oxydation +2. Plus précisément, le fer dans SrFeO<sub>3</sub> est en coordination octaédrique [FeO<sub>6</sub>] avec 4 atomes d'oxygène dans le plan équatorial et 2 atomes d'oxygène dans le plan apical. L'action du réducteur CaH<sub>2</sub>, consiste à désintercaler les atomes d'oxygène se trouvant en position apicale comme illustré dans la **Figure 3**.



**Figure 3**: Réaction de désintercalation topotactique de l'oxygène dans le composé pérovskite cubique SrFeO<sub>3</sub> à l'aide du réducteur CaH<sub>2</sub> aboutissant au matériau SrFeO<sub>2</sub>. Durant la réaction il y a réduction du Fe<sup>4+</sup> en Fe<sup>2+</sup>. Les sphères de couleur rouge, marron et bleu représentent respectivement les atomes d'oxygène, de fer et de strontium. <sup>16</sup>

#### I.3.3 Synthèse topochimique par échange ionique

L'échange ionique consiste à substituer un ion contenu dans un matériau hôte par un autre. La réaction impliquant souvent un cation peut avoir lieu en milieu acide ou basique. Dans de nombreux cas, les petits cations dont le rapport charge/rayon est élevé auront tendance à remplacer les cations plus grands et donc de diminuer l'énergie électrostatique <sup>17</sup>. La synthèse par chimie douce de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> <sup>18</sup> à partir du précurseur Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> est un exemple qui illustre l'échange ionique de Na<sup>+</sup> par H<sup>+</sup> (**Figure 4**). Le précurseur Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> est mélangé avec une solution de HCl à 0.5 M pendant 5 jours maintenue à une température de 60 °C. Pendant cette réaction avec l'acide, s'opère l'échange des ions Na<sup>+</sup> par les protons H<sup>+</sup>.



**Figure 4:** Réaction d'échange des ions  $Na^+$  par les protons  $H^+$  par chimie douce à partir du précurseur  $Na_2Ti_3O_7$ . (a) Structure du composé  $Na_2Ti_3O_7$  sous forme de couches AA empilées le long de l'axe a dans lequel le titane est dans des octaèdres liés par des sommets. (b) Structure du composé  $H_2Ti_3O_7$  obtenue après la réaction d'échange de l'ion  $Na^+$  par  $H^+$ et décrit sous forme d'empilement de couches AB dans lequel le titane se trouve dans des octaèdres liés par les sommets. Le précurseur et le produit possèdent une filiation structurale par la translation de vecteur b/2 d'une couche A sur deux de  $Na_2Ti_3O_7$ . Image provenant de <sup>19</sup>

#### I.3.4 Synthèse topochimique par exfoliation

La synthèse par exfoliation s'effectue habituellement à température ambiante par des méthodes chimiques ou électrochimiques. Son but consiste à séparer des feuillets constitutifs d'un matériau de structure lamellaire. Son mécanisme repose généralement sur le gonflement osmotique des couches d'un matériau lamellaire conduisant à la séparation de ses feuillets <sup>17</sup>. En guise d'exemple, les feuillets qui composent le dichalcogénure de molybdène MoS<sub>2</sub> peuvent être séparés par voie électrochimique <sup>20</sup>. La **Figure 5** présente l'exfoliation des feuillets de MoS<sub>2</sub> qui s'opère en utilisant à l'anode le matériau massif MoS<sub>2</sub>, à la cathode un fil de platine et une solution aqueuse de sulfate de sodium comme électrolyte. Par application d'une tension, les radicaux libres -OH et -O issus de l'électrolyse de l'eau attaquent les bords du matériau massif MoS<sub>2</sub> en induisant l'accès des anions  $SO_4^{2-}$  à l'espace interfeuillet ce qui affaiblit les liaisons de type van der Waals. Consécutivement, la génération des gaz O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> provenant respectivement de l'oxydation des radicaux libres et de la réduction de l'ion sulfate, accentue l'accroissement des distances interfeuillets, menant à l'exfoliation complète du matériau.



**Figure 5:** (a) Illustration schématique du montage expérimental pour l'exfoliation électrochimique de cristaux de  $MoS_2$ massif. (b) Photographie d'un cristal de  $MoS_2$  massif maintenu par une pince de Pt avant exfoliation. (c) Feuillets de  $MoS_2$ exfoliés en suspension dans une solution de  $Na_2SO_4$ . (d) Nano-feuillets de  $MoS_2$  dispersés dans une solution de NMP (Nméthyl-2-pyrrolidone). (e) Illustration schématique du mécanisme d'exfoliation électrochimique du  $MoS_2$  massif conduisant aux nano-feuillets de  $MoS_2$ . Image issue de <sup>20</sup>

Ces quelques exemples de procédés de chimie douce topotactique donne un aperçu d'une alternative à la synthèse classique de matériaux à haute température. L'intercalation et la désintercalation topotactique sont au centre du développement des dispositifs de stockage de l'énergie. L'insertion et la désinsertion d'espèces chimiques impliquent en effet une compensation de charge de l'édifice cristallin et des processus rédox qui sont discutés dans les sections suivantes.

#### I.4 Intercalation topochimique et processus rédox

Lors de la réaction d'intercalation ou de désintercalation topochimique l'intercalant échange généralement des électrons avec la structure hôte. Dans le cas classique comme celui de l'intercalation de lithium dans un chalcogénure ou oxyde de métal de transition, le lithium cède son électron au métal de transition. Un changement de valence du cation est alors observé. Mais dans certains cas, beaucoup plus rares, un changement de valence de l'anion a aussi été observé. Ce paragraphe expose ces différents types de processus rédox pouvant intervenir lors de l'intercalation ou la désintercalation topochimique.

### I.4.1 Processus rédox basé sur un changement de valence du cation : le cas classique

#### I.4.1.1 Echange d'électrons lors de l'intercalation du lithium dans TiS<sub>2</sub>

Les dichalcogénures de métaux de transition lamellaires ont fait l'objet de nombreuses études notamment dans le cadre du stockage de l'énergie. C'est le cas de TiS<sub>2</sub> qui est un matériau constitué de feuillets d'octaèdres [TiS<sub>6</sub>] liés par des arrêtes et dont la particularité est d'avoir entre les feuillets des liaisons faibles de type van der Waals. L'intercalation d'un cation entre ces feuillets d'octaèdres a pour conséquence la rupture des liaisons de type van der Waals. Pour assurer le mécanisme de respiration (intercalation-désintercalation), la présence de sites de taille suffisante est nécessaire entre les feuillets de TiS<sub>2</sub> de manière à pouvoir accueillir des cations alcalins comme Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> et Cs<sup>+ 21</sup>. Par ailleurs, lors de l'intercalation topotactique du Li<sup>+</sup> dans Ti<sup>4+</sup>(S<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, il y a réduction du Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> pour respecter l'équilibre des charges ce qui aboutit à Li<sup>+</sup>Ti<sup>3+</sup> (S<sup>2</sup>)<sub>2</sub> (**Figure 6a** et **b**). Cette réaction topochimique est marquée par la « passivité » des anions S<sup>2-</sup> eu égard à leur potentiel rédox (grande différence d'électronégativité du soufre ( $\chi_s = 2.58$ ) vis-à-vis du titane ( $\chi_{Ti} = 1.54$ )). La structure électronique de TiS<sub>2</sub> qui est représentée par sa densité d'états **Figure 6c** peut être décrite par deux bandes, une bande anionique (S-p) basse en énergie et totalement remplie (i.e. Ti<sup>4+</sup>). Le niveau de Fermi correspondant au dernier niveau occupé se situe au-dessous dans la bande

cationique. Dès lors, tout transfert d'électron de l'intercalant vers la matrice hôte se traduit par le remplissage de la bande cationique impliquant la réduction du Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup>. Comme le montre la **Figure 6**, ce scénario se déroule lors de l'intercalation du Li dans TiS<sub>2</sub> pour former le composé LiTiS<sub>2</sub>.



**Figure 6**: (a) Structure de TiS<sub>2</sub>. (b) Structure de LiTiS<sub>2</sub>. (c) Densité d'états calculées de TiS<sub>2</sub> et LiTiS<sub>2</sub>. Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est positionné à 0 eV. L'intercalation topotactique du lithium dans le chalcogénure TiS<sub>2</sub> entraine le déplacement du niveau d vers les énergies plus basses. L'accommodation du matériau hôte se traduit par la réduction du Ti<sup>4+</sup> à Ti<sup>3+</sup>. Les sphères jaune, violette et grise représentent respectivement les atomes de soufre, de titane et de lithium. Image issue de <sup>22</sup>.

#### I.4.1.2 Utilisation du changement de valence du cation dans les batteries au lithium

L'intercalation topochimique du lithium a été utilisée dans le domaine du stockage de l'énergie dès les années 70 (voir **Figure 7**). Il a amené à l'essor actuel des batteries au lithium qui a valu à ses inventeurs le prix Nobel 2019. TiS<sub>2</sub> a été l'un des tous premiers matériaux à être étudié pour cette application. Comme évoqué dans le paragraphe précèdent, l'intercalation du Li dans TiS<sub>2</sub> entraine des processus rédox basés sur un changement de valence du cation. Les premières études réalisées notamment par Whittingham ont montré que TiS<sub>2</sub> possède plusieurs avantages : il est léger et possède une excellente réversibilité lors des processus d'intercalation-désintercalation de l'ion Li<sup>+</sup>. Ces travaux précurseurs ont poussé l'entreprise Exxon à implémenter TiS<sub>2</sub> comme cathode pour batterie au lithium <sup>23–25</sup>. Cependant l'anode à base de lithium métallique utilisée dans les batteries à cathode  $TiS_2$  a été à l'origine de nombreux problèmes et le voltage de la cellule était faible.

Pour cette raison les batteries ont évolué avec un remplacement à la cathode du  $TiS_2$  par un oxyde lithié et à l'anode, du lithium métallique par des matériaux à base de carbone. Au niveau de la cathode, le matériau LiCoO<sub>2</sub> découvert par Goodenough <sup>26</sup> s'est rapidement imposé. L'oxyde de cobalt lithié LiCoO<sub>2</sub> permet d'accéder à des voltages supérieurs (4V) et possède lui aussi une structure lamellaire à base de feuillets CoO<sub>2</sub> (formés d'octaèdres [CoO<sub>6</sub>] liés par les arrêtes, voir **Figure 8**a) qui facilite la diffusion des ions lithium. Cette découverte a constitué un support pour la recherche d'autres matériaux à base d'oxydes comme les oxydes riches en lithium.



**Figure 7**: Evolution des travaux liés au stockage électrochimique de l'énergie dans les batteries au lithium. La batterie à chalcogénure TiS<sub>2</sub> et lithium de Stanley Whittingham, celle de Goodenough à base de LiCoO<sub>2</sub> de densité d'énergie plus importantes et celle de Yoshino à anode de carbone, reposent toutes sur le concept classique du rédox cationique. Ces travaux ont été récompensés en 2019 par le Prix Nobel en Chimie. Image adaptée de © Johan Jarnestad / The Royal Swedish Academy of Sciences.

Au niveau de l'anode (voir **Figure 8b**), Yoshino et ses collaborateurs ont réussi à utiliser le coke de pétrole constitué essentiellement de carbone pour assembler la première batterie rechargeable Li-ion à base de  $LiCoO_2$  et de carbone graphitique <sup>27</sup>.



**Figure 8**: Batteries Li-ion avec le matériau LiCoO<sub>2</sub> comme cathode et une anode en lithium métallique dans la première configuration et une anode de carbone graphitique dans la seconde configuration. **(a)** Configuration de la batterie Li-ion avec une anode en lithium métallique présente un problème de sécurité en raison de la croissance dendritique du lithium pouvant impliquer à terme un court-circuit du dispositif par le contact des deux électrodes. **(b)** Configuration de la batterie Li-ion avec une anode en graphite et qui n'est pas sujette à des risques de court-circuit. La diffusion des ions Li<sup>+</sup> et le sens des électrons sont représentés ici durant la charge. Image issue de <sup>28</sup>.

### I.4.2 Mise en évidence de processus basé sur un changement de valence de l'anion

#### I.4.2.1 L'anion peut-il passer de simple spectateur à véritable acteur ?

Durant le processus d'intercalation des ions dans les structures lamellaires comme les dichalcogénures de métaux de transition, les électrons de l'intercalant sont transférés à la structure hôte. Ce transfert d'électrons est généralement associé au changement du degré d'oxydation du métal au sein de la matrice du précurseur pour compenser l'équilibre de charge. Le processus inverse de désintercalation permet au cation métallique du précurseur de retrouver son degré d'oxydation initial. Dans la majorité des cas le métal de la matrice joue donc le rôle de centre rédox. Parallèlement, les anions restent inactifs tout au long du processus d'intercalation/désintercalation. Cette passivité de l'anion s'explique par le positionnement relatif des bandes de l'anion comparativement à celles du cation. Dans la plupart des cas, les bandes de l'anion se situent en dessous de celle du cation qui est souvent un métal de transition dont les niveaux d localisés au niveau de Fermi présentent une forte propension à être peuplés ou dépeuplés. Les bandes anioniques restent elles inaccessibles aux échanges électroniques. Mais dans certains composés comme des chalcogénures ou des pnictures 29,30, les anions peuvent aussi exister sous forme de dimères ou oligomères (entités structurales discrètes et liées par covalence) possédant un ou plusieurs niveaux d'énergie vacants à proximité du niveau de Fermi. Dès lors, ces niveaux sont susceptibles d'être peuplés ou dépeuplés par les électrons lors d'une réaction d'intercalation ou de désintercalation. La première preuve expérimentale du dépeuplement de niveaux vacants de l'anion lors d'une réaction de désintercalation a été obtenu à l'IMN par R. Brec, J. Rouxel et ses collaborateurs dans les années 80 lors de la désintercalation du lithium dans Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>. La mise en évidence de cette activité rédox anionique est décrite dans le paragraphe suivant.

#### I.4.2.2 Echange d'électrons lors de la désintercalation du lithium dans Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>

Le composé  $\text{Li}_2\text{FeS}_2((\text{Li}^+)_2\text{Fe}^{2+}(S^2)_2)$  possède une structure lamellaire qui peut être décrite comme un empilement de feuillets  $^2/_{\infty}[\text{LiFeS}_2]$  (cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Fe}^{2+}$  partagent des sites tétraédriques) alternant avec une couche de cation  $\text{Li}^+$  (en coordination octaédrique) (voir **Figure 9**).

R. Brec, G. Ouvrard et leurs collaborateurs ont réalisé la désintercalation complète du lithium dans Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub> ce qui a conduit à la synthèse d'une variété métastable du dichalcogénure de Fer, (N)FeS<sub>2</sub>, avec pour équilibre des charges  $Fe^{3+}S^{2-}(S_2)^{2-}_{1/2}$ <sup>31</sup>. Ce dichalcogénure a été obtenue en deux étapes successives. La première a consisté en la désintercalation du lithium situé dans le site mixte tétraédrique ce qui a conduit à Li<sup>+</sup>Fe<sup>3+</sup>(S<sup>2</sup>)<sub>2</sub> et qui est marquée par l'oxydation du Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup>. La deuxième étape, a consisté en la désintercalation du second lithium (en coordination octaédrique) ce qui a conduit à (N)FeS2. Cette dernière étape est marquée par l'oxydation de la moitié des anions  $S^{2-}$  en  $S^{-}$  entrainant la formation des paires  $S_2^{2-}$  (voir Figure 9). Cette étude démontre donc une activité rédox du soufre. Cependant, la structure du produit (N)FeS2 est restée inconnue notamment en raison de la faible cristallinité du matériau obtenu par désintercalation du lithium dans le précurseur Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>. Plusieurs techniques de caractérisations spectroscopiques ont été menées pour vérifier la formation de dimères de soufre dans ce nouveau matériau. Parmi elles, la spectroscopie infrarouge permet d'observer l'apparition d'une bande d'absorption proéminente inhérente à la formation du dimère à la fin de la réaction. Cette étude menée par R. Brec et al. <sup>31,32</sup> a permis de confirmer l'activation d'un processus rédox anionique lorsque le processus rédox cationique ne pouvait plus se poursuivre.

Récemment, il a été possible de proposer (prédire) la structure de cette nouvelle variété polymorphique à  $FeS_2$ <sup>33</sup> via l'algorithme de prédiction structurale USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography). La structure prédite cristalliserait dans une symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/m et possèderait une structure bidimensionnelle dans laquelle le fer se trouve dans une coordination tétraédrique où effectivement 1/2 des soufres sont sous la forme de paires (voir **Figure 9**).



**Figure 9**: Synthèse et caractérisation de (N)FeS<sub>2</sub>. Potentiel de quasi-équilibre de  $Li_xFeS_2$  ( $0 < x \le 2$ ). La désintercalation du lithium dans le matériau  $Li_2FeS_2$  se fait en deux étapes. La première étape (droite oblique rouge) dans laquelle, le retrait du lithium partageant les sites tétraédriques du fer (cercle rouge) se manifeste par l'oxydation du Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup>. La deuxième étape (droite horizontale en bleu) où le retrait total du lithium (cercle bleu) entre les feuillets  $2/\infty[LiFeS_2]$  se caractérise par la formation de dimères de soufre ( $S_2$ )<sup>2-</sup>. A la fin de la réaction de désintercalation, le matériau métastable ( $Fe^{3+}S^{2-}(S_2)^{2-}_{1/2}$ ) de structure inconnue est prédit par une approche de prédiction structurale USPEX. Les sphères de couleur verte, marron et jaune représentent respectivement les atomes de lithium, de fer et de soufre. Image adaptée de <sup>31–33</sup>.

Au-delà de cette première mise en évidence de l'activité rédox de l'anion lors d'une réaction de désintercalation, de nombreuses études sur les polysulfures comme TiS<sub>3</sub> ou Ti<sup>4+</sup>S<sup>2-</sup>(S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup>(S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>,  $V^{4+}(S_2^{-2-})_2$ , ont montré que ces composés sont le siège d'une compétition rédox entre anion et cation. Dans ces polysulfures, le soufre existe entièrement ou partiellement sous forme de dimères  $(S_2)^{2-}$  en raison de la position relative des bandes du métal (d) et du chalcogène (sp). Par conséquent, une réduction interne du cation par l'anion peut avoir lieu <sup>34</sup> (Figure 10). La vision classique consistant à considérer l'anion passif vis-à-vis du cation au cours des réactions d'intercalation est donc à revoir. L'anion qui a été longtemps considéré comme spectateur dans les réactions d'oxydoréduction, peut devenir un acteur au cours de celles-ci.



**Figure 10**: Schéma illustrant la structure de bande des dichalcogénures lamellaires : (a)  $ZrS_2$ ,  $TiS_2$ , (b)  $NbS_2$ ,  $MoS_2$ , et (c) L'enfoncement du niveau d'énergie d en se déplaçant vers la droite du tableau périodique, conduit à la diminution de l'état d'oxydation du cation via le transfert d'électron du niveau sp de l'anion vers le niveau d du cation. Image provenant de <sup>34</sup>

#### I.4.2.3 Activité rédox anionique dans les matériaux de cathode riche en lithium

L'activité rédox des anions observés dans les matériaux polysulfures a été mise en exergue plus récemment dans des matériaux de cathode à base d'oxyde ce qui a permis d'augmenter les capacités spécifiques et densités d'énergie des batteries <sup>35–39</sup>. Initialement, le processus d'oxydo-réduction lié à l'anion tel qu'observé dans les polysulfures n'était pas envisagé dans les oxydes du type LiMO<sub>2</sub> (M = métal de transition), ces derniers étant moins covalents que leurs homologues au soufre. En remplaçant certains métaux de transition par du lithium dans la formulation LiMO<sub>2</sub>, les composés oxydes enrichis au lithium obtenus (appelés Li-Riche) ont pourtant montré une activité rédox de l'anion. En effet, dans les oxydes lamellaires de type LiMO<sub>2</sub>, les orbitales 2p de l'oxygène sont impliquées dans des interactions liantes et antiliantes avec les métaux de transition. En revanche dans les oxydes riches en lithium, certaines orbitales 2p deviennent non liantes en raison de la substitution d'un métal par du lithium <sup>40</sup> ce qui rend ces niveaux accessibles aux échanges électroniques lors de réaction de désintercalation du lithium.

Lors de la (dés)intercalation des oxydes riches en lithium comme Li<sub>x</sub>Ru<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> une activité rédox de type cationique du ruthénium est observée puis lorsqu'elle arrive à son terme (degré d'oxydation maximum atteint) une activité rédox anionique de l'oxygène débute qui amène à la formation d'une paire O-O. Ce premier mécanisme réversible mettant en jeu la création d'une liaison O-O (d<sub>0-0</sub>~2.4 Å) dans l'oxyde de ruthénium délithié a été démontré en 2013 par J. Tarascon et ses collaborateurs <sup>37</sup>. La **Figure 11** donne un bref aperçu du développement de certains travaux

liés à la découverte de l'activité rédox anionique dans les oxydes riches en lithium. L'activité rédox anionique de l'oxygène dans les oxydes a pu être caractérisée de manière convaincante au moyen de techniques spectroscopiques (XPS et EPR Résonance paramagnétique électronique) comme présenté dans la **Figure 12**, ainsi que par des calculs ab initio (voir **Figure 11**).



Figure 11: Développement du rédox anionique dans les composés oxydes riches en lithium. Image adaptée de 37,40-42



**Figure 12**: Détection d'espèces liées au rédox anionique. XPS du composé  $Li_2Ru_{0.5}Sn_{0.5}O_3$  avec du haut vers le bas les spectres collectés pour le composé initial et les composés chargés à 4 V, 4.6 V et déchargés à 2 V. **(a)** Spectre C1s-Ru3d montrant le pic Ru3d<sub>5/2</sub> à 282.2 eV (bleu) associé à un dédoublement spin-orbite d'environ 4.1 eV qui chevauche une caractéristique spectrale satellite (281.1 eV, région hachurée en bleu). Les flèches rouges et vertes montrent le déplacement du pic Ru3d<sub>5/2</sub> pendant les processus de charge (rouge) et de décharge (vert). **(b)** Le spectre O1s avec deux pics de cœur à 529,5 et 531,6 eV correspondant respectivement aux anions  $O^2$  appartenant au réseau cristallin<sup>43</sup> et aux espèces de surface faiblement adsorbées, ces derniers étant également responsables du signal faible à~533.2 eV. Le spectre à 4.6 V (troisième en allant du haut vers le bas) se caractérise par l'augmentation de la composante à 533.2 eV associée aux espèces oxygénées résultant certainement de l'oxydation de l'électrolyte<sup>44</sup>, qui n'évolue plus ensuite pendant le cyclage, ce qui suggère que les adsorptions ont principalement lieu lors de la première charge. **(c)** Spectres de bande RPE enregistrés sur la même série d'échantillons à température ambiante (RT, en haut) et à 4 K (en bas). Notez que Ru<sup>4+</sup> (c'est-à-dire l'état fondamental de spin entier) ne donne aucun signal dans la bande-X. L'insert montre les spectres de CaO<sub>2</sub> effectués dans les conditions similaires. Image provenant de la référence <sup>37</sup>

#### I.5 Vers une topochimie basée sur l'activité rédox anionique

#### I.5.1 Un nouveau concept d'intercalation topochimique

L'activité rédox anionique a été observée lors des réactions de désintercalation dans des composés riches en lithium. Cependant, elle n'a pas encore été mise à profit pour développer une nouvelle topochimie comparable à celle développée grâce à l'activité rédox des cations et qui a amené à des applications dans les batteries. Pour cette raison la réactivité de matériaux

polychalcogénures vis-à-vis de métaux de transition a été récemment explorée à l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel. Ces études ont été motivées par la possibilité de concevoir rationnellement des structures aux propriétés originales par chimie douce topotactique (voir **Figure 13**). Les études ont été menées sur des matériaux polychalcogénures  $Ba_2F_2S_2$  et  $La_2O_2S_2$  exempt de métaux de transition et possédant des structures de basse dimensionnalité possédant des dimères  $(S_2)^{2^{2}}$ . Ce choix a été fait pour exacerber la réactivité anionique du dimère  $(S_2)^{2^{2}}$  et se prévenir d'une activité rédox cationique lors d'une éventuelle réaction d'intercalation d'un métal de transition. Les composés  $Ba_2F_2S_2$  et  $La_2O_2S_2$  sont construits comme un empilement de plans disulfures  $(S_2)^{2^{2}}$  pris en sandwich entre les feuillets de type fluorine  $2/\infty [Ba_2F_2]^{2+}$  ou  $2/\infty [La_2O_2]^{2+45,46}$ . Comme le montre la **Figure 13b** les dimères de soufre possèdent des niveaux (p) qui sont éclatés en orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$  liantes et antiliantes, laissant l'orbitale la plus élevée  $\sigma^*$  vide. Le peuplement de l'orbitale vide  $\sigma^*$  par transfert d'électrons d'une espèce métallique comme le cuivre pourrait amener la rupture de la liaison S-S (**Figure 13b**) et la formation de nouvelles liaisons Cu-S (voir **Figure 13c**) pour former *in fime* un feuillet « CuS » (voir **Figure 13a**). Les premières études pour valider ce concept sont présentées dans les sections suivantes.



**Figure 13:** Concept d'intercalation topochimique du cuivre utilisant l'activité rédox anionique du soufre. (a) Transformation topotactique du précurseur bidimensionnel contenant des dimères  $(Q_2)^{2-}$  vers le produit possédant des feuillets  $2/\infty[Cu_2Q_2]^{2-}$ . (b) Schéma du diagramme d'énergie illustrant la réaction rédox entre le cuivre élémentaire et les paires de chalcogènes. Leurs niveaux d'énergie relative dépendent de la nature du dimère  $(Q_2)^{2-}$ . (c) Rupture de la liaison chalcogène-chalcogène suite à la rétrocession des électrons du cuivre durant la réaction d'intercalation. Image issue de <sup>47</sup>

#### I.5.2 Intercalation topochimique du cuivre dans Ba<sub>2</sub>F<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Le composé Ba<sub>2</sub>F<sub>2</sub>S<sub>2</sub> synthétisé par Dalel et al <sup>46</sup> est un polychalcogénure ternaire appartenant à la famille des composés à anions mixtes. Le composé peut être décrit comme un empilement successif de feuillets de type fluorine  $^{2}/_{\infty}$  [Ba<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et d'une couche appariée de soufre S-S (voir **Figure 14**). La paire de soufre S-S présente une distance interatomique typique de 2.1087 Å pour un dimère S-S possédant un niveau antiliant  $\sigma^*$  vide et accessible aux échanges d'électrons. Un essai d'intercalation du cuivre dans Ba<sub>2</sub>F<sub>2</sub>S<sub>2</sub> a été effectué par Sasaki et al <sup>47</sup> à basse température (275° C) durant 3 jours. Le composé réagit avec le cuivre ce qui conduit à la formation du matériau connu BaFCuS. Ce dernier possède une structure basée sur un empilement de feuillets fluorine  $^{2}/_{\infty}$ [Ba<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> alternant avec un feuillet antifluorine  $^{2}/_{\infty}$ [Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. La présence du feuillet fluorine dans le produit témoigne de la conservation du feuillet du précurseur lors de la réaction. l'intercalation du cuivre est donc topochimique et se caractérise par la formation in situ du feuillets antifluorine  $^{2}/_{\infty}$ [Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> selon l'équation  $2Cu^{0} + (S_2)^{2-} \rightarrow 2Cu^{+} + 2S^{2-}$ .



**Figure 14:** Réaction entre le composé  $Ba_2F_2S_2$  et le cuivre à basse température conduisant au composé  $Ba_2F_2Cu_2S_2$ . Le feuillet fluorine  $2/\infty$   $[Ba_2F_2]^{2+}$  est conservée du précurseur vers le produit ce qui traduit l'effet topotactique de la réaction. Durant l'intercalation topotactique du cuivre, la paire de soufre se rompt suite au peuplement de ses niveaux vides (sp) par les électrons du cuivre. Il se forme alors un feuillet bidimensionnel antifluorine constitué de soufre et de cuivre  $4^7$ .

#### I.5.3 Intercalation topochimique du cuivre dans La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Le polychalcogénure La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> appartient à la famille des oxychalcogénures et possède une structure lamellaire basée sur un empilement de feuillet fluorine  $^{2}/_{\infty}$  [La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> alternant avec un plan de dimères de soufre (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>. Sa structure proche de celle du composé Ba<sub>2</sub>F<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, fait de lui un bon candidat pour expérimenter la réactivité du dimère de soufre via l'intercalation topotactique d'un
métal de transition. L'intercalation du cuivre dans le composé  $La_2O_2S_2$  a été effectuée par réaction à l'état solide dans les mêmes conditions expérimentales que celles de  $Ba_2F_2S_2$ . Le mélange formé de cuivre et  $La_2O_2S_2$  en proportion molaire 2 :1 et contenu dans un tube scellé sous vide a été chauffé à 340°C pendant 36 heures<sup>47</sup>. Les techniques de synthèse solvothermale et mécanochimique à basse température ont également été effectués pour intercaler le cuivre dans l'oxysulfure  $La_2O_2S_2$ <sup>48</sup>. Tous ces procédés de synthèse résumés dans la **Figure 15a**, conduisent à la formation du composé connu  $La_2O_2Cu_2S_2$  qui possède des feuillets fluorines  $2^2/\infty$  [ $La_2O_2$ ]<sup>2+</sup> identiques à ceux du précurseur comme présenté dans la **Figure 15b**.



**Figure 15:** (a) Synthèse par voie solvothermale à partir d'un mélange de  $La_2O_2S_2 + 2.56$  CuCl baignant dans 20 ml d'éthylène diamine, a été effectué dans une bombe hydrothermale sous pression autogène et chauffage modéré ; le composé  $La_2O_2Cu_2S_2$  se forme à la fin de la réaction. La synthèse à l'état solide du mélange  $La_2O_2S_2$  avec du cuivre à basse température conduit à l'obtention du composé  $La_2O_2Cu_2S_2$ . La synthèse par voie mécanique par broyage des précurseurs  $La_2O_2S_2 + 2$  Cu via un broyeur planétaire conduit au composé  $La_2O_2Cu_2S_2$ . (b) Formation du composé  $La_2O_2Cu_2S_2$  suite à la rétrocession des électrons du cuivre au dimère de soufre. Le précurseur et produit possède une filiation structurale en raison de la conservation des feuillets fluorines  $2/\infty[La_2O_2]^{2+}$ . Images provenant de  $^{47,48}$ .

### I.5.4 Généralités sur le concept d'intercalation topochimique basé sur l'activité rédox des anions dans les polychalcogénures

D'autres matériaux de polychalcogénures ont été utilisés pour tester la généralité du concept d'intercalation topochimique lié à réactivité du chalcogène. Les dichalcogénures BaS<sub>3</sub> et LaSe<sub>2</sub> sont des composés possédant respectivement un trimère de soufre  $(S_3)^{2-}$  et un dimère de sélénium  $(Se_2)^{2-}$ . Leurs structures sont "lamellaires" et résultent d'un empilement de plans d'atomes de baryum alternant avec des trimères de soufre pour BaS<sub>3</sub> et un empilement de feuillet de type « rock salt »  $^2/_{\infty}[La_2Se_2]^{2+}$  alternant avec des dimères de sélénium pour LaSe<sub>2</sub>. Dans ces deux exemples, les électrons du cuivre sont transférés aux chalcogènes via les réactions 4 Cu<sup>0</sup>+  $(S_3)^{2-} \rightarrow$  4 Cu<sup>+</sup> + 3 S<sup>2-</sup>  $^{49}$  et Cu<sup>0</sup>+  $^{1/2}(Se_2)^{2-} \rightarrow$  Cu<sup>+</sup> + Se<sup>2- 47</sup>. La **Figure 16** présente les réactions des précurseurs BaS<sub>3</sub> a conduit au composé β-BaCu<sub>4</sub>S<sub>3</sub> et celle dans le composé LaSe<sub>2</sub> a conduit au composé LaCuSe<sub>2</sub>. Tous ces composés possèdent des feuillets à base de cuivre et de soufre (**Figure 16**).



**Figure 16**: Intercalation du cuivre à température modérée dans les composés dichalcogénures  $BaS_3$  et  $LaSe_2$ . (a) Intercalation du cuivre dans le précurseur  $BaS_3$  et conduisant au produit  $\beta$ - $BaCu_4S_3$  et dont le plan d'atome de baryum est identique à celui du précurseur. (b) Intercalation du cuivre dans le précurseur  $LaSe_2$  et conduisant au produit  $LaCuSe_2$  qui possède le feuillet  $2/\infty[La_2Se_2]^{2+}$  déformé par rapport à celui du précurseur. Images adaptées de <sup>47,49</sup>.

Ces procédés d'intercalation topotactique du cuivre par rupture des oligomères chalcogènés dans les polychalcogénures ont été étendus à d'autres métaux de transition en l'occurrence le nickel et le fer comme le montre la **Figure 17**. Les synthèses ont permis d'obtenir par chimie douce des matériaux connus structurés de manière lamellaire et possédant des feuillets de sulfures d'éléments de transition ce qui montre la généralité du concept proposé <sup>50</sup>.



**Figure 17**: Généralisation du concept d'intercalation topochimique du cuivre dans le dichalcogénure lamellaire  $BaS_3$  aux métaux de transition de nickel et de fer.

### I.6 Motivation et objectifs de la thèse

Il vient d'être montré que certains chalcogénures ou oxydes riches en lithium présentent une activité rédox anionique lorsque le processus classique d'oxydo-réduction basé sur le changement de valence du cation est mené à son terme. Cette contribution de l'anion permet une augmentation de la densité d'énergie du système dans le cas où le processus anionique est réversible. Dans ces études, l'activité rédox des anions est intimement couplée à une activité rédox cationique des métaux de transition. Mais des études récentes menées à l'IMN sur des matériaux ne possédant pas d'éléments de transition ont permis de mettre à jour une nouvelle voie d'intercalation topochimique basée uniquement sur l'activité rédox des anions. C'est dans ce contexte que se placent ces travaux de thèse qui ont pour objectif d'utiliser le concept de rédox anionique dans les composés polychalcogénures pour former par topochimie de nouveaux composés métastables. Au début de ce travail de thèse des études préliminaires ont montré la richesse de cette nouvelle topochimie basée sur l'activité rédox de l'anion en permettant de retirer par chimie douce un soufre sur deux des dimères contenus dans le composé  $La_2O_2S_2$ <sup>51</sup>. Suite à cette découverte originale et sans précédent le sujet de la thèse a été centrée sur la désintercalation topochimique du soufre dans la famille des composés  $Ln_2O_2S_2$  (Ln=La, Pr et Nd).

L'objectif de cette thèse est donc d'investiguer la désintercalation du soufre basée sur l'activité rédox des anions dans les composés  $Ln_2O_2S_2$  (Ln=La, Pr et Nd). Ces travaux ont nécessité une étude approfondie (décrite dans le chapitre II) de la famille des précurseurs oxysulfures  $Ln_2O_2S_2$  (Ln=La, Pr et Nd) dont la résolution structurale présentait une ambiguïté. Les travaux de désintercalation qui ont abouti à la synthèse d'une nouvelle famille d'oxysulfures métastable  $Ln_2O_2S$  (Ln=La, Pr et Nd) sont décrits dans le chapitre III. Enfin, un dernier objectif de la thèse a été d'étudier les propriétés de ces nouveaux matériaux qui se sont révélées être très intéressantes dans le cas de la photoluminescence (chapitre IV).

# Chapitre II:

# Réexamen de la structure cristalline des terres rares $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr, Nd)

# Chapitre II

### Réexamen de la structure cristalline des oxysulfures de terres rares $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd)

L'intercalation du cuivre par chimie douce dans le précurseur La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> a récemment permis la synthèse du composé quaternaire La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Une forte filiation structurale existe entre le précurseur polysulfure et le produit final mettant en exergue la nature topochimique de la réaction. Néanmoins, la structure cristalline du précurseur est toujours aujourd'hui un sujet de débat. En effet, plusieurs modèles structuraux sont répertoriés dans la littérature avec des systèmes cristallins, et évidemment des groupes d'espace différents. Toutefois, ces modèles s'entendent sur un arrangement global similaire, à savoir un empilement de feuillets infinis fluorine  $2/\infty$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> alternant avec des plans de disulfures (S<sub>2</sub>). Les désaccords concernent l'orientation des paires (S<sub>2</sub>), conduisant ou non à des modèles avec désordre structurale. Dans ce chapitre, nous revisitons les structures cristallines de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et ses variantes au Pr et au Nd. Nous proposons un modèle alternatif aux deux modèles majoritairement cités actuellement qui les réconcilie. Par ailleurs, nous mettons en évidence la forte dépendance du degré d'ordonnancement des plans disulfures avec les conditions de synthèse.

Char	vitre II: Réexamen de la structure cristalline des oxysulfures de terres rares Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>S</b> <sub>2</sub>
(Ln :	= La, Pr et Nd) 29	-
II.1	Introduction 33	_
II.2	Ambiguïté structurale des composés de la famille $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd) 34	
II.3	Synthèse et caractérisation des composés $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd) 35	_
	II.3.1 Synthèse haute température 35	_
	II.3.2 Synthèse chimie douce 36	-
II.4	Caractérisation structurale de la famille des composés Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 38	_
	II.4.1 Les modèles existants 38	_
	II.4.2 Affinement Rietveld de La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -1 selon le modèle structural de Ballestracci 40	-
	II.4.3 Affinement Rietveld de La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -1 selon le modèle structural d'Ostoréro 41	-
	II.4.4 Bilan 42	-
II.5	Réexamen de la structure des composés Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> par affinement Rietveld 42	-
	II.5.1 Affinement Rietveld de La2O2S2 sur proposition d'un modèle structural hybride 44	· -
	II.5.2 Affinement Rietveld de Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> et Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> avec le modèle hybride 51	-
	II.5.3 Bilan des affinements selon le modèle hybride de Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 52	-
II.6	Spectroscopie Raman des composés Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 53	-
II.7	Caractérisation des propriétés optiques 55	_
II.8	Conclusion 58	_

### **II.1 Introduction**

Les chalcogénures ou polychalcogénures d'éléments de transition ont fait l'objet de nombreuses études en raison des applications technologiques potentielles telles que l'optique non linéaire <sup>52–55</sup>, la bio-imagerie <sup>56–58</sup>, la conversion d'énergie thermoélectrique <sup>59–61</sup>, la photocatalyse <sup>62</sup>, la supraconductivité non-conventionnelle <sup>63</sup>, le magnétisme complexe <sup>64,65</sup>, etc. Ces matériaux présentent aussi un grand intérêt pour la chimie basse température. Ces derniers mois, au laboratoire, a été mise en place une nouvelle voie de synthèse par chimie douce. Le mode opératoire est basé sur la réactivité rédox des oligomères (Q<sub>n</sub>)<sup>2-</sup> (Q = S, Se ; n = 2, 3 ou 4) vis-à-vis d'espèces réductrices à l'état solide. Dans ce contexte, le dimère (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> incorporé dans le précurseur La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> subit une réaction rédox avec des métaux dans leur état élémentaire. Cette réaction a conduit notamment à l'intercalation du cuivre pour former à basse température le composé La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Du précurseur au produit, l'intégrité structurale des feuillets infinis fluorine <sup>2</sup>/<sub>∞</sub>[Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> est conservée tandis que les atomes de soufre sont réorganisés au sein du feuillet soufre pour donner naissance au feuillet bidimensionnel infini <sup>2</sup>/<sub>∞</sub>[Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> avec des atomes de cuivre en environnement tétraédrique <sup>66</sup>.

La nature topochimique de la réaction d'intercalation du cuivre a été démontrée. Néanmoins, il s'avère que la structure exacte du matériau La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et de ses variantes au Pr et au Nd est encore sujette à débat. Principalement, deux modèles s'opposent dans la littérature. Globalement, leur similitude réside dans la description de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sous forme de couches constituées des feuillets  $^{2}/_{\infty}$ [La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> de type fluorine et de plans de dimères (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> qui alternent le long de l'axe d'empilement. En revanche, leur différence se situe au niveau du degré d'ordonnancement des atomes de soufre au sein des plans disulfures et/ou d'un plan de soufre à un autre.

Dans ce chapitre, nous revisitons la structure cristalline des matériaux  $Ln_2O_2S_2$  et proposons un modèle alternatif à celui d'Ostoréro et Leblanc<sup>45</sup> (empilement ordonné à longue distance des plans disulfures) et celui de Ballestracci<sup>67</sup> (désordre le long de l'axe d'empilement des feuillets soufre associé à un changement d'orientation des paires S-S en leur sein). Ce modèle « hybride », qui réconcilie les deux points de vue, a été utilisé pour effectuer une analyse Rietveld des composés  $Ln_2O_2S_2$  (Ln = La, Pr, Nd) élaborés dans différentes conditions. Cela nous a permis de discuter de la façon dont les différentes conditions de synthèses et la nature chimique de la terre rare peuvent influer sur le niveau de désordre. En outre, les analyses computationnelles de spectroscopie Raman effectuées sur la variété au lanthane mettent en évidence l'ordonnancement complet du soufre dans les feuillets 2D et corroborent notre hypothèse selon laquelle, le désordre observé dans les plans disulfures provient uniquement de leurs défauts d'orientation le long de l'axe d'empilement.

### II.2Ambiguïté structurale des composés de la famille $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd)

La synthèse des oxysulfures de terres rares  $Ln_2O_2S_2$  remonte au milieu des années 60 avec les travaux de Khodadad et ses collaborateurs <sup>68</sup>, qui ont réussi à isoler les phases oxysulfures possédant des atomes de soufres sous formes de dimères. Deux années après, Ballestracci <sup>67</sup> a entrepris la résolution structurale de ces matériaux. Pour cela, dans un premier temps, il a fait réagir à haute température (entre 600 et 800°C) un mélange constitué de composés stables  $Ln_2O_2S$ (Ln=La, Pr, Nd) et de soufre élémentaire. Dans un second temps, à partir de l'analyse des données de diffraction de rayons X et de neutrons, il a montré que les phases au lanthane, praséodyme et néodyme cristallisent dans une symétrie de système quadratique avec pour groupe d'espace *I* 4/mmm.

Wichelhaus <sup>69</sup> a préparé à la fin des années 70 le matériau La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> à partir de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S chauffé en présence de soufre et d'iodure de potassium. Une étude cristallographique sur monocristal, l'a conduit à résoudre la structure dans une symétrie orthorhombique et non plus quadratique avec pour groupe d'espace *Pcam* et un jeu de paramètres de maille différent de la maille quadratique (voir plus bas). A la même période, Ostoréro, Fadly et Makram <sup>70</sup> s'intéressent aux propriétés de luminescence des matériaux Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S communément préparés par des voies à haute température. Dans ce contexte, ils ont élaboré des cristaux de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S via un processus de croissance par flux. De façon fortuite, des cristaux de couleur jaune identifiés comme étant La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sont isolés dans la synthèse de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Ostoréro et Le Blanc, quelques années, plus tard, tenteront d'affiner la structure dans le groupe d'espace *Pcam* mais aboutiront à la conclusion que le groupe d'espace réel est *Cmca*. Pour synthétiser les matériaux métastables *a*:A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, *a*:A-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et *a*:A-Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Nous avons pu alors constater que les affinements structuraux selon les modèles de Ballestracci et/ou d'Ostoréro et Le Blanc ne conduisaient pas toujours à des résultats satisfaisants, d'où le modèle hybride proposé ici.

# II.3Synthèse et caractérisation<sup>\*</sup> des composés $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd)

La synthèse des composés  $Ln_2O_2S_2$  peut s'effectuer suivant deux approches. Une voie classique à haute température à partir de précurseurs  $Ln_2O_2S$ , d'oxydes, de terres rares ou de soufre et une voie douce à température modérée par désintercalation du cuivre dans le composé  $La_2O_2Cu_2S_2$ .

### II.3.1 Synthèse haute température

Selon les précurseurs utilisés, deux méthodes à haute température peuvent servir à l'élaboration des poudres de matériaux Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

a) Méthode 1 :

Les précurseurs La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1398.2 mg de Aldrich 99,9%), La (596.5 mg d'alpha Aesar 99,9%) et S (412.82 mg de Aldrich 99,99%) ont été utilisés et pesés selon le ratio molaire 2 :2 :6. Le mélange des différents précurseurs s'effectue sous atmosphère inerte dans une boite sèche. La poudre obtenue est transférée dans un tube de silice scellé sous vide (~10<sup>-3</sup> torr) comme illustré **Figure 18a**. La synthèse s'effectue à 650 °C pendant 72 h (montée en température à 50 °C/h et refroidissement à 100 °C/h). Les composés  $Pr_2O_2S_2$  et Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ont été élaborés selon le même protocole. Les précurseurs  $Pr_2O_3$  (1396.25 mg de Aldrich 99,9%), Pr (596.52 mg d'alpha Aesar 99,9%) et S (407.26 mg, Aldrich 99,99%), et Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (545.87 mg de Aldrich 99,9%), Nd (235 mg d'alpha Aesar 99,9%) et S (156.05 mg, Aldrich 99,99%) ont également été pesés suivant le ratio molaire 2 :2 :6. Seul le palier de température a été rallongé à 120 heures.

b) Méthode 2 :

Le précurseur stable La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S a été préalablement synthétisé à 900°C par mélange de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en ratio molaire 2 : 1. Le matériau pur obtenu (500 mg) est mélangé à du soufre élémentaire en léger excès (56,27 mg) suivant le ratio molaire 1 : 1,2. Le profil de chauffage est le même que celui adopté à la Méthode 1 pour le composé au lanthane (voir **Figure 18b**). Les matériaux au Pr et Nd n'ont pas été synthétisés par cette méthode, mais pourraient l'être selon toute vraisemblance.

<sup>\*</sup> Toutes les techniques de caractérisation des composés Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sont décrites dans la partie Annexe (A-) à la fin du manuscrit.

### II.3.2 Synthèse chimie douce

La méthode de synthèse par chimie douce de  $La_2O_2S_2$  s'appuie sur la désintercalation oxydative du cuivre au moyen de l'iode dans le composé  $La_2O_2Cu_2S_2$ . 100 mg du précurseur  $La_2O_2Cu_2S_2$  préparé par voie céramique classique sont mélangés à 55.7 mg d'iode (alpha Aesar 99.99%) puis maintenu à 200°C dans un tube scellé sous vide pendant 24 h (voir **Figure 18c**). Après réaction, le sous-produit CuI est éliminé par lavage à l'acétonitrile sec.



**Figure 18**: Voies de synthèse des oxysulfures  $Ln_2O_2S_2$ , à haute et basse température. (a) Schéma illustrant dans un tube en quartz scellé sous vide (longueur 12.5 cm), le mélange des précurseurs pour la synthèse des composés  $Ln_2O_2S_2$  par la méthode 1. Le tube scellé est chauffé dans un four à 650 °C pendant 72 h pour  $La_2O_2S_2$  et durant 120 h pour  $Pr_2O_2S_2$  et  $Nd_2O_2S_2$ les variantes Pr et Nd. (b) Schéma illustrant la synthèse à 650 °C de  $La_2O_2S_2$  par la méthode 2 via le mélange des précurseurs  $La_2O_2S$  et de soufre. (c) Schéma illustrant la synthèse par chimie douce (200 °C) du composé  $La_2O_2S_2$  via désintercalation oxydative du cuivre dans le composé quaternaire  $La_2O_2C_2S_2$ .

Pour résumer, les produits La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> synthétisés suivant les trois méthodes décrites ci-dessus sont labélisés respectivement La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-1, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-2, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-3. Les variétés Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sont uniquement synthétisées suivant la première méthode. Une analyse chimique par spectroscopie de rayons X effectuée sur les échantillons La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-1, Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> donne les compositions atomiques La/O/S de 32.78(0) /33.51(1) /33.71(0), Pr/O/S de 34.95(6) /33.02(2) /32.04(4) et Nd/O/S de 32.58(2) /34.17(3) /33.25(0) en bon accord avec les rapports atomiques attendus pour une composition Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (33.33/33.33/33.33). La **Figure 19** montre les diagrammes

de diffraction de rayons X sur les poudres des composés d'oxysulfures élaborés par voie céramique et par chimie douce.



**Figure 19**: Diagrammes de diffraction de rayons X des composés  $Ln_2O_2S_2$ . (a) Similitude des diagrammes de diffraction de rayons X des composés  $Ln_2O_2S_2$  obtenus par synthèse à haute température. (b) Comparaison entre les diagrammes de diffraction de rayons X des composés  $La_2O_2S_2$  obtenus à haute température ( $La_2O_2S_2$ -1 et  $La_2O_2S_2$ -2) et le diagramme de diffraction du composé  $La_2O_2S_2$  obtenu à basse température ( $La_2O_2S_2$ -3).

Une analyse globale des diagrammes de diffraction de rayons X des synthèses réalisées selon les méthodes à haute et à basse température démontre l'obtention des composés d'oxysulfures  $Ln_2O_2S_2$  quelle que soit la méthode employée. Une description fine de la structure de ces matériaux a été effectuée via analyse Rietveld à partir de leurs diagrammes de poudres.

### II.4Caractérisation structurale de la famille des composés Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

### II.4.1 Les modèles existants

Dans la littérature, les modèles structuraux de Ballestracci<sup>67</sup> et d'Ostoréro<sup>45</sup> sont connus comme servant à la description de la famille de composés Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. La principale divergence entre ces modèles structuraux réside dans la difficulté de distinguer entre la maille (pseudo-)quadratique et sa variante orthorhombique (avec deux paramètres de maille orthorhombique identiques) et par conséquent entre la symétrie quadratique et la symétrie orthorhombique de leurs arrangements structuraux. La description structurale la plus récente de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Ostoréro et Leblanc<sup>45</sup>) fait état d'une symétrie orthorhombique avec pour groupe d'espace Cmce (le groupe Cmca initialement proposé a été renommé Cmue ici pour se mettre en conformité avec les recommandations de l'IUPAC). Cette description est semblable à celle de Ballestracci du point de vue de l'empilement des feuillets  $^{2}/_{\infty}$  [La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> qui alternent avec des plans de disulfure (S<sub>2</sub>) comme le montre la Figure 20a. Les plans de soufre (plans (100) dans la maille orthorhombique) (voir Figure 20b, feuillet A et feuillet B) sont constitués d'haltères S<sub>2</sub> avec des atomes de soufre distants d'environ ~2.10 Å, toutes orientées perpendiculairement et bien séparées les unes des autres d'environ 3.15 Å. En raison du centrage de maille de type C, deux couches successives de soufre sont décalées d'un vecteur b/2 (sur la figure). Ces couches sont représentées avec des atomes en jaune pour la couche dite A et en orange pour la couche dite B, respectivement aux côtes en x à 0 et  $\frac{1}{2}$  (Figure 20a et b).

Le modèle structural proposé par Ballestracci <sup>67</sup> (groupe d'espace *I4/mmm*) peut se décrire à partir du modèle précédent via une transformation des paramètres de maille (passage d'orthorhombique à quadratique) selon les équations  $a_{quadra} = \frac{1}{2}$  (b<sub>ortho</sub> - c<sub>ortho</sub>),  $b_{quadra} = \frac{1}{2}$  (b<sub>ortho</sub> + c<sub>ortho</sub>), c<sub>quadra</sub> =  $a_{ortho}$ . Le principal changement lors du passage du modèle d'Ostoréro au modèle de Ballestracci concerne l'arrangement atomique au sein des plans de soufre. En effet, la symétrie intrinsèque des feuillets  $2/\infty$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et leur ordonnancement à longue distance (c.a.d selon l'axe d'empilement des feuillets) dans le groupe d'espace *Cmce* sont parfaitement compatibles avec le groupe d'espace *I4/mmm*. En revanche, la symétrie quadratique conduit à une situation différente pour les plans S, l'axe d'ordre 4 induisant à la génération de paires « images ». Le passage de *Cmce* à *I4/mmm* se traduit donc par le remplacement de chaque dimère isolé (S<sub>2</sub>) (**Figure 21a**) par des croix carrées de dimères (S<sub>2</sub>), chaque site atomique n'étant alors occupé qu'à 50% (**Figure 21b**). Ces croix carrées sont interconnectées pour former un sous-réseau de soufre infini. Cette analyse simplifiée des structures de Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> doit cependant être rejetée car ces carrés [S<sub>4</sub>] imposent des distances S-S trop courtes (côté de chaque carré) d'environ ~1.50 Å. Ballestracci <sup>67</sup> interprète son modèle quadratique comme résultant en fait d'un empilement désordonné de réseaux (plans) de dimères  $(S_2)^{2-}$  le long de l'axe d'empilement (voir **Figure 20**) avec coexistence de quatre types de plans soufrés, à savoir couches A et B, et couches A' et B' dérivant des couches précédentes par une rotation de 90° selon l'axe d'empilement (axe c<sub>quadra</sub> ou axe a<sub>ortho</sub>).

Contrairement au modèle orthorhombique où couches A et B alternent de façon régulière, dans la maille quadratique A' et B' remplacent de façon aléatoire A et B, le taux moyen des couches A et A', et B et B' étant exactement de 50%.



**Figure 20:** (a) Description générique des structures de  $Ln_2O_2S_2$  (Ln = La, Pr et Nd), où les feuillets de type fluorine  $2/\infty[Ln_2O_2]^{2+}$  alternent avec des plans de dimères ( $S_2$ )<sup>2-</sup>. (b) Représentation des quatre différents arrangements possibles des dimère ( $S_2$ )<sup>2-</sup> dans chaque réseau 2D. Seules les couches A et B existent dans le modèle d'Ostoréro et Leblanc (SG : Cmce). Au contraire, dans le modèle de Ballestracci, une couche A peut être remplacée par une couche A', une couche B par une couche B'; les couches A' et B' dérivant de A et B par une simple rotation de 90° perpendiculairement aux plans. (c) Deux situations extrêmes illustrant les modèles d'Ostoréro<sup>45</sup> et Ballestracci<sup>67</sup> avec un ordre à longue distance dans le premier cas, et du désordre dans le second A' (B') remplaçant A (B) de façon aléatoire mais A et A', et B et B' étant équiprobables.

Chapitre II : Réexamen de la structure cristalline des oxysulfures de terres rares  $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd)



**Figure 21:** Représentation des plans disulfures ( ou de soufre) dans la structure des matériaux  $Ln_2O_2S_2$  (Ln = La, Pr, Nd). (a) Vue du plan de soufre le long de l'axe [100] selon Ostoréro et al.<sup>45</sup>, et (b) selon Ballestracci <sup>67</sup> (14/mmm, taux d'occupation du site S de 0.5) vue le long de l'axe [001]. Les atomes de soufre sont représentés par des cercles pleins colorés soit en jaune (x ou la hauteur z sont nulles respectivement dans Cmce ou I4/mmm), soit en orange (x ou la hauteur z valent <sup>1</sup>/<sub>2</sub> respectivement dans Cmce ou I4/mmm). Le code couleur pour les dimères ( $S_2$ )<sup>2-</sup> correspond au bloc A (jaune) et au bloc B (orange) de la **Figure 20b**. Les flèches en couleurs noires indiquent les vecteurs de la maille Cmce et I 4/mmm.

Pour illustrer la « défaillance » des deux modèles décrits ci-dessus, l'affinement du diagramme de poudre de  $La_2O_2S_2$ -1 d'abord avec le modèle de Ballestracci, puis avec le modèle Ostoréro sont décrits dans le paragraphe suivant.

### II.4.2 Affinement Rietveld de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-1 selon le modèle structural de Ballestracci

La **Figure 22** présente l'affinement Rietveld du diagramme de rayons X du composé  $La_2O_2S_2$ -1 suivant le modèle de Ballestracci<sup>67</sup>. Cette analyse a conduit à l'obtention des paramètres de maille a et c de 4.1968(5) Å et 13.2067(2) Å (V = 232.611(9) Å<sup>3</sup>), avec des facteurs de reliabilité satisfaisant de  $\chi^2 = 1.54$  % et Robs = 1.93 %. Cependant, un zoom dans la plage 33-37° montre la présence d'un pic expérimental non indexé.

Chapitre II : Réexamen de la structure cristalline des oxysulfures de terres rares  $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd)



**Figure 22**: Affinement Rietveld sur poudre du composé  $La_2O_2S_2-1$  à partir du modèle quadratique de Ballestracci. Un zoom dans la plage  $2\theta = [33,37^\circ]$  révèle la présence d'un pic non indexé par ce modèle structural. Les courbes en rouge, noir et bleu représentent respectivement les diagrammes expérimental, calculé et la différence entre les intensités expérimentales et calculées. Les traits verticaux représentent les positions de pics de Bragg.



**Figure 23**: Affinement Rietveld sur poudre du composé  $La_2O_2S_2$ -1 à partir du modèle orthorhombique d'Ostoréro. Un zoom dans la plage  $2\theta = [33,37^\circ]$  révèle l'indexation par ce modèle de la réflexion 021 qui n'a été prise en compte par Ballestracci. En outre, dans cette plage  $2\theta$ , le modèle d'Ostoréro calcule les intensités des réflexions 112 et 221. Cependant, ces dernières ont des intensités nettement surestimées par rapport à celles du diagramme expérimental. Pour le code couleur, voir **Figure 22**.

### II.4.3 Affinement Rietveld de La2O2S2-1 selon le modèle structural d'Ostoréro

La Figure 23 présente l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X du composé La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-1 suivant le modèle d'Ostoréro<sup>45</sup>. Cette analyse a conduit aux paramètres de maille a, b et c de 13. 207(5) Å, 5.9351(2) Å, et 5.9353(2) Å (V = 465.22(2) Å<sup>3</sup>) avec des facteurs de reliabilité  $\chi^2 = 1.87$  % et R<sub>obs</sub> = 5.16 %. Un zoom dans la plage 33-37° permet cette fois d'expliquer

le pic de réflexion 021 non indexé par le modèle de Ballestracci. Par ailleurs, on suspecte des réflexions 112 et 221 avec des intensités qui sont largement surestimées par le modèle d'Ostoréro.

### II.4.4 Bilan

Dans l'ensemble, les deux modèles proposés respectivement par Ostoréro et al. 45 et Ballestracci<sup>67</sup> correspondent à deux situations extrêmes. Le modèle d'Ostoréro et Leblanc<sup>45</sup> considère uniquement l'existence de deux types de plans de soufre, le plan A et le plan B qui sont reliés par des éléments de symétrie du groupe d'espace orthorhombique Cmce (Figure 20b). Le plan B découle du plan A par une translation de vecteur b/2 dans le plan et la séquence AB est répétée continuellement à l'infini. La structure de Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> selon le modèle de Ballestracci<sup>67</sup> peut être reliée à celui d'Ostoréro en associant aux plans de soufre précédents A et B, deux variantes, les plans A' et B' (voir Figure 20). Ces derniers dérivant des plans A et B par une rotation de 90° le long de l'axe d'empilement. Les plans A' et B' sont l'image miroir des plans A et B, et chaque haltère S2 est donc tournée de 90° en passant du plan A et B à A' et B' avec une invariance de son centre de gravité. Dans une certaine mesure, le plan B'(A') peut également être considéré comme copie du plan A(B) via une translation de vecteur b/2 de la maille orthorhombique. En tout état de cause, comme les plans A et A' et les plans B et B' sont équiprobables dans le modèle de Ballestracci, la symétrie quadratique est naturellement préférée à celle orthorhombique puisque les paramètres basaux des mailles orthorhombiques sont identiques à l'écart type près. L'affinement insatisfaisant de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-1 dans les deux modèles laisse supposer l'existence d'un modèle hybride où les couches A et B, et A' et B' coexisteraient mais où le ratio A'/A et B'/B serait différent de 0 et 0.5 (Figure 20c). Un modèle intermédiaire parait parfaitement viable et pourrait mieux rendre compte de l'intensité des réflexions 112 et 221 discutées ci-dessus.

# II.5Réexamen de la structure des composés Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> par affinement Rietveld

Nous proposons ici un modèle « hybride » qui décrit la situation à mi-chemin entre l'empilement complètement ordonné proposé par Ostoréro et l'empilement aléatoire proposé par Ballestracci (Figure 20c). L'une des facons les plus simples d'y parvenir est d'ajouter simplement un soufre supplémentaire (Sextra), en plus du site S habituel, au modèle de structure original Cmee (Figure 24a). En fait, la position atomique S<sup>extra</sup> serait générée à partir de la position du S habituel du modèle d'Ostoréro (S par la suite) par axe hypothétique d'ordre 4. Leur taux d'occupation pour chaque site, S et Sextra, serait compris entre 0 et 1, la somme étant égale à 1. Le modèle Cmce revisité peut faire varier indépendamment l'occupation de chaque dimère S<sub>2</sub> constitutive de la croix [S<sub>4</sub>] (deux dimères de même centre de gravité et tournés de 90°). Par conséquent, le modèle "hybride" peut reproduire les deux situations extrêmes en rapport avec l'ordre de l'orientation de  $(S_2)^2$  (Figure 24b). Lorsque les taux d'occupation sont de 100% pour le site S et de 0% pour le site S<sup>extra</sup>, le modèle hybride est équivalent au modèle original Cmce « parfaitement ordonné ». En revanche, le modèle hybride avec un taux d'occupation de 50% pour les sites S et Sextra, reproduit le modèle I4/mmm complètement désordonné. Lorsque le taux d'occupation pour le site S prend une valeur entre 100-50% (ou 0-50% pour le site Sextra), le modèle « hybride » représente la situation où les plans A et A', et B et B' (deux types d'orientation différents  $(S_2)^{2-}$  non liées par la symétrie du groupe d'espace orthorhombique) coexistent et sont présents sous forme de défauts d'empilement. En d'autres termes, la similitude de chaque situation extrême peut être paramétrée en utilisant les taux d'occupation des sites soufrés Occ(S) et Occ(S<sup>extra</sup>) :

$$0 \leq |\operatorname{Occ}(S) - \operatorname{Occ}(S^{extra})| \leq 1$$

Lorsque le paramètre  $|\operatorname{Occ}(S)-\operatorname{Occ}(S^{\text{extra}})|$  prend respectivement les valeurs 0 ou 1, l'orientation des dimères  $(S_2)^{2-}$  est complètement désordonnée ou ordonnée le long de l'axe d'empilement. La différence de valeur entre  $\operatorname{Occ}(S)$  et  $\operatorname{Occ}(S^{\text{extra}})$  ne signifie pas nécessairement qu'un type d'orientation  $(S_2)^{2-}$  est plus abondant qu'un autre. En d'autres termes, le modèle hybride ne peut pas dissocier entre une situation où A et A', et B et B' sont aléaoirement répartis dans le matériau sondé (avec des rapports A/A' et B/B' identiques) et une situation où dux types de blocs (ou microdomaines) construits uniquement sur les plans de soufre A et B alternent aléatoirement, ces deux types de blocs étant reliés par une rotation de 90°.

Chapitre II : Réexamen de la structure cristalline des oxysulfures de terres rares  $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd)



**Figure 24**: (a) Le modèle Cmce revisité où un soufre supplémentaire "S<sup>extra</sup>" a été ajouté. L'occupation du site pour le soufre supplémentaire a été contrainte par :  $Occ(S^{extra}) = 1-Occ(S)$ . (b) Le modèle Cmce révisé ou hybride est situé entre les deux structures antagonistes I4/mmm et Cmce.

### II.5.1 Affinement Rietveld de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sur proposition d'un modèle structural hybride

Les affinements Rietveld effectués sur le diagramme de diffraction de rayons X du matériau  $La_2O_2S_2$ -1 suivant les modèles structuraux de Ballestracci<sup>67</sup> et d'Ostoréro et Leblanc<sup>45</sup> se sont soldés par un échec. Précisément, le modèle de Ballestracci ne permet pas d'expliquer le pic situé à  $2\theta = 33.7^{\circ}$ , impliquant la présence d'une symétrie plus basse pour  $La_2O_2S_2$ , au moment où, le modèle d'Ostoréro indexe ce pic à la réflexion *021* mais introduit des pics supplémentaires aux intensités surestimées. Les résultats de ces affinements Rietveld sont résumés dans le **Tableau 1** et **Tableau 2**.

Un essai d'affinement avec le modèle hybride a donc été effectué. Cet affinement a conduit aux paramètres de maille a, b et c de 13.2065(4) Å, 5.9351(2) Å, et 5.9353(2) Å, avec des facteurs de reliabilité  $\chi^2 = 1.58$  % et Robs = 2,04 %. L'affinement de l'occupation des atomes de soufres S (site 1) et S<sup>extra</sup> (site 2) ont été respectivement de 67(3) % et 33(3) %. Maintenant le modèle « hybride » représente de façon plus satisfaisante les pics de diffraction dans la région 33-37° en 20 (voir **Figure 22,Figure 23** et **Figure 26**, et le **Tableau 1** et **Tableau 2**). Remarquons que l'insertion d'un deuxième atome S dans le modèle hybride n'induit pas de changement significatif dans les polyèdres de coordination des atomes La et les distances moyennes La-S et La-S<sup>extra</sup> s'avèrent identiques (3,16(4) Å contre 3,17(6) Å, voir **Tableau 6**). En effet, Le modèle d'Ostoréro et Leblanc<sup>45</sup> associe les atomes de lanthane, d'oxygène et de soufre à une seule position atomique. L'environnement de la terre rare se compose de huit atomes voisins dans lesquelles se trouvent quatre atomes d'oxygène et quatre atomes de soufre. Les liaisons entre la terre rare et ses différents voisins forme à un antiprisme carré [LaO<sub>4</sub>S<sub>4</sub>], chaque atome de soufre appartenant à quatre dimères S<sub>2</sub> différents (**Figure 25a**). Les atomes d'oxygène sont situés au centre du tétraèdre [Ln<sub>4</sub>] (**Figure 25b**) tandis que les atomes de soufre sont connectés à quatre atomes de lanthanides (appartenant à deux couches distinctes  $2/\infty$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>) et à un atome de soufre définissant ainsi des pyramides à base carrée [SLn<sub>4</sub>S] (**Figure 25c**). Les liaisons La-S assurent la cohésion tridimensionnelle du matériau, reliant deux couches  $2/\infty$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> successives par des ponts Ln-S-Ln. Les couches de soufre basales (100) sont constituées d'haltères S<sub>2</sub> "discrètes" (c'est-à-dire d<sub>5-S</sub> ~ 2.10 Å), toutes orientées perpendiculairement et bien séparées les unes des autres par environ 3,16 Å.



**Figure 25**: Représentation des environnements de coordination de la terre rare Ln (La, Pr, Nd), de l'oxygène et du soufre communes selon le modèle d'Ostoréro. (a) La terre rare Ln est situé dans un antiprisme carré ayant aux sommets 4 atomes d'oxygène et 4 atomes de soufre. (b) L'atome d'oxygène situé au centre d'un tétraèdre constitué de 4 atomes de terre rare à ses sommets. (c) L'atome de soufre se situe au sommet d'une pyramide dont la base carrée est constituée de 4 atomes de terre rare.

Formellement, la propension de la structure  $La_2O_2S_2$  à présenter des défauts d'empilement a été sondée par des calculs ab initio <sup>71</sup> qui ont été effectué sur une supermaille orthorhombique  $2a \times b \times c$  (48 atomes). Un coût énergétique total inférieur à 2 meV a été calculé en passant d'un empilement des plans de soufre  $(S_2)^{2-}ABAB$  à ABA'B i.e. lorsqu'un plan de dimère  $(S_2)^{2-}$  sur quatre est tournée de 90°, ce qui suggère que les deux configurations sont isoénergétiques. Le diagramme de diffraction de rayons X de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-2 a aussi été affiné avec le modèle hybride (**Figure 27**). Ceci a conduit à des paramètres de maille a = 13.223(10) Å, b = 5.9332(2) Å, et c = 5.9381(2) Å, avec des facteurs de reliabilité satisfaisant ( $\chi^2 = 1.90$  %, Robs = 2.08 %, Rp = 7.60 %, Rwp = 10.55 %) et des taux d'occupation des sites S et S<sup>extra</sup> respectivement de 76(5) % et 24(5) % (**Tableau 3**). Cela montre clairement que la distribution des différentes orientations dépend des conditions de synthèse choisies.

Chapitre II : Réexamen de la structure cristalline des oxysulfures de terres rares  $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd)



**Figure 26**: Bilan des affinements Rietveld effectués sur le diagramme de diffraction de rayons X du composé  $La_2O_2S_2$ -1 suivant les modèles de Ballestracci (a) d'Ostoréro (b) et hybride (c). Les panneaux de droite définis entre 10 et 70°, sont zoomés sur la plage 33 et 37 ° et représentés dans les panneaux de gauche. Dans les panneaux zoomés de gauche, le modèle de Ballestracci ne permet pas d'expliquer le pic à  $2\theta \sim 33.7^\circ$ , qui est pris en compte par Ostoréro à la réflexion 021. Cependant, Ostoréro surestime les intensités des réflexions 112 et 221. Le modèle hybride suggéré ici, permet d'expliquer tous les pics de diffraction avec des intensités convenables.

Chapitre II : Réexamen de la structure cristalline des oxysulfures de terres rares  $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd)



**Figure 27**: Affinement Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X du composé  $La_2O_2S_2-2$  à partir du modèle hybride. Un zoom dans la plage  $2\theta = \lceil 33, 37^\circ \rceil$  révèle l'indexation par ce modèle des réflexion 021, 112 et 221.

Pour l'échantillon La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-3 préparé à une température modérée (T = 200 °C) par chimie douce, le diagramme de diffraction de rayons X présente des pics relativement larges et d'intensité moindre probablement en relation avec une faible cristallinité de l'échantillon (**Figure 28**). Dans ce cas spécifique, il est difficile de discriminer entre les modèles d'Ostoréro, de Ballestracci et hybride.



**Figure 28**: Affinement Rietveld selon le modèle hybride du diagramme de diffraction de rayons X de  $La_2O_2S_2$ -3. La faible cristallinité du composé obtenu par chimie douce rend difficile la discrimination entre les modèles de Ballestracci et d'Ostoréro.

**Tableau 1**: Récapitulatif des paramètres de maille et facteurs de reliabilité de  $La_2O_2S_2$ -1 obtenus successivement par affinement Rietveld selon les modèles de Ballestracci, Ostoréro et hybride.

	Modèle de Ballestracci	Modèle d'Ostoréro	Modèle hybride
а	1 1069(1)	13.2070(5)	13.2065(4)
b	4.1900(1)	5.9351(2)	5.9351(2)
с	13.2067(2)	5.9353(2)	5.9353(2)
$\chi^2$	1.54	1.87	1.58
$R_{obs}$ (%)	1.93	5.16	2.04
$R_{p}(\%)$	6.35	7.16	6.54
$R_{wp}(\%)$	9.03	10.94	9.26

**Tableau 2:** Bilan sur les positions et déplacement atomique résultant de l'affinement Rietveld selon les 3 modèles pour le composé La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-1. Les affinements ont été effectués avec des paramètres de déplacement anisotrope pour le lanthane dans les modèles de Ballestracci et hybride où  $U_{12} = U_{13} = 0$  et isotrope pour La (modèle Ostoréro), O et S.

La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -1	Atoms	Sites	Х	У	Z	$Ueq(Å^2)$	Occ
Modèle de	La	4e	0	0	0.3392(12)	0.0137(5)	1
Ballestracci	Ο	4d	0	0.5	1/4	0.013(4)	1
	S	8i	0.2506(2)	0	0	0.020(2)	0.5
Modèle	La	8d	0.3390(2)	0	0	0.0012(7)	1
d'Ostoréro	Ο	8f	1/4	0.259(4)	1/4	0.007(6)	1
	S	8e	0	0.380(4)	0.377(4)	0.039(4)	1
	La	8d	0.3392(2)	0	0	0.014(2)	1
Modèle	Ο	8e	1/4	0.260(8)	1/4	0.015(5)	1
hybride	S	8f	0	0.374(10)	0.374(9)	0.018(4)	0.67(3)
	S <sup>extra</sup>	8f	0	0.607(2)	0.361(2)	0.018(4)	0.33(3)

**Tableau 3**: Positions et paramètres de déplacement atomique résultant de l'affinement Rietveld selon le modèle hybride du diagramme de diffraction de rayons X du composé  $La_2O_2S_2$ -2. Les affinements ont été effectués avec des paramètres de déplacement anisotrope pour le lanthane où  $U_{12} = U_{13} = 0$  et isotrope pour O et S.

	Atoms	Sites	X	у	Z	Ueq(Å <sup>2</sup> )	Occ
	La	8d	0.3393(3)	0	0	0.003(4)	1
1 0 6 2	О	8e	1/4	0.243(14)	1/4	0.006(12)	1
$La_2O_2S_2-Z$	S	8f	0	0.379(9)	0.377(12)	0.006(8)	0.76(5)
	S <sup>extra</sup>	8f	0	0.650(2)	0.400(3)	0.006(8)	0.24(5)

	$La_2O_2S_2-1$	$Pr_2O_2S_2$	$Nd_2O_2S_2$
a	a 13.2065(4) b 5.9351(2)		12.8637(2)
b			5.8178(2)
с	5.9353(2)	5.8536(2)	5.8217(2)
$\chi^2$	1.58	1.42	1.38
$R_{obs}$ (%)	2.04	2.01	2.13
$R_p(\%)$	6.54	5.53	5.66
$R_{wp}$ (%)	9.26	7.58	7.93

**Tableau 4** : Paramètres de maille, facteurs de reliabilité de  $Ln_2O_2S_2$ -1 dont les diagrammes de diffractions de rayons X ont été affiné par le modèle hybride.

**Tableau 5**: Récapitulatif des positions et paramètres de déplacement atomique des composés  $Ln_2O_2S_2$  (matériaux élaborés dans des conditions de synthèse similaire) obtenus à partir d'un affinement Rietveld selon le modèle hybride. Les affinements ont été effectués avec les paramètres de déplacement atomique anisotrope pour Ln où  $U_{12} = U_{13} = 0$  et isotrope pour O et S  $(U_{eq})$ .

Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> -1	Atoms	Sites	X	У	Z	Ueq(Å <sup>2</sup> )	Occ
	La	8d	0.3392(2)	0	0	0.014(2)	1
LOS 1	О	8e	1/4	0.260(8)	1/4	0.015(5)	1
$La_2O_2O_2-1$	S	8f	0	0.374(10)	0.374(9)	0.018(4)	0.67(3)
	S <sup>extra</sup>	8f	0	0.607(2)	0.361(2)	0.018(4)	0.33(3)
	Pr	8d	0.3390(1)	0	0	0.007(2)	1
$\mathbf{D}_{\pi} \cap \mathbf{S}$	О	8e	1/4	0.258(8)	1/4	0.009(5)	1
$P1_2O_2S_2$	S	8f	0	3/8	0.372(6)	0.006(3)	0.76(3)
	S <sup>extra</sup>	8f	0	0.623(2)	3/8	0.006(3)	0.24(3)
	Nd	8d	0.3387(1)	0	0	0.0110(11)	1
NAOS	Ο	8e	1/4	0.246(4)	1/4	0.014(3)	1
1NU <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S	8f	0	3/8	0.367(3)	0.013(2)	0.86(2)
	S <sup>extra</sup>	8f	0	0.611(2)	3/8	0.013(2)	0.14(2)

Ostoréro	Modèle « hybride »							
La-S	La-S, La-S <sup>extra</sup>	Pr-S, Pr-S <sup>extra</sup>	Nd-S, Nd-S <sup>extra</sup>					
La-S : 2 × 3.17(6) Å	La-S: 2 × 3.16(4) Å	Pr-S: 2 × 3.10(2) Å	Nd-S: 2 × 3.07(1) Å					
La-S : 2 × 3.17(6) Å	La-S: 2 × 3.16(4) Å	Pr-S: 2 × 3.12(1) Å	Nd-S: 2 × 3.11(4) Å					
La-S : 2 × 3.33(3) Å	La-S <sup>extra</sup> : $2 \times 3.09(6)$ Å	Pr-S <sup>extra</sup> : $2 \times 3.11(2)$ Å	$\mathrm{Nd} extsf{-S}^{\mathrm{extra}}: 2  imes 3.08(2) \ \mathrm{\AA}$					
La-S : 2 × 3.35(3) Å	La-S <sup>extra</sup> : $2 \times 3.26(6)$ Å	Pr-S <sup>extra</sup> : $2 \times 3.12(7)$ Å	$\text{Nd-S}^{\text{extra}}$ :2 × 3.16(7) Å					
Distance soufre-soufre								
2.04(3) Å	S-S: 2.12(8) Å	S-S: 2.09(3) Å	S-S: 2.132(2) Å					
	$S^{\text{extra}}$ - $S^{\text{extra}}$ : 2.07(8) Å	$\mathbf{S}^{ ext{extra}}$ - $\mathbf{S}^{ ext{extra}}$ : 2.05(10) Å	S <sup>extra</sup> -S <sup>extra</sup> : 1.95(9) Å					
	S-S <sup>extra</sup> : 2.11(10) Å	S-S <sup>extra</sup> : 2.07(8) Å	S-S <sup>extra</sup> : $2.09(7)$ Å					
	S-S <sup>extra</sup> : $1.57(10)$ Å	S-S <sup>extra</sup> : 1.48(3) Å	S-S <sup>extra</sup> : 1.50(2) Å					
	S-S <sup>extra</sup> : 1.39(10) Å	S-S <sup>extra</sup> : $1.45(10)$ Å	S-S <sup>extra</sup> : $1.37(10)$ Å					
Epaisseurs du feuillet fluorine $^2/_{\infty}$ [Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> et de l'interfeuillet								
2.351 Å	2.355 Å	2.302 Å	2.287 Å					
$4.252~{\rm \AA}$	$4.247~{\rm \AA}$	4.165 Å	4.149 Å					

**Tableau 6**: Distances interatomiques Lanthanide-soufre, soufre-soufre, et les épaisseurs du feuillet fluorine  $2/\infty [Ln_2O_2]^{2+}$ et de l'interfeuillet, selon le modèle actuel d'Ostoréro et celui proposé hybride.

### II.5.2 Affinement Rietveld de Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> avec le modèle hybride

Le diagramme de diffraction de  $Pr_2O_2S_2$  n'a pas été affiné correctement dans le groupe d'espace *I4/mmm* comme l'avait initialement suggéré Ballestracci <sup>67</sup>. Par contre, l'affinement dans le groupe d'espace *Cmce* avec le modèle hybride permet d'expliquer correctement les réflexions *021*, *112* et *221* (**Figure 29a**). L'affinement du taux d'occupation respectivement des sites atomiques S et S<sup>extra</sup> ont été de 76(3)% et 24(3)% et les distances Pr-S et Pr-S<sup>extra</sup> sont identiques (**Tableau 4** et **Tableau 6**). Le diagramme de diffraction de rayons X du matériau Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> présente des réflexions *021, 112* et *221* plus significatifs par rapport à celles de ses homologues La et Pr (voir **Figure 29b**). En conséquence, ses taux d'occupation ont été de 86(2)% et 14(2)% respectivement pour les sites atomiques S et S<sup>extra</sup>, soit un empilement plus ordonné des plans disulfures.

Chapitre II : Réexamen de la structure cristalline des oxysulfures de terres rares  $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd)



**Figure 29**: Dans les panneaux de gauche, les affinements Rietveld avec le modèle hybride de  $Pr_2O_2S_2$  (a) et  $Nd_2O_2S_2$  (b). Les couleurs des courbes en noir, rouge, et bleu représentent dans l'ordre les diagrammes de diffraction calculés, expérimentaux, et la différence entre les deux. Les positions de Bragg représentées par les traits verticaux sont en gris. Les diagrammes calculés en noir sont superposés au diagramme expérimental en rouge. Dans les panneaux zoomés à droite, les positions de Bragg données par les traits verticaux renseignent sur l'existence de pics aux réflexions 021, 112 et 221.

#### II.5.3 Bilan des affinements selon le modèle hybride de Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Le modèle hybride utilisé pour l'affinement Rietveld des diagrammes de rayons X des composés  $Ln_2O_2S_2$  obtenus à haute température permet d'expliquer tous leurs pics de réflexion. Dans l'ensemble, l'occupation du site S<sup>extra</sup> pour les matériaux  $Ln_2O_2S_2$  élaborés dans les conditions similaires a augmenté le long de la séquence  $Nd_2O_2S_2 < Pr_2O_2S_2 < La_2O_2S_2$  (**Tableau 6**). Cette évolution suggère que plus le lanthanide trivalent est large, plus il est apte à créer du désordre. En outre, on peut observer dans le **Tableau 6**, que les distances Ln-O et Ln-S diminuent en passant de La à Pr et Nd, en relation directe avec la diminution des rayons ioniques des cations  $Ln^{3+}$  (1.30 Å, 1.266 Å et 1.24 Å pour  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  et  $Nd^{3+}$ ). Par conséquent, l'épaisseur des feuillets  $2/\infty[Ln_2O_2]^{2+}$  et les distances interfeuillets diminuent le long de la séquence <sup>72</sup>. Réciproquement, les distances S-S

des dimères demeurent identiques dans les limites des écarts types estimés indépendamment du cations Ln<sup>3+</sup>.

### II.6Spectroscopie Raman des composés Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

La spectroscopie Raman est particulièrement adaptée pour sonder la présence des dimères de soufre. Pour confirmer la présence d'un seul dimère dans le modèle hybride, des études Raman ont donc été menées.

a) Analyse expérimentale

Des analyses de spectroscopie Raman ont été effectué sur les échantillons La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-1, Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (**Figure 30a**), c'est-à-dire des composés préparés selon le même protocole de synthèse à haute température. Dans le domaine 100-600 cm<sup>-1</sup>, les trois spectres présentent des similitudes avec une contribution importante des dimères S-S donnant lieu à deux bandes qui culminent respectivement à 487 et 498 cm<sup>-1</sup>, 488 et 503 cm<sup>-1</sup> et 489 et 504 cm<sup>-1</sup> pour les variantes La, Pr et Nd. Sur la base de la loi de Steudel (d(S-S)<sup>2-</sup> (Å) = 2,57 - 9,47x10<sup>-4</sup> v<sub>(S-S)</sub> (cm<sup>-1</sup>))<sup>73</sup>, à ces fréquences correspondraient les distances S-S de 2,109 et 2,098 Å, 2,108 et 2,094 Å, et 2,107 et 2. 093 Å. Ces valeurs ont été comparé avec celles calculées à partir des structures affinées dans le modèle hybride : 2.12(8) et 2.11(10) pour La, 2.09(3) et 2.07(8) Å pour Pr, et 2.123(2) et 2.09(7) Å pour Nd (voir **Tableau 6**). Cette comparaison pourrait mener à une conjecture intuitive selon laquelle, les deux bandes observées proviennent de deux différentes longueurs de liaison S-S, comme prévue dans le modèle hybride. Cependant, si l'empilement des plans disulfures donne lieu à deux modes de vibration énergétiquement distincts, alors il est également possible d'observer de tels doublets de bande Raman pour des plans disulfures dont la distance de la liaison S-S ne varie pas. Pour répondre à cette question, des calculs ab initio sur le composé La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> ont été effectués.

#### b) Analyse computationnelle

Le matériau hypothétique  $La_2O_2S_2$  sans faute d'empilement (modèle d'Ostoréro) a été considéré. Après relaxation géométrique de la structure, son spectre Raman a été calculé (voir **Figure 30a**). Les bandes Raman calculées à 480 (A<sub>g</sub>) et 493 (B<sub>2g</sub>) cm<sup>-1</sup> ont été attribuées sans

ambiguïté aux vibrations S-S d'élongation symétrique et asymétrique associées à la respiration des dimères dans un plan disulfure, comme présentée dans la Figure 30b.



**Figure 30:** (a) Spectres Raman calculé de  $La_2O_2S_2$  présentant les modes de vibrations 333( $B_{2g}$ ), 446( $B_{1g}$ ), 480( $A_g$ ) et 493( $B_{2g}$ ). (b) Spectre Raman expérimental de  $La_2O_2S_2$ -1 avec les modes vibrationnels d'élongation symétrique à 480 cm<sup>-1</sup> et asymétrique à 493 cm<sup>-1</sup>, (c) Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, (d) Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

#### c) Discussion

L'existence de quatre dimères S-S dans la maille orthorhombique centrée sur la face C i.e. deux dimères dans la maille primitive, implique possiblement deux signaux qui correspondraient aux vibrations en phase et en opposition de phase des deux vibrateurs. Notons que les calculs ont été effectué sur une maille  $La_2O_2S_2$  avec défaut d'empilement i.e. avec une supermaille de  $La_2O_2S_2$  contenant un plan disulfure sur quatre tournée de 90° le long de l'axe a par rapport à la structure *Cmce* d'Ostoréro. Aucune modification du spectre Raman simulé n'a été observée. Cela suggère qu'aucune interaction vibratoire directe n'existe entre deux plans disulfures consécutifs. Par conséquent, il y a concordance avec l'observation de deux bandes expérimentales pour  $La_2O_2S_2-1$ ,

 $Pr_2O_2S_2$  et  $Nd_2O_2S_2$  quel que soit le groupe d'espace (i.e. *Cmce* et I4/mmm), le modèle (hybride ou non), et les taux d'occupation de S et S<sup>extra</sup>. Néanmoins, les spectres Raman mettent clairement en évidence, l'équivalence de tous les plans disulfures, c'est-à-dire des plans bien organisées dans le plan basal construits sur des haltères  $S_2$ , comme le montre la **Figure 20b** où tous les sites S sont entièrement occupés (à la limite de détection de défaut). Du point de vue cristallin, ces plans sont tous reliés les uns aux autres par les opérateurs de symétrie du groupe d'espace *Cmce* avec un pseudo-axe 4 perpendiculaire à l'axe a, dû à la propension des plans infinies disulfures de hauteur 0 et  $\frac{1}{2}$  à tourner de 90° pour un coût énergétique très faible. Les autres bandes observées(calculées) culminant à 419 (445 (B<sub>3g</sub>) et 446 (B<sub>1g</sub>)), 305 (314 (A<sub>g</sub>), 315 (B<sub>1g</sub>) et 333 (B<sub>2g</sub>)) cm<sup>-1</sup> dans La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-1 sont principalement liées aux vibrations de l'oxygène.

### II.7 Caractérisation des propriétés optiques

### a) Analyse expérimentale de spectroscopie de réflexion diffuse

Les spectres de réflectance diffuse de tous les échantillons ont été enregistrés de 250 nm à 1000 nm (c'est-à-dire de 1,24 eV à 4,96 eV). La réflectivité R de l'échantillon a été calibrée en utilisant de la poudre d'Halon (Varian) comme référence de réflectivité à 100%. Les spectres de réflectance diffuse transformés via la formule de Kubelka-Munk (K/S =  $(1-R)^2 / (2R)$  où R est la réflectivité à une longueur d'onde donnée, K est le coefficient d'absorption et S le coefficient de diffusion) de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-1, Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sont représentés dans la **Figure 31a**. Ils sont tous caractérisés par un seuil d'absorption abrupt à 2,68 eV, 2,33 eV et 2,54 eV précédé d'un épaulement à environ 2,56, 2,36 et 2,38 eV respectivement pour les phases La, Pr et Nd. Pour Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, des pics d'absorption étroits caractéristiques de transitions f-f sont également observés à des énergies plus basses avec une intensité bien moindre, comme prévu en raison de leur caractère interdit par les règles de Laporte. La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> est de couleur jaune, Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sont respectivement de couleur vert claire et vert olive.

Chapitre II : Réexamen de la structure cristalline des oxysulfures de terres rares  $Ln_2O_2S_2$ (Ln = La, Pr et Nd)



**Figure 31:** (a) Réflexions diffusées après transformation de Kubelka-Munk des composés  $La_2O_2S_2$  et ses variantes Pr et Nd montrant respectivement les énergies de gap et d'épaulement de 2.56 et 2.68 eV, 2.36 et 2.33 et 2.38 et 2.54 eV. Les inserts situés à droite de la figure, représentent les photos des poudres des variantes La, Pr et Nd. (b) Partie imaginaire de la fonction de permittivité diélectrique calculée pour  $La_2O_2S_2$ .

#### b) Analyse computationnelle : diagramme de bande d'énergie de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Les calculs de structure de bandes de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> affiné selon le modèle d'Ostoréro et al.<sup>45</sup>, ont été réalisé par Camille Latouche à l'IMN. La densité totale d'états (DOS) et sa projection suivant les différents atomes sont présentés dans la **Figure 32a.** Le calcul révèle comme prévu, un composé isolant avec un gap légèrement inférieur à 3 eV en accord avec la mesure expérimentale du spectre de réflectance diffuse. Autour du niveau de Fermi, le minimum de la Bande de Conduction (BC) et le maximum de la Bande de Valence (BV) sont construits sur les orbitales p du soufre. Les états d du lanthane sont situés au-dessus du niveau de Fermi (E<sub>F</sub>) entre 5 et 10 eV, tandis que les états p de l'oxygène sont situés dans la bande de conduction entre -2 et -5 eV. En raison de la formation de la liaison S-S, les bandes p du soufre sont répartis de part et d'autre du niveau de Fermi en sousbandes ( $\sigma_{s.s}$ ,  $\pi_{s.s}$ ,  $\pi^*_{s.s}$ ) et  $\sigma^*_{s.s}$ . Le bloc  $\sigma^*_{s.s}$  est compris entre +3 et 4.5 eV et constitue la bande de conduction alors que la bande de valence est construit en son sommet des états  $\pi^*_{s.s.}$ . Les bandes  $\sigma_{s.s}$  et  $\pi_{s.s}$  se situent à plus basse énergie. La **Figure 32b** donne une représentation schématique de la structure de bande, et montre la densité électronique calculée pour les états au sommet de la bande de valence et au bas de la bande de conduction. La formation des liaisons antiliantes  $\sigma^*_{s.s}$  et  $\pi^*_{s.s}$  sont clairement visibles. A partir de la courbe calculée de la permittivité  $\epsilon_2(E)$  donnée dans la **Figure 31b**, les absorptions à 2.56 eV et 2.68 eV pourrait être assignées aux transitions  $\pi^*_{S-S} \rightarrow \sigma^*_{S-S}$ s et  $\pi^*_{S-S} \rightarrow 5d$ -La. La première est particulièrement active pour les dipôles électriques orientés dans le plan (100) ( $\epsilon_{2yy}(E)$  et  $\epsilon_{2zz}(E)$ ), alors que la seconde contribue à  $\epsilon_{2xx}(E)$ .



**Figure 32**: (a) Densité d'état totale autour du niveau de Fermi  $E_F$  calculé pour  $La_2O_2S_2$  dans la gamme [-6, +8] eV avec les contributions atomiques correspondantes (La, S et O). (b) Schéma de la structure électronique calculée de  $La_2O_2S_2$  avec les niveaux  $\sigma^*_{S-S}$  vide.

### **II.8Conclusion**

Jusqu'à présent, deux modèles structuraux ont été présentés dans la littérature pour expliquer la structure cristalline des matériaux  $Ln_2O_2S_2$  (Ln = La, Pr, Nd), l'un de symétrie orthorhombique avec une occupation complète des sites S, et l'autre en symétrie quadratique avec une demi-occupation du site S. La différence entre les deux réside dans les plans disulfures qui ne sont pas ordonné le long de l'axe d'empilement dans la maille quadratique. Formellement, nous démontrons que le modèle adéquat consiste en une structure intermédiaire à celles proposées par Ostoréro (*Cmce*)<sup>45</sup> et Ballestracci (*I4/mmm*)<sup>67</sup>. En effet, tous les diagrammes de rayons X collectés peuvent être affinés sur la base d'une structure *Cmce* avec deux positions possibles pour les atomes de soufre et non une seule comme suggéré dans le modèle d'Ostoréro. Ainsi, les modèles d'Ostoréro<sup>45</sup> et de Ballestracci<sup>67</sup> peuvent être réconciliés, une symétrie quadratique étant retrouvée si les deux atomes de soufre du modèle intermédiaire sont identiquement occupés à moitié. Précisément, l'occupation des atomes S et S<sup>extra</sup> dans le nouveau modèle s'avère être dépendante du lanthanide (La, Pr et Nd) mais aussi des conditions de synthèse. Ceci explique la divergence entre les modèles présentés jusqu'à présent dans la littérature.

Dans ce chapitre, il était question de réexaminer les structures des oxysulfures de lanthanides  $Ln_2O_2S_2$ . Nous avons montré que cette famille de matériau cristallise dans un groupe d'espace *Cmee* dans lequel l'ajout d'un atome supplémentaire de soufre permet d'élucider le mystère autour de la désignation du groupe d'espace de cette famille de matériaux. Le chapitre suivant est fondé sur l'utilisation de cette famille de matériau comme précurseurs pour les synthèses de chimie douce topotactique.

# Chapitre III:

# Synthèse par désintercalation topochimique du soufre

### et

## étude des nouveaux composés métastables *oA*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (Ln = La, Pr et Nd)
# Chapitre III

Synthèse par désintercalation topochimique du soufre et étude des nouveaux composés métastables oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (Ln = La, Pr et Nd)

L'intercalation et la désintercalation sont des réactions qui permettent l'insertion et le retrait d'intercalants sans une modification majeure de la structure des matériaux hôtes. Elles font parties des procédés de chimie douce qui permettent la conception de phases métastables. Récemment, la désintercalation topochimique des anions d'oxygène a permis d'obtenir de nouveaux composés présentant des états d'oxydation inhabituels des métaux de transition avec des propriétés intéressantes. Jusqu'à présent, le champ d'exploration de cette désintercalation d'anions s'est principalement limité aux oxydes et à leurs dérivés oxyhalogénés. Dans ce chapitre, nous présentons l'élaboration d'une famille d'oxysulfures métastables noncentrosymétriques, obtenue par la désintercalation du soufre et pilotée par un processus d'oxydoréduction anionique. Ce travail montre que la réduction des dimères de soufre  $(S_2)^2$  par un métal alcalin dans les précurseurs  $Ln_2O_2S_2$  (Ln = La, Pr, Nd) conduit à la désinsertion topochimique de la moitié des atomes de soufre de chaque paire  $S_2$  et à la formation des phases métastables o.A- $Ln_2O_2S$  (Ln = La, Pr, Nd). Ces composés non-centrosymétriques présentent un signal en spectroscopie de génération de seconde harmonique (SHG), ce qui suggère l'applicabilité de la topochimie pour la conception de matériaux à propriétés optiques non linéaires.

Chap	pitre III: Synthèse par désintercalation topochimique du soufre et étude des nouv	eaux
comp	posés métastables <i>oA</i> -Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (Ln = La, Pr et Nd)	- 59 -
III.	1 Introduction	- 62 -
III.2	2 Synthèse et caractérisation des variétés stables et métastables de Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 65 -
	III.2.1 Synthèse haute température	- 65 -
	III.2.2 Synthèse basse température	- 66 -
	III.2.3 Analyse chimique	- 68 -
III.3 69 -	3 Prédiction et caractérisation structurale de la nouvelle famille de polymorphes Ln <sub>2</sub> C	<sub>2</sub> S
	III.3.1 Prédiction structurale	- 69 -
	III.3.2 Analyse par diffraction de rayons X et affinement structural par la méthode Rie	tveld - 70 -
	III.3.3 Description de la structure oA-Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S et comparaison avec celle de hP-Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 74 -
	III.3.4 Etude par microscopie électronique haute résolution	- 76 -
	III.3.5 Spectroscopie Raman des composés øA-Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S et hP-Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 77 -
III.4	4 Caractérisation des propriétés magnétiques et optiques	- 79 -
	III.4.1 Etude de la valence de la terre rare par susceptibilité magnétique	- 79 -
	III.4.2 Mesure de réflectance diffuse des matériaux o/A-Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 80 -
	III.4.3 Propriété optique non-linéaire de aA-Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 82 -
III.S	5 Essai d'intercalation topochimique du soufre dans @A-Ln2O2S	- 84 -
	III.5.1 Essai d'intercalation topochimique complète du soufre dans oA-Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 84 -
	III.5.2 Essai d'intercalation topochimique partielle du soufre dans o/A-Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	- 85 -
III.(	6 Caractérisation structurale de la nouvelle famille Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1.5</sub>	- 87 -
	III.6.1 Analyse par PEDT des composés Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1.5</sub>	- 87 -
III.	7 Discussion et conclusion	- 91 -

### **III.1** Introduction

L'intercalation et la désintercalation sont des processus chimiques souvent observés dans les matériaux lamellaires qui permettent d'introduire ou de retirer des espèces externes (intercalants) sans modification majeure de la structure cristalline globale des réseaux hôtes. Le prix Nobel de chimie en 2019 décerné à J. B. Goodenough, M. S. Whittingham et A. Yoshino traduit l'essor des avancées technologiques notables sur ce type de réactions (intercalation/désintercalation) dans les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie. Parallèlement, les processus de (dés)intercalation constituent un outil puissant pour la stabilisation de nouveaux matériaux à l'état solide. Comme, la (dés)intercalation se déroule à une température beaucoup plus basse que les synthèses céramiques classiques, les transformations structurales ne sont pas destructrices. Ces réactions à basse température, désignées sous le terme générique de "Chimie douce" par Jacques Livage <sup>74</sup> et Jean Rouxel <sup>5</sup> ont permis de découvrir diverses phases métastables qui ne peuvent être atteintes à haute température. Par exemple, la désintercalation des cations A<sup>+</sup> dans les dichalcogénures de métaux de transition AMS<sub>2</sub>, a conduit à de nombreux édifices métastables MS<sub>2</sub>. Di Salvo et al.<sup>75</sup> ont obtenu du VS<sub>2</sub> métastable de type CdI<sub>2</sub> à partir de la désintercalation de LiVS<sub>2</sub> en présence d'iode, et du TiS<sub>2</sub> cubique a été synthétisé par Schöllhorn et al. à partir de CuTi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> en utilisant du brome comme agent oxydant 76,77. Récemment, la désintercalation de l'oxygène a également suscité une attention particulière. Cette désintercalation anionique a conduit à des matériaux métastables aux propriétés inédites <sup>16</sup> consécutivement à l'apparition d'états d'oxydation inhabituels pour les métaux de transition. A titre d'exemple, la désintercalation de l'oxygène à basse température (T = 200 °C) dans des pérovskites LnNiO3 substituées en utilisant NaH comme réactif réducteur <sup>78</sup> a conduit à la découverte étonnante du composé supraconducteur Nd<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>2</sub> avec du nickel en plan carrée 79.

La plupart des réactions d'intercalation topochimiques, comme mentionné précédemment, utilisent des cations de métaux de transition comme centres rédox. Cela est dû à la capacité bien connue des métaux de transition à avoir des niveaux d partiellement remplis et à accepter différents états de valence. En revanche, les anions monoatomiques dont les niveaux (sp) sont entièrement remplis et situés à une énergie inférieure n'assurent généralement pas ce rôle de centre rédox (potentiel rédox trop élevé). Par conséquent, les anions monoatomiques sont souvent considérés comme totalement inertes vis-à-vis des mécanismes d'intercalation/désintercalation. Cependant, les anions existent également dans certains matériaux tels que les chalcogénures et les pnictures <sup>29,34</sup> sous forme de dimères moléculaires, c'est-à-dire d'entités structurales discrètes covalentes qui ont

des orbitales moléculaires antiliantes vacantes disponibles pour le transfert d'électrons. L'activité rédox de ces espèces moléculaires polyanioniques a été observée pour la première fois dans les années 80 (voir chapitre I), lorsque Brec et al. ont réussi la désintercalation complète du lithium dans le sulfure ternaire Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub><sup>31,80</sup>. Précisément, au cours du retrait des atomes de lithium dans ce ternaire, on observe d'abord une oxydation du Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> (Li<sup>+</sup>Fe<sup>3+</sup>(S<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>) puis apparition des paires  $(S_2)^{2-}$  (Fe<sup>3+</sup>(S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>S<sup>2-</sup>). Depuis lors, cette activité rédox des dimères ou oligomères anioniques a été observée dans de nombreux polychalcogénures<sup>80</sup> et a été trouvée plus récemment dans les oxydes riches en lithium <sup>37,41</sup> où ils jouent un rôle important dans l'augmentation de leur capacité théorique <sup>81</sup> Ces recherches sur l'activité rédox des anions dans les oxydes <sup>38</sup> et les chalcogénures <sup>82,83</sup> ont donné naissance à un domaine de recherche très actif appelé "rédox anionique". Depuis peu, certains travaux se sont concentrés sur l'intercalation topochimique d'espèces métalliques basée uniquement sur l'oxydoréduction anionique. En particulier, il a été montré que les dimères de chalcogènes  $(Q_2)^{2-}$  (Q = S, Se) se trouvant dans des composés lamellaires sont des centres rédox anioniques efficaces vis-à-vis des espèces métalliques réductrices (M<sup>0</sup>). Par exemple, la réaction à basse température du cuivre métallique (Cu<sup>0</sup>) avec La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>66</sup>, un matériau lamellaire contenant des dimères (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>, conduit à l'intercalation topochimique du cuivre pour former La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ce processus commence par un transfert d'électrons du cuivre à l'orbitale moléculaire vide des dimères  $(S_2)^{2-}$ , et la rupture de la liaison S-S qui en résulte est suivie de la migration des Cu au sein du matériau hôte avec la construction in situ de couches infinies de sulfure de cuivre.

Mais, la chimie rédox des anions basée sur les dimères  $(S_2)^{2-}$  pourrait ouvrir une voie de synthèse chimique alternative. En effet, comme le montre la **Figure 33**, la réactivité des dimères  $(S_2)^{2-}$  pourrait conduire à la désintercalation des anions soufrés au lieu de l'intercalation des espèces métalliques. Dans ce chapitre, nous présentons la désintercalation chimique d'anions soufrés grâce à cette voie rédox anionique originale et encore inexplorée. Nous démontrons que les composés de la famille des oxysulfures  $Ln_2O_2S_2$  (Ln = La, Pr, Nd) contenant des réseaux 2D de dimères de soufre pris en sandwich par une couche de type fluorine  $2/\infty$ [ $Ln_2O_2$ ] subissent une désintercalation jusqu'à la moitié des atomes de soufre lorsqu'ils sont traités avec des métaux alcalins (Na, K, Rb) à basse température. Cette réaction topochimique est réversible et conserve les caractéristiques structurales des couches fluorine  $2/\infty$ [ $Ln_2O_2$ ]. Elle est rendue possible par la réactivité rédox des dimères de l'anion ( $S_2$ )<sup>2-</sup> avec les métaux alcalins, qui conduit à la rupture du dimère et à la désintercalation topochimique ultérieure de la moitié de ses atomes de soufre (**Figure 33**). À la fin, la réaction rédox anionique produit une famille de composés métastables  $oA-Ln_2O_2S$  qui sont des

composés non centrosymétriques, potentiellement intéressants pour des applications d'optique non-linéaire et de photoluminescence (voir note\*°).



**Figure 33:** Illustration des deux différentes voies topochimiques permises par la réaction du dimère de soufre avec différentes espèces métalliques. La rupture des liaisons chalcogène-chalcogène est suivie soit par l'intercalation de l'espèce métallique, soit par la désintercalation d'une partie des anions.

<sup>\*</sup> Le sigle oA soit la notation de Pearson : o pour orthorhombique, A pour le centrage A de la maille<sup>84</sup>.

# III.2 Synthèse et caractérisation des variétés stables et métastables de $Ln_2O_2S$ (Ln = La, Pr et Nd)

L'oxysulfure Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> a été choisi comme produit de départ pour la synthèse des variétés stables et métastables de Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. La variété stable s'obtient à haute température tandis que celle métastable s'obtient à basse température. Dans un premier temps, nous décrirons la synthèse de la variété stable par voie céramique puis dans un second temps la synthèse de la variété métastable par chimie douce.

#### III.2.1 Synthèse haute température

La synthèse de la variété stable  $Ln_2O_2S$  (*bP* - $Ln_2O_2S$ , voir plus bas \* pour *bP*) s'effectue par décomposition à 900°C pendant 2 heures des composés  $Ln_2O_2S_2$ . Le mode opératoire de la synthèse des différents échantillons démarre par la mise en forme de pastille de l'échantillon pulvérulent  $Ln_2O_2S_2$  (Ø=8mm) au moyen d'une presse (pression exercée ~ 5 tonnes). Ces pastilles sont ensuite introduites dans des tubes de silice qui ont été scellé sous vide (~10<sup>-3</sup> torr). Enfin, les tubes ont été chauffés à 900°C suivant une rampe de 100°C/h puis maintenus à cette température pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, un dépôt de soufre est observé à l'extrémité froide du tube (voir **Figure 34a**). A l'autre extrémité, les poudres obtenues sont des composés purs de la variété stable *bP*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S comme le montrent les diagrammes de diffraction des rayons X de la **Figure 35**.



**Figure 34:** (a) Schéma illustrant dans un tube scellé (de longueur 12.5 cm) sous vide les dépôts de soufre à l'extrémité froide de température  $T_2$  et de poudre hP-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S à l'extrémité chaude de température  $T_1$ . (b) Schéma illustrant la synthèse par chimie douce dans un tube de silice scellé.

<sup>\*</sup>Le sigle hP soit la notation de Pearson : h pour hexagonale, P pour maille primitive<sup>84</sup>.



*Figure 35*: Diagrammes de diffraction<sup>1</sup> de rayons X des composés  $Ln_2O_2S_2$  et hP- $Ln_2O_2S$ . (a) Ln=Nd, (b) Ln=Pr et (c) Ln = Nd.

### III.2.2 Synthèse basse température

La synthèse de la variété métastable a été réalisée à basse température par chimie douce à partir des précurseurs Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et des métaux alcalins A (Na, K, Rb). Le mélange a été effectué sous atmosphère d'argon avec des précurseurs Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et le métal alcalin (Na (Aldrich, 99%), K (Aldrich, 98%) ou Rb (Aldrich, 98%)) pesés dans un rapport molaire de 1:2. Les mélanges préparés sous atmosphère inerte sont introduits dans des tubes de silice puis mis sous vide et scellés (**Figure 34b**). Ces derniers sont chauffés (montée 20°C/h) à une température comprise entre 200 °C et 350 °C, et maintenus à cette température pendant 10 h. Les tubes scellés sont progressivement refroidis à température ambiante (descente 100°C/h), puis ouverts sous atmosphère d'argon dans une boite à gant pouvant contenir des solvants. Les poudres obtenues ont été successivement lavées à l'abris de l'air dans cette boite, avec de l'isopropanol, de l'éthanol, et de l'eau distillée pour dissoudre les sels alcalins formés au cours de la réaction. Les composés lavés ont été par la suite sortis de la boite à gant, et séchés à l'air dans une étuve à 60°C. La réaction des composés Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> avec le lithium

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La description de toutes les techniques expérimentales de caractérisation en l'occurrence la diffraction de rayons X est donnée en annexe.

s'est soldée par un échec en raison de la probable formation préférentielle d'un oxyde (voire hydroxyde de lithium) plutôt qu'un sel soufré. La **Figure 36** rassemble les diagrammes de rayons X relatifs aux réactions de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> avec les alcalins A et conduisant à la formation du composé métastable et des sels alcalins (A<sub>2</sub>S). Les enregistrements ont été effectués à l'aide d'un porte échantillon muni d'une cellule étanche pour prévenir tout contact entre l'air et les résidus de métaux alcalins, lors de l'acquisition des données de diffraction pour les réactions avec Na et K (seul l'échantillon avec Rb a été rincé avant collecte des données).



*Figure 36: (a)* Diagramme DRX de hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (en violet). *(b)* Diagrammes DRX de la réaction à 340°C de l'oxysulfure La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> avec Na (en rouge), K (en bleu) et Rb (en vert). *(c)* Diagramme DRX de l'oxysulfure La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

Ces diagrammes de diffraction indiquent la formation des sels alcalins Na<sub>2</sub>S et K<sub>2</sub>S et la formation d'une nouvelle phase qui se distingue de la variété stable hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. L'absence du sel de rubidium Rb<sub>2</sub>S est justifiée par le lavage du produit de synthèse.

Les mêmes conditions de synthèse par chimie douce ont été utilisées avec les précurseurs  $Pr_2O_2S_2$  et  $Nd_2O_2S_2$  en présence du rubidium. Le choix du rubidium pour ces deux dernières synthèses se justifie par la mise en évidence de la viabilité de la réaction d'abord avec le rubidium

puis plus tard avec le sodium et le potassium. De manière similaire, il y a formation de deux phases semblables à celle observée dans le cas de la réaction de  $La_2O_2S_2$  avec les métaux alcalins. La **Figure 37** présente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus via les réactions de chimie douce de  $Ln_2O_2S_2$  avec le rubidium.



**Figure 37**: Diagrammes de diffraction de rayons X des produits des réactions entre  $Ln_2O_2S_2$  et le rubidium à 340°C pendant 2 heures. Ces diagrammes de diffraction sont collectés après rinçage des produits avec l'isopropanol, l'éthanol et l'eau distillée. (a) Ln = La, (b) Ln = Pr et (c) Ln = Nd.

#### **III.2.3** Analyse chimique

Pour connaitre la formulation chimique des 3 nouvelles phases, des analyses chimiques semi-quantitatives, ont été réalisées par spectroscopie de rayons X. Cette analyse chimique a révélé la présence de trois éléments Ln, O et S avec les rapports atomiques Ln/S suivants pour les variétés La (La/S= 1,83), Pr (Pr/S= 1,87) et Nd (Nd/S=1,98). En raison du faible numéro atomique de l'oxygène, un résultat quantitatif n'a pas pu être obtenu pour cet élément. En supposant deux oxygènes dans la composition atomique et en prenant deux atomes de lanthanide dans la formule pour référence, l'analyse EDX a conduit aux compositions La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.10(0)</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.06(1)</sub> et Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.00(0)</sub>.

La réaction de chimie douce entre les composés de la famille Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> avec un métal alcalin (Na, K, Rb) a donné lieu à la formation de nouvelles phases dont les pics de diffraction ne sont pas répertoriés dans la base de données ICSD. Leur formulation chimique « Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S » démontre qu'il pourrait s'agir d'un polymorphe de la variété stable et connue *hP*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Une étude approfondie de ces nouvelles phases est donc nécessaire. Pour cela, deux approches de résolutions structurales ont été mené. Une approche classique via une méthode ab initio de type charge flipping basée sur la modification alternée de la densité électronique dans l'espace direct et des facteurs de structure dans l'espace réciproque, et une approche prédictive via une méthode ab initio « génétique » basée sur la génération de nouvelles structures au moyen des principes de l'hérédité ou de mutation ont été utilisées. La première approche est implémentée par l'algorithme Superflip <sup>85,86</sup> et la seconde approche par l'outil USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) <sup>87,88</sup>. Les deux démarches ont été entreprises en parallèle et convergent vers la même solution. La description de l'approche prédictive au moyen d'USPEX a été préférentiellement choisie en raison de son originalité.

# III.3 Prédiction et caractérisation structurale de la nouvelle famille de polymorphes Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

L'algorithme de prédiction structurale USPEX s'appuie généralement sur la connaissance de la composition chimique pour la détermination de la structure cristalline via des approches par simulations numériques et par calculs quantiques. Ce travail de prédiction structurale a été fait en collaboration avec Isabelle Braems (équipe ID2M) de l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel.

#### **III.3.1 Prédiction structurale**

La résolution structurale de la phase métastable La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S a été effectué par Sasaki et al <sup>51</sup> au début de ma première année de thèse. Cette résolution structurale s'est appuyée sur la recherche de phases stables et métastables de formule chimique La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S par le logiciel USPEX. Il en résulte alors deux phases prédites. La première phase est connue, il s'agit de la structure stable désignée par *hP*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S qui cristallise dans une structure hexagonale primitive de groupe d'espace *P-3m1* et dont la couche d'oxyde  $^{2}/_{\infty}$ [La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> similaire à une couche (111) de type fluorine (analogie avec le bloc  $^{2}/_{\infty}$ [Ca<sub>2</sub>F<sub>2</sub>] du composé CaF<sub>2</sub> avec remplacement de Ca par O et F par La), alterne avec un plan de

soufre. La seconde phase est inconnue, il s'agit d'une structure métastable désignée par aA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et qui possède également un empilement sous forme de couche d'oxyde et de plan de soufre avec cette fois la particularité d'avoir une couche d'oxyde  $^2/_{\infty}$ [La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> similaire à celle du composé précurseur La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. En effet, le feuillet fluorine de la variété métastable est équivalent à un plan (001) de la structure fluorine classique. La **Figure 38** présente le résultat de la prédiction USPEX des deux structures de formule La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S stables à basse énergie.



### Predicted Structures of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

**Figure 38:** Représentation des deux phases  $La_2O_2S$  thermodynamiquement stables à basse énergie prédites par USPEX. La variété stable hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S est séparée de celle métastable o.A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S d'un écart d'énergie de 72 meV/atome. Les atomes en gris, rouge et jaune représentent respectivement le lanthane, l'oxygène et le soufre <sup>51</sup>.

### III.3.2 Analyse par diffraction de rayons X et affinement structural par la méthode Rietveld

La Figure 39 montre les diagrammes de diffraction des rayons X pour les phases prédites *hP*- La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et du polymorphe aA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S de part et d'autre du diagramme expérimental de la nouvelle phase synthétisée à basse température.



*Figure 39*: Diagrammes de diffraction de rayons X expérimentaux des variétés stables et métastables de  $La_2O_2S$  et prédit  $oA-La_2O_2S$ .

Le diagramme de diffraction des rayons X expérimental se juxtapose parfaitement avec le diagramme résultant de la prédiction structurale faite par USPEX pour le composé oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Cette identification confirme donc la synthèse à basse température du composé métastable oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Pour conforter ce résultat, un affinement structural sur la base de la structure prédite est présenté dans le prochain paragraphe.

L'affinement par la méthode Rietveld a été effectué via le logiciel Jana2006 <sup>89</sup>avec la structure prédite de aA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. L'affinement converge avec des facteurs de reliabilité satisfaisants  $R_{obs} = 1.87 \%$  et  $\chi^2 = 1.38$ . Les variétés au praséodyme et néodyme ont été affinées dans les mêmes conditions et convergent avec les facteurs de reliabilité satisfaisant Robs = 1.95 % et  $\chi^2 = 2.07$ , et Robs = 3.57 % et  $\chi^2 = 2.11$  respectivement. La **Figure 40** témoigne de la qualité des affinements Rietveld. Des photos des échantillons aA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (poudre de couleur blanche), aA-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (poudre de couleur verte) et aA-Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (poudre de couleur bleue) sont données en insert. Les **Tableau 7**, **Tableau 8** et **Tableau 9** rassemblent pour les trois composés les principaux résultats des affinements (paramètres de maille, facteurs de reliabilité, et les positions atomiques).



**Figure 40**: Affinement structural des composés métastables oA- $Ln_2O_2S$ . (a) Ln = La, (b) Ln = Pr et (c) Ln = Nd. En médaillon est donné ici les photos des composés oA- $La_2O_2S$  (blanc), oA- $Pr_2O_2S$  (vert) et oA- $Nd_2O_2S$  (bleu). Les diagrammes DRX en rouge et noir représentent respectivement les diagrammes expérimentaux et calculés. La courbe en bleu représente la différence entre les intensités expérimentales et calculées. Les petites barres verticales grises indiquent les positions de pics de Bragg des composés oA- $Ln_2O_2S$ .

	oA-La2O2S	oA-Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	oA-Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	
a	4.1489(3) Å	4.0899(4) Å	4.0647(5) Å	
b	b 3.9752(3) Å		3.8738(4) Å	
c 12.7275(9)		12.4665(11) Å	12.4050(15) Å	
χ2	1.38	2.07	2.11	
R (obs) (%)	1.87	1.95	3.57	
R <sub>p</sub> (%)	6.68	5.69	6.40	
R <sub>wp</sub> (%)	9.07	7.54	8.61	

**Tableau 7**: Paramètres de maille et facteur de reliabilité de 0A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 0A-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et 0A-Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S obtenus à partir de l'affinement de Rietveld.

**Tableau 8:** Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique de  $oA-La_2O_2S$ ,  $oA-Pr_2O_2S$  et  $oA-Nd_2O_2S$  obtenus à partir d'un l'affinement Rietveld. Les positions de Wyckoff occupées du groupe d'espace Amm2 sont 2a (0 0 z) et 2b ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$  z). Toutes les occupations de site ont été fixées à 1. Tous les affinements ont été effectués avec des paramètres de déplacements atomiques isotropes en fixant Uiso( $O_1$ ) = Uiso( $O_2$ ) et Uiso( $Ln_1$ ) = Uiso( $Ln_2$ ).

		oA-La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S		oA-Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S		oA-Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	
Atoms	Site	Z	Uiso(Ų)	Z	Uiso(Ų)	Z	Uiso(Ų)
Ln1	2a	0.6446(2)	0.0149(8)	0.6442(3)	0.0150(10)	0.6447(4)	0.0126(10)
Ln2	2b	0.8376(2)	0.0149(8)	0.8370(2)	0.0150(10)	0.8375(3)	0.0126(10)
O1	2a	0.737(4)	0.007(8)	0.729(4)	0.006(13)	0.733(6)	0.009(17)
02	2b	0.721(4)	0.007(8)	0.712(4)	0.006(13)	0.713(6)	0.009(17)
S	2a	0.9649(12)	0.0066(1)	0.9674(15)	0.022(7)	0.969(2)	0.024(11)

Tableau 9 : Distances interatomiques Ln-O, Ln-S et Ln-Ln des variétés métastables oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

			distances interatomiques (Å)				
	Atom 1	Atom 2	0A-La2O2S	$oA-Pr_2O_2S$	oA-Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S		
	Ln1	O1	2.31(3)	2.22(2)	2.23(4)		
	Ln1	O2	2.29(2)	2.21(2)	2.20(3)		
	Ln1	S	3.030(12)	2.945(14)	2.920(2)		
	Ln2	O1	2.44(3)	2.45(3)	2.41(4)		
	Ln2	O2	2.48(3)	2.50(3)	2.48(5)		
	Ln2	S	3.299(8)	3.261(9)	3.244(14)		
	Ln1	Ln2	3.780(2)	3.711(3)	3.688(4)		
	S	S	3.9752(5)	3.9043(7)	3.8738(9)		

Les affinements Rietveld sur poudre des composés  $\rho A$ -Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et  $\rho A$ -Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S utilisant comme modèle la structure de  $\rho A$ -La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S permettent de conclure sur la formation d'une nouvelle

famille de composé métastable non centrosymétrique isostructurale. En outre, nous remarquons qu'il n'y a pas de modification majeure du feuillet fluorine du précurseur  $Ln_2O_2S_2$  lors de la désintercalation du soufre. En effet, il y a conservation de la structure orthorhombique des feuillets fluorines  $2/\infty[Ln_2O_2]^{2+}$  du précurseur vers le produit. Une telle réaction est donc de nature topochimique.

## III.3.3 Description de la structure *oA*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et comparaison avec celle de *hP*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

Les nouveaux composés o.*A*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S sont construits selon l'empilement de couches fluorine  ${}^{2}/{}_{\infty}$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> alternant avec des atomes de soufre isolés comme présenté dans la **Figure 41a**. Dans l'ensemble, cet arrangement est similaire à celui observé dans la phase stable h*P*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (voir **Figure 41b**). Une observation plus précise de chaque structure, permet cependant de relever leurs différences. Les composés o.*A*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S de groupe d'espace *Amm2* possèdent des feuillets fluorine  ${}^{2}/{}_{\infty}$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> orthorhombique de type (001) tandis que les dérivés *hP* de groupe d'espace *P-3m1* présentent des feuillets fluorine  ${}^{2}/{}_{\infty}$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> orthorhombique structure, le soufre se situe dans un environnement différent des lanthanides dans chaque structure, le soufre se situe dans un environnement trigonal prismatique dans la phase *a*.*A* et octaédrique dans la phase *bP*. En outre, les atomes de terres rares présentent des symétries locales différentes dans les deux structures. En effet, dans la phase o.*A*, la terre rare occupe deux sites cristallographiquement distincts (mais de même symétrie locale C<sub>2v</sub>) constitués de quatre atomes d'oxygène et de deux ou quatre atomes de soufre (voir **Figure 41a**). En revanche, dans la phase *bP*, la terre rare n'occupe qu'un seul site de coordination 7 de symétrie locale C<sub>3v</sub><sup>90</sup> qui est constitué de quatre atomes d'oxygène et trois atomes de soufre.

Au-delà de ces différences, les phases métastables sont convertibles par chauffage à 400°C en phases stables hP comme le montre les diagrammes de diffraction de rayons X de la **Figure 42**. Cette conversion se manifeste par le changement d'orientation du feuillet fluorine de (100) pour la variété métastable à (111) pour la variété stable ce qui se traduit par l'augmentation de l'épaisseur du feuillet dans la variété stable. En effet, l'épaisseur du feuillet fluorine dans la variété métastable au lanthane est d'environ 2.464 Å, suite au chauffage à 400°C et passe à environ 3.058 Å après conversion totale et irréversible à la phase stable hP.



Figure 41: (a) Représentation de la structure de la phase 0.A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et (b) comparaison avec la structure de hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.



**Figure 42**: Diagrammes de diffraction de rayons X des composés oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S chauffés à 400°C, mettant en évidence leur transformation en variété stable hP-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et donc leur métastabilité.

### III.3.4 Etude par microscopie électronique haute résolution

L'imagerie par microscopie électronique en haute résolution a été effectuée en collaboration avec Mayté Caldès (équipe MIOPS, IMN). Ce travail avait pour but d'observer le matériau oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S à l'échelle atomique. Comme le montre la **Figure 43**, l'empilement des feuillets fluorines  $^{2}/_{\infty}$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> orientés selon le plan (001) est clairement visible en imagerie par microscopie haute résolution. Cette figure révèle en outre deux domaines limités par une frontière (pointillés en rose). Une rotation autour de l'axe c permet de passer du domaine orienté selon l'axe [010] (en bleu) vers le domaine orienté selon l'axe [100] (en vert). La comparaison des images de microscopie simulées à partir de la structure affinée au RX avec celles obtenues expérimentalement montre un empilement identique des feuillets  $^{2}/_{\infty}$ [La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Cela permet de conclure sur l'élaboration de la nouvelle phase oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S par désintercalation topochimique du soufre dans le précurseur La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.



**Figure 43:** (a) Images HAADF-STEM simulées vues selon les directions [010] et [100], obtenues à partir de la structure affinée de 0A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Dans la structure projetée, les atomes de lanthane, d'oxygène et de soufre sont représentés respectivement par des sphères blanches, rouges et jaunes. (b) L'image HAADF-STEM expérimentale de 0A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S avec en insert l'image simulée. Seuls les atomes de lanthane ont été observés comme des sphères brillantes <sup>51</sup>.

Il a été clairement montré dans cette partie que la phase métastable obtenue via désintercalation topochimique du soufre possède une filiation structurale avec son précurseur  $Ln_2O_2S_2$ . En effet, les deux matériaux sont construits à partir d'un empilement alterné de feuillets fluorine  $2/\infty[Ln_2O_2]^{2+}$  de structure orthorhombique séparés soit par des dimères de soufre  $(Ln_2O_2S_2)$ , soit avec des soufre isolés ( $aA-Ln_2O_2S$ ). Aussi, la conversion du précurseur vers le produit ne fait intervenir que la seule espèce anionique  $(S_2)^{2-}$  qui réagit sous l'effet donneur d'électron du métal alcalin selon la réaction  $(S_2)^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S^{2-}$ , soit  $La_2O_2S_2 + 2 \text{ Rb} \rightarrow La_2O_2S + 2 \text{ RbS}$ . Cette rupture de la paire de soufre  $(S_2)^{2-}$  suite à la rétrocession des électrons des alcalins avec migration simultanée du soufre pour former un sel alcalin  $A_2S$  peut être analysé plus en avant par des études de spectroscopie Raman.

#### III.3.5 Spectroscopie Raman des composés oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et hP-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

La spectroscopie Raman est un outil efficace pour caractériser la disparition de la paire de soufre lors de la désintercalation du soufre de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. La **Figure 44** compare les signatures Raman de tous les précurseurs  $Ln_2O_2S_2$  avec celles des phases  $\rho A$ - $Ln_2O_2S$  métastables. Dans les matériaux précurseurs, les modes de vibration des liaisons S-S apparaissent sous forme de doublet autour de 500 cm<sup>-1</sup> (voir chapitre II). Ce doublet disparait complètement dans toutes les phases métastables

oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. En outre, la différence observée dans la **Figure 45** entre la signature Raman de la variété métastable oA et stable hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S démontre la présence d'environnement différent à la fois du soufre et de la terre rare.



**Figure 44**: Diagramme de spectroscopie Raman des précurseurs  $Ln_2O_2S_2$  et des produits o.A- $Ln_2O_2S$  qui ont été préalablement rincés. (a) Ln = Nd, (b) Ln = Pr et (c) Ln = La. La signature Raman des doublets disparait dans les spectres des produits.



Figure 45: Spectroscopie Raman des composés oxysulfures de lanthane. (a) hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, (b) oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et (c) La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

L'étude menée par spectroscopie Raman confirme donc que la réaction entre métaux alcalins et précurseurs Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> est complète, et qu'elle aboutit à la rupture de tous les dimères S-S. Elle démontre une nouvelle fois la réactivité des dimères de soufre.

# III.4 Caractérisation des propriétés magnétiques et optiques

Des mesures au magnétomètre SQUID ont été réalisées sur la poudre du nouveau composé aA-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Le choix de ce matériau découle du fait que la terre rare praséodyme est magnétique tandis que le lanthane est non-magnétique. Par ailleurs, les propriétés optiques, c'est-à-dire réflectance diffuse et optique non linéaire, ont été mesurées sur tous les composés métastables.

#### III.4.1 Etude de la valence de la terre rare par susceptibilité magnétique

La mesure de susceptibilité du matériau est réalisée sur un échantillon pulvérulent pur de oA-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S afin de déterminer son moment magnétique effectif ( $\mu_{eff}$ ). Les données sont corrigées des contributions diamagnétiques du praséodyme, de l'oxygène et du soufre (somme des constantes de Pascal égale  $\chi_{dia} = -9.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mole}$ ). Les cations Pr<sup>3+</sup> avec une configuration électronique 4f<sup>2</sup> sont connus pour porter un moment magnétique théorique  $\mu_{eff cale} = 3.58 \ \mu\text{B}$ . La **Figure 46** montre que la susceptibilité magnétique du matériau oA-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S suit une loi de Curie-Weiss  $\chi = C/(T-\theta)$  sur la plage de température définie de 4 à 300 K. La température de Weiss  $\theta = -24.79 \ \text{K}$  est négative, ce qui indique la présence d'une interaction ferromagnétique. De plus, l'analyse de cette courbe conduit à une constante de Curie C = 1.5 cm<sup>3</sup> Kmol<sup>-1</sup> qui permet de déduire le moment effectif expérimental  $\mu_{eff}$ =3.47  $\mu$ B/mole Pr. Ce résultat est en accord avec la valeur du moment effectif calculé susmentionné.

Cette analyse montre que la susceptibilité effective du matériau oA-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S est celle attendue pour des ions Pr<sup>3+</sup>, ce qui exclut tout changement de valence du praséodyme durant la désintercalation topochimique du soufre. De ce fait, la synthèse par désintercalation topochimique des composés métastables est bien basée sur la seule réactivité rédox de la paire de soufre.



Figure 46: Susceptibilité magnétique du matériau oA-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, mesurée entre 4 et 300 K.

### III.4.2 Mesure de réflectance diffuse des matériaux oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

Les mesures de réflectance diffuse ont été menées afin de déterminer le gap optique des matériaux stables *hP*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et métastables o*A*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. La réflectivité R de l'échantillon a été calibrée en utilisant de la poudre d'Halon (Varian) comme référence de réflectivité à 100%. L'absorption au travers d'une transformation de Kubelka-Munk K / S =  $(1 - R)^2$  / (2R) est donnée (**Figure 47**). L'estimation de la bande interdite optique Eg a été faite directement par extrapolation du seuil d'absorption et intersection avec l'axe des abscisses.

Les spectres d'absorption (spectres de réflexion-diffuse après transformation de Kulbelka-Munk) des composés aA- et bP-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, ainsi que leurs précurseurs Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sont présentés dans la **Figure 47**. Tous les échantillons de Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, à l'exception de bP-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, présentent une absorption précédée d'un épaulement. L'absorption globale se déplace vers les hautes énergies le long des séquences Pr < Nd~La pour la série aA avec un épaulement et un seuil d'absorption situés à 2.96 et 3.31 eV, 2.98 et 3.84 eV et 3.067 et 3.88 eV, respectivement. En revanche, les absorptions associées à bP-Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (2.83 et 3.80 eV) sont significativement plus faibles en énergie que celles de bP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (3.48 et 4.13 eV) tandis que bP-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ne présente qu'une absorption abrupte à 3.47 eV. Des absorptions nettes et peu intenses en relation avec les transitions f-f interdites par les règles de Laporte sont observées dans le domaine du visible pour les phases Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S au néodyme et au praséodyme. Leur faible intensité explique les couleurs vertes et bleues pâles observées pour Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S précurseurs Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ces derniers, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, présentent une couleur jaune associée aux transitions  $\pi_{S-S}^*$ -  $\sigma_{S-S}^*$ (voir chapitre II) <sup>91,92</sup>.



**Figure 47:** Réflexions diffuses après transformation de Kubelka-Munk pour des composés (a)  $oA-Ln_2O_2S$ , (b)  $hP-Ln_2O_2S$  et (c)  $Ln_2O_2S_2$ . Les valeurs des épaulements sont données entre parenthèse pour les composés oA et hP (excepté  $hP-Pr_2O_2S$ ).

La mesure de susceptibilité magnétique montre que la terre rare conserve son degré d'oxydation au cours de la réaction de chimie douce. La spectroscopie Raman met en lumière la disparition de la paire S-S lors de la désintercalation. Ces données sont en parfaits accord avec notre étude structurale. Avant réaction, l'équilibre des charges s'écrit  $Ln_2^{3+}O_2^{2-}(S_2)^{2-}$ . Après réaction, il est  $\rho A$ - $Ln_2^{3+}O_2^{2-}S^{2-}$ . Ce qui permet de conclure que le centre rédox se trouve non pas au niveau du cation  $Ln^{3+}$ , mais au niveau de l'anion  $S^-/S^{2-}$ . Par ailleurs, ces matériaux métastables sont colorés et non centrosymétriques comme le démontre respectivement les analyses de réflexion diffuse et les

études structurales. La non centrosymétrie (groupe d'espace *Amm2*) peut être confirmée par spectroscopie de génération de seconde harmonique (SHG).

#### III.4.3 Propriété optique non-linéaire de oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

Les composés oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ont été analysés par spectroscopie de générations de seconde et troisième harmonique (SHG et THG) au Japon en collaboration avec le groupe du Pr. Yoshihiro Tsujimoto (Laboratoire NIMS) dans le cadre du réseau Core-to-Core. Cette technique d'analyse permet de vérifier le caractère non centrosymétrique de nos matériaux. La **Figure 48** présente le principe de génération de seconde ou de troisième harmonique sur un matériau non centrosymétrique à l'aide d'un laser incident de longueur d'onde  $\lambda$ =1200 nm. Elle consiste essentiellement en la transformation d'une onde fondamentale (incidente) de longueur d'onde  $\lambda$  en une onde harmonique de longueur d'onde  $\lambda/2$  et  $\lambda/3$  respectivement pour la génération de seconde (SHG) et de troisième harmonique (THG).

Les mesures présentées dans la **Figure 49** confirment que tous les composés aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S présentent une activité SHG à 600 nm et une THG à 400 nm, ce qui est cohérent avec leur structure non centrosymétrique.



**Figure 48**: Principe de génération de seconde ou troisième harmonique. Le faisceau incident monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  génère successivement une SHG de longueur d'onde  $\lambda/2$  et une THG de longueur d'onde et  $\lambda/3$ .

Les signaux SHG sont faibles comparés à ceux de la génération de troisième harmonique (THG) pour tous les composés aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Toutefois, ces résultats montrent que la désintercalation topochimique du soufre est une méthode innovante pour concevoir des matériaux actifs SHG.



Figure 49: Mesure de SHG dans les composés métastables oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (a) Ln = La, (b) Ln=Pr et (c) Ln = Nd.

Pour résumer, nous avons réussi à mettre en évidence une activité rédox anionique du soufre lors de la désintercalation topochimique du soufre dans les oxysulfures  $Ln_2O_2S_2$ . Les techniques de caractérisation structurale, optique et magnétique ont permis de caractériser l'activité rédox du soufre avant et après la désintercalation. Les réactions topochimiques sont souvent caractérisées par leur réversibilité, à l'instar de l'intercalation/désintercalation du lithium dans les matériaux de cathode pour dispositif de stockage de l'énergie <sup>93,94</sup>. Le mécanisme de désintercalation topochimique du soufre dans les matériaux métastables o.A- $Ln_2O_2S$  est-il réversible ? Pour répondre à cette question, des essais d'intercalation du soufre à basse température dans les matériaux métastables o.A- $La_2O_2S$  et o.A- $Pr_2O_2S$  ont été effectués.

### III.5 Essai d'intercalation topochimique du soufre dans *oA*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

Des tentatives d'intercalation du soufre complète et partielle à basse température ont été explorées dans le but de retrouver les composés  $Ln_2O_2S_2$  et découvrir éventuellement des phases partiellement réintercalées.

### III.5.1 Essai d'intercalation topochimique complète du soufre dans oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

Les poudres des composés  $oA-Ln_2O_2S$  (Ln= La, Pr) ont été mélangées avec un équivalent molaire de soufre, puis introduites dans des tubes de silice ceux-ci, une fois scellés sous vide et chauffées à 200 °C (voir Figure 50).



**Figure 50**: Schéma illustrant la synthèse dans un tube scellé sous vide de oA- $Ln_2O_2S$  avec un équivalent molaire de soufre élémentaire.

L'analyse des diagrammes de rayons X des produits (**Figure 51**) a confirmé la conversion des matériaux oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dans les matériaux d'origine Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sans aucune impureté. Ces expériences confirment la réversibilité complète de la réaction d'intercalation/désintercalation du soufre assistée par la température et basée sur un processus de rédox anionique pur.



**Figure 51:** Diagrammes de rayons X de l'intercalation complète du soufre dans oA- $Ln_2O_2S$ . Les diagrammes de la réaction à basse température des précurseurs métastables se juxtaposent avec les diagrammes de rayons X issus de la synthèse haute température des composés  $Ln_2O_2S_2$  prédits par la base de données ICSD.

### III.5.2 Essai d'intercalation topochimique partielle du soufre dans oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

Au cours des réactions d'intercalations, nous avons pu observer la formation d'une phase intermédiaire que nous avons cherché à identifier. L'intercalation partielle du soufre selon le ratio molaire de 0.5:1 dans le composé oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (Ln= La, Pr), a conduit à la formation d'une nouvelle phase a priori de formulation Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1,5</sub> (ou La<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>). Cette synthèse a été réalisée de façon similaire à l'intercalation précédente mais à 150°C pendant 48 heures. L'analyse EDX du produit de la réaction donne pour la phase au lanthane la quantification atomique La/O/S de 2.0(3)/2.0(3)/1.5(3). La **Figure 52** représente les diagrammes de rayons X obtenus après l'intercalation partielle du soufre dans a/A-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Il y a formation d'un composé intermédiaire dont les pics de diffraction sont différents de Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.



**Figure 52:** Comparaison des diagrammes de rayons X de l'intercalation partielle et complète du soufre dans  $o.A-Ln_2O_2S$ avec les diagrammes de rayons X de  $Ln_2O_2S_{1.5}$  simulés USPEX. Les diagrammes de l'intercalation partielle du soufre présente un mélange avec hP-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> pour la variété au praséodyme et La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> pour la variété au lanthane. Néanmoins, il y a une superposition des pics de la phase majoritaire  $Ln_2O_2S_{1.5}$  avec les diagrammes simulés USPEX. Le symbole • correspond à la formation d'une nouvelle phase issue de la réaction  $o.A-Ln_2O_2S + 0.5 S$ .

Ce travail met donc en évidence une méthode unique d'intercalation du soufre à basse température qui est réversible. Les produits intermédiaires  $Ln_2O_2S_{1,5}$  synthétisés présentent un mélange avec du  $Ln_2O_2S_2$  qui se forment spontanément durant l'intercalation partielle du soufre. En outre, on observe la présence de la phase *hP*-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dans le diagramme de diffraction de rayons X de Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1,5</sub>. Une étude de la structure des matériaux  $Ln_2O_2S_{1,5}$  s'avère importante pour discuter de leur éventuelle filiation structurale avec les variétés  $Ln_2O_2S_2$  et *o*/4-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

# III.6 Caractérisation structurale de la nouvelle famille $Ln_2O_2S_{1.5}$

La résolution structurale des composés  $Ln_2O_2S_{1,5}$  a été effectuée avec des techniques de caractérisations avancées comme la diffraction électronique par précession sur nanocristaux et la microscopie haute résolution en raison du mélange avec d'autres phases (voir **Figure 52**). Ces travaux ont été réalisé par Mayté Caldès au début de mes travaux de thèse <sup>51</sup>.

Pour analyser la phase pure et observer les colonnes d'atomes, la diffraction par précession des électrons en mode tomographie (PEDT) et l'imagerie haute résolution (HAADF-STEM) ont été effectuées.

### III.6.1 Analyse par PEDT des composés Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub>

L'outil puissant d'analyse PEDT permet la résolution des structures complexes à l'aide de nanocristaux, raison pour laquelle la structure du composé La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub> a été analysée. Cette analyse est possible au moyen des programmes informatiques comme PETS2.0 <sup>95</sup>, Superflip <sup>96</sup> et Jana2006 <sup>89</sup>. Ils permettent de reconstruire le réseau réciproque hk0, h0l et 0kl (voir **Figure 53a**) qui correspond aux paramètres de maille orthorhombique (a = 8.348 Å, b = 3.961 Å, et c = 12.645 Å) et d'en déduire le groupe d'espace *Amm2* du cristal de la variété La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub> (oA- La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub>). La résolution et l'affinement de la structure sur la base des données de diffraction électronique avec le logiciel Jana2006 converge avec un facteur de reliabilité de Bragg R<sub>Bragg</sub>= 10.1%. Elle révèle une structure lamellaire sous la forme d'un empilement de couches fluorine  $2/\infty$ [La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] alternant avec un plan de soufre constitué de S<sup>2-</sup> et (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>( voir **Figure 53b**).

Sur la base du modèle structural de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub>, les diagrammes de diffraction de rayons X du mélange oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S + 0.5 S ont été affiné avec succès (voir **Figure 54** et **Tableau 5**). Cependant, la plupart des données de diffraction électronique ont montré des caractéristiques de diffusion le long de l'axe [001] traduisant un défaut d'empilement dans le cristal et qui proviennent des réactions d'intercalation ou de désintercalation dans les matériaux hôtes oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.



**Figure 53**: Caractérisation structurale de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub>. (a) Projection de l'espace réciproque par les données de diffraction électronique (PEDT) suivant l'indexation du premier cristal (vert). Le deuxième réseau (bleu) correspond à la projection des données PEDT du second cristal adjacent et qui ont été collecté avec celui du premier cristal. (b) structure résolue par PEDT. Les sphères grises, rouges et jaunes représentent respectivement les atomes de lanthane, d'oxygène et de soufre.



**Figure 54**: Affinement structural par la méthode Rietveld des diagrammes de rayons X des composés  $oA-Ln_2O_2S_{1.5}$  sur la base des données PEDT.

**Tableau 10**: Paramètres cristallographiques déterminés après affinement Rietveld du diagramme de diffraction de rayons X de la synthèse à  $150^{\circ}$ C pendant 48 h de  $oA-La_2O_2S + 0.5 S$ .

	oA-La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1.5</sub>	$oA$ - $Pr_2O_2S_{1.5}$
а	8.4329(4) Å	8.3546(13) Å
b	4.0272(5) Å	3.9773(5) Å
С	12.832(1) Å	12.5481(13) Å
χ2	1.26	1.49
R (obs) (%)	1.43	5.44
R <sub>p</sub> (%)	3.60	5.46
$R_{wp}$ (%)	4.98	7.51

**Tableau 11**: Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique de  $oA-Ln_2O_2S_{1,5}$  obtenus à partir de l'affinement Rietveld. Les fractions massiques des variétés La et Pr sont respectivement de 65.6% et 56,6%. Les positions de Wyckoff occupées du groupe d'espace Amm2 pour le lanthanide et l'oxygène sont données par (x 0.5 z) et pour le soufre (x 0 z). Toutes les occupations de site ont été fixées à 1. Tous les affinements ont été effectués avec des paramètres de déplacements atomiques isotropes en fixant Uiso( $O_1$ ) = Uiso( $O_2$ ) = Uiso( $O_3$ ), Uiso( $Ln_1$ ) = Uiso( $Ln_2$ ) = Uiso( $Ln_3$ ) et Uiso( $S_1$ ) = Uiso( $S_2$ ).

		oA-La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1.5</sub>			oA-Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1.5</sub>		
Atoms	Site	Х	Z	Uiso(Ų)	Х	Z	Uiso(Ų)
Ln1	4c	0.2648(3)	0.1161(7)	0.0099(3)	0.265(3)	0.1137(7)	0.021(2)
Ln2	2b	0.5	0.4255(4)	0.0099(3)	0.5	0.4209(7)	0.021(2)
Ln3	2a	0	0.4324(8)	0.0099(3)	0	0.4370	0.021(2)
O1	2a	0	0.0925(5)	0.0017(8)	0	0.044	0.05
O2	2b	0.5	0.0275(25)	0.0017(8)	0.5	0.0103	0.05
O3	4c	-0.2674(0)	0.4941(1)	0.0017(8)	-0.2543	0.5	0.05
S1	4c	0.0925(75)	0.2623(4)	0.0114(9)	0.1205	0.2769	0.05
S2	2b	0.5	0.2272(9)	0.0114(9)	0.5	0.2367	0.05

Une image obtenue par microscopie haute résolution dans un domaine bien ordonné de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub> et présentée dans la **Figure 55**. Celle-ci montre l'empilement du feuillet fluorine  $^{2}/_{\infty}$ [La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> orienté selon (001) en alternance avec le plan d'atomes de soufre constitué d'anions de soufre isolés S<sup>2-</sup> et de dimères de soufre (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>. Cette image haute résolution montre une bonne correspondance avec une image simulée grâce à la structure résolue via PEDT comme illustré dans la **Figure 55a**.



**Figure 55**: Imagerie haute résolution de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1,5</sub>. (a) La structure de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1,5</sub> résolue et affinée avec les données de PEDT. A droite du panneau est représentée l'image simulée de la structure de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1,5</sub> au microscopie haute résolution (HAADF-STEM) orientée le long de l'axe [010]. (b) Image expérimentale HAADF-STEM obtenue sur un domaine bien ordonné de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1,5</sub> avec en insert l'image simulée.

L'intercalation partielle du soufre dans les composés aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S a conduit aux composés de formulation aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub>. Ces nouveaux composés intermédiaires sont principalement caractérisés par la présence des feuillets fluorine  $2/\infty$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], identiques à ceux des précurseurs aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. La réaction d'intercalation partielle du soufre est donc topotactique. En outre, la prédiction structurale USPEX (voir **Figure 56**) menée indépendamment de la résolution structurale ab initio, a généré une structure similaire s'accordant avec les résultats de PEDT. Parallèlement, l'analyse de la base de données ICSD révèle pour la structure de aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub> des composés analogues au sélénium (Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se<sub>1.5</sub> avec Ln = La-Nd, Sm et Eu-Er, Yb et Y)<sup>97-100</sup>.



**Figure 56**: Les structures les plus stables prédites pour la composition  $La_2O_2S_{1.5}$  ( $La_4O_4S_3$ ) par USPEX. Celles ayant le même type de structure (et les mêmes groupes d'espace) ont été regroupées par couleur et la structure théoriquement la plus stable de chaque groupe a été dessinée. L'enthalpie [eV/atome] de chaque type de structure a été comparé à celle de la structure la plus stable (l'ère du classement). Les deuxièmes et troisièmes types de structure les plus stables (respectivement 3e et 5e du classement) ont respectivement une énergie supérieure de 31 et 65 meV/atomes par rapport à la première structure.

### **III.7** Discussion et conclusion

Ce chapitre a présenté la synthèse d'une nouvelle famille d'oxysulfures métastables oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S par désintercalation topochimique du soufre. Ce type de synthèse inédite basée uniquement sur l'activité rédox de la paire de soufre s'effectue par chimie douce. Cette voie de synthèse originale pourrait s'étendre à d'autres composés en dehors des matériaux de la famille Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. En outre, l'intercalation partielle et complète du soufre dans les composés métastables 0/4-Ln2O2S a conduit successivement aux composés intermédiaires oA-Ln2O2S1,5 (oA-Ln4O4S3) puis aux composés d'origine Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ces trois familles de matériaux (Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1,5</sub>) mettent clairement en évidence une filiation structurale liée à la conservation des feuillets fluorine  $^{2}/_{\infty}$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> durant les processus d'intercalation et de désintercalation (voir Figure 57). Cette topochimie du soufre dans les composés oA-Ln2O2S est réversible et suggère une application potentielle comme matériau de cathode pour le stockage électrochimique de l'énergie. Ce mécanisme intercalation-désintercalation dans le matériau oA-La2O2S a donc été breveté en 2020 <sup>101</sup>. Le chemin réactionnel hypothétique de la formation des composés øA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S par réaction des précurseurs Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> avec les métaux alcalins A (Na, K, Rb) est présenté dans la Figure 57. Il illustre premièrement la rupture de la liaison S-S avec formation des sels A2S suite à la rétrocession des électrons du métal alcalin aux niveaux vides  $\sigma^*$  de la paire de soufre. Les soufres isolés S<sup>2-</sup> se décalent ensuite vers des sites vacants situés à mi-distance de la liaison S-S. Enfin, consécutivement au déplacement des atomes de soufre isolés, le feuillet supérieur  $^{2}/_{\infty}$ [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] matérialisé par une base de couleur verte, glisse du vecteur  $\frac{1}{2}(\vec{b} + \vec{c})$  par rapport au feuillet inférieur à base orange.



Figure 57: Chemin réactionnel hypothétique de la désintercalation topochimique du soufre dans Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Pour conclure, l'élaboration des nouvelles phases d'oxysulfures métastables *aA*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S permet de démontrer un chemin inédit relié à l'activité rédox anionique du soufre. Cette topochimie d'intercalation et de désintercalation du soufre est réversible et conduit à plusieurs composés comme présenté sur la **Figure 58**. Cette chimie liée à l'activité rédox réversible du soufre pourrait trouver de potentielles applications dans le stockage électrochimique de l'énergie. En outre, cette nouvelle chimie ouvre de nombreuses perspectives notamment concernant les propriétés luminescentes de ces nouveaux matériaux. A l'instar des composés stables *hP*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dopés aux terre rares connus en raison de leurs excellentes propriétés luminescentes et de leurs utilisations dans l'imagerie biomédicale, les composés d'oxysulfures métastables nouvellement élaborés pourraient s'avérer être des luminophores intéressants. Le chapitre suivant aura donc pour objectif, la recherche d'éventuelles propriétés luminescentes dans ces nouveaux matériaux non centrosymétriques.



**Figure 58**: Aperçu de la riche topochimie du soufre à basse température dans le système Ln-O-S. L'intercalation et la désintercalation topochimique du soufre dans l'oxysulfure  $Ln_2O_2S_2$  conduisant à la formation de deux nouveaux oxysulfures métastables  $oA-Ln_2O_2S$  et  $oA-Ln_2O_2S_{1.5}$ . Image adaptée de la publication Nature Communication <sup>51</sup>.

# Chapitre IV: Propriétés de luminescence des matériaux *oA*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dopés terres rares.
# Chapitre IV

Propriétés de luminescence des matériaux *oA*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dopés terres rares.

Dans le chapitre précédent, une variété métastable de l'oxysulfure de lanthane (oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S de structure orthorhombique et de groupe d'espace Amm2) a été synthétisée par désintercalation topochimique des atomes de soufre du précurseur La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ce nouveau matériau est un polymorphe du composé thermodynamiquement stable La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S de structure hexagonale et de groupe d'espace P-3m1). A l'instar de la variété hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S qui a servi de matrice hôte pour diverses applications en luminescence au cours des 50 dernières années, les phases oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dopées au Ce, Pr et Eu ont été préparées et caractérisées optiquement. Pour la matrice métastable, les principales contributions aux spectres de luminescence visible sont situées dans le vert, le vert et le rouge et le rouge pour respectivement un dopage Ce, Pr et Eu. A contrario, pour la matrice stable, les émissions sont principalement situées dans les régions violette (Ce), verte (Pr) et orange (Eu). Dans ce chapitre, nous présentons comment les propriétés optiques des oxysulfures peuvent varier en fonction des polymorphes, ce qui peut offrir une alternative pour la conception de matériaux luminescents.

	Chapitre IV: Propriétés de luminescence des matériaux oA-La2O2S dopés terres rares-95 -							
	IV.1	Introduction 99 -						
	IV.2	Synthèse des variétés métastables et stables $La_2O_2S$ : Ln (Ln = Ce, Pr et Eu) 101 -						
	IV	V.2.1 Synthèse basse température du composé métastable <i>0A</i> -La <sub>2-2x</sub> Ln <sub>2x</sub> O <sub>2</sub> S (0 ≤ x ≤ 5)						
	101 -							
IV.2.2 Synthèse haute température du composé stable <i>hP</i> -La <sub>2-2x</sub> Ln <sub>2x</sub> O <sub>2</sub> S 102								
	IV.3	Etude cristallochimique des variétés métastables dopées La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S 102 -						
	IV.4	Caractérisation optique des poudres $aA$ - La <sub>1.98</sub> Ln <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> S (Ln = Ce, Pr, Eu) 105 -						
	IV.5	Conclusion 113 -						

#### **IV.1** Introduction

Les oxysulfures de terres rares ont été intensivement étudiés durant ces 60 dernières années en raison de leurs excellentes propriétés de luminescence. Ces matériaux ont notamment été utilisés dans des dispositifs tels que les écrans, les diodes électroluminescentes, l'imagerie biomédicale, etc <sup>102–107</sup>. Dans ce contexte, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ont largement été étudié et utilisé comme matrice hôte dopée et co-dopée avec un large éventail de cations lanthanides trivalents. Le grand intérêt de ces matériaux réside dans leurs stabilités chimique et thermique, leur large bande interdite, leurs faibles énergies de phonons et leur biocompatibilité. Dans le cas particulier de l'oxysulfure de lanthane, à titre d'exemple, les dopages au néodyme, terbium, europium et erbium-ytterbium ont respectivement été étudiés pour l'émission stimulée (application laser) <sup>108–110</sup>, la conversion de rayons X en lumière visible (scintillateur) <sup>111–114</sup>, la dépendance en température (capteur de température) <sup>115</sup> et pour l'upconversion et le quantum cutting (convertisseur de lumière pour les dispositifs photovoltaïques).

Jusqu'à présent, plusieurs voies de synthèse ont été citées dans la littérature pour la synthèse d'oxysulfures de lanthanides  $Ln_2O_2S$  (Ln = La-Yb, Y). Ces méthodes sont classées en deux catégories : la voie céramique à haute température <sup>116,119–121</sup> et la voie en solution à basse température <sup>122–126,121</sup>. Ces méthodes de synthèse conduisent à des microstructures différentes i.e. à des microparticules par voie céramique et à des nanoparticules par voie en solution. Toutefois, elles mènent toujours à l'obtention du même produit, à savoir le composé stable *hP-Ln*<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la synthèse de nouveaux oxysulfures métastables aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (Ln = La, Pr et Nd) par désintercalation topochimique du soufre à partir de la réaction entre les métaux alcalins A (A = Na, K, Rb) et les précurseurs Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Cette nouvelle voie de synthèse à température modérée a conduit à la variété métastable aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, polymorphe de bP-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Un changement de coordination des cations Ln, est noté lors du passage de aA- à bP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, des polyèdres [LnO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>] et [LnO<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] (symétrie locale C<sub>2v</sub> pour les deux) étant observés pour la variété métastable contre des polyèdres [LnO<sub>4</sub>S<sub>3</sub>] (symétrie locale C<sub>3v</sub>) pour la variété stable. En outre, la différence des spectres de réflexion-diffuse (après transformation de Kubelka-Munk) est marquée par un épaulement et un seuil d'absorption passant de 3.48 et 4.13 eV (356 et 300 nm) dans bP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S à 3.07 et 3.88 eV (403 et 319 nm) dans aA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (voir chapitre III). Par conséquent, l'étude des propriétés optiques du polymorphe métastable dopé aA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S est d'un grand intérêt pour la recherche de nouveaux matériaux luminescents.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps, une étude du dopage avec différentes terres rares (Ln = Ce, Eu, Pr) du composé  $\rho$ .4-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, et dans une second temps la caractérisation de leurs propriétés optiques comparées à celles du polymorphe stable *bP*. Nous démontrons que la structure du polymorphe métastable a une influence drastique sur les propriétés de luminescence des matériaux dopés au cérium et à l'europium, tandis que les spectres d'émission des matériaux dopés au praséodyme sont assez similaires pour les deux polymorphes (voir **Figure 59**).



**Figure 59:** (a) Illustration des deux voies de synthèses utilisés pour l'élaboration des polymorphes La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (pures et dopés au lanthanides) à partir du précurseur La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (pure et dopé aux lanthanides). (b) Polyèdre (variété stable hP) [LaO<sub>4</sub>S<sub>3</sub>] avec les polyèdres (variété métastable o.A) [LaO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>] et [LaO<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]. Dans les deux polymorphes hP et o.A, le lanthane est respectivement dans une symétrie locale C<sub>3r</sub> et C<sub>2r</sub>. Les photographies de luminescence observée dans les composés hP et o.A dopés à l'Eu<sup>3+</sup> et au Pr<sup>3+</sup> sont prises respectivement sous les excitations  $\lambda = 365$  nm et  $\lambda = 254$  nm. Aucune luminescence des matériaux dopés Ce<sup>3+</sup>n'est observée à l'œil nu pour ces deux longueurs d'onde d'excitation.

## IV.2 Synthèse des variétés métastables et stables $La_2O_2S$ : Ln (Ln = Ce, Pr et Eu)

### IV.2.1 Synthèse basse température du composé métastable oA-La<sub>2-2x</sub>Ln<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>S ( $0 \le x \le 5$ )

Les composés métastables dopés ont été obtenus par chimie douce via la réactivité des dimères  $(S_2)^2$  incorporés dans  $La_{2\cdot 2x}Ln_{2x}O_2S_2$  vis-à-vis d'un réducteur A (A = Na, K, Rb). Pour cela, dans un premier temps, les oxysulfures  $La_{2\cdot x}Ln_{2x}O_2S_2$  ont été préparés à 650°C pendant 120 heures à partir de poudres  $La_2O_3$ ,  $La_2S_3$ ,  $Ce_2S_3$  et S pour Ln = Ce, et  $La_2O_3$ ,  $Ln_2O_3$ , La et S pour Ln = Eu et Pr. Tous les matériaux ont été pesés dans les quantités stœchiométriques et introduits dans des tubes scellés sous vide (voir Équation 1 et Équation 2).

Équation 1 : 2/3La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 
$$(\frac{1-3x}{3})$$
La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + xCe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + S → (La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
Équation 2 :  $(\frac{2-3x}{3})$ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + xLn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2/3La + 2S → (La<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> avec (Ln = Eu, Pr)

Dans un second temps, les composés métastables aA-La<sub>2-x</sub>Ln<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>S ont été préparés à 340 °C dans des tubes de silice scellés sous vide via désintercalation topochimique du soufre à partir des précurseurs dopés (selon Équation 1 et Équation 2) en présence de rubidium (Équation 3). Le sous-produit Rb<sub>2</sub>S a été éliminé par lavage puis rinçage du produit de la réaction respectivement avec de l'isopropanol, et de l'éthanol, et à la fin avec de l'eau déminéralisée. Par ailleurs, nous avons démontré en toute fin de thèse qu'il était envisageable d'élaborer directement la variété métastable à partir de la variété stable *hP* en deux étapes. La première consiste au chauffage de la variété stable *hP* avec du soufre élémentaire à 650 °C conduisant à l'oxysulfure La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (voir méthode-2 du chapitre II), et la deuxième consiste à désintercaler le soufre de l'oxysulfure avec un réducteur (selon Équation 3). Ce procédé de synthèse pourrait servir à l'élaboration des oxysulfures dopés *a*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dans le futur et pourrait apparaitre comme une voie de synthèse plus simple que celle que nous avons utilisée. Elle reste néanmoins à affiner pour éviter la présence en faible quantité de la variété *hP*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dans les produits de réactions. Dans mon travail de thèse, les synthèses via les équations Équation 1, Équation 2 et Équation 3 conduisant à l'élaboration des composés métastables dopés ont été préférentiellement choisies.

Équation 3 : 
$$La_{2\cdot 2x}Ln_{2x}O_2S_2 + 2.0 \text{ Rb} \rightarrow oA-La_{2\cdot 2x}Ln_{2x}O_2S + Rb_2S$$
 (Ln = Ce, Pr, Eu)

#### IV.2.2 Synthèse haute température du composé stable hP-La<sub>2-2x</sub>Ln<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>S

Le composé stable *hP*-La<sub>2-2x</sub>Ln<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>S peut être élaboré selon plusieurs voie de synthèse <sup>122,125</sup>. Dans un souci de comparaison entre les propriétés de luminescence des deux polymorphes (stable et métastable), nous avons fait le choix de partir du même précurseur oxysulfure La<sub>2-2x</sub>Ln<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Équation 4). Dans le cas présent, ce dernier est introduit dans un tube scellé sous vide puis chauffé à haute température (900 °C) pendant 2h. Après la synthèse, le composé stable *hP*-La<sub>2-2x</sub>Ln<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>S (dopé) se trouve à l'extrémité chaude du tube. A l'autre extrémité du tube, le soufre élémentaire se cristallise naturellement. Ainsi, aucun lavage ou traitement est nécessaire pour séparer le soufre élémentaire du matériau pur *hP*-La<sub>2-2x</sub>Ln<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>S. Cette voie de synthèse a été utilisée pour la préparation de *hP*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S :x% Eu (x = 1, 2 et 3%) et pour *hP*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S :1% Pr.

Équation 4 :  $La_{2-2x}Ln_{2x}O_2S_2 \rightarrow hP-La_{2-2x}Ln_{2x}O_2S + 1/_8S_8$ 

## IV.3 Etude cristallochimique des variétés métastables dopées La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

Toutes les poudres des composés métastables ont été caractérisées par la technique de diffraction de rayons X. Les dopages au-delà de 1% se sont soldés par un échec, pour les raisons suivantes :

- Les diagrammes de diffraction de rayons X révèlent la présence de Ce<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> lors de la synthèse du précurseur La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> : 2% Ce<sup>3+</sup>. D'un point de vue chimique, la synthèse de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> : 1% Ce<sup>3+</sup> était un véritable challenge puisque le composé Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> isostructural à La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> n'existe pas. En effet, le composé Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> est connu pour être métastable et n'est obtenu que par désintercalation de Li ou Ag à partir de LiCeOS et AgCeOS <sup>127</sup>. De plus, l'équilibre des charges (Ce<sup>4+</sup>)<sub>2</sub> (O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub> (S<sup>2-</sup>)<sub>2</sub> est préféré à (Ce<sup>3+</sup>)<sub>2</sub> (O<sup>2-</sup>)<sub>2</sub> (S<sub>2</sub>) <sup>2-</sup>, suggérant que les cations Ce<sup>3+</sup> jouent un rôle de réducteur vis-à-vis des paires (S<sub>2</sub>) <sup>2-</sup>, ce qui a priori rend difficile l'élaboration du composé *o*.4-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dopé au cérium.
- L'oxysulfure La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> : 1% Pr<sup>3+</sup>, précurseur de *oA*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : 1% Pr<sup>3+</sup> pourrait être préparé pour une concentration en lanthanide plus élevée que celle du cérium, car La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> sont isostructuraux. Néanmoins, nos investigations se sont limitées ici à la concentration d'1%.

Les oxysulfures La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> : Eu<sup>3+</sup>, précurseurs de *aA*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu<sup>3+</sup> ont pu être préparés en tant qu'échantillons pur (1%) et quasi-pur (2 et 3%), marquées par l'apparition de l'impureté Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Figure 60). L'évolution des paramètres de maille et du volume (Figure 60 et Tableau 12) semble présenter une limite de substitution entre 1 et 2%. Pour des dopages supérieurs à 3%, les impuretés Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et *hP*-Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ont été systématiquement détectées comme sous-produits de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> : Eu<sup>3+</sup>, et restent présentes dans les échantillons désintercalés. Cette limite dans le dopage à l'europium située entre 1 et 2% peut provenir d'une faible solubilité des cations Eu<sup>3+</sup> dans la matrice La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ceci expliquerait pourquoi Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> n'existe pas.

**Tableau 12**: Paramètres de maille des composés oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S :  $x^{0}_{0}$  Eu (x = 0, 1, 2, 3).

	$oA-La_2O_2S:0\%$	oA-La2O2S :	oA-La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : 2%	oA-La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : 3%
	Eu	1% Eu	Eu	Eu
а	4.1489(3) Å	4.1486(5) Å	4.1462(5) Å	4.1460(6) Å
b	3.9752(3) Å	3.9744(5) Å	3.9712(5) Å	3.9703(6) Å
с	12.7275(9) Å	12.7197(16) Å	12.7139(12) Å	12.7091(17) Å
V	209.91(3) Å <sup>3</sup>	209.73(4) Å <sup>3</sup>	209.33(4) Å <sup>3</sup>	209.20(5) Å <sup>3</sup>



**Figure 60:** (a) Diagrammes de diffraction de rayons X de la série des composés  $0.4 - La_{2-2x}Eu_{2x}O_2S$  (x = 0.01, 0.02 et 0.03). (b) Apparition de l'impureté  $Eu_3O_4$  à partir de 2% de dopage en Eu, identifiée par (\*) dans les diffractogrammes en (a). (b) Graphe traduisant la diminution du volume en fonction du pourcentage de dopant Eu.

La **Figure 61** témoigne de la qualité des affinements Rietveld des poudres o.4-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dopés respectivement au cérium, praséodyme et europium aux taux de 1%. Le tableau 1 résume les valeurs des paramètres de maille et les facteurs de reliabilité. En annexe sont donnés les positions atomiques et les paramètres de déplacement atomiques. La **Figure 61b** montre que les volumes des mailles diminuent en passant de o.4-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S non dopé à o.4-La<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S, o.4-La<sub>1.98</sub>Pr<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S et o.4-La<sub>1.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S. Cette diminution des volumes est reliée à l'augmentation des rayons ioniques (en coordinance 6 et 8) selon la séquence Eu<sup>3+</sup>(0.95 et 1.07 Å) < Pr<sup>3+</sup>(0.99 et 1.13 Å) < Ce<sup>3+</sup>(1.01 et 1.14 Å) < La<sup>3+</sup>(1.03 et 1.16 Å). En outre, au sein de la série o.4-La<sub>2.2x</sub>Eu<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>S (x = 0.01, 0.02 et 0.03), le volume de maille décroit selon l'évolution du dopage en Eu<sup>3+</sup> (voir **Figure 60c**). Les pics de diffraction de rayons X des diagrammes des échantillons de la série (x = 0.01, 0.02 et 0.03) sont, pour tous les échantillons, bien définis, ce qui indique un bon état de cristallisation (voir **Figure 60a**).



**Figure 61**: Affinements Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X de o.A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dopé avec 1% Ce, 1% Pr et 1% Eu. (b) Graphe traduisant l'évolution du volume de la maille en fonction de la moyenne au cube des rayons ioniques des dopants. Les diagrammes DRX en rouge et noir représentent respectivement les diagrammes expérimentaux et calculés. La courbe en bleu représente la différence entre les intensités expérimentales et calculées. Les petites barres verticales grises indiquent les positions de pics de Bragg des composés o.A-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

		oA-La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S :			
		0% Ln	1% Ce	1% Pr	1% Eu
	а	4.1489(3) Å	4.1530(6) Å	4.1509(5) Å	4.1486(5) Å
	b	3.9752(3) Å	3.9780(6) Å	3.9755(4) Å	3.9744(5) Å
	с	12.7275(9) Å	12.7304(9) Å	12.7247(14) Å	12.7197(16) Å
-	V	209.91(3) Å <sup>3</sup>	210.31(5) Å <sup>3</sup>	209.98(4) Å <sup>3</sup>	209.73(4) Å <sup>3</sup>
	C_size (nm)	259.02	398.17	384.16	370.34
	χ2	1.38	1.42	1.56	2.23
	R(obs)(%)	1.87	3.42	5.03	2.34
	$R_{p}(\%)$	6.68	9.32	9.57	6.59
	$R_{wp}(\%)$	9.07	12.26	12.78	8.91

**Tableau 13** : Paramètres de maille, taille des cristallites, et facteurs de reliabilité de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : 1% Ln (Ln = Ce, Pr, Eu)

## IV.4 Caractérisation optique des poudres oA-La<sub>1.98</sub>Ln<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S (Ln = Ce, Pr, Eu)

#### a) Photoluminescence de *oA*-La<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S

Les spectres d'excitation et de photoluminescence des luminophores oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : 1% Ce, sont présentés dans la figure 4 et comparé à son analogue hP. Les détails expérimentaux sont donnés en annexe. L'émission øA-La2O2S dopé Ce3+ est très faible à température ambiante et indétectable à l'œil nu sous une excitation de 254 nm ou 365 nm avec une lampe prolabo de 15 watts. Pour cette raison, le spectre d'excitation de oA-La2O2S : 1% Ce a été collecté à 77K pour une longueur d'onde d'émission  $\lambda em = 506$  nm. L'excitation est caractérisée par un pic intense et large centré à 420 nm (2.95 eV) avec un épaulement à 318 nm suivi par un seuil d'absorption à 352 nm (voir Figure 62). Les bandes de basse énergie peuvent être associées sans ambiguïté aux transitions autorisées par la règle de Laporte Ce<sup>3+</sup> 4f  $\rightarrow$  5d, le début d'absorption étant probablement dû à l'absorption de la matrice hôte. L'émission détectée à 420 nm à 77 K, présente une large bande allant d'environ 425 nm à 750 nm. Cette bande peut uniquement être décomposée en trois contributions gaussiennes (639 nm, 556 nm et 494 nm (respectivement 1.94 eV, 2.23 eV et 2.51 eV)). Les deux bandes de plus faible énergie peuvent être attribuées aux contributions 5d  $\rightarrow$   $^{2}F_{7/2}$  et 5d  $\rightarrow$   $^{2}F_{5/2}$  d'un cation Ce<sup>3+</sup> sur une site donné du lanthane, avec une séparation énergétique  ${}^{2}F_{7/2}$  -  ${}^{2}F_{5/2}$  proche de la valeur théorique de 0.25 eV (2000 cm<sup>-1</sup>). Le pic à 494 nm serait attribué à la transition 5d  $\rightarrow$   $^{2}F_{7/2}$  du Ce localisé sur le second site La, sa contrepartie 5d  $\rightarrow$   $^{2}F_{7/2}$  (attendue à ~449 nm (2.76 eV)) étant manquante en raison d'un processus d'auto-absorption ou d'un phénomène de transfert d'énergie dû au chevauchement des spectres d'excitation et d'émission (voir Figure 62a).

Il convient de mentionner que les caractéristiques optiques de aA-La<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S, sont significativement différentes de celles de hP-La<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S, où les maxima d'excitation et d'émission sont situés respectivement à 340 nm et 415 nm <sup>128</sup>(voir **Figure 62b**). Cela se traduit par des paramètres chromatiques CIEx,y, qui passent de (0.172, 0.004) <sup>128</sup> à (0.302, 0.418) en allant du polymorphe stable hP au polymorphe métastable aA (voir **Figure 63**). Ce changement drastique est la conséquence du changement de la coordination du Ce et d'un bloc d censé être stabilisé en énergie lors du passage d'un polyèdre [CeO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>] à un polyèdre [CeO<sub>4</sub>S<sub>3</sub>] et [CeO<sub>4</sub>S<sub>4</sub>].



**Figure 62**: (a) Spectre d'excitation ( $\lambda em = 506 \text{ nm}$ ) en noir et d'émission en rouge ( $\lambda ex = 420 \text{ nm}$ ) de  $oA-La_2O_2S$ : 1%Ce à 77 K. La déconvolution du spectre d'émission avec une intensité adaptée est donnée en insert. (b) Spectres d'excitation ( $\lambda em = 415 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda ex = 340 \text{ nm}$ ) de hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S :1%Ce avec en insert, la déconvolution du spectre d'émission dont les deux contributions gaussiennes sont distantes de 1856 cm<sup>-1</sup> = 0.24 eV. Image adaptée à partir des données de <sup>128</sup>.



Figure 63 : Diagramme de chromaticité des luminophores stables et métastables La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Ln (Ln = Ce, Pr, Eu).

#### b) Photoluminescence de *oA*-La<sub>1.98</sub>Pr<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S

Le spectre d'excitation de  $\rho A$ -La<sub>1.98</sub>Pr<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S a été mesuré à  $\lambda em = 500$  nm comme indiqué dans la Figure 64a. Deux bandes d'absorption culminants à 292 et 275 nm (4.25 et 4.50 eV) sont observées, soit à des énergies significativement plus élevées que les absorptions observées dans la matrice hôte oA-La2O2S. Généralement, pour les activateurs Pr<sup>3+</sup>, ces bandes peuvent être associées à des transitions f-d, le bloc 4f<sup>2</sup> de Pr<sup>3+</sup> étant situé plus bas en énergie que le 4f<sup>1</sup> de Ce<sup>3+</sup> alors que la position en énergie des états 5d des deux cations devrait rester similaire. Le spectre de photoluminescence mesuré à  $\lambda ex = 292$  nm et à température ambiante met en évidence de nombreux multiplets situés à 506 nm, 550 nm, 638 nm et 670 nm assignés respectivement aux transitions  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{4}$ ,  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{5}$ ,  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{6}$  et  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}F_{2}$ . Par ailleurs, il est à noter que les émissions verte et rouge sont d'intensité équivalente, et la photoluminescence n'est pas modifiée si l'excitation passe de 292 à 275 nm. La principale différence entre les formes oA- et bP- du luminophore La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : 1% Pr, réside dans l'énergie d'excitation à plus grande longueur d'onde pour la forme hexagonale (292 vs 254 nm), et l'existence d'un  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}F_{2}$  intense dans la forme orthorhombique qui est faible dans la forme hexagonale (Figure 64b). Cela se traduit par un changement des paramètres colorimétriques CIEx,y, à savoir (0.272, 0.538) dans hP-La<sub>1.98</sub>Pr<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S contre (0.293, 0.513) dans oA-La<sub>1.98</sub>Pr<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S (voir Figure 63).



**Figure 64** : (a) Spectres d'excitation ( $\lambda em = 500 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda ex = 292 \text{ nm}$ ) de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S :1% Pr avec indexation des pics d'émission. (b) Spectres d'excitation ( $\lambda em = 500 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda ex = 254 \text{ nm}$ ) de hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S :1% Pr.

#### c) Photoluminescence de *aA*-La<sub>1.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S

L'excitation de 0/4-La198Eu0.02O2S est mesurée à la longueur d'onde d'émission maximale  $\lambda \text{em} = 620 \text{ nm}$ . Elle est caractérisée par une large bande et intense qui culmine à 345 nm (3.59 eV) (voir Figure 65a). Cette bande est généralement attribuée au transfert de charge du sommet de la bande de valence vers les cations  $Eu^{3+}$ , c'est-à-dire un transfert de charge de  $Eu^{3+} + S^2 \rightarrow Eu^{2+} +$ S<sup>-</sup>, avec les orbitales soufrées situées au sommets de la bande de valence de la matrice hôte. En outre, une deuxième bande est observée à 271 nm (4.57 eV) qui peut être attribuée par analogie à la littérature dédiée à *hP*-La<sub>1.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S à un transfert de charge de Eu<sup>3+</sup> + O<sup>2-</sup>  $\rightarrow$  Eu<sup>2+</sup> + O<sup>-</sup>. Son intensité est assez faible pour aA-La1,98Eu0.02O2S, et diminue lorsqu'on accroît la concentration en Eu (Figure 66). La faible intensité du transfert de charge  $Eu^{3+} + O^{2-} \rightarrow Eu^{2+} + O^{-}$  par rapport au transfert  $Eu^{3+} + S^2 \rightarrow Eu^{2+} + S^2$  pourrait être associée à des défauts, le premier étant semble-t-il beaucoup plus sensible que le second à leur présence<sup>129</sup>. Enfin, des pics étroits et de faible intensité sont observés à 363, 394, 402 et 414 nm, et sont attribués aux excitations 4f-4f directes. Le spectre de luminescence de o/A-La<sub>1.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>S, mesuré à 345 nm, est également présenté dans la Figure 65a avec indexation des pics. Les émissions des niveaux  ${}^{5}D_{I}$  (J = 0 et 1) à  ${}^{7}F_{I}$  (J = 1, 2, 3 et 4) sont clairement distincts, avec les transitions  ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  (doublet),  ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  (singulet),  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (singulet),  ${}^{5}D_{1} \rightarrow {}^{7}F_{3}$  (singulet) et  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  (singulet) centrées respectivement à ~ 534, 554, 580, 587, et 595 nm, et les transitions  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  (triplet),  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$  (triplet) et  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$  (quadruplet) respectivement centrées à ~ 621, 655, et 704 nm. L'émission rouge  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , associée aux transitions forcées et hypersensibles du dipôle électrique, et l'émission rouge foncée  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ , associée à une faible émission forcée du dipôle électrique, sont les principales contributions des spectres de luminescence corrélés aux cations Eu<sup>3+</sup> sur les deux sites atomiques C<sub>2v</sub>, i.e. des sites sans centre d'inversion qui les rendent actifs. L'émission orange des transitions  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ,  ${}^{5}D_{1} \rightarrow$  ${}^{7}F_{3}$  et  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  sont moins intenses, mais significativement plus fortes que tous les autres pics restants. La transition  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  est associée au pic à 580 nm. Ce pic est unique suggérant qu'un seul activateur est actif, c.à.d. un cation  $Eu^{3+}$  sur l'un des deux sites du lanthane [LaO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>] et [LaO<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] uniquement. Mais une telle hypothèse peut être réfutée car l'excitation via le transfert de charge  $Eu^{3+} + O^{2-} \rightarrow Eu^{2+} + O^{-}$ à 256 nm conduit à l'apparition d'un triplet (500, 506 et 513 nm) attribué à la transition  ${}^{5}D_{2} \rightarrow {}^{7}F_{3}$  tandis que le bloc associé à la  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$  est fortement perturbé avec des pics à 661, 663 et 669 nm et le bloc  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  se déplace d'environ 620 nm à environ 624 nm (voir Figure 67). Cela suggère clairement une émission à deux-sites résolue par la longueur d'onde d'excitation.



**Figure 65**: (a) Spectres d'excitation ( $\lambda em = 620 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda ex = 345 \text{ nm}$ ) de  $oA-La_2O_2S$  :1% Eu à température ambiante avec indexation des pics d'émission. (b) Spectres d'excitation ( $\lambda em = 624 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda ex = 256 \text{ nm}$ ) de  $bP-La_2O_2S$  :1% Eu à température ambiante avec indexation des pics d'émission.



**Figure 66**: Spectre d'excitation de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S :  $x^{0}/_{0}$  Eu (x = 1, 2, 3) marqué par la diminution de l'intensité de la bande liée au transfert de charge O<sup>2-</sup>  $\rightarrow$  Eu<sup>3+</sup>.



**Figure 67**: Spectre d'émission à température ambiante de 0.A-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : 1% Eu aux longueurs d'onde d'excitation  $\lambda ex = 345$  nm et  $\lambda ex = 256$  nm.

Les spectres d'excitation ( $\lambda em = 624 \text{ nm}$ ) et d'émission ( $\lambda ex = 256 \text{ nm}$ ) de *hP*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S :1% Eu sont donnés dans la **Figure 65b**. La principale différence entre les échantillons *oA* et *hP* réside dans l'existence d'une bande intense de transfert de charge Eu<sup>3+</sup> + O<sup>2-</sup>  $\rightarrow$  Eu<sup>2+</sup> + O<sup>-</sup>, dans la variété thermodynamiquement stable qui est presque absente dans le matériau métastable. Comme mentionné précédemment, cela peut provenir de la présence de défauts, mais nous pouvons également suggérer que l'électron promu dans un tel transfert est rétrocédé à la matrice hôte ce qui favorise un retour non radiatif à l'état fondamental. En fait, le gap énergétique de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (3.88 eV) est significativement plus bas que celui de hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (4.13 eV). Par conséquent, l'absorption propre de la matrice chevauche la bande de transfert de charge  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  déclenchant possiblement une forte délocalisation de l'électron photogénéré suivie d'une perte de luminescence. Néanmoins, la caractéristique la plus frappante du spectre de luminescence lors du passage de oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu à hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S :Eu concerne l'émission orange beaucoup moins intense que la rouge dans la variété oA que hP. Enfin, cela conduit à température ambiante à des paramètres CIEx,y de 0.618 et 0.369 pour oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : 1% Eu et 0.585 et 0.413 pour hP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : 1%Eu (**Figure 63**).

#### **IV.5** Conclusion

Dans ce chapitre, les précurseurs La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> dopés avec différentes terres rares (Ce, Pr, Eu) ont été élaborés puis la moitié des soufres des dimères S2 a été désintercalée avec du rubidium. Les produits métastables oA-La2O2S dopés qui en résultent, ont fait l'objet d'une étude des propriétés de luminescence. Les analyses de diffraction de rayons X de ces oxysulfures métastables ont suggéré qu'au-delà de 1%, il y a formation d'impuretés pour les différentes matrices dopées. Par conséquent, les études de photoluminescence ont été effectuées sur la base d'un dopage à 1% pour les différentes terres rares. Cette analyse de luminescence a révélé que les oxysulfures métastables sont d'excellentes matrices hôtes qui luminescent sous excitation extérieures. Le luminophore métastable a donc naturellement été comparé à son homologue stable. Des disparités ont été observées au niveau de leur spectre de luminescence pour les dopages au cérium et à l'europium. A l'opposé, les variétés oA- et hP- dopées, au praséodyme présentent des spectres de luminescence très similaires. Cela se traduit sur les paramètres CIEx,y. On note un changement drastique de couleur pour le dopage au cérium selon qu'on passe de la variété stable de couleur violette à la nouvelle variété métastable de couleur verte. Cette observation est également le cas pour l'europium avec un changement drastique de l'orange vers le rouge. Cette comparaison des deux polymorphes, souligne l'importance de l'environnement chimique de la terre rare sur les propriétés de luminescence (i.e. une symétrie locale, nombre et nature des ligands). Cette étude présente le premier exemple de matériau fonctionnel obtenu par désintercalation topochimique du soufre.

### **Conclusion générale**

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le contexte de la conception raisonnée de nouveaux oxysulfures fonctionnels par topochimie. Cette thèse fait suite à des travaux antérieurs menés à l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, qui ont mis en exergue l'activité rédox de l'anion (S2)<sup>2-</sup> au travers de l'intercalation topochimique de métaux de transition dans les polychalcogénures comme La2O2S2 et Ba2F2S2. Les premiers résultats obtenus lors de la thèse de Driss Dalel en 2016, avait démontré l'intercalation à basse température du cuivre dans ces précurseurs pour former les produits quaternaires La2O2Cu2S2 et Ba2F2Cu2S2 montrant une forte filiation structurale avec les précurseurs. Dans ce contexte l'objectif de cette thèse était d'utiliser cette topochimie basée sur l'activité rédox des dimères de soufre pour former de nouveaux édifices cristallins métastables fonctionnels par intercalation de métaux. Mais au cours de ce travail, cette nouvelle topochimie basée sur l'activité rédox des dimères a pu être étendue au cas encore inconnu où elle mène à la désintercalation d'un soufre sur deux des dimères. Cette topochimie du soufre est devenue le centre de mon travail de thèse et a abouti de façon originale à un nouvel axe de recherche basé sur l'étude des nouveaux oxysulfures métastables oA-Ln2O2S. Cette thèse comporte 3 volets étroitement liés : une étude fine des précurseurs Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> dont la résolution structurale reportée dans la littérature présente des ambiguïtés, l'élaboration d'une nouvelle famille d'oxysulfure métastables oA-Ln2O2S par désintercalation topochimique du soufre dans les précurseurs Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, et l'étude des fonctionnalités de ces nouveaux oxysulfures via notamment l'investigation de leurs propriétés de luminescence.

Le premier volet de cette thèse a consisté à réexaminer la structure des oxysulfures  $Ln_2O_2S_2$ qui était jusqu'à présent, majoritairement décrite dans la littérature par les modèles quadratique (*I4/mmm*) de Ballestracci et orthorhombique (*Cmce*) d'Ostoréro. Globalement, les deux modèles décrivent ces matériaux sous forme d'empilement de feuillets fluorine  $2/\infty[Ln_2O_2]^{2+}$  alternant avec un plan de dimères ( $S_2$ )<sup>2-</sup>. La différence notable entre ces deux modèles se situe au niveau de l'ordonnancement (ordonné dans le modèle d'Ostoréro et désordonné dans celui de Ballestracci) le long de l'axe d'empilement des plans de disulfures. Nous avons démontré sur la base d'analyse de diffraction de rayons X sur poudres, que le modèle adéquat pour décrire la structure des composés  $Ln_2O_2S_2$  consiste en une structure intermédiaire à celles proposées par Ostoréro et Ballestracci. En effet, une analyse fine des structures via affinement Rietveld a révélé l'existence de pics de réflexion (*021*, *112* et *221*) pas pris en compte par le modèle de Ballestracci et a contrario surestimés par le modèle d'Ostoréro. Nous avons proposé un modèle hybride de groupe d'espace *Cmce* dans lequel l'ajout d'un atome supplémentaire de soufre permet d'expliquer tous les pics de réflexions, et *in fine,* lève l'ambigüité structurale autour des oxysulfures Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

Le deuxième volet de cette thèse a consisté en l'élaboration des oxysulfures métastables aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S via la désintercalation de la moitié des atomes de soufre de chaque paire S<sub>2</sub> dans les matériaux de départ Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ces oxysulfures métastables qui cristallisent dans une symétrie orthorhombique de groupe d'espace *Amm2*, sont obtenus en faisant réagir à basse température un métal alcalin avec les composés Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Précisément, les dimères de soufre (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> incorporés dans les matériaux de départ ont été réduits en S<sup>2-</sup> consécutivement au transfert des électrons du métal (Na, K, Rb) vers les niveaux vides  $\sigma^*$  du dimère ((S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> + 2 A<sup>0</sup>  $\rightarrow$  S<sup>2-</sup> + A<sub>2</sub>S, A = Na, K, Rb). Nous avons ensuite montré que cette chimie liée à l'activité rédox du soufre est réversible et mène aux composés *a*/4-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub> et Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, successivement après intercalation partielle et complète du soufre dans le produit métastable *a*/4-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Cette topochimie réversible du soufre qui est illustrée dans la **Figure 68** a donc été breveté en raison de sa potentielle application dans le stockage électrochimique de l'énergie.

Le troisième volet de cette thèse a concerné l'exploration des propriétés de luminescence des oxysulfures métastables aA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S dopés aux terres rares, comparativement à son homologue stable bP-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S utilisé ces cinquante dernières années comme luminophore. Cette étude avait pour objectif de présenter une alternative par chimie douce topotactique dans la conception de nouvelles matrices luminophores. Pour cela, des précurseurs La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> dopés aux terres rares (Ce, Pr et Eu) ont été élaborés puis désintercalés. Cette étude démontre que les oxysulfures métastables résultants luminescent et présentent des spectres très différents vis-à-vis de leur homologue stable. Alors que le polymorphe stable bP dopé Ce possède une luminescence violette, celle du composé métastable aA dopé Ce a une luminescence verte. Concernant le dopage à l'europium la variété stable, émet dans l'orange sous excitation UV tandis que la variété métastable émet plutôt dans le rouge dans les mêmes conditions. Ce changement drastique de couleur d'une variété à l'autre démontre l'influence de la structure de la matrice sur les propriétés de luminescence et peut être relié à la présente de deux sites de luminescence dans le polymorphe métastable au lieu d'un seul dans le polymorphe stable. Cette étude a donc mis en évidence la richesse de la topochimie du soufre pour obtenir une nouvelle matrice métastable luminophore aA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

Au final, cette thèse a ouvert une nouvelle voie d'intercalation topochimique réversible du soufre basée sur l'activité rédox de l'anion. Nous avons montré durant ces travaux qu'il est possible d'étendre le concept d'intercalation topochimique basée classiquement sur l'activité rédox du cation comme appliqué dans les dispositifs de stockage de l'énergie, à une intercalation topochimique

basée sur l'activité rédox de l'anion. Ce nouveau concept topochimique « purement » anionique repose sur une étude précise des précurseurs, la réduction des dimères de soufre incorporés dans les matériaux de départ, et la forte corrélation structurale existant entre précurseurs et produits. Cette voie alternative de conception de matériau, cette topochimie est également fonctionnelle. Elle a permis de développer un nouveau matériau de cathode *oA*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S pour batterie reposant sur l'intercalation et la désintercalation du soufre, d'élaborer une nouvelle famille de matériaux métastables *oA*-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S non-centrosymétriques pour l'optique non-linéaire, et une nouvelle matrice luminophore *oA*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S aux propriétés de luminescence inédite.

Par ailleurs, cette nouvelle topochimie ouvre de nouvelles perspectives. Durant les derniers mois de cette thèse, nous nous sommes intéressé à la possible intercalation de l'oxygène dans les oxysulfures métastables aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. En effet la littérature consacrée aux oxysulfures stables bP-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (Ln = Pr, Nd), mentionne une prise de masse sous flux d'oxygène dans la gamme 700 °C - 1000 °C, conduisant à la formation d'oxysulfates Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nous avons donc étudié la prise de masse sous oxygène des oxysulfures métastables aA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Les analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées sous flux d'oxygène entre 25 et 1000 °ont montré deux paliers de prise de masse (le premier de 300 °C à 700 °C, et le second de 700 °C à 1000°C) aboutissant à la formation des oxysulfates. Ce résultat préliminaire suggère la formation d'une nouvelle phase « sulfite » à la suite de la prise de masse débutant à 300 °C. De nombreuses investigations ont été réalisées sur la poudre de cette nouvelle phase et ont confirmé la formation de groupement SO<sub>x</sub>. Mais à ce jour la structure du matériau n'a pas encore pu être résolue. Néanmoins ces résultats ouvrent l'une des principales perspectives de ce travail de thèse qui sera d'étudier l'intercalation topochimique de l'oxygène à basse température dans ces polymorphes métastables, et de résoudre la structure du composé intermédiaire Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.



**Figure 68**: Aperçu de la riche topochimie du soufre à basse température dans le système Ln-O-S. L'intercalation et la désintercalation topochimique du soufre dans l'oxysulfure  $Ln_2O_2S_2$  conduisant à la formation de deux nouveaux oxysulfures métastables oA- $Ln_2O_2S$  et oA- $Ln_2O_2S_{1.5}$ . Image adaptée de la publication Nature Communication

## Production scientifique Louis-Béni Mvélé

Articles en cours de publication

[1] Julio César Espinosa-Angeles, Eric Quarez, **Louis-Béni Mvélé Eye'a**, Camille Douard, Antonella Iadecola, Hui Shao, Pierre-Louis Taberna, Patrice Simon, Olivier Crosnier and Thierry Brousse.

 $Li_xWO_3$  Hexagonal Tungsten Bronze as electrode material for fast energy storage devices in aqueous media (soumission à Elsevier le 14 novembre 2022)

[2] Louis-Béni Mvélé, Shunsuke Sasaki, Camille Latouche, Phillipe Deniard, Etienne Janod, Isabelle Braems, Stéphane Jobic, Laurent Cario

Revisiting the crystal structure of layered oxychalcogenides  $Ln_2O_2S_2$  (Ln = La, Pr, Nd) (soumission à Inorganic Chemistry le 13 janvier 2023)

[3] Louis-Béni Mvélé, Shunsuke Sasaki, Phillipe Deniard, Yoshihiro Tsujimoto, Etienne Janod, Catherine Guillot-Deudon, Mayté Caldes, Benoit Corraze, Stéphane Jobic, Laurent Cario A family of metastable non centrosymmetric oxysulfides synthesized by an anionic redox topochemical sulfur deintercalation reaction (En attente de soumission à JACS)

[4] Louis-Béni Mvélé, Shunsuke Sasaki, Florian Masuyeau, Isabelle Braems, Catherine Guillot-Deudon, Mayté Caldes, Etienne Janod, Isabelle Braems, Benoit Corraze, Stéphane Jobic, Laurent Cario

Synthesis and photoluminescent properties of doped metastable oxysulfides  $oA-La_2O_2S$  (Article en cours d'écriture, soumission à Materials horizons)

#### Brevet

[1] L. Cario, S. Sasaki, S. Jobic, M.T. Caldes, C. Guillot, E. Janod, B. Corraze, L-B. Mvélé, I. Braems.

Electrochemical cells based on intercalation and deintercalation of chalcogen anions

Brevet FR N° 20/14131 (2020) (WO2022136707A1)

#### **Communications orales**

[1] <u>Louis-Béni Mvélé Eyé'a</u>, Shunsuke Sasaki, Isabelle Braems, Catherine Guillot-Deudon, Mayté Caldes, Etienne Janod, Benoit Corraze, Stéphane Jobic, Laurent Cario.

Topochemical synthesis of new metastable rare earth oxysulfides materials

Journée des doctorants (JDD 2021), 15-16Avril 2021 - IMN Nantes.

[2] <u>Louis-Béni Mvélé Eyé'a</u>, Shunsuke Sasaki, Isabelle Braems, Catherine Guillot-Deudon, Mayté Caldes, Etienne Janod, Benoit Corraze, Stéphane Jobic, Laurent Cario.

Topochemical synthesis of new metastable rare earth oxysulfides materials

Journées de l'école doctorale 3M, 27-28 mai 2021- Lemans, Conférence en ligne

[3] <u>Louis-Béni Mvélé Eyé'a</u>, Shunsuke Sasaki, Isabelle Braems, Catherine Guillot-Deudon, Mayté Caldes, Etienne Janod, Benoit Corraze, Stéphane Jobic, Laurent Cario.

Topochemical sulfur deintercalation and intercalation in rare earth oxysulfide compounds for synthesis of new metastable materials

Journée de l'École Doctorale 3M, 4 novembre 2021, Nantes.

[4] <u>Louis-Béni Mvélé Eyé'a</u>, Shunsuke Sasaki, Isabelle Braems, Catherine Guillot-Deudon, Mayté Caldes, Etienne Janod, Benoit Corraze, Stéphane Jobic, Laurent Cario.

Topochemical sulfur deintercalation and intercalation in rare earth oxysulfide compounds for synthesis of new metastable materials

Journées de la Division de la Chimie du Solide, 15-19 Novembre 2021, Conférence en ligne.

[5] <u>Laurent Cario</u>, Shunsuke Sasaki, Louis-Béni Mvélé, Catherine Guillot-Deudon, Maria Teresa Caldes, Isabelle Braems, Benoît Corraze, Etienne Janod, and Stéphane Jobic

Design and topochemical synthesis of metastable (oxy-)chalcogenide materials

2021 MRS Fall meeting, 6-8 Décembre 2021, Boston Massachussets, USA,

[6] <u>L. Cario</u>, S. Sasaki, L.-B. Mvélé, D. Driss, C. Guillot-Deudon, M.-T. Caldes, E. Janod, I. Braems, B. Corraze, S. Jobic

Chalcogenide topochemistry and the design of metastable oxy-chalcogenide materials

International Conference on Mixed-Anion Compounds, 7-10 décembre 2021, Chambre du commerce et de l'industrie, Kobe, Japon, *Conférence en ligne*.

[7] <u>L. Cario</u>, S. Sasaki, **L.-B. Mvélé**, D. Driss, C. Guillot-Deudon, M.-T. Caldes, E. Janod, B. Corraze, S. Jobic

Intercalation topochimique dans des composés (oxy)chalcogénures basée sur l'activité redox des anions.

Séminaire du Collège de France, 28 Février 2022

[8] <u>Louis-Béni Mvélé Eyé'a</u>, Shunsuke Sasaki, Isabelle Braems, Catherine Guillot-Deudon, Mayté Caldes, Etienne Janod, Benoit Corraze, Stéphane Jobic, Laurent Cario.

Metastable rare earth oxysulfides synthesised by sulfur topochemical deintercalation

2021 E-MRS Spring meeting, 30 mai au 3 juin 2022, Conférence en ligne.

[9] <u>L. Cario</u>, S. Sasaki, **L.-B. Mvélé**, D. Driss, C. Guillot-Deudon, I. Braems, M.-T. Caldes, E. Janod, B. Corraze, S. Jobic

Une topochimie basée sur l'activité redox des anions dans des composés (oxy)chalcogénures.

Jeudis de la chimie du solide, SCF, 12 novembre 2022, Conférence en ligne.

#### Posters

[1] <u>Louis-Béni Mvélé Eyé'a</u>, Shunsuke Sasaki, Isabelle Braems, Catherine Guillot-Deudon, Mayté Caldes, Etienne Janod, Benoit Corraze, Stéphane Jobic, Laurent Cario.

Topochemical deinsertion of sulfur to form new metastable rare earth oxysulfides materials

Conférence Internationale sur les composés à anions mixtes, 7-10 décembre 2021, Kobe Japon. *Conférence* en ligne.

[2] <u>Louis-Béni Mvélé Eyé'a</u>, Shunsuke Sasaki, Isabelle Braems, Catherine Guillot-Deudon, Mayté Caldes, Etienne Janod, Benoit Corraze, Stéphane Jobic, Laurent Cario.

Topochemical sulfur deintercalation and intercalation in rare earth oxysulfide compounds for synthesis of new metastable materials

Journée de l'École Doctorale 3M, 2 juin 2022, Rennes.

[3] <u>Louis-Béni Mvélé Eyé'a</u>, Shunsuke Sasaki, Isabelle Braems, Catherine Guillot-Deudon, Mayté Caldes, Etienne Janod, Benoit Corraze, Stéphane Jobic, Laurent Cario.

Nouveaux oxysulfures de terres rares métastables synthétisés par désintercalation topochimique du soufre

GDR Chalco, 20-21 juin 2022, Dijon.

## Annexe A

## Techniques de Caractérisation

expérimentales et computationnelles

#### A-1) Techniques de caractérisations expérimentales

#### A1- 1) Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie X à dispersion d'énergie est une technique d'analyse chimique qui est basée sur l'identification des éléments chimiques obtenue à partir des rayons X générés suite à l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons (voir **Figure A1**). Dans le cadre de cette thèse, les poudres des échantillons oxysulfures :  $Ln_2O_2S_2$  et oA- $Ln_2O_2S$  (Ln = La (non dopés et dopés), Pr et Nd), et oA- $Ln_2O_2S_{1.5}$  (Ln = La, Pr), ont été enrobés dans de l'époxy et les composites ainsi préparés sont polis pour obtenir une surface plane. Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (JEOL 5800 LV équipé d'un détecteur SAMx SDD) à 20 KeV. Les standards internes calibrés ont été utilisés pour quantifier les pourcentages atomiques de lanthanides, de l'oxygène, et du soufre sont résumés dans la figure A1.



**Figure A1-1**: Illustration d'une analyse chimique par spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) avec en insert le tableau des éléments chimiques et les standards servant pour leurs quantifications atomiques dans l'échantillon.

#### A1-2) Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X se base sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes qui constituent le matériau. Suite à cette interaction, un phénomène de diffraction peut avoir lieu au niveau des plans cristallographiques qui contient les atomes. Cette technique de caractérisation structurale, permet d'identifier la nature des phases en présence dans un échantillon. La loi de Bragg, permet d'accéder aux conditions d'interférence constructives i.e. l'indexation du diagramme de diffraction. Elle donnée par l'expression  $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ , où  $d_{hkl}$  est la distance entre 2 plans cristallographiques d'indice h, k et l,  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et les plans (hkl),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident et n est un entier associé à l'ordre de la diffraction.

Dans ce travail de thèse, les diffractions de rayons X sur les poudres des oxysulfures  $Ln_2O_2S_2$ , oA et hP- $Ln_2O_2S$ , et oA- $Ln_2O_2S_{1.5}$  ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre Bruker D8 Advance (Bragg-Brentano,  $\theta$ -2 $\theta$ ) équipé d'un détecteur Lynxeye et d'une anticathode en cuivre ( $\lambda_{Cu} = 1.540598$  Å). Ces diagrammes de diffraction de rayons X ont été collectés à température ambiante et majoritairement de 10 à 90° en 2 $\theta$  avec un pas de 0.009°.



**Figure A1-2** : Schéma illustrant une mesure de diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre configuré en géométrie Bragg-Brentano.

Après l'acquisition des données de diffraction et son indexation par la loi de Bragg, on réalise un affinement de Lebail puis de Rietveld. Le premier permet d'accéder aux paramètres de maille à partir de la méthode des moindres carrées effectuée sur le diagramme de diffraction. La deuxième, consiste à déterminer les paramètres de structure : c'est la méthode Rietveld <sup>130</sup>. Cette dernière nécessite un temps d'acquisition plus long (environ 6 heures) et une préparation minutieuse de l'échantillon (tamisage de la poudre, choix du porte échantillon, etc.) pour réduire les effets dus à une possible orientation préférentielle. La méthode Rietveld consiste principalement à minimiser la fonction :  $\sum_{i} W_{I} (Y_{i \ exp} - Y_{i \ cal})^{2}$  où  $Y_{i \ exp}$  et  $Y_{i \ cal}$  sont respectivement l'intensité expérimentale et calculée à 2 $\theta$ i,  $W_{i} = \frac{1}{\sigma^{2}(Y_{i \ exp})}$  correspond au poids statistique de chaque mesure avec  $\sigma^{2}(Y_{i \ exp})$  la variance. L'intensité calculée est donnée par l'expression :  $S \sum_{k} L_{k} F_{k}^{2} \Omega(2\theta_{i} - 2\theta_{k}) A_{k} P_{k} + Y_{i \ BF}$ 

- S facteur d'échelle
- L<sub>k</sub> facteur de Lorentz-polarisation
- $F_k$  facteur de structure
- $\Omega(2\theta_i 2\theta_k)$  fonction de profil
- A<sub>k</sub> fonction d'asymétrie
- *P<sub>k</sub>* fonction qui prends en compte l'orientation préférentielle
- Y<sub>i BF</sub> intensité du fond continu

L'affinement est réalisé avec le logiciel Jana2006<sup>131</sup> avec la fonction de profil de Lorentz. Les facteurs de reliabilité Rp, Rwp, et Robs, renseigne sur la qualité de l'affinement.

#### A1-3) Spectroscopie Raman

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé le spectromètre Renishaw, équipé d'un laser de 514 nm et disponible au laboratoire. La puissance du spectromètre a été maintenue à 0.15 mW pour tous les échantillons, et deux mesures en différents points ont été effectuées afin de s'assurer de leur l'homogénéité chimique.

#### A1-4) Spectroscopie d'absorption UV-vis

Les spectres de réflectance diffusées sur les échantillons en poudres des précurseurs  $Ln_2O_2S_2$  et des produits  $oA-Ln_2O_2S$ , ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary équipé d'une sphère d'intégration de Ø 60 mm et contrôlés par un ordinateur à l'aide du logiciel Cary WinUV.

Les spectres ont été collectés de 250 nm à 1000 nm (1.24 eV à 4.96 eV). La réflectivité R des échantillons a été calibrées en utilisant de la poudre de Halon (Varian) comme référence de la réflectivité à 100%. Ces spectres ont subi une transformation de Kubelka-Munk K/S =  $(1-R)^2/(2R)$ <sup>132</sup> pour l'obtention des gaps optiques.

## A1-5) Diffraction électronique par précession des électrons en mode tomographie (PEDT) sur oA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub>

L'échantillon de aA-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub> a été broyée dans l'éthanol et une goutte de la suspension a été déposée et séchée sur une grille en or muni d'un film mince de carbone perforé. Les données de diffraction électronique 3D (3D ED)<sup>133</sup> ont été collectées à température ambiante, en utilisant la technique de PEDT sur un microscope électronique en transmission (MET) Philips CM120 (Vacc = 120 kV, LaB<sub>6</sub>) équipé d'un dispositif de précession Nanomegas Digistar et d'une caméra CCD Olympus Veleta. L'ensemble des données PEDT a été obtenu sur plusieurs cristaux en utilisant un angle de précession de 1° et un pas d'inclinaison de 1°.

#### A1-6) Imagerie haute résolution par microscope électronique en transmission

Les échantillons *oA*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et *oA*-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub> ont été préparés par dispersion des poudres pulvérulentes dans l'éthanol puis en déposant la suspension sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone perforé. L'imagerie par contraste Z a été réalisée sur le microscope Themis du laboratoire. Ce dernier est équipé d'un détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) (Fischione) qui fonctionne à une tension d'accélération de 80 ou 300 kV, avec un angle de convergence de 21.4 mrad et un angle de collection de 63-200 mrad. En outre, il est équipé du système Super-X à 4 détecteurs SDD permettant l'analyse EDS. Le programme Dr Probe <sup>134</sup> permet de réaliser des simulations d'images.

#### A1-7) Photoluminescence

Les spectres de luminescence ont été obtenus à température ambiante avec un spectrophotomètre Fluorolog 3 de Jobin-Yvon utilisant une lampe au xénon (450 W) et un tube photomultiplicateur (PMT) R13456 de Hamamatsu. Un cryostat a été utilisé pour les mesures à basse température.

#### A1-8) Spectroscopie de génération de seconde harmonique (SHG)

Les mesures SHG ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un amplificateur à paramètre optique (Spectra Physics TOPAS Prime) excité par un amplificateur régénératif en saphir titane (Ti-Sap) (Spectra Physics Solstice) comme source de lumière d'excitation, avec une largeur d'impulsion de 100 fs, une fréquence répétée d'1 kHz, une densité d'excitation de 1.0 mJ=(impulsion.cm<sup>2</sup>) et de longueur d'onde  $\lambda = 1200$  nm. La luminescence des échantillons a été controlée à l'aide d'un spectromètre (Jovan-Ybon Triax550) équipé d'un dispositif à couplage de charge (Andor Technology DU420A).

#### A1-9) Mesure de la susceptibilité magnétique

Les mesures magnétiques ont éé effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID MPMS Quantum Design dans la gamme à zéro (ZFC) et à camp froid (FC) a été mesurée sur un échantillon de poudre oA-Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S de masse m = 55,6 mg sous un champ appliqué de 1000 Gauss. Les données ont été corrigées de la contribution du porte échantillon et du diamagnétisme de cœur des éléments constitutifs.
## A-2) Techniques de caractérisations computationnelles

### A2-1) USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography)

Le logiciel USPEX se base sur un algorithme évolutionnaire pour effectuer une recherche globale de structures cristallines. Dans ce travail de thèse, les lignes de code de cet algorithme ont été interfacé avec le logiciel VASP (Vienna Ab inito Simulation Package) pour la relaxation de la DFT des structures (la forme, le volume, les positions atomiques sont optimisées par VASP). L'algorithme évolutionnaire permet la prédiction de structures stables et métastables uniquement à partir de la composition chimique, dans notre cas  $Ln_2O_2S$  (Ln = La, Pr, Nd). Initialement, une population de 80 structures créées aléatoirement ont été considérées comme la première génération. Les structures considérées comme « mauvaises » sont écartées. Les structures restantes, qui forment les structures parentales, permettent de produire la génération suivante. Une nouvelle structure candidate a été produite à partir des structures parentales en utilisant l'un des quatre opérateurs :

- (i) L'hérédité (50%)
- (ii) La permutation (10%)
- (iii) Les mutations du réseau (10%)
- (iv) La mutation douce (10%)

Soit 80% des nouveaux candidats ont été générés à partir d'opérateurs évolutionnaires, tandis que 20% ont été produits de manière aléatoire. Nous avons vérifié que nos résultats n'étaient pas sensibles aux paramètres (taille de la population initiale, rapport entre les quatre opérateurs), en effectuant plusieurs implémentations avec eux en variant de 10% autour de la valeur nominale indiquée ici. La recherche USPEX s'est terminée lorsque le minimum de structure global a été trouvé dans les 10 dernières générations. Chaque recherche USPEX a été effectuée au moins deux fois pour garantir la convergence vers un minimum global. Les relaxations de structure et les calculs d'énergie ont été effectués par le code externe VASP (5 fichiers INCAR, 5 étapes par phase). Le nombre total d'atomes dans la maille primitive étant de 40.

#### A2-2) Analyse computationnelle Raman

Les calculs ont été effectués sur le matériau orthorhombique  $La_2O_2S_2$  en utilisant les programmes CRYSTAL17 et VASP respectivement pour les propriétés vibratoires et les propriétés électroniques en utilisant les fonctionnelles hybrides. Le logiciel CRYSTAL17 a été utilisé pour simuler les propriétés vibrationnelles (IR et Raman). Pour cela, la fonction hybride PBEsol0 a été utilisée et la zone de Brillouin a été échantillonnée avec 456 k points. La tolérance sur la variation d'énergie totale a été fixée à 10<sup>-8</sup>. Pour les atomes O et S, les pov ECP\_Heifets\_2013 a été choisi. Le programme VASP a été utilisé pour déterminer le coût énergétique associé à une rotation de 90° d'un plan de soufre sur une supermaille orthorhombique de 48 atomes (fonction PBE) et pour déterminer la structure électronique et la fonction diélectrique imaginaire  $\epsilon$ 2 (fonction HSE06).

# Références bibliographiques

- (1) Chimie douce et science des matériaux p27 N°234 L'Actualité Chimique, le journal de la SCF. *Société Chimique de France (SCF)*.
- (2) Vers une chimie douce bio-inspirée p64 N°348-349 L'Actualité Chimique, le journal de la SCF. *Société Chimique de France (SCF)*.
- (3) Livage, J.; Coradin, T.; Roux, C. Encapsulation of Biomolecules in Silica Gels. J. Phys.: Condens. Matter 2001, 13 (33), R673–R691. https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/33/202.
- (4) N°231 janvier 2000 L'Actualité Chimique, le journal de la SCF. *Société Chimique de France (SCF)*.
- (5) Rouxel, J.; Tournoux, M. Chimie Douce with Solid Precursors, Past and Present. *Solid State Ionics* **1996**, *84* (3), 141–149. https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00019-7.
- (6) Du, X.; Zhang, R.; Li, D.; Hu, C.; Garcia, H. Molybdenum Carbide as Catalyst in Biomass Derivatives Conversion. *Journal of Energy Chemistry* 2022, 73, 68–87. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.05.014.
- (7) Tarascon, J.-M. Chimie du solide et énergie. Exemples et avenir d'une science millénaire: Leçon inaugurale. *Collège de France* **2014**.
- (8) Livage, J. Chimie Douce : From Shake-and-Bake Processing to Wet Chemistry. *New Journal of Chemistry* **2001**, *25* (1), 1–1. https://doi.org/10.1039/B009233I.
- Poul, L.; Jouini, N.; Fiévet, F. Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. *Chem. Mater.* 2000, *12* (10), 3123–3132. https://doi.org/10.1021/cm991179j.
- (10) Boldyrev, V. V. Topochemistry and Topochemical Reactions. *Reactivity of Solids* **1990**, *8* (3), 231–246. https://doi.org/10.1016/0168-7336(90)80023-D.
- (11) Schöllhorn, R. Reversible Topotactic Redox Reactions of Solids by Electron/Ion Transfer. Angewandte Chemie International Edition in English 1980, 19 (12), 983–1003. https://doi.org/10.1002/anie.198009831.
- (12) Woollam, J. A.; Somoano, R. B. Physics and Chemistry of MoS<sub>2</sub> Intercalation Compounds. *Materials Science and Engineering* 1977, 31, 289–295. https://doi.org/10.1016/0025-5416(77)90048-9.
- (13) Brec, R.; Rouxel, J. Reactivity and Phase Transitions in Transition Metal Dichalcogenides Intercalation Chemistry. *Intercalation in Layered Materials* 1986, 75–91. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5556-5\_3.
- Rouxel, J. Structural Chemistry of Layered Materials and Their Intercalates. *Physica B+C* 1980, 99 (1), 3–11. https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90203-X.
- (15) Lévy, F. A. Intercalated Layered Materials. 2012.
- (16) Tsujimoto, Y.; Tassel, C.; Hayashi, N.; Watanabe, T.; Kageyama, H.; Yoshimura, K.; Takano, M.; Ceretti, M.; Ritter, C.; Paulus, W. Infinite-Layer Iron Oxide with a Square-Planar Coordination. *Nature* 2007, 450 (7172), 1062–1065. https://doi.org/10.1038/nature06382.
- (17) Uppuluri, R.; Gupta, A. S.; Rosas, A. S.; Mallouk, T. E. Soft Chemistry of Ion-Exchangeable Layered Metal Oxides. *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47 (7), 2401–2430. https://doi.org/10.1039/C7CS00290D.
- (18) Akimoto, J.; Chiba, K.; Kijima, N.; Hayakawa, H.; Hayashi, S.; Gotoh, Y.; Idemoto, Y. Soft-Chemical Synthesis and Electrochemical Property of H<sub>2</sub>Ti<sub>12</sub>O<sub>25</sub> as a Negative Electrode Material for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. J. Electrochem. Soc. 2011, 158 (5), A546. https://doi.org/10.1149/1.3562207.
- (19) Zarrabeitia, M.; Castillo-Martínez, E.; López Del Amo, J. M.; Eguía-Barrio, A.; Muñoz-Márquez, M. A.; Rojo, T.; Casas-Cabanas, M. Towards Environmentally Friendly Na-Ion

Batteries: Moisture and Water Stability of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. *Journal of Power Sources* **2016**, *324*, 378–387. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.103.

- (20) Liu, N.; Kim, P.; Kim, J. H.; Ye, J. H.; Kim, S.; Lee, C. J. Large-Area Atomically Thin MoS<sub>2</sub> Nanosheets Prepared Using Electrochemical Exfoliation. ACS Nano 2014, 8 (7), 6902–6910. https://doi.org/10.1021/nn5016242.
- (21) Bichon, J.; Danot, M.; Rouxel, J. Systématique Structurale Pour Les Séries d'intercalaires M<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>(M=Li, Na, K, Rb, Cs). 1973.
- (22) Zhang, L.; Sun, D.; Kang, J.; Wang, H.-T.; Hsieh, S.-H.; Pong, W.-F.; Bechtel, H. A.; Feng, J.; Wang, L.-W.; Cairns, E. J.; Guo, J. Tracking the Chemical and Structural Evolution of the TiS<sub>2</sub> Electrode in the Lithium-Ion Cell Using Operando X-Ray Absorption Spectroscopy. *Nano Lett.* **2018**, *18* (7), 4506–4515. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01680.
- (23) Whittingham, M. S. Intercalation Chemistry and Energy Storage. *Journal of Solid State Chemistry* **1979**, *29* (3), 303–310. https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90187-7.
- (24) Whittingham, M. S. Chemistry of Intercalation Compounds: Metal Guests in Chalcogenide Hosts. *Progress in Solid State Chemistry* **1978**, *12* (1), 41–99. https://doi.org/10.1016/0079-6786(78)90003-1.
- (25) Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* 2004, *104* (10), 4271–4302. https://doi.org/10.1021/cr020731c.
- Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0<x≤1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Materials Research Bulletin* 1980, 15 (6), 783–789. https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- (27) Yoshino, A.; Sanechika, K.; Nakajima, T. Secondary Battery. 1987.
- (28) Perez, A. Energy Storage Properties of Iridium Oxides : Model Materials for the Study of Anionic Redox. **2017**.
- (29) Jobic, S.; Brec, R.; Rouxel, J. Occurrence and Characterization of Anionic Bondings in Transition Metal Dichalcogenides. *Journal of Alloys and Compounds* 1992, 178 (1), 253–283. https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90269-F.
- (30) Stassen, W. N.; Heyding, R. D. Crystal Structures of RuSe<sub>2</sub>, OsSe<sub>2</sub>, PtAs<sub>2</sub>, and α-NiAs<sub>2</sub>. *Can. J. Chem.* **1968**, *46* (12), 2159–2163. https://doi.org/10.1139/v68-351.
- (31) Dugast, A.; Brec, R.; Ouvrard, G.; Rouxel, J. Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>, a Cathodic Material for Lithium Secondary Battery. *Solid State Ionics* **1981**, *5*, 375–378. https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90271-X.
- (32) Gard, P.; Sourisseau, C.; Ouvrard, G.; Brec, R. Infrared Study of Lithium Intercalated Phases in the Li<sub>x</sub>FeS<sub>2</sub> System (0 ≤ x ≤ 2). Characterization of a New Iron Disulfide. *Solid State Ionics* 1986, 20 (3), 231–238. https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90221-3.
- (33) Wang, B.; Braems, I.; Sasaki, S.; Guégan, F.; Cario, L.; Jobic, S.; Frapper, G. Prediction of a New Layered Polymorph of FeS<sub>2</sub> with Fe<sup>3+</sup>S<sup>2-</sup>(S<sub>2</sub><sup>2-</sup>)<sub>1/2</sub> Structure. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, *11* (20), 8861–8866. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c02543.
- (34) Rouxel, J. Anion–Cation Redox Competition and the Formation of New Compounds in Highly Covalent Systems. *Chemistry – A European Journal* **1996**, *2* (9), 1053–1059. https://doi.org/10.1002/chem.19960020904.
- (35) Lindic, M. H.; Pecquenard, B.; Vinatier, P.; Levasseur, A.; Martinez, H.; Gonbeau, D.; Petit, P. E.; Ouvrard, G. Electrochemical Mechanisms during Lithium Insertion into TiO0.6 S 2.8 Thin Film Positive Electrode in Lithium Microbatteries. J. Electrochem. Soc. 2004, 152 (1), A141. https://doi.org/10.1149/1.1834893.
- (36) Radin, M. D.; Vinckeviciute, J.; Seshadri, R.; Van der Ven, A. Manganese Oxidation as the Origin of the Anomalous Capacity of Mn-Containing Li-Excess Cathode Materials. *Nat Energy* 2019, 4 (8), 639–646. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0439-6.
- (37) Sathiya, M.; Rousse, G.; Ramesha, K.; Laisa, C. P.; Vezin, H.; Sougrati, M. T.; Doublet, M.-L.; Foix, D.; Gonbeau, D.; Walker, W.; Prakash, A. S.; Ben Hassine, M.; Dupont, L.;

Tarascon, J.-M. Reversible Anionic Redox Chemistry in High-Capacity Layered-Oxide Electrodes. *Nature Mater* **2013**, *12* (9), 827–835. https://doi.org/10.1038/nmat3699.

- (38) Ben Yahia, M.; Vergnet, J.; Saubanère, M.; Doublet, M.-L. Unified Picture of Anionic Redox in Li/Na-Ion Batteries. *Nat. Mater.* 2019, *18* (5), 496–502. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0318-3.
- (39) Meunier, G.; Dormoy, R.; Levasseur, A. Element composite comportant une couche en chalcogenure ou oxychalcogenure de titane, utilisable en particulier comme electrode positive dans une cellule electrochimique en couches minces. **1990**.
- (40) Seo, D.-H.; Lee, J.; Urban, A.; Malik, R.; Kang, S.; Ceder, G. The Structural and Chemical Origin of the Oxygen Redox Activity in Layered and Cation-Disordered Li-Excess Cathode Materials. *Nature Chem* 2016, 8 (7), 692–697. https://doi.org/10.1038/nchem.2524.
- (41) Assat, G.; Tarascon, J.-M. Fundamental Understanding and Practical Challenges of Anionic Redox Activity in Li-Ion Batteries. *Nat Energy* 2018, *3* (5), 373–386. https://doi.org/10.1038/s41560-018-0097-0.
- (42) Johnson, C. S.; Li, N.; Lefief, C.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Lithium Battery Electrodes:  $XLi_2MnO_3$ ·(1 – x)LiMn<sub>0.333</sub>Ni<sub>0.333</sub>Co<sub>0.333</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.7). *Chem. Mater.* **2008**, 20 (19), 6095–6106. https://doi.org/10.1021/cm801245r.
- (43) Dupin, J.-C.; Gonbeau, D.; Vinatier, P.; Levasseur, A. Systematic XPS Studies of Metal Oxides, Hydroxides and Peroxides. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2000, 2 (6), 1319–1324. https://doi.org/10.1039/A908800H.
- (44) Dedryvère, R.; Foix, D.; Franger, S.; Patoux, S.; Daniel, L.; Gonbeau, D. Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel LiMn<sub>1.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub>/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Lithium-Ion Battery. J. Phys. Chem. C 2010, 114 (24), 10999–11008. https://doi.org/10.1021/jp1026509.
- (45) Ostoréro, J.; Leblanc, M. Room-Temperature Structure of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica Section C* **1990**, *46* (8), 1376–1378. https://doi.org/10.1107/S0108270189013375.
- (46) Driss, D.; Cadars, S.; Deniard, P.; Mevellec, J.-Y.; Corraze, B.; Janod, E.; Cario, L. Crystal Structure and Chemical Bonding in the Mixed Anion Compound BaSF. *Dalton Trans.* 2017, 46 (46), 16244–16250. https://doi.org/10.1039/C7DT03611F.
- (47) Sasaki, S.; Driss, D.; Grange, E.; Mevellec, J.-Y.; Caldes, M. T.; Guillot-Deudon, C.; Cadars, S.; Corraze, B.; Janod, E.; Jobic, S.; Cario, L. A Topochemical Approach to Synthesize Layered Materials Based on the Redox Reactivity of Anionic Chalcogen Dimers. *Angew. Chem.* 2018, 6.
- (48) Sasaki, S.; Steciuk, G.; Guillot-Deudon, C.; Caldes, M. T.; Braems, I.; Janod, E.; Corraze, B.; Jobic, S.; Cario, L. Solvothermal and Mechanochemical Intercalation of Cu into La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Enabled by the Redox Reactivity of (S<sub>2</sub>)<sup>2</sup> Pairs. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (36), 12419– 12423. https://doi.org/10.1039/D1DT01976G.
- (49) Sasaki, S.; Lesault, M.; Grange, E.; Janod, E.; Corraze, B.; Cadars, S.; Caldes, M. T.; Guillot-Deudon, C.; Jobic, S.; Cario, L. Unexplored Reactivity of (S<sub>n</sub>)<sup>2-</sup> Oligomers with Transition Metals in Low-Temperature Solid-State Reactions. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (44), 6189–6192. https://doi.org/10.1039/C9CC01338E.
- (50) Takahashi, H.; Sugimoto, A.; Nambu, Y.; Yamauchi, T.; Hirata, Y.; Kawakami, T.; Avdeev, M.; Matsubayashi, K.; Du, F.; Kawashima, C.; Soeda, H.; Nakano, S.; Uwatoko, Y.; Ueda, Y.; Sato, T. J.; Ohgushi, K. Pressure-Induced Superconductivity in the Iron-Based Ladder Material BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Nature Mater* 2015, 14 (10), 1008–1012. https://doi.org/10.1038/nmat4351.
- (51) Sasaki, S.; Caldes, M. T.; Guillot-Deudon, C.; Braems, I.; Steciuk, G.; Palatinus, L.; Gautron, E.; Frapper, G.; Janod, E.; Corraze, B.; Jobic, S.; Cario, L. Design of Metastable Oxychalcogenide Phases by Topochemical (de)Intercalation of Sulfur in La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 3605. https://doi.org/10.1038/s41467-021-23677-w.

- (52) Almoussawi, B.; Huvé, M.; Dupray, V.; Clevers, S.; Duffort, V.; Mentré, O.; Roussel, P.; Arevalo-Lopez, A. M.; Kabbour, H. Oxysulfide Ba<sub>5</sub>(VO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Combining Disulfide Channels and Mixed-Anion Tetrahedra and Its Third-Harmonic-Generation Properties. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (9), 5907–5917. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03674.
- (53) Ran, M.-Y.; Zhou, S.-H.; Li, B.; Wei, W.; Wu, X.-T.; Lin, H.; Zhu, Q.-L. Enhanced Second-Harmonic-Generation Efficiency and Birefringence in Melillite Oxychalcogenides Sr<sub>2</sub>MGe<sub>2</sub>OS<sub>6</sub> (M = Mn, Zn, and Cd). *Chem. Mater.* **2022**, *34* (8), 3853–3861. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00385.
- (54) Chen, H.; Wei, W.-B.; Lin, H.; Wu, X.-T. Transition-Metal-Based Chalcogenides: A Rich Source of Infrared Nonlinear Optical Materials. *Coordination Chemistry Reviews* 2021, 448, 214154. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214154.
- (55) Chung, I.; Kanatzidis, M. G. Metal Chalcogenides: A Rich Source of Nonlinear Optical Materials. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 849–869. https://doi.org/10.1021/cm401737s.
- (56) Wu, J.; Hu, T.; Zhao, G.; Li, A.; Liang, R. Two-Dimensional Transition Metal Chalcogenide Nanomaterials for Cancer Diagnosis and Treatment. *Chinese Chemical Letters* 2022, *33* (10), 4437–4448. https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.12.080.
- (57) Wen, W.; Song, Y.; Yan, X.; Zhu, C.; Du, D.; Wang, S.; Asiri, A. M.; Lin, Y. Recent Advances in Emerging 2D Nanomaterials for Biosensing and Bioimaging Applications. *Materials Today* 2018, *21* (2), 164–177. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.09.001.
- (58) Fu, Q.; Zhu, R.; Song, J.; Yang, H.; Chen, X. Photoacoustic Imaging: Contrast Agents and Their Biomedical Applications. *Advanced Materials* 2019, *31* (6), 1805875. https://doi.org/10.1002/adma.201805875.
- (59) Han, C.; Sun, Q.; Li, Z.; Dou, S. X. Thermoelectric Enhancement of Different Kinds of Metal Chalcogenides. *Advanced Energy Materials* 2016, 6 (15), 1600498. https://doi.org/10.1002/aenm.201600498.
- (60) Maignan, A.; Guilmeau, E.; Gascoin, F.; Bréard, Y.; Hardy, V. Revisiting Some Chalcogenides for Thermoelectricity. *Science and Technology of Advanced Materials* 2012, 13 (5), 053003. https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/5/053003.
- (61) Wan, C.; Gu, X.; Dang, F.; Itoh, T.; Wang, Y.; Sasaki, H.; Kondo, M.; Koga, K.; Yabuki, K.; Snyder, G. J.; Yang, R.; Koumoto, K. Flexible N-Type Thermoelectric Materials by Organic Intercalation of Layered Transition Metal Dichalcogenide TiS2. *Nature Mater* 2015, 14 (6), 622–627. https://doi.org/10.1038/nmat4251.
- (62) Wang, Y.; Ren, B.; Zhen Ou, J.; Xu, K.; Yang, C.; Li, Y.; Zhang, H. Engineering Two-Dimensional Metal Oxides and Chalcogenides for Enhanced Electro- and Photocatalysis. *Science Bulletin* **2021**, *66* (12), 1228–1252. https://doi.org/10.1016/j.scib.2021.02.007.
- (63) Ishibashi, S.; Terakura, K.; Hosono, H. A Possible Ground State and Its Electronic Structure of a Mother Material (LaOFeAs) of New Superconductors. *Journal of the Physical Society of Japan* 2008, 77 (5), 053709–053709. https://doi.org/10.1143/jpsj.77.053709.
- (64) Snyder, G. J.; Caillat, T.; Fleurial, J.-P. Thermoelectric Properties of Chalcogenides with the Spinel Structure. *Mat Res Innovat* **2001**, *5* (2), 67–73. https://doi.org/10.1007/s100190100133.
- (65) Lei, H.; Wang, K.; Hu, R.; Ryu, H.; Abeykoon, M.; Bozin, E. S.; Petrovic, C. Iron Chalcogenide Superconductors at High Magnetic Fields. *Science and Technology of Advanced Materials* 2012, *13* (5), 054305. https://doi.org/10.1088/1468-6996/13/5/054305.
- (66) Sasaki, S.; Driss, D.; Grange, E.; Mevellec, J.-Y.; Caldes, M. T.; Guillot-Deudon, C.; Cadars, S.; Corraze, B.; Janod, E.; Jobic, S.; Cario, L. A Topochemical Approach to Synthesize Layered Materials Based on the Redox Reactivity of Anionic Chalcogen Dimers. *Angewandte Chemie* 2018, *130* (41), 13806–13811. https://doi.org/10.1002/ange.201807927.
- (67) Ballestracci, R. Structure cristalline des oxydisulfures de terres rares Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. *Materials* Research Bulletin **1967**, 2 (7), 473–479. https://doi.org/10.1016/0025-5408(67)90068-2.

- (68) P. Khodadad, T. Tek, J. Flahaut, and L. Domange. Sur Une Nouvelle Famille de Combinaisons Chimiques Des Terres Rares Les Oxydisulfures de Formule Generale L<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. *Comptes Rendus Hebd. l'Acad. Sci* 1965, 260, 2235–2238.
- (69) Wichelhaus, W. The Rare-Earth Oxide Disulfides  $La_2O_2S_2$ ,  $Pr_2O_2S_2$ , and  $Nd_2O_2S_2$ . 1978.
- (70) Ostorero, J. Fadly, M.A. and Makram, H. XII Rare Earth Research Confernece 1976, 12, 943.
- (71) Coelho, A. A.; Evans, J. S. O.; Lewis, J. W. Averaging the Intensity of Many-Layered Structures for Accurate Stacking-Fault Analysis Using Rietveld Refinement. J Appl Cryst 2016, 49 (5), 1740–1749. https://doi.org/10.1107/S1600576716013066.
- (72) Pauwels, D. Cristallochimie des composés de terres rares à anions mixtes. Propriétés d'absorption uv-visible. **2003**.
- (73) Steudel, R. Properties of Sulfur-Sulfur Bonds. Angewandte Chemie International Edition in English 1975, 14 (10), 655–664. https://doi.org/10.1002/anie.197506551.
- (74) Livage, J. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole. Le Monde 1977, 20.
- (75) DiSalvo, F. J. Solid State Chemistry. *Solid State Communications* **1997**, *102* (2), 79–85. https://doi.org/10.1016/S0038-1098(96)00713-2.
- (76) Schöllhorn, R.; Payer, A. C-TiS<sub>2</sub>, a New Modification of Titanium Disulfide with Cubic Structure. Angewandte Chemie International Edition in English 1985, 24 (1), 67–68. https://doi.org/10.1002/anie.198500671.
- (77) Sinha, S.; Murphy, D. W. Lithium Intercalation in Cubic TiS<sub>2</sub>. Solid State Ionics 1986, 20 (1), 81–84. https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90038-X.
- (78) Hayward, M. A.; Green, M. A.; Rosseinsky, M. J.; Sloan, J. Sodium Hydride as a Powerful Reducing Agent for Topotactic Oxide Deintercalation: Synthesis and Characterization of the Nickel(I) Oxide LaNiO<sub>2</sub>. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121 (38), 8843–8854. https://doi.org/10.1021/ja991573i.
- (79) Li, D.; Lee, K.; Wang, B. Y.; Osada, M.; Crossley, S.; Lee, H. R.; Cui, Y.; Hikita, Y.; Hwang, H. Y. Superconductivity in an Infinite-Layer Nickelate. *Nature* 2019, *572* (7771), 624–627. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1496-5.
- (80) Brec, R.; Dugast, A.; Le Mehauté, A. Chemical and Electrochemical Study of the  $\text{Li}_x\text{FeS}_2$ Cathodic System (0 < x  $\leq$  2). *Materials Research Bulletin* **1980**, *15* (5), 619–625. https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90142-7.
- (81) Saubanère, M.; Yahia, M. B.; Lebègue, S.; Doublet, M.-L. An Intuitive and Efficient Method for Cell Voltage Prediction of Lithium and Sodium-Ion Batteries. *Nat Commun* 2014, 5 (1), 5559. https://doi.org/10.1038/ncomms6559.
- (82) Shadike, Z.; Zhou, Y.-N.; Chen, L.-L.; Wu, Q.; Yue, J.-L.; Zhang, N.; Yang, X.-Q.; Gu, L.; Liu, X.-S.; Shi, S.-Q.; Fu, Z.-W. Antisite Occupation Induced Single Anionic Redox Chemistry and Structural Stabilization of Layered Sodium Chromium Sulfide. *Nat Commun* 2017, 8 (1), 566. https://doi.org/10.1038/s41467-017-00677-3.
- (83) Leube, B. T.; Robert, C.; Foix, D.; Porcheron, B.; Dedryvère, R.; Rousse, G.; Salager, E.; Cabelguen, P.-E.; Abakumov, A. M.; Vezin, H.; Doublet, M.-L.; Tarascon, J.-M. Activation of Anionic Redox in D0 Transition Metal Chalcogenides by Anion Doping. *Nat Commun* 2021, *12* (1), 5485. https://doi.org/10.1038/s41467-021-25760-8.
- (84) Pearson, W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys: International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy, Vol. 4. **2013**.
- (85) Dušek, M.; Petříček, V.; Palatinus, L. Advances in Solution of Modulated Structures Reflected by Jana System. J. Phys.: Conf. Ser. 2010, 226, 012014. https://doi.org/10.1088/1742-6596/226/1/012014.
- (86) Oszlányi, G.; Sütő, A. Ab Initio Structure Solution by Charge Flipping. Acta Cryst A 2004, 60 (2), 134–141. https://doi.org/10.1107/S0108767303027569.
- (87) Oganov, A. R.; Glass, C. W. Crystal Structure Prediction Using Ab Initio Evolutionary Techniques: Principles and Applications. J. Chem. Phys. 2006, 124 (24), 244704. https://doi.org/10.1063/1.2210932.

- (88) Oganov, A. R.; Lyakhov, A. O.; Valle, M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works—and Why. *Acc. Chem.* Res. **2011**, 44 (3), 227–237. https://doi.org/10.1021/ar1001318.
- (89) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials 2014, 229 (5), 345–352. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737.
- (90) Peng, H.; Huang, S.; You, F.; Chang, J.; Lu, S.; Cao, L. Preparation and Surface Effect Analysis of Trivalent Europium-Doped Nanocrystalline La2O2S. J. Phys. Chem. B 2005, 109 (12), 5774–5778. https://doi.org/10.1021/jp0453414.
- (91) Driss, D.; Cadars, S.; Deniard, P.; Mevellec, J.-Y.; Corraze, B.; Janod, E.; Cario, L. Crystal Structure and Chemical Bonding in the Mixed Anion Compound BaSF. *Dalton Trans.* 2017, 46 (46), 16244–16250. https://doi.org/10.1039/C7DT03611F.
- (92) Xu, G.; Liu, F.; Lian, J.; Wu, N.; Zhang, X.; He, J. Synthesis and Optical Properties of Eu<sup>3+</sup> Ion-Doped La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> via a Solid State Reaction Method Using La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as a Raw Material. *Ceramics International* 2018, 44 (15), 19070–19076. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.250.
- (93) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today* **2015**, *18* (5), 252–264. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- (94) Koksbang, R.; Barker, J.; Shi, H.; Saïdi, M. Y. Cathode Materials for Lithium Rocking Chair Batteries. *Solid State Ionics* 1996, 84 (1), 1–21. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)83001-3.
- (95) Palatinus, L.; Brázda, P.; Jelínek, M.; Hrdá, J.; Steciuk, G.; Klementová, M. Specifics of the Data Processing of Precession Electron Diffraction Tomography Data and Their Implementation in the Program PETS2.0. Acta Cryst B 2019, 75 (4), 512–522. https://doi.org/10.1107/S2052520619007534.
- (96) Palatinus, L.; Chapuis, G. SUPERFLIP a Computer Program for the Solution of Crystal Structures by Charge Flipping in Arbitrary Dimensions. J Appl Cryst 2007, 40 (4), 786–790. https://doi.org/10.1107/S0021889807029238.
- (97) Weber, F. A.; Schleid, T. Vier Oxidselenide des Praseodyms: Pr<sub>10</sub>OSe<sub>14</sub>, Pr<sub>2</sub>OSe<sub>2</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se und Pr<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 2001, 627 (6), 1383–1388. https://doi.org/10.1002/1521-3749(200106)627:6<1383::AID-ZAAC1383>3.0.CO;2-F.
- (98) Dugué, J.; Adolphe, C.; Khodadad, P. Structure cristalline de l'oxyséléniure de lanthane La<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>. *Acta Cryst B* **1970**, *26* (10), 1627–1628. https://doi.org/10.1107/S0567740870004582.
- (99) Strobel, S.; Choudhury, A.; Dorhout, P. K.; Lipp, C.; Schleid, T. Rare-Earth Metal(III) Oxide Selenides M<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se[Se<sub>2</sub>] (M = La, Ce, Pr, Nd, Sm) with Discrete Diselenide Units: Crystal Structures, Magnetic Frustration, and Other Properties. *Inorg. Chem.* 2008, 47 (11), 4936– 4944. https://doi.org/10.1021/ic800233c.
- (100) Tuxworth, A. J.; Wang, C.-H.; Evans, J. S. O. Synthesis, Characterisation and Properties of Rare Earth Oxyselenides A<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> (A = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb and Y). *Dalton Trans.* 2015, 44 (7), 3009–3019. https://doi.org/10.1039/C4DT03336A.
- (101) Cario, L.; Sasaki, S.; Jobic, S.; Caldes, M. T.; Janod, E.; Corraze, B.; Braems-Abbaspour, I.; Mvele, L.-B.; Deudon, C. Electrochemical Cells Based on Intercalation and Deintercalation of Chalcogen Anions. 2022.
- (102) Kandarakis, I.; Cavouras, D. Experimental and Theoretical Assessment of the Performance of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb and La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb Phosphors and Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb–La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb Mixtures for X-Ray Imaging. *Eur Radiol* **2001**, *11* (6), 1083–1091. https://doi.org/10.1007/s003300000715.
- (103) Zhan, Y.; Ai, F.; Chen, F.; Valdovinos, H. F.; Orbay, H.; Sun, H.; Liang, J.; Barnhart, T. E.; Tian, J.; Cai, W. Intrinsically Zirconium-89 Labeled Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu Nanoprobes for In Vivo Positron Emission Tomography and Gamma-Ray-Induced Radioluminescence Imaging. *Small* 2016, 12 (21), 2872–2876. https://doi.org/10.1002/smll.201600594.

- (104) Yu, T.; Sabol, J. M.; Seibert, J. A.; Boone, J. M. Scintillating Fiber Optic Screens: A Comparison of MTF, Light Conversion Efficiency, and Emission Angle with Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb Screens. *Medical Physics* **1997**, *24* (2), 279–285. https://doi.org/10.1118/1.598071.
- (105) Chou, T. W.; Mylswamy, S.; Liu, R. S.; Chuang, S. Z. Eu Substitution and Particle Size Control of Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S for the Excitation by UV Light Emitting Diodes. *Solid State Communications* 2005, 136 (4), 205–209. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.07.032.
- (106) Guo, C.; Luan, L.; Chen, C.; Huang, D.; Su, Q. Preparation of Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>Phosphors by a Novel Decomposition Method. *Materials Letters* **2008**, *62* (4), 600–602. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.016.
- (107) Kandarakis, I.; Cavouras, D.; Panayiotakis, G. S.; Nomicos, C. D. Evaluating X-Ray Detectors for Radiographic Applications: A Comparison of ZnSCdS:Ag with and Screens. *Phys. Med. Biol.* **1997**, *42* (7), 1351. https://doi.org/10.1088/0031-9155/42/7/009.
- (108) Alves, R. v.; Buchanan, R. a.; Wickersheim, K. a.; Yates, E. a. c. Neodymium-Activated Lanthanum Oxysulfide: A New High-Gain Laser Material. *Journal of Applied Physics* 1971, 42 (8), 3043–3048. https://doi.org/10.1063/1.1660681.
- (109) Markushev, V. M.; Ter-Gabriélyan, N. É.; Briskina, C. M.; Belan, V. R.; Zolin, V. F. Stimulated Emission Kinetics of Neodymium Powder Lasers. *Sov. J. Quantum Electron.* 1990, 20 (7), 773. https://doi.org/10.1070/QE1990v020n07ABEH006817.
- (110) Iparraguirre, I.; Azkargorta, J.; Merdrignac-Conanec, O.; Al-Saleh, M.; Chlique, C.; Zhang, X.; Balda, R.; Fernández, J. Laser Action in Nd<sup>3+</sup>-Doped Lanthanum Oxysulfide Powders. *Opt. Express* 2012, 20 (21), 23690. https://doi.org/10.1364/OE.20.023690.
- (111) Eijk, C. W. E. van. Inorganic Scintillators in Medical Imaging. *Phys. Med. Biol.* 2002, 47 (8), R85–R106. https://doi.org/10.1088/0031-9155/47/8/201.
- (112) Greskovich, C.; Duclos, S. Ceramic Scintillators. Annual Review of Materials Science 1997, 27
  (1), 69–88. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.27.1.69.
- (113) Yanagida, T. Inorganic Scintillating Materials and Scintillation Detectors. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 2018, 94 (2), 75–97. https://doi.org/10.2183/pjab.94.007.
- (114) Chen, H.; Rogalski, M. M.; Anker, J. N. Advances in Functional X-Ray Imaging Techniques and Contrast Agents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (39), 13469–13486. https://doi.org/10.1039/C2CP41858D.
- (115) Yan, Y.; Zhang, X.; Li, H.; Ma, Y.; Xie, T.; Qin, Z.; Liu, S.; Sun, W.; Lewis, E. An Optical Fiber Sensor Based on La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu Scintillator for Detecting Ultraviolet Radiation in Real-Time. *Sensors* 2018, *18* (11), 3754. https://doi.org/10.3390/s18113754.
- (116) Hakmeh, N.; Chlique, C.; Merdrignac-Conanec, O.; Fan, B.; Cheviré, F.; Zhang, X.; Fan, X.; Qiao, X. Combustion Synthesis and Up-Conversion Luminescence of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> Nanophosphors. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *226*, 255–261. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.02.015.
- (117) Fan, B.; Chlique, C.; Merdrignac-Conanec, O.; Zhang, X.; Fan, X. Near-Infrared Quantum Cutting Material Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Doped La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S with an External Quantum Yield Higher than 100%. J. Phys. Chem. C 2012, 116 (21), 11652–11657. https://doi.org/10.1021/jp3016744.
- (118) Balda de la Cruz, R.; Hakmeh, N.; Barredo Zuriarrain, M.; Merdrignac-Conanec, O.; Arriandiaga Abaroa, M. Á.; García Revilla, S.; Fernández Rodríguez, J. M. Influence of Upconversion Processes in the Optically-Induced Inhomogeneous Thermal Behavior of Erbium-Doped Lanthanum Oxysulfide Powders. 2016. https://doi.org/10.3390/ma9050353.
- (119) Suponitskii, Y. L.; Kuz'micheva, G. M.; Eliseev, A. A. Lanthanide Oxide Sulphides. *Russ. Chem. Rev.* **1988**, *57* (3), 209. https://doi.org/10.1070/RC1988v057n03ABEH003345.
- (120) Liu, Z.; Sun, X.; Xu, S.; Lian, J.; Li, X.; Xiu, Z.; Li, Q.; Huo, D.; Li, J.-G. Tb<sup>3+</sup>- and Eu<sup>3+</sup>-Doped Lanthanum Oxysulfide Nanocrystals. Gelatin-Templated Synthesis and Luminescence Properties. J. Phys. Chem. C 2008, 112 (7), 2353–2358. https://doi.org/10.1021/jp0764687.

- (121) Larquet, C. Nanoparticles of Lanthanide and Transition Metal Oxysulfides : From Colloidal Synthesis to Structure, Surface, Optical and Magnetic Properties. **2018**.
- (122) Larquet, C.; Carenco, S. Metal Oxysulfides: From Bulk Compounds to Nanomaterials. *Frontiers in Chemistry* 2020, 8.
- (123) Larquet, C.; Carriere, D.; Nguyen, A.-M.; Le, T. K.-C.; Frogneux-Plé, X.; Génois, I.; Le Griel, P.; Gauzzi, A.; Sanchez, C.; Carenco, S. Unraveling the Role of Alkali Cations in the Growth Mechanism of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (3), 1131–1139. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04059.
- (124) Ortega-Berlanga, B.; Betancourt-Mendiola, L.; del Angel-Olarte, C.; Hernández-Adame, L.; Rosales-Mendoza, S.; Palestino, G. An Overview of Gadolinium-Based Oxide and Oxysulfide Particles: Synthesis, Properties, and Biomedical Applications. *Crystals* 2021, *11* (9), 1094. https://doi.org/10.3390/cryst11091094.
- (125) Larquet, C.; Nguyen, A.-M.; Ávila-Gutiérrez, M.; Tinat, L.; Lassalle-Kaiser, B.; Gallet, J.-J.; Bournel, F.; Gauzzi, A.; Sanchez, C.; Carenco, S. Synthesis of Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S and Gd<sub>2(1-y)</sub>Ce<sub>2y</sub>O<sub>2</sub>S Nanoparticles and Reactivity from in Situ X-Ray Absorption Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (22), 14227–14236. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02336.
- (126) Yu, S.-H.; Han, Z.-H.; Yang, J.; Zhao, H.-Q.; Yang, R.-Y.; Xie, Y.; Qian, Y.-T.; Zhang, Y.-H. Synthesis and Formation Mechanism of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S via a Novel Solvothermal Pressure-Relief Process. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (2), 192–194. https://doi.org/10.1021/cm9805469.
- (127) Cassidy, S. J.; Pitcher, M. J.; Lim, J. J. K.; Hadermann, J.; Allen, J. P.; Watson, G. W.; Britto, S.; Chong, E. J.; Free, D. G.; Grey, C. P.; Clarke, S. J. Layered CeSO and LiCeSO Oxide Chalcogenides Obtained via Topotactic Oxidative and Reductive Transformations. *Inorg. Chem.* 2019, *58* (6), 3838–3850. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03485.
- (128) Department of Electronics, Bajaj College of Science, Wardha, India; Shinde, V. V.; Dhoble\*, S. J.; Department of Physics, RTM Nagpur University, Nagpur- 440033, India. Synthesis and Luminescence Properties of  $La_2O_2S:RE^{3+}$  ( $RE^{3+} = Ce^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$ ) Submicron Size Phosphors for Lamp Industry. *IJITEE* **2020**, *9* (4), 1898–1907. https://doi.org/10.35940/ijitee.D1657.019420.
- (129) Dai, Q.; Song, H.; Wang, M.; Bai, X.; Dong, B.; Qin, R.; Qu, X.; Zhang, H. Size and Concentration Effects on the Photoluminescence of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* 2008, *112* (49), 19399–19404. https://doi.org/10.1021/jp808343f.
- (130) Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. J Appl Cryst 1969, 2 (2), 65–71. https://doi.org/10.1107/S0021889869006558.
- (131) Dusek, M.; Petricek, V.; Palatinus, L. Introduction to JANA2006. *Acta Cryst A* **2006**, *62* (a1), 46–46. https://doi.org/10.1107/S0108767306099089.
- (132) Kortüm, G.; Braun, W.; Herzog, G. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1963**, *2* (7), 333–341. https://doi.org/10.1002/anie.196303331.
- (133) Gemmi, M.; Mugnaioli, E.; Gorelik, T. E.; Kolb, U.; Palatinus, L.; Boullay, P.; Hovmöller, S.; Abrahams, J. P. 3D Electron Diffraction: The Nanocrystallography Revolution. ACS Cent. Sci. 2019, 5 (8), 1315–1329. https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00394.
- (134) Barthel, J. Dr. Probe: A Software for High-Resolution STEM Image Simulation. *Ultramicroscopy* **2018**, *193*, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.06.003.

# NantesUniversité

Titre : Nouveaux oxysulfures fonctionnels métastables obtenus par désintercalation topochimique du soufre

Mots clés : Désintercalation topochimique du soufre, nouveaux oxysulfures métastables, luminescence.

**Résumé :** Ces dernières années, l'activité rédox des anions lors de réactions de désintercalation des métaux alcalins a fait l'objet d'un intérêt croissant. Elle a été mise en évidence dans certains chalcogénures ou oxydes riches en lithium dans lesquels le processus classique d'oxydo-réduction basé sur le changement de valence du métal de transition était observé.

MOLECULES

ET MATERIAU

UNIVERSITE/MATIERE

BRETAGNE

OIRE

Des études récentes menées à l'IMN sur des polychalcogènures ne possédant pas d'éléments de transition ont permis de mettre en évidence une nouvelle voie d'intercalation-désintercalation topochimique basée uniquement sur l'activité rédox des anions. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse a été d'utiliser le concept de rédox anionique dans les polychalcogènures pour former par topochimie de nouveaux composés métastables et fonctionnels.

Pour cela, nous nous sommes intéressés à des précurseurs polychalcogénures sans métaux de transition comme les phases  $Ln_2O_2S_2$  (Ln = La, Pr, Nd) qui sont construites sur la base d'un empilement de feuillet de type fluorine  $2/\infty[Ln_2O_2]^{2+}$  alternant avec un plan disulfure  $(S_2)^{2-}$ . Nous avons développé une nouvelle approche de synthèse topochimique basse température consistant à extraire un soufre sur deux des dimères sans détériorer la structure globale du précurseur. Cette désintercalation topochimique du soufre reposent essentiellement sur la réactivité du dimère  $(S_2)^{2-}$  en présence de métaux alcalins A

(A = Na, K, Rb). Le dimère se rompt consécutivement au transfert des électrons de l'alcalin vers les niveaux vides ( $\sigma^*$ ) de l'entité (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>. Les oxysulfures métastables moléculaire non centrosymétriques oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S qui découlent de cette réaction, différent structuralement des variétés connus hP-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (employés largement dans l'industrie comme luminophores). Contrairement aux variétés stables hP, les homologues métastables oA possèdent une forte filiation structurale avec leurs précurseurs Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. De plus, durant ces travaux de thèse, il a été montré que l'intercalation complète ou partielle du soufre dans l'oxysulfure métastable était possible et menait respectivement aux précurseurs et aux oxysulfures de compositions intermédiaires oA-Ln2O2S1.5. Cette topochimie réversible basée uniquement sur l'activité rédox du soufre, pourrait être mis à profit dans des systèmes de stockage de l'énergie.

Ces oxysulfures métastables non centrosymétriques ont fait l'objet d'études exploratoires des propriétés optiques. Pour cela, le précurseur La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> a été préalablement dopés à l'europium, au praséodyme et au cérium. La désintercalation du soufre de ces composés a formé des oxysulfures luminescents originaux. Ce qui constitue le premier exemple de matériau fonctionnel obtenue par cette nouvelle voie de synthèse.

Title : New metastable functional oxysulfides obtained by topochemical deintercalation of sulfur

Keywords : topochemical sulfur deintercalation, new metastable oxysulfides, luminescence.

**Abstract :** In recent years, the redox activity of anions during deintercalation reactions of alkali metals has been the subject of great interest. It has been found in some lithium-rich oxides or chalcogenides which involve also the classic redox processes based on the valence change of their transition metals.

Recent investigations carried out at IMN on transition metal free polychalcogenides compounds have evidenced a novel topochemical (de)intercalation reaction based solely on anionic redox activity. In that framework, this thesis aims to synthesize new metastable and functional compounds thanks to a topochemical approach based on the use of anionic redox in polychalcogenides. To this end, we focused on transition-metal-free polychalcogenides precursors  $Ln_2O_2S_2$  (Ln = La, Pr, Nd), which are built on an alternated stacking of a fluorite layers 2/12 [Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> alternating with disulfide layers (S2)2. We have developed an innovative low temperature synthesis method consisting to remove one sulfur out of two from the dimers without destroying the overall precursor structure. This topochemical sulfur deintercalation is based on the reactivity of  $(S_2)^{2-}$  dimers with alkali metals A (A = Na, K, Rb). The dimer breaks up subsequently to the electron transfer from alkali metal to the empty levels ( $\sigma^*$ ) of the molecular entity (S<sub>2</sub>)<sup>2</sup>

The resulting non-centrosymmetric metastable oxysulfides oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S differ structurally from the known varieties hP-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (widely used in industry as phosphors). Contrary to the stable hP phase, the metastable oA counterpart have a close structural filiation with their precursors Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Moreover, during this thesis work, it was shown that the topochemical deintercalation of sulfur is a reversible process. The complete and partial reintercalation of sulfur brought the product oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S back to the precursor or to an intermediate phase with composition oA-Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1.5</sub>. This reversible topochemistry based only on the sulfur redox activity, is potentially useful as energy storage systems. These non-centrosymmetric metastable oxysulfides were then functionalized as optical materials. For this purpose, the precursor La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> was doped with europium, praseodymium and cerium and then subjected to the sulfur deintercalation. This led to novel luminescent oxysulfides which stands for the first example of functional materials obtained by this new synthesis route.