



HAL
open science

Caractérisation de matériaux nanostructurés et de nanoparticules par microscopie électronique en transmission : croissance, stabilité et métastabilité

S. Bruyere

► **To cite this version:**

S. Bruyere. Caractérisation de matériaux nanostructurés et de nanoparticules par microscopie électronique en transmission : croissance, stabilité et métastabilité. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine, 2023. tel-04206944

HAL Id: tel-04206944

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04206944>

Submitted on 14 Sep 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.

**Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches
de l'Université de Lorraine**

Ecole doctorale : Chimie – Mécanique – Matériaux – Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par :

Stéphanie BRUYERE

**Caractérisation de matériaux nanostructurés et de
nanoparticules par microscopie électronique en
transmission : croissance, stabilité et métastabilité**

Soutenue publiquement le 30/08/2023 devant un jury composé de :

Valérie DEMANGE	DR CNRS ISCR, Université de Rennes	Rapportrice
Suzanne GIORGIO	PR CINaM, Aix-Marseille Université	Rapportrice
Philippe STEYER	Pr MATEIS, Université de Lyon	Rapporteur
Silvère BARRAT	Pr IJL, Université de Lorraine	Examineur
Florence GARRELIE	Pr LHC, Université Jean Monnet	Examinatrice
Muriel VERON	Pr SIMAP, Université de Grenoble	Examinatrice
Jean-François PIERSON	Pr IJL, Université de Lorraine	Parrain
Jaafar GHANBAJA	IR IJL, Université de Lorraine	Invité

Table des matières

.....	0
Table des matières	2
Remerciements	4
Liste des figures	6
Avant-propos	10
Chapitre I. Curriculum vitae détaillé	12
A. Curriculum vitae synthétique	12
B. Activités d'enseignement et d'administration	17
1. Activités d'enseignement :	17
2. Mes responsabilités administratives pour l'EEIGM.....	21
3. Mes responsabilités administratives pour l'IJL.....	22
Chapitre II. Activités de recherche.....	23
Introduction.....	23
A. Etude de la croissance de nano-objets : WO_3	25
1. Contexte	25
2. Résultats obtenus	25
3. Conclusions.....	33
4. Références bibliographiques	34
B. Etude des propriétés optiques de films minces : apport de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons.....	35
1. Croissance et dopage de couches minces d'oxynitride d'aluminium	35
2. Croissance et optimisation de films minces comme couche sélective de capteurs solaires thermiques	48
C. Croissance, stabilité et métastabilité de nano-objets.....	68
1. Croissance de nano-objets à partir de MOFs par irradiation laser femtoseconde et sous faisceau d'électrons.....	68
2. Croissance de nano-objets à partir de couches PVD par irradiation laser femtoseconde....	71
D. Projet de recherche :	73
1. Observation <i>in situ</i> de l'influence de la température sur la croissance, la cristallisation et la stabilité de nano-objets.....	73
2. Métallurgie à l'échelle nanométrique pour une industrie durable.....	79
E. Conclusion Générale.....	84
Chapitre III. Production Scientifique	87
A. Publications publiées dans des revues avec comité de lecture	87

B. Communications orales	95
C. Publications dans des actes de colloques	98
D. Posters	98
E. Conférences scientifiques / cours	100
Annexes	101
A. Annexe 1 : Optimisation de couches de Mo-Se-C synthétisées par PVD comme lubrifiant solide 101	
B. Annexe 2 – Structure de films minces d’alliages binaires de zirconium	107

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la réalisation de ce travail de recherche et à la rédaction de ce manuscrit. Leur soutien inestimable a été une source d'inspiration et de motivation tout au long de ce parcours.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers les membres de mon jury, qui ont consacré leur temps et leur expertise à évaluer ce travail et à fournir des commentaires constructifs. Je tiens à remercier Mme Valérie DEMANGE, Mme Suzanne GIORGIO et M Philippe STEYER qui ont rapporté ce travail. Je suis également reconnaissante envers M Silvère BARRAT, Mme Florence GARRELIE et Mme Muriel VERON pour leur contribution en tant qu'examinateurs.

Je souhaite remercier chaleureusement mon parrain, M Jean-François Pierson, qui a accepté de parrainer mon travail de recherche et m'a apporté un soutien inestimable. Ses conseils éclairés et ses encouragements ont été cruciaux pour le développement de ce projet.

Enfin, je souhaite profiter de ces quelques lignes pour exprimer mes plus vifs remerciements, et ma profonde gratitude envers M Jaafar GHANBAJA qui a accepté de faire partie de mon jury en tant qu'invité. Il y a 10ans il m'a accueilli au sein du CC3M et nous avons depuis travaillé ensemble sur de nombreux projets liés à la microscopie. Nos séances au microscope m'ont permis d'enrichir mes connaissances sur les différentes techniques de caractérisation MET. Merci Jaafar !

Mes remerciements vont également à tous les membres de mon équipe de recherche (cités dans le désordre) : Silvère Barrat (mon super colloc), Alexandre Nominé, Fabien Capon, David Horwat, David Pilloud, Alexandre Desforges, Brigitte Vigolo, Valentin Milichko, Jean-François Pierson. Je souhaite adresser un merci particulier aux doctorants qui ont collaboré sur les projets auxquels j'ai participé et que j'ai dirigés : Carlos Calvo Mola, Zil Gutierrez Fernandez, Alexis Garcia Wong, Alaa El Din Giba, Alejandro Borroto, Aurélien Didelot, Joseph Antoine, Daria Kharkhan, Christophe Celindano, Benjamin Gilbert, Emile Haye, Quentin Liebgott, Nicole Beddelem, Tahla Bin Yaqub, Fahad Alnjiman, Leur dévouement et leur travail acharné ont été essentiels pour les avancées réalisées dans le domaine des sciences des matériaux et j'ai toujours apprécié de passer du temps à réaliser des observations avec eux.

Je tiens à saluer l'ensemble du personnel du service de microscopie (CC3M), avec qui j'ai le privilège de travailler depuis mon arrivée à l'Institut Jean Lamour : Sylvie Migot, Christine Gendarme, Sandrine Mathieu, Mélanie Emo, Erwan Etienne, Pauline Haraux. Leur expertise en microscopie et techniques associées a enrichi considérablement mes recherches et mes connaissances. C'est un vrai plaisir de travailler quotidiennement avec eux.

Je n'oublie pas de remercier sincèrement les membres des autres équipes de recherche et des centres de compétences, tant au sein de l'IJL qu'ailleurs, avec lesquels j'ai eu le plaisir de collaborer (je ne pourrai pas tous les citer ici au risque d'en oublier). Leurs idées et leur collaboration ont contribué de manière significative à l'avancement de mes travaux.

Un grand merci au personnel de l'École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux pour leur soutien continu dans mes activités d'enseignement et de recherche.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu le privilège de travailler au cours de mon doctorat et de mes post-doc (Bruno, Valérie, Sylvie,

Carine, Cristine,...), qui m'ont permis d'acquérir des connaissances précieuses en microscopie électronique en transmission et sur les matériaux.

Enfin, je dédie ces derniers remerciements à mes amis (Céline, Marion, Cristine, Grégory, Bernard et tous les autres) ainsi qu'à ma famille. Ils m'ont soutenu tout au long de ces années passionnantes de recherche, ainsi que pendant la phase de rédaction du manuscrit et la préparation de la soutenance (merci Alex pour ta patience et ton soutien). Leurs encouragements et leur compréhension ont été essentiels pour la réussite de ce travail.

Merci à tous pour votre précieuse contribution à cette recherche et pour avoir enrichi cette expérience académique d'une manière inoubliable.

Liste des figures

Figure 1 - Image AFM des nanobâtonnets de WO ₃ sur le substrat de mica	26
Figure 2 - Clichés de diffraction obtenus sur deux zones d'épaisseurs différentes d'un nanobâtonnet représentées par les cercles colorés	27
Figure 3 - Coupe perpendiculaire à l'axe c – vue des canaux de la structure hexagonale remplie par des cations.....	27
Figure 4 -Spectre XPS et déconvolution du signal O1s obtenu sur un substrat de silicium.....	28
Figure 5 - Spectres expérimentaux de la région O1s à chaque étape de l'élaboration pour le substrat dopé et pour le substrat non dopé. Energie primaire des photons : 600 eV.....	29
Figure 6 - Spectres expérimentaux de la région K3s-W4f-O2s-K3p à chaque étape de l'élaboration pour le substrat dopé et pour le substrat non dopé. Energie primaire des photons : 140 eV	30
Figure 7 - Schéma récapitulatif des différentes structures cristallographiques constituant les nanobâtonnets	32
Figure 8 – images MET de nanobâtonnets recuits pendant 3 heures à a) 400°C b) 500°C c) 550°C	32
Figure 9 - diffractogrammes en configuration symétrique θ -2 θ des films d'AlN synthétisés sur saphir et silicium pour différents teneurs en azote dans le mélange plasmagène	36
Figure 10 - Micrographies MET de couches minces d'AlN synthétisées avec a) 50% N ₂ b) 100% N ₂ - les flèches blanches indiquent les directions de croissance des colonnes.....	37
Figure 11 - indice de réfraction des films d'AlN en fonction du coefficient de texture des films.....	38
Figure 12 - a) DRX et b) micrographie MET avec en insertion la FFT correspondante d'un échantillon préparé avec un mélange de 65%Né en dépôt RF (100W) et sous une pression de 0,6mtorr.....	38
Figure 13 - images MET et clichés de diffraction associés (mise en évidence d'une direction de croissance préférentielle) d'une couche mince (a) d'AlN non dopé (b) d'AlN dopé Ce (c) d'AlN dopé Ce puis recuit sous atmosphère réactive (d) d'AlN dopé Ce puis recuit.....	39
Figure 14 - Réponses en photoluminescence de différents échantillons dont en bleu un échantillon dopé Ce et recuit sous argon pour différentes longueurs d'ondes d'excitation a/ $\lambda = 325\text{nm}$ b/ $\lambda = 266\text{nm}$ - Figure 14 a/ graphique inséré : agrandissement de la zone indiquée par une flèche - Figure 14 b/ photo insérée : photo de la lumière bleue émise par l'échantillon CeAlN dopé cérium et recuit sous argon – légende des courbes : CeAlN_As (sans recuit) CeAlN_Ar (avec recuit sous argon) CeAlN_FG (avec recuit sous flux N ₂ /H ₂ = 90/10).....	40
Figure 15 - spectres EELS aux seuils M du cérium pour des poudres de (a) CeO ₂ (Ce ⁴⁺) et CeF ₃ (Ce ³⁺) comme références, (b) trois échantillons CeAlN différents. Les flèches indiquent les épaulements des pics. légende des courbes : CeAlN_As (sans recuit) CeAlN_Ar (avec recuit sous argon) CeAlN_FG (avec recuit sous flux N ₂ /H ₂ = 90/10)	41
Figure 16 – Image MET haute résolution a) film Ce 1% - Al(O)N avec 7 % d'oxygène b) film Ce 1% - Al _x O _y avec 60% d'oxygène - en insertion : FFT indexée avec Al ₂ O ₃	42
Figure 17 - spectres de photoluminescence avec photo de la lumière obtenue pour des films de Ce-Al(O)N avec 7% d'oxygène et 13% d'oxygène et un film Ce-Al _x O _y avec 60% d'oxygène	43
Figure 18 – film de Ce 1% - Al(O)N de 5 μm d'épaisseur a) spectre de photoluminescence b) photo de la couleur obtenue	44
Figure 19 - film de Ce 1% - Al(O)N de 5 μm d'épaisseur a et b) micrographie MET du film en coupe transverse c) cartographie élémentaire STEM-EDS au seuil L du cérium d) cartographie élémentaire au seuil K de l'oxygène	44
Figure 20 - images STEM [(a) et (c)] et cartographies EDS [(b) et (d)] d'un film de LaCo ₃ synthétisé dans un réacteur semi-industriel et recuit durant 10 min à 520 ou 600°C [13]	49

Figure 21 – exemple d’une image MET en champ clair d’un échantillon recuit à 600°C sous une pression de 1Pa	50
Figure 22 - spectres EELS au seuil de l’oxygène pour des échantillons recuit à 525°C (en noir) et 600°C (en rouge)	51
Figure 23 - échantillon de SmNiO ₃ recuit pendant 2h à 500°C sous air. (a) image MET en champ clair de la coupe transverse du film (b) cliché de diffraction en aire sélectionnée du grain en position de diffraction dans l’image (a) (c) cartographies STEM-EDS de la même zone de l’échantillon - la quantification via le spectre EDS extrait de la zone encadrée en jaune donne Sm = 18at.%, Ni = 19at.% et O = 63at.%.....	52
Figure 24 - projection stéréographique de SmNiO ₃ centrée sur <5,1,2> modélisée à l’aide du logiciel JEMS, correspondant au cristal diffracté dans le cercle violet. Les clichés de diffraction obtenus (cercles orange et vert) confirment la structure orthorhombique du film	52
Figure 25 - évolution de la cristallisation d’un échantillon amorphe à un échantillon complètement cristallisé - première colonne : images MET en champ clair des échantillons - deuxième et troisième colonne : clichés de diffraction des zones indiquées sur les images MET de la première colonne	53
Figure 26 - arrangement atomique du film mince de SmNiO ₃ suivant de l’axe de zone <110>. (a) Image HAADF-HRSTEM du grain indiqué par le cercle violet dans la Figure 25 (f). (b) Image HAADF simulée à l’aide du logiciel JEMS. (c) maille du nickelate de samarium (SmNiO ₃). A Noter le déplacement en zigzag (indiqué par la ligne rose) des atomes de samarium pour une même rangée dans les images expérimentales et théorique	54
Figure 27 – Spectres de spectroscopie de perte d’énergie des électrons des échantillons avant recuit et recuits à l’air à 500 °C pendant 5 minutes et 120 minutes, respectivement. (a) Spectres des éléments Sm, Ni et O pour tous les films. (b), (c) et (d) Spectres EELS des seuils de l’oxygène, L du nickel et M du Samarium. (e) Déconvolution du pic L ₃ du Ni mis en évidence dans (c) pour chaque échantillon. Les pics associés à Ni ²⁺ et Ni ³⁺ sont indiqués.....	55
Figure 28 - (à gauche) image STEM de plusieurs grains de LaFeO ₃ du film mince (à droite) cartographies EELS au seuils du lanthane, du fer et de l’azote.....	56
Figure 29 - images MET a) d’une couche mince de VO ₂ sur un substrat de silicium b) d’une couche mince de VO ₂ dopée avec 8% d’aluminium.....	57
Figure 30 - couche mince d’oxyde de vanadium dopée avec 8 at.% d’aluminium - micrographie MET avec un cliché de diffraction de l’axe de zone <010> de la phase M2 correspondant au cercle orange.	58
Figure 31 - spectres EELS enregistrés aux seuils M du vanadium et L _{2,3} de l’aluminium pour a) un échantillon sans dopage b) un échantillon dopé avec 8% d’aluminium.	59
Figure 32 - image MET d’une couche de VN oxydée. b) image HRTEM de la zone en rouge Fig. 4 a). c) FFT de la Fig. 4 b).....	60
Figure 33 - a) image HRMET de l’interface MgO (100)/VN b) FFT de la zone encadrée en rouge dans le film de VN c) FFT de la zone encadrée en bleu dans le substrat MgO.....	61
Figure 34 - a) image HAADF STEM du film partiellement oxydé de VN sur MgO b) spectres EELS correspondants aux zones reportées sur l’image a)	61
Figure 35 - Image en champ sombre annulaire à grand angle des échantillons a) VN et b) V ₂ N. c) Spectres EELS des trois zones mises en évidence dans chaque image, numérotée de 1 à 3 et de 4 à 6. d) et e) montrent respectivement un zoom pour les zones 1 et 4 au seuil K de l’azote (N _K) et aux seuils L du vanadium (V _{L3} et V _{L2}). La couleur de chaque courbe correspond à la zone de la même couleur où le spectre a été réalisé.	62

Figure 36 - Images STEM en champ sombre annulaire des échantillons oxydés pendant 2,5 minutes à 550°C à partir d'un précurseur de V ₂ N de a) 100 nm et b) 445 nm. c) Spectres EELS des quatre zones mises en évidence dans a). d) Spectres EELS des cinq zones mises en évidence dans b). La couleur de chaque courbe correspond à la zone de même couleur où le spectre a été enregistré.....	63
Figure 37 - a,b,c) images STEM de nano-objets obtenus à partir d'un MOF base cadmium, d) cartographie élémentaire STEM/EDS du Cd et du C e) cartographies STEM-EDS des différents éléments présents dans les nano-objets Cd, C, N, O f) profil EDS confirmant la présence d'une coquille de carbone autour de la particule c	69
Figure 38 - a) illustration schématique du MOF HKUST-1 sous le faisceau d'électrons du microscope (b,c) Images optique et par microscopie à force atomique d'un cristal HKUST-1. Echelles : 20 µm et 10 µm. (d-g et h-k) images MET illustrant la dynamique de croissance des nanoparticules de cuivre sous le faisceau d'électrons.....	70
Figure 39 - images STEM HAADF de nanoparticules de plusieurs tailles avec les cartographies élémentaires correspondantes	71
Figure 40 - cartographies STEM EDS de la bicouche Si/Au après impact laser	72
Figure 41 - cartographies élémentaires de nanoparticules CuAg après chauffage - (haut gauche) cartographie élémentaire du cuivre au seuil K - (bas gauche) cartographie élémentaire de l'argent au seuil L - (à droite) combinaison des cartographies élémentaires du cuivre et de l'argent.	75
Figure 42 - types de nanoparticules alliées a/ alliages mixtes b/ alliage constitué de clusters agglomérés c/ cœur/coquille d/ multiples cœurs/coquilles	75
Figure 43 - diagrammes de phases a) du système Au/Si, b) du système Ag/Cu	76
Figure 44 - Comparaison des empreintes carbone (a), de l'abondance dans la croûte terrestre (b) et de l'interdépendance des différents éléments (c). Données extraites de GrantaEduPack, Ecoinvent et Nassar et al [1].....	80
Figure 45 - micrographies optique de la zone de frottement de la bille (a,b &c) et de la rayure(b,d,f) pour différents cycles [P39].....	103
Figure 46 - micrographies obtenues par MET haute résolution - de la partie supérieure de la couche Mo-Se-C après 25 000 cycles (a), après 25 000 cycles- prélèvement effectué hors couche tribologique (b) et après 100 000 cycles dans la partie supérieure de la couche (c) [P56]	104
Figure 47 - Schéma des modèles de zone de structures proposés par Mahieu et al. [62]	108
Figure 48 - Images MEB (a) et MET (b) d'un échantillon avec 60% de Mo. (c) image TEM et FFT de la zone encadrée en bleu sur l'image b. (d) image TEM et FFT de la zone encadrée en rouge sur l'image b.....	109
Figure 49 – exemple de cartographies de phases (b) et d'orientations (c et d avec l'indice de confiance) obtenus pour un échantillon du système ZrV (a) . légendes des couleurs : pour la cartographie de phases (b) : bleu (amorphe – Pt protégeant la lame FIB) vert : ZrV rouge : silicium / pour les cartographies d'orientation (c & d) les couleurs changent en fonction de l'orientation du grain.....	110
Figure 50 - Evolution de la microstructure de films monocouche pour des compositions proches de la transition amorphe/cristallin, pour une ligne de gauche à droite : lecture de la composition sur l'échelle, image MET correspondant à l'échantillon (à gauche) cliché de diffraction des électrons de la zone entourée en orange (au milieu) et images MET en champ clair (BF) et en champ sombre (DF) pour localiser les cristallites. Les observations ont été réalisées pour des échantillons avec 69 at% de Mo (a), 65 at.% de Mo (b) et 64 at.% de Mo (c).....	112

Figure 51 - Evolution de la microstructure de films bicouches pour des compositions proches de la transition amorphe/cristallin, lecture pour une ligne de gauche à droite : lecture de la composition sur l'échelle, image MET correspondant à l'échantillon (à gauche) cliché de diffraction des électrons de la zone entourée en orange (au milieu) et images MET en champ clair (BF) et en champ sombre (DF) pour localiser les cristallites. Les observations ont été réalisées pour des échantillons avec 65 at% de Mo (a) et 64 at.% de Mo (b) 113

Avant-propos

Chers lecteurs,

C'est avec une grande fierté et enthousiasme que je présente ce manuscrit d'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR), fruit de plusieurs années de travaux, de recherches et d'engagement dans le domaine scientifique. Ce document marque une étape importante de ma carrière académique et constitue une synthèse de mes travaux, de mes réalisations et de ma vision en tant qu'enseignante-chercheuse.

Au cours de ma carrière, j'ai eu le privilège de travailler dans un domaine qui me passionne profondément : l'étude des matériaux grâce à la microscopie électronique en transmission. Ma recherche s'est principalement concentrée sur la caractérisation des films minces et de nanostructures afin de comprendre leur croissance et de faire le lien avec leurs propriétés. De plus, j'ai eu l'opportunité de collaborer avec de brillants collègues, étudiants et partenaires industriels tout au long de ce parcours scientifique.

Ce manuscrit reflète ma volonté constante d'explorer de nouvelles frontières, d'innover et de contribuer à l'avancement des connaissances dans le domaine des matériaux. J'ai été motivée par l'ambition de repousser les limites, d'apporter des solutions aux défis scientifiques et technologiques, d'apporter ma contribution à la recherche et souvent, il faut bien l'avouer, par la curiosité devant de nouveaux matériaux à caractériser.

Mon travail de recherche s'est inscrit dans un contexte scientifique dynamique et en constante évolution. J'ai été témoin des avancées réalisées en microscopie électronique en transmission, ainsi que des défis et des opportunités qu'ils ont engendrés pour l'étude des matériaux.

Ce manuscrit met en évidence mes principales contributions scientifiques, qui ont été publiées dans des revues internationales et présentées lors de conférences scientifiques. J'y aborde également les perspectives futures de mes recherches.

Il aborde également, une partie essentielle de ma carrière : l'enseignement me permettant de transmettre mes connaissances et de former la prochaine génération de chercheurs et d'ingénieurs. En tant que membre du corps enseignant de l'École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM), j'enseigne dans les disciplines de physique et de matériaux métalliques. Outre les cours, TD et TP cela inclut également la supervision de travaux pratiques de physique et l'encadrement des étudiants dans leurs projets de recherche. En acceptant la mission du recrutement des élèves de première année, j'ai eu l'occasion de participer au recrutement des futurs talents qui rejoindront notre institution et de contribuer ainsi à façonner cette prochaine génération.

Ces responsabilités à l'EEIGM et au sein du laboratoire ont été des éléments clés de ma carrière académique, me permettant de jouer un rôle actif dans la formation des étudiants et la promotion de la recherche scientifique. Je tire une grande satisfaction de ces activités et je suis convaincue qu'elles contribuent à renforcer mon engagement envers l'excellence académique et la recherche de pointe.

Ce manuscrit sera donc divisé en 3 grande parties. Dans la première, mon CV, mes activités liées à l'enseignement et mes responsabilités à l'EEIGM et à l'IJL seront détaillés. La seconde partie reprendra les principaux axe de recherches sur lesquels j'ai travaillé et travaille encore. Pour finir, quelques pages seront consacrées au projet de recherche sur lequel mes efforts porteront pour les prochains mois et années.

Chapitre I. Curriculum vitae détaillé

A. Curriculum vitae synthétique

ETAT CIVIL

Stéphanie BRUYERE

Née le 12 juin 1984 à Nevers (58)

Enseignante-chercheuse en section 33
Université de Lorraine – CNRS – Institut Jean Lamour

Adresses professionnelles :

IJL, site ARTEM, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54011 NANCY CEDEX

Téléphone : 03.72.74.25.83

EEIGM, 6 rue Bastien LEPAGE, BP 10613, 54010 NANCY CEDEX

Téléphone : 03.72.74.39.48

Adresse électronique : stephanie.bruyere@univ-lorraine.fr

Identifiant chercheuse : F-7335-2019

ORCID : 0000-0001-7160-4520

ID HAL : stephanie-bruyere

TITRES ET QUALIFICATIONS UNIVERSITAIRES :

2007 : Master Chimie des Interfaces et des Matériaux (Université de Bourgogne)

2010 : Doctorat Sciences des Matériaux de l'Université de Bourgogne
Intitulé de la thèse : Structure et croissance de nanophases supportées d'oxyde de tungstène (Soutenue le 4 novembre 2010)
Directeur de thèse : B. DOMENICHINI Co-directrice : V. POTIN

Techniques de caractérisation employées :

- Microscopie électronique en transmission (HRTEM – SAED – STEM/EDS – STEM/EELS)
- Spectroscopie de photoémission
- Spectroscopie d'absorption des rayons X

Qualification CNU : section 33

Expériences professionnelles

Sept 2007 - nov 2010

Thèse au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) – Equipe Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques (SIOM)

Directeur de thèse : B. DOMENICHINI Co-directrice : V. POTIN

Médiation scientifique à destination des enfants et du grand public grâce à un atelier à l'Experimentarium de l'Université de Bourgogne : <https://www.experimentarium.fr/>

Jan 2011 – dec 2011

Microscopiste pour le réseau ALISTORE ERI – Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides – Université de Picardie Jules Verne

Jan 2012 – août 2013

Post-doctorat Université de Bourgogne – Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

Préparation et analyses d'échantillons d'oxydes de cérium dopés pour une application de catalyseur dans les piles à combustible

Financé par l'ANR IMAGINOX

Médiation scientifique à destination des enfants et du grand public grâce à un nouvel atelier à l'Experimentarium de l'Université de Bourgogne :

<https://www.experimentarium.fr/les-chercheurs/le-retour-des-nanotubes>

Depuis septembre 2013

Enseignante-chercheuse à l'Université de Lorraine.

Enseignement : Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM)

Principales responsabilités administratives pour l'EEIGM et l'IJL :

Depuis sept 2018 : responsable des TP de Physique pour les deux premières années (organisation du planning, renouvellement des TP en lien avec les CM/TD, commission des moyens)

Depuis 2020 : responsable discipline Matériaux Métalliques de l'EEIGM

Depuis sept 2021 : correspondante concours GEIPI-Polytech (recrutement des étudiants en 1^{ère} année) en lien avec la responsabilité du groupe de projet de développement de l'EEIGM (GM'up) chargée de la promotion de l'Ecole auprès des lycéens.

Depuis 2023 : responsable du centre de compétences en Microscopies, Microsondes et Métallographie qui comprend 6 personnels d'appui à la recherche et 3 MET, 2MEB, 1 MEB/FIB, 1 microsonde de Castaing et une plateforme de métallographie.

Recherche : Institut Jean Lamour au sein de l'équipe Films Minces pour l'Energie et Applications (FMEA).

L'équipe FMEA est spécialisée dans la synthèse de films minces et de nanostructures par pulvérisation magnétron ainsi dans la caractérisation de ces objets (caractérisation élémentaire, structurale, propriétés optique et électrique). Je suis spécialiste en caractérisation par microscopie électronique en transmission. Grâce à la microscopie et aux informations qu'elle apporte, mon rôle dans l'équipe est de travailler en étroite collaboration avec les spécialistes de la synthèse afin d'obtenir des informations déterminantes pour des domaines variés tels que les traitements de surfaces, les catalyseurs, les matériaux pour capteurs solaires ou pour la tribologie mais également pour l'optoélectronique.

Mots clefs de mes thématiques de recherche : croissance, films minces, nanoparticules, stabilité, détermination de structure cristallographique microscopie électronique en transmission (MET ou TEM), microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM), spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), spectroscopie de dispersion des rayons X (EDS)

Nombre de publications depuis 2007 : 62

Source google scholar au 15/06/2023 (sur toutes les publications) :

Citations : 1290

Indice h : 19

Indice i10 : 33

Projets :

- **Thermal VO₂** (projet région 2015-2016 – pilotage)
- **EPOX** (Promotion électrochimique de l'époxydation – ANR 2016-2020 – participation)
- **OPERA** (NOuveau matériaux absorbeurs Pour cEllules solaiRres en couches minces à base d'éléments Abondants et à faible empreinte écologique – ANR 2019-2021 – participation)
- **MEGALIT** (MEtal GIAsses functionalization by ultrashort Laser-Induced Topology and phase Transition – ANR 2019-2021 – participation)
- **AWOCAT** (TowArd a sWitchable biO-activity of metalliC glass surfAcés by ultrashort laser irradiation – ANR 2023-2026 – participation)

Participation à l'organisation de congrès :

Congrès ITFPC : comité d'organisation (2015) + Cours sur la microscopie électronique en transmission (2015 – 2017)

Ecole EELS GATAN 2018 : Comité d'organisation local

Journées CMJ (Cercle des microscopistes JEOL) : comité d'organisation de l'édition 2019 (en septembre 2019)

Colloque SF μ Reims 2021 : Comité scientifique

Participation jury de thèse :

N. ZANFONI – titre de la thèse : Films nanométriques poreux élaborés par DLI-CVD comme catalyseurs de mu-PEMFC : une alternative au tout platine ? – le 16/11/2016 au laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne à Dijon

A. BORROTO – titre de la thèse : Synthesis, structure and properties of zirconium-based binary alloy thin films – le 7/06/2019 à l'Institut Jean Lamour

Liste des masters encadrés et thèses codirigées :

Projet recherche 4AFPA (équivalent M1)

2015 : Medhi Ouis - Etude des revêtements et traitement de surface des outils de moussage

2016 : Victor Nave - Etude de couches minces à base de ruthénium par microscopie électronique en transmission

Stage M1

2022 : Anton GLADSKIKH - titre du stage : Developing the conditions to obtain AuSi and CuAg bimetallic NP's by magnetron sputtering

Encadrements stages recherche école d'ingénieur (équivalent M2):

Sept 2021 – fév 2022 : Anthony EICHSTETTER - Titre du stage : Synthèse de nanoparticules de TiO₂ Anatase, coating de carbone et tomographie au MET – Co-encadrement avec S. FLEUTOT

Sept 2017 – fév 2018 : Lucas MOSER – Titre du stage : Etude de la stabilité thermique en température de nanoparticules AgCu et d'une couche thermochrome de VO₂

Co-encadrements de doctorants dans le cadre d'échanges avec l'université ITMO (Russie)

Stage Artem Larin (doctorant ITMO dans le cadre du programme ERASMUS +) Etude de la stabilité thermique des NPs AuSi – septembre 2020 à février 2020.

Stage Yuri MEZENOV (doctorant ITMO – du 31/10/2020 au 30/12/2021 bourse Ostrogradski de l'ambassade de France en Russie , du 1/03/2021 au 30/08/2021 bourse du président de la Fédération de Russie, du 15/11/2021 au 15/09/2022 Bourse du président de la fédération de Russie) Interaction laser ou faisceau d'électrons avec les MOFs

Co-direction de thèse :

2018 : Co-direction thèse Alaa El Din GIBA - Rare earth-doped aluminum nitride thin films for optical applications (Université de Lorraine)

Directeur de thèse : Prof. David HORWAT

2020 – Co-direction de thèse Talha Bin Yaqub – Université de Coimbra (Portugal) Optimization of Mo-Se-C coatings for efficient self-adaptation during sliding in diverse environments

Directeur de thèse : Prof. Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho (Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNIVERSIDADE DE COIMBRA)

N.B. : Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ne seront pas détaillés ici. Ils concernaient la synthèse et la caractérisation de films de Mo-Se-C avant et après essais tribologiques. Bien que j'ai été fortement impliquée dans le déroulé de cette thèse, j'ai choisi de présenter uniquement les résultats marquants en microscopie électronique en transmission dans ce mémoire. Un résumé des travaux se trouve en Annexe 1.

Depuis novembre 2022 - Co-direction de thèse Carlos Ernesto CALVO MOLA – Synthèse et caractérisation de nanoparticules bimétalliques et d'oxydes ternaires

Directeur de thèse : Prof. Silvère BARRAT

Médiation scientifique :

- Participation aux événements Fête de la science organisés par l'Université de Bourgogne puis l'Université Picardie Jules Vernes puis par l'Institut Jean Lamour.
- 2 ateliers Expérimentarium (2007 – 2010 puis 2012)
- Conférence Grand Public « Voyage au cœur des matériaux : du millimètre à l'atome » dans le cadre du cycle de conférences organisées pour les 25 ans de l'EEIGM (2017)
- Conférence « TEM Diving inside materials » pour une conférence à destination des étudiants de l'Ecole SIRUS (SOTCHI – 2018)
- Point relais pour l'association ELLES BOUGENT

- Co-Organisation de stand fête de la science de l'EEIGM (octobre 2023)

Autres :

- Médiatrice Lutte Anti-COVID pour l'IJL et l'EEIGM
- Sauveteur secouriste du travail (SST)

B. Activités d'enseignement et d'administration

1. Activités d'enseignement :

Lors de mes trois années de thèse j'ai eu l'opportunité d'occuper un poste de monitrice et d'effectuer 64h eqTD d'enseignements par an. Pendant ces 3 ans, j'intervenais en TD de cristallographie et de thermodynamique ainsi qu'en TP de chimie à la faculté des sciences et technologies. Parallèlement, à l'IUT de Dijon au sein de la filière génie biologique, j'intervenais en TP de chimie.

Je ne détaillerai ici que les enseignements réalisés depuis mon recrutement à l'Université de Lorraine.

Depuis 2013, je suis affectée à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM) dans laquelle j'effectue la plus grande partie de mon service d'enseignement. L'EEIGM est une Ecole publique en cinq ans de l'Université de Lorraine. Elle forme des ingénieurs généralistes dans le domaine du génie des matériaux. L'une des spécificité de l'EEIGM est que les étudiants passent un an et demi hors de l'Ecole : un semestre obligatoire dans l'une des universités membre du consortium EEIGM et deux fois six mois de stage (recherche et industriel).

Certains de mes enseignements sont également réalisés à l'Ecole Nationale Supérieure des Systèmes et de l'Innovation (ENSGSI). Ils ne seront pas distingués de ceux de l'EEIGM car les enseignements des années du cursus préparatoire sont en partie communs aux deux écoles. C'est le cas de tous les enseignements que je réalise à l'ENSGSI. D'une année à l'autre la proportion des enseignements à l'ENSGSI variera en fonction des emplois du temps.

a) *Activités d'enseignement :*

Mes activités d'enseignement se répartissent entre TP, TD, CM et cours/TD. J'interviens dans 3 des 4 années d'enseignements faites à l'EEIGM ainsi que dans la licence professionnelle portée par l'EEIGM et le lycée Loritz de Nancy soit un total d'environ 230h eqTD/an sans compter l'encadrement des projets et les responsabilités administratives pour l'EEIGM.

EEIGM / ENSGSI

1^{ère} année

TP Physique (nombre d'heures variable en fonction des années) – TD Thermodynamique (1 groupe – 17 TD) – TD Electromagnétisme (nombre d'heures variable en fonction des années)

2^{ème} année

TP Physique (nombre d'heures variable en fonction des années)

EEIGM

2^{ème} année

TD Diffusion (1 groupe - 12 TD) – TD Cristallographie (1 ou 2 groupes – 10 TD) – 1 CM sur les interactions rayonnements/matière

3^{ème} année

TD Structure et Défauts de Structure (2 ou 3 groupes en fonction des années – 14 TD) – TD Propriétés Physiques des matériaux (1 groupe – 12 TD) – TD Assemblage et fabrication additive (1 groupe – 5 TD)

CM et TD Choix des Matériaux (4 CM + 2 TD + 7 CM/TD supplémentaires pour les étudiants de la formation par apprentissage). Ce cours a pour but de donner aux étudiants des bases en choix des matériaux : mise en place d'un cahier des charges, criticité des matériaux, définition d'indices de performance, calcul simplifié des coûts de fabrication, analyse simplifiée du cycle de vie.

A partir de septembre 2023, j'assurerai le cours de cristallographie à destination des étudiants de deuxième année (12 CM + 10 TD par groupe) ainsi que les cours de remise à niveau en cristallographie à destination des étudiants arrivant en troisième année à l'Ecole et ceux en formation par apprentissage (17 créneaux de cours/TD). J'aurai également à mettre en place, une partie du cours de troisième année sur les défauts cristallins (6CM + 7 TD) et leur influence sur les propriétés des matériaux.

Licence Professionnelle Contrôles Non Destructifs

Cours/TD de Physique de la radiographie (17 séances).

Ce cours est à destination des étudiants de la licence professionnelle par apprentissage en contrôles non destructifs qui est gérée conjointement par l'EEIGM et le CFA Loritz. A la suite du cours, les étudiants doivent avoir les connaissances nécessaires pour pouvoir passer la certification COFREND niveau 2 en radiographie. C'est pourquoi ce cours porte principalement sur les interactions photon/matière et électron/matière : effet photoélectrique, effet compton, principe de fonctionnement des tubes radiogènes, spectre d'émission continu et spectre de raies, absorption des rayons X, rayonnement gamma, chimie des films photographiques, détecteurs de rayons X.

b) Encadrement de projets

En plus de mes enseignements, j'encadre ou co-encadre des projets d'étudiants à l'EEIGM. Les élèves ingénieurs de l'EEIGM participent, tout au long de leur cursus de 5ans, à différents types de projets :

- **1^{ère} année : Projets Matériaux**

Les étudiants réalisent, en groupe et sur l'année scolaire, un projet bibliographique sur un sujet donné (ex : le parapente, le sable, TiO₂, nanoparticules et couleurs, ...). Il leur est demandé de rédiger un rapport d'une trentaine de pages puis de réaliser une présentation orale de celui-ci en fin d'année devant un jury et l'ensemble de la promotion. J'encadre un à deux groupes par an.

Entre 2014 et 2020, j'ai également occupé la fonction de responsable des projets, incluant les activités suivantes : recherche de sujets et de tuteurs, gestion du planning des projets, gestion des cours liés aux projets, planification des soutenances orales.

- **3^{ème} année : Projets métiers** en lien avec un sujet industriel.

Les étudiants de l'EEIGM participent, en groupe, à des projets soumis par les industriels sur une problématique particulière. Les étudiants peuvent utiliser le matériel disponible à l'Ecole pour réaliser des expériences en lien avec cette activité. Chaque projet est encadré par deux enseignants de l'EEIGM et au moins un tuteur industriel.

Ci-dessous, la liste des groupes que j'ai suivi en tant qu'encadrante :

2014 – 2015 : Brasage d'un alliage pour échangeur thermique (Halle des matériaux de l'EEIGM)

2018 – 2019 : Conception d'une housse pour robots sidérurgiques (ASP)

2019 – 2020 : Conception d'une housse pour robots sidérurgiques (ASP – suite du projet 2018) et Caractérisations mécaniques et structurales de fils tréfilés (TDV-PROFILE)

2020 – 2021 : Conception de housses pour robots sidérurgiques (ASP – suite du projet 2019) et Caractérisations mécaniques et structurales de fils tréfilés (TDV-PROFILE – suite du projet 2019)

2021 – 2022 : Conception de housses pour environnements ATEX (ASP)

2022 – 2023 : Conception de housses pour environnements ATEX (ASP)

- **3^{ème} année : Projets de développement de l'Ecole**

Les étudiants de troisième année de l'EEIGM qui ne participent pas aux projets industriels cités plus haut, sont intégrés à des projets de développement de l'Ecole.

Pour ma part, je supervise deux de ces groupes de projets.

Depuis 2016, j'assure le suivi du groupe de projet appelé « **Matériaux au lycée** ». Celui-ci a pour but de promouvoir les sciences et les matériaux auprès des élèves de 1^{ère} et de terminale par le biais d'expériences réalisées par les étudiants à l'EEIGM.

Ce groupe de douze étudiants est réparti en 4 sous-groupes : les métaux, les semi-conducteurs et conducteurs, les polymères, les statistiques.

De manière régulière, le groupe participe également aux sessions de formations, organisées par le rectorat, à destination des professeurs de lycée. Cette année, la formation porte sur le « Verre et l'industrie verrière en Lorraine ».

De plus, avec la baisse des visites des lycées depuis deux ans du fait de la dernière réforme du programme scolaire au lycée (disparition des matériaux dans les enseignements scientifiques au lycée, ...), nous devrions intégrer le dispositif « Cordées de la réussite » à partir de septembre 2023. J'ai été chargée par la direction de l'EEIGM de mettre en place ce dispositif pour la rentrée prochaine et de faire le lien entre le rectorat, la tête de cordée et les collèges/lycées visés. Il s'agit ici de discuter avec les établissements afin de leur proposer des actions s'intégrant au dispositif déjà mis en place. C'est un collègue nouvellement recruté qui prendra en charge la suite du projet « cordées de la réussite » et son intégration dans les projets de l'Ecole.

Depuis 2020, je suis également responsable du groupe d'étudiants « **GM'up** » avec mon collègue responsable de la scolarité de l'EEIGM. Ce projet de développement de l'EEIGM a pour but d'aider à la promotion de l'Ecole et au recrutement des étudiants en 1^{ère} et 3^{ème} année.

En effet, dans les salons, nos étudiants sont souvent les premiers contacts que les lycéens et les étudiants de classes prépa et de BUT ont avec l'EEIGM. Il est donc très important pour l'Ecole d'être présente sur de nombreux salons afin d'assurer un recrutement le plus large possible que ce soit dans le Grand-Est ou même dans toute la France. Les étudiants du groupe GM'up, avec notre aide, gèrent l'envoi des autres étudiants EEIGM dans les différents salons. A titre d'exemple, cette année, l'EEIGM aura participé à 43 salons permettant le recrutement des étudiants en 1^{ère} et 3^{ème} année. Pour ma part, en plus de suivre le groupe, je m'occupe de trouver des enseignants ou des personnels BIATS pour se rendre sur les différents salons avec (ou à la place) des étudiants (19 salons cette année). A titre d'exemple, cette année, j'ai participé à 7 salons (Mulhouse, Luembourg, Metz, ...). Ce chiffre est variable en fonction des années et est souvent compris entre 5 et 10 salons par an.

2. Mes responsabilités administratives pour l'EEIGM

Depuis septembre 2018, je suis la **responsable des TP de Physique** pour les deux premières années du cursus de l'EEIGM.

Dans ce cadre, je gère l'organisation du planning des intervenants de TP ainsi que le matériel des salles de TP avec l'aide d'un assistant-ingénieur. Je propose également régulièrement des modifications des énoncés des TP, afin de rester en adéquation avec les notions vues en CM/TD du département de Physique.

Lors de la période COVID, j'ai également été amenée à mettre en place des TP virtuels pour les périodes où les étudiants étaient absents de l'EEIGM. Ce dispositif nous sert encore pour des étudiants qui auraient été absents en TP et n'auraient pas la possibilité de le refaire sur un autre créneau.

En tant que responsable des TP Physique, je participe également à la commission des moyens de l'EEIGM qui décide des matériels à acheter.

Depuis 2020, je suis également la **responsable de la discipline Matériaux Métalliques** de l'EEIGM. Cette tâche consiste essentiellement à faire le lien entre les enseignants de la discipline (4 titulaires + des vacataires) et la direction de l'EEIGM. Je gère les prévisionnels de service ainsi que les demandes de doctorants contractuels ou les demandes d'ATER.

Enfin, depuis septembre 2021, je suis en charge du **recrutement en 1^{ère} année** et la **correspondante concours GEIPI-Polytech** (<https://www.geipi-polytech.org/>) pour l'EEIGM. C'est via le concours GEIPI-Polytech que l'EEIGM recrute la majorité des étudiants qui arrivent post-bac. La mission du recrutement en 1^{ère} année nécessite d'être en charge du groupe GM'up cité plus haut. J'organise également les journées en immersion à destination des lycéens. Cette année, l'EEIGM a reçu 36 lycéens et lycéennes répartis sur 10 journées. Ces journées d'immersion sont un véritable atout car elles permettent aux lycéens de venir passer une journée à l'Ecole et d'assister à un CM, des TD et des TP tout en étant en contact avec nos élèves. Ces journées font parfois pencher la balance lors que les candidats se décident pour une formation sur Parcoursup.

De plus, afin de promouvoir les sciences et les études scientifiques à destinations des filles, je suis également le relai de l'EEIGM pour l'association ELLES BOUGENT (<https://www.ellesbougent.com/>). Avec l'association, nous participons à des actions dans les collèges et les lycées de Lorraine pour expliquer aux jeunes filles ce que sont les études scientifiques et le métier d'ingénieur afin de les encourager, si c'est leur choix, à poursuivre dans cette voie.

En tant que correspondante GEIPI-Polytech, je suis en charge de l'organisation de l'Ecrit du concours à l'EEIGM mais également à partir de l'ouverture du site Parcoursup, j'assure le suivi des admissions et la gestion de la page EEIGM sur le site.

3. Mes responsabilités administratives pour l'IJL

Depuis le 1^{er} janvier 2023, je suis la nouvelle responsable du centre de compétences (CC) Microscopies, Microsondes et Métallographie (CC3M) de l'Institut Jean Lamour. Le CC3M regroupe un service de métallographie (polisseuses, tronçonneuse, microscopes optiques, mesures de dureté, salle de chimie pour la préparation des échantillons) et plusieurs équipements lourds :

- 2 MET haute résolution (JEM ARM 200F corrigé en sonde, JEM ARM 200F corrigé en sonde et en image),
- 1 MET conventionnel (CM200),
- 1 FIB (Helios NanoLb 600i),
- 2 MEB FEG (Quanta 650 et Zeiss Gemini 500),
- 1 microsonde de castaing Jeol – JXA 8530 F.

Pour assurer le bon fonctionnement du CC, 5 personnels sont affectés au service (1 IR, 2 IE, 2 IGE et 1 ASI). Le CC3M est ouvert aux chercheurs et doctorants en fournissant des moyens d'investigation et les compétences humaines nécessaires pour mener à bien les études dans le domaine de la caractérisation des matériaux. Le CC est également ouvert aux entreprises sous la forme de prestations.

Le CC3M est une infrastructure de recherche labellisée STAR-LUE (<https://www.univ-lorraine.fr/lue/infra/>). Mon rôle est donc de continuer la mise en œuvre de la politique qualité afin de garder la labellisation de l'Université et les trois étoiles reçues par le service mais également de garantir la bonne marche des activités du centre et la continuité de ses missions.

Enfin, j'ai été élue au conseil du Pôle M4 de Université de Lorraine pour un mandat (2017 – 2022) et depuis cette année, je suis membre du bureau de l'Ecole doctorale C2MP. Dans ce cadre, je participe aux études de dossier pour les recrutements des doctorants, pour les prix de thèse et une fois mon HDR obtenu, pour les demandes d'HDR.

Chapitre II. Activités de recherche

Introduction

Après une thèse au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne sur l'étude par microscopie électronique en transmission (MET) de la croissance de nano bâtonnets d'oxyde de tungstène en 2010, j'ai été recrutée en qualité de post-doctorante pour une année comme microscopiste au sein du réseau ALISTORE ERI. Ma mission consistait à réaliser des études et des caractérisations MET (détermination de structures cristallographiques, étude des degrés d'oxydation par spectroscopie de perte d'énergie des électrons, ...) de matériaux pour batteries pour les chercheurs du réseau. Ce travail a donné lieu à 4 publications. J'ai ensuite été recrutée, dans le cadre de l'ANR IMAGINOX et d'une collaboration avec l'Université Charles de Prague (via le projet européen ChipCAT (FP7) http://cordis.europa.eu/projects/rcn/106161_en.html), par le Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne pour réaliser une étude MET sur des nano-objets d'oxydes de cérium dopés au platine et déposés sur des nanotubes de carbone.

En septembre 2013, j'ai été nommée maître de conférences en section 33 (chimie des matériaux) à l'Université de Lorraine. J'effectue mes recherches au sein de l'Institut Jean Lamour dans l'équipe Films Minces pour l'Energie et Applications (FMEA). L'équipe FMEA est spécialisée dans la synthèse de films minces et de nanostructures par pulvérisation magnétron ainsi dans la caractérisation de ces objets (caractérisation élémentaire, structurale, propriétés optiques et électriques).

Lors de mon arrivée dans le laboratoire, celui-ci venait d'acquérir un microscope JEOL ARM 200F corrigé en sonde. J'ai ensuite fait partie de l'équipe chargée de l'achat d'un MEB-FIB (microscope électronique à balayage couplé à un faisceau d'ions – 1,1M€) puis d'un second microscope électronique en transmission JEOL ARM 200F corrigé en sonde et en image (env. 3,2M€). Ces trois appareils tiennent une place primordiale dans les recherches que j'effectue.

Parmi les techniques de caractérisation pouvant être employées pour l'étude des nano-objets ou des films nanostructurés, la microscopie électronique en transmission est l'une des plus complètes. Grâce à elle, il est ainsi possible d'obtenir des informations sur la morphologie, sur les compositions élémentaire (EDS – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et chimique (EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy) ainsi que sur la structure cristallographique des phases étudiées (diffraction des électrons et imagerie haute résolution HRTEM ou HRSTEM). Si ces informations obtenues à l'échelle atomique sont en général liées aux propriétés des films et des nano-objets, elles permettent également de comprendre leur croissance.

Ce mémoire est donc rédigé dans la dixième année après ma nomination à l'Université de Lorraine. Le fil conducteur résumant mes activités de recherche décrites dans ce mémoire est l'étude de la croissance de nanostructures ou de films minces pour la compréhension des propriétés des matériaux. Il s'agit ici d'un choix arbitraire de ma part pour mettre en lumière mes principales activités de recherche et les projets dans lesquels je suis la plus impliquée. Cependant, les projets de recherche qui sont décrits ici ne constituent pas la totalité des projets sur lesquels j'ai travaillé au cours de ces dernières années mais ils constituent un fil conducteur de projet de recherche que je présenterai en fin de chapitre.

En effet, en tant que microscopiste j'ai eu l'opportunité de collaborer avec d'autres équipes de recherche du laboratoire ou d'ailleurs sur des sujets divers (certains seront présentés sous forme de résumés en annexe de ce manuscrit). Ces études se sont déroulées ou se déroulent en parallèle de mes recherches actuelles :

- optimisation de couches de Mo-Se-C pour des applications tribologiques (résumé en annexe 1),
- nanostructures obtenues à partir de la transition cristallin/amorphe dans un film mince (résumé en annexe 2),
- structuration de surface d'aciers AISI 316L après traitement thermo-chimique et plasma (étude en cours),
- étude de la dorure d'une bague yakoute du XVII^{ème} siècle (étude en cours),
- surface d'un alliage d'aluminium (Al2024) après une oxydation par plasma électrolytique,

Le premier chapitre présentera des travaux sur la croissance et la détermination de la structure de nanomatériaux et films minces. Le second chapitre sera principalement axé sur l'apport de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons lors de l'étude de la croissance de films minces et de leurs propriétés optiques. Pour finir, le dernier chapitre sera lui consacré aux études *in situ* effectuées sur la croissance et la stabilité de nanoparticules bimétalliques, d'alliages et de MOFs. Ce dernier chapitre permettra également d'introduire mon projet de recherche.

NB : Les références bibliographiques seront notées de la façon suivante :

- *[P + un chiffre] ces références sont celles des publications écrites à partir des résultats obtenus.*

L'ensemble de ces références se trouvent dans le chapitre III. Production scientifique. Les références sont numérotées de la plus ancienne à la plus récente dans ce chapitre.

- *[un chiffre] ces références citent des travaux nécessaires à la validation des études. Elles se trouveront à la fin de chaque partie.*

A. Etude de la croissance de nano-objets : WO_3

Les résultats présentés ici proviennent des recherches effectuées lors de mon doctorat. Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne dans l'équipe SIOM (Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques) sous la direction du Professeur Bruno DOMENICHINI et la codirection du Docteur Valérie POTIN. Cette équipe est spécialisée dans l'étude de la réactivité des surfaces et interfaces d'oxydes métalliques par différentes techniques d'analyses de surface. L'étude menée ici s'est inscrite dans la continuité du projet européen « Nanostructures for Chemical Sensors » qui visait à élaborer de nouveaux capteurs de détection des gaz polluants et à laquelle participaient activement plusieurs membres de l'équipe. La thèse s'est déroulée au sein du laboratoire avec la collaboration du Professeur Gillet à Marseille et la collaboration de l'équipe du Professeur Matolin de l'Université Charles de Prague. Avant cette thèse, j'avais effectué mon stage de recherche du master chimie des interfaces et des matériaux sur ce même sujet. A cette occasion, j'ai découvert ce qu'il était possible de voir grâce à un microscope électronique en transmission...

1. Contexte

L'émission de gaz polluant provenant du parc automobile qui grandit d'année en année est l'un des facteurs importants de la pollution atmosphérique. Les constructeurs mènent donc des recherches afin de réduire ces émissions. Les capteurs doivent eux aussi subir une évolution afin de détecter des quantités de polluants plus faibles.

Les oxydes de tungstène (WO_3), comme beaucoup de semi-conducteurs, présentent une modification plus ou moins importante de leur conductivité en fonction de l'atmosphère dans laquelle ils sont placés. WO_3 est un semiconducteur de type n avec des propriétés diverses pouvant être mises à profit dans des détecteurs de gaz polluants mais également en catalyse, dans des applications électrochromes. Pour cette première application, des études précédentes avaient démontré que les oxydes de tungstène nanostructurés ont une sensibilité supérieure par rapport aux matériaux massifs [1].

Les oxydes de tungstène sont synthétisés par un large éventail de techniques dont l'une des plus simples est l'évaporation thermique. C'est cette technique facile à mettre en œuvre qui a été utilisée lors de mes travaux de thèse. En effet, sur un substrat particulier tel qu'une feuille de mica muscovite, les nanostructures obtenues se présentent sous la forme d'un réseau de nanobâtonnets interconnectés les uns aux autres mais d'épaisseurs différentes (figure 1). Les propriétés des nanostructures d'oxydes de tungstène étant liées à la forme et à la structure cristallographique des objets synthétisés, il apparaissait important de comprendre la formation et la croissance des nanobâtonnets sur différents substrats.

2. Résultats obtenus

Mes travaux de thèse ont donc été structurés en trois grandes étapes.

Etape 1 : Caractérisation des nanobâtonnets [P1 - P3]

Etape 2 : Mise en évidence du rôle du potassium lors de la croissance des nanophases d'oxydes de tungstène [P4, P5]

Etape 3 : Croissance et stabilité des nanobâtonnets

NB : L'ensemble des figures de cette partie sont tirées de mon manuscrit de thèse (Stéphanie Bruyere. Structure et croissance de nanophases supportées d'oxyde de tungstène. Autre. Université de Bourgogne, 2010. Français. (NNT : 2010DIJOS057). (tel-00547618v2))

a) Caractérisation des nanobâtonnets

Les premières observations ont été centrées sur la caractérisation des nanobâtonnets. Trois techniques principales ont été utilisées : la microscopie électronique en transmission, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

Les oxydes de tungstène WO_3 peuvent être décrits comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres (WO_6) reliés entre eux par leurs sommets constitués d'atomes d'oxygène. D'un point de vue cristallographique, cette structure est légèrement distordue car les atomes de tungstène ne se trouvent pas exactement au centre de l'octaèdre. Cette distorsion se répète pour tous les octaèdres dans toutes les directions de l'espace et varie en fonction de la température. A température ambiante, la phase stable est la phase monoclinique.

Cependant, les analyses MET, notamment par diffraction des électrons et haute-résolution, corrélées aux simulations des clichés de diffraction ont permis la mise en évidence d'une phase hexagonale métastable du WO_3 dans certains nanobâtonnets. De plus, les images AFM (Figure 1) ont révélé que le réseau des nanobâtonnets suit les directions principales du réseau de surface du mica ainsi que des différences de hauteur et d'épaisseur des nanobâtonnets synthétisés.

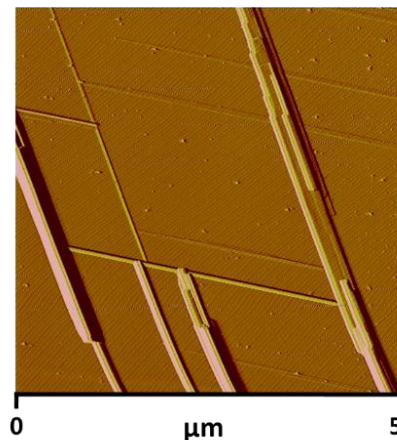


Figure 1 - Image AFM des nanobâtonnets de WO_3 sur le substrat de mica

La phase hexagonale coexiste avec la phase monoclinique stable du WO_3 dans les nanobâtonnets épais. Cette conclusion provient de l'étude en diffraction des électrons que j'ai menée sur des nanobâtonnets de différentes épaisseurs et donc hauteurs. En orientant, puis en suivant les lignes de Kikuchi des axes de zone, il a été possible de discriminer et de mettre en évidence la présence de la seule phase hexagonale dans les nanobâtonnets fins. Les nanobâtonnets plus épais sont eux composés des deux phases : hexagonale et monoclinique. Dans les nanobâtonnets ne présentant pas une épaisseur homogène sur toute leur longueur, la coexistence des deux phases a été mise en évidence sur les parties épaisses alors que seule la phase hexagonale est présente sur les parties plus fines (Figure 2).

Ces résultats corrélés à d'autres analyses ont permis d'établir l'importance majeure du potassium présent dans le mica muscovite pour le développement des bâtonnets de WO_3 . En effet, le potassium naturellement présent entre les feuillets de mica désorbe à une température légèrement supérieure à la température de dépôt du WO_3 . Juste avant la synthèse par évaporation, le feuillet supérieur du mica est retiré laissant ainsi apparaître le réseau des atomes de potassium. Du fait de la cristallographie de surface du mica [2], les atomes de potassium sont répartis uniquement selon certaines directions du substrat. Lors du dépôt, ils vont stabiliser la phase hexagonale de WO_3 en remplissant les canaux formés par les octaèdres (Figure 3). Dans sa thèse sur la structure du mica, S. DOREL [2] a montré que lors du clivage, les atomes de potassium ne se répartissent pas équitablement entre les deux faces clivées mais forment des zones inégalement réparties et de plus ou moins grandes aires sur chaque face. Lors de ma thèse, ce phénomène a été mis en évidence en clivant un échantillon de mica et en réalisant un dépôt sur chacune des faces créées, il est apparu que l'une des faces est dépourvue des nanobâtonnets sur de grandes zones alors que l'autre est couverte de nanobâtonnets sur des zones équivalentes.

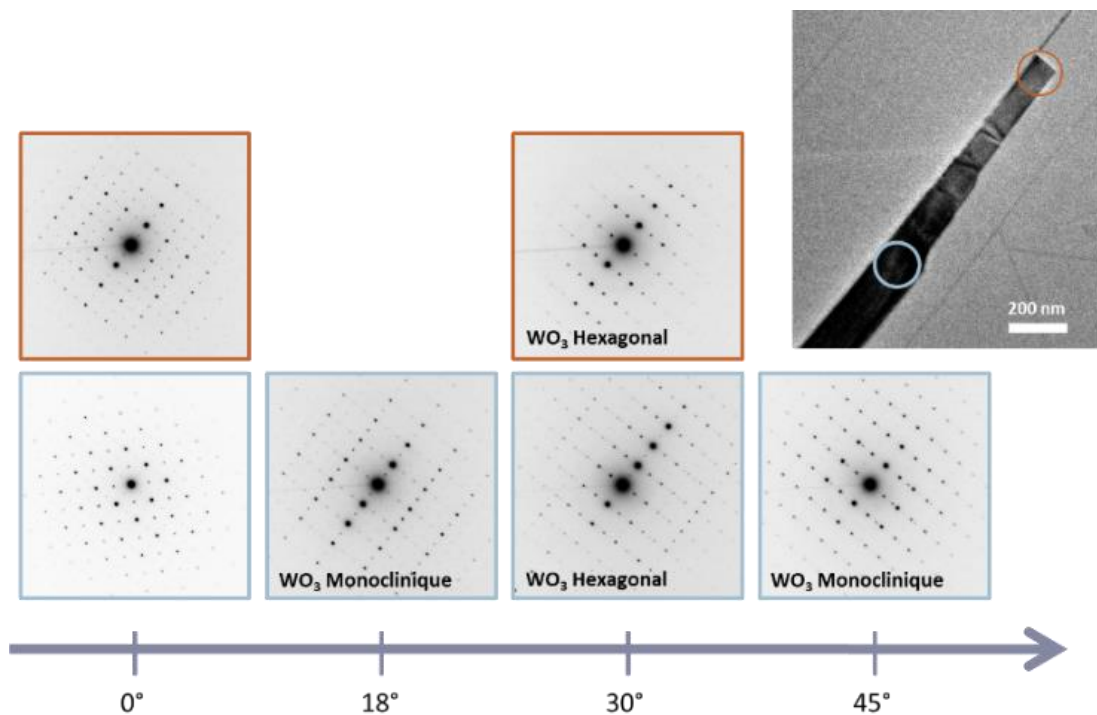


Figure 2 - Clichés de diffraction obtenus sur deux zones d'épaisseurs différentes d'un nanobâtonnet représentées par les cercles colorés

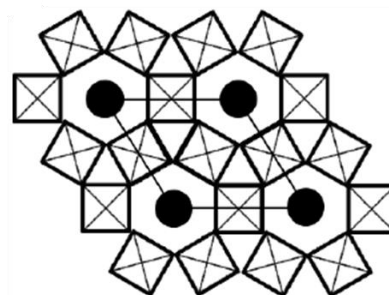


Figure 3 - Coupe perpendiculaire à l'axe c – vue des canaux de la structure hexagonale remplie par des cations

b) Mise en évidence du rôle du potassium dans la croissance des nanophases

Le mica est un substrat difficilement mis en œuvre par les industriels du fait de sa structure en feuillets. Il a donc été décidé d'étudier la croissance des phases d'oxydes de tungstène sur d'autres substrats (TiO_2 et SiO_2/Si) dopés ou non avec du potassium.

• Dopage des substrats SiO_2/Si et de TiO_2

Des substrats de SiO_2/Si ont été immergés dans des solutions de différentes concentrations de KOH, à différentes températures et pendant des temps variant de 5 à 120 min. Les expériences ont montré que si le substrat est orienté selon la direction $\langle 100 \rangle$, la solution de KOH attaquera la surface quel que soit le temps de trempage, la concentration ou la température et le potassium ne pénétrera pas dans le silicium. En revanche, si le substrat est orienté selon la direction $\langle 111 \rangle$, le potassium sera réparti de façon homogène dans la couche superficielle d'oxyde de silicium d'après les résultats obtenus par XPS (Figure 5). De plus, un tel système présente une stabilité thermique certaine puisqu'après un recuit à 400°C sous UHV aucune évolution n'a été observée.

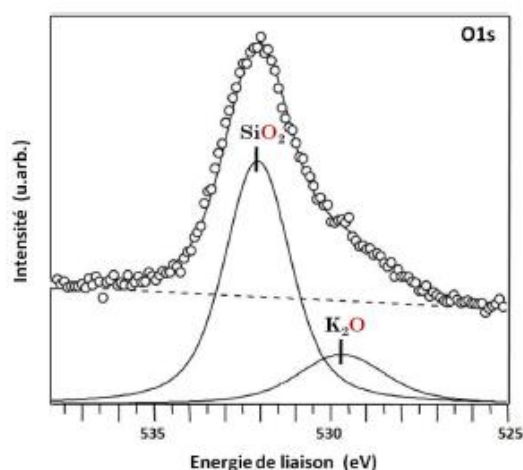


Figure 4 - Spectre XPS et déconvolution du signal O1s obtenu sur un substrat de silicium

Des monocristaux de TiO_2 rutile ont été immergés dans une solution d'hydroxyde de potassium et des poudres de TiO_2 rutile et anatase ont été immergées dans différentes solutions de sels de potassium. Les analyses ont révélé que le potassium pénètre à l'intérieur des monocristaux et des poudres, mais la concentration de potassium varie en fonction de la structure cristalline et du sel de potassium utilisé. Des analyses XPS et EDS ont permis de déterminer que l'épaisseur d'insertion du potassium dans les grains de TiO_2 est de l'ordre du nanomètre.

• Suivi par XPS de l'élaboration des nanophases d'oxyde de tungstène

Une étude a été réalisée sur la croissance de nanophases d'oxyde de tungstène sur des échantillons de SiO_2/Si (111) dopé ou non avec du potassium. Ces expériences ont été menées au synchrotron ISA à Aarhus au Danemark pour comprendre le rôle du potassium

lors de l'élaboration des nanophases. Celles-ci ont été élaborées par voie chimique en plusieurs étapes distinctes comprenant l'adsorption d'un précurseur ($W(CO)_6$) sur un substrat, suivi de l'irradiation du dépôt par le faisceau synchrotron afin de décomposer le précurseur puis le chauffage et l'exposition à l'oxygène du dépôt. Chaque étape de l'élaboration a été suivie à l'aide de spectres XPS de la région O1s (Figure 5) et de la région K3s-W4f-O2s-K3p (Figure 6).

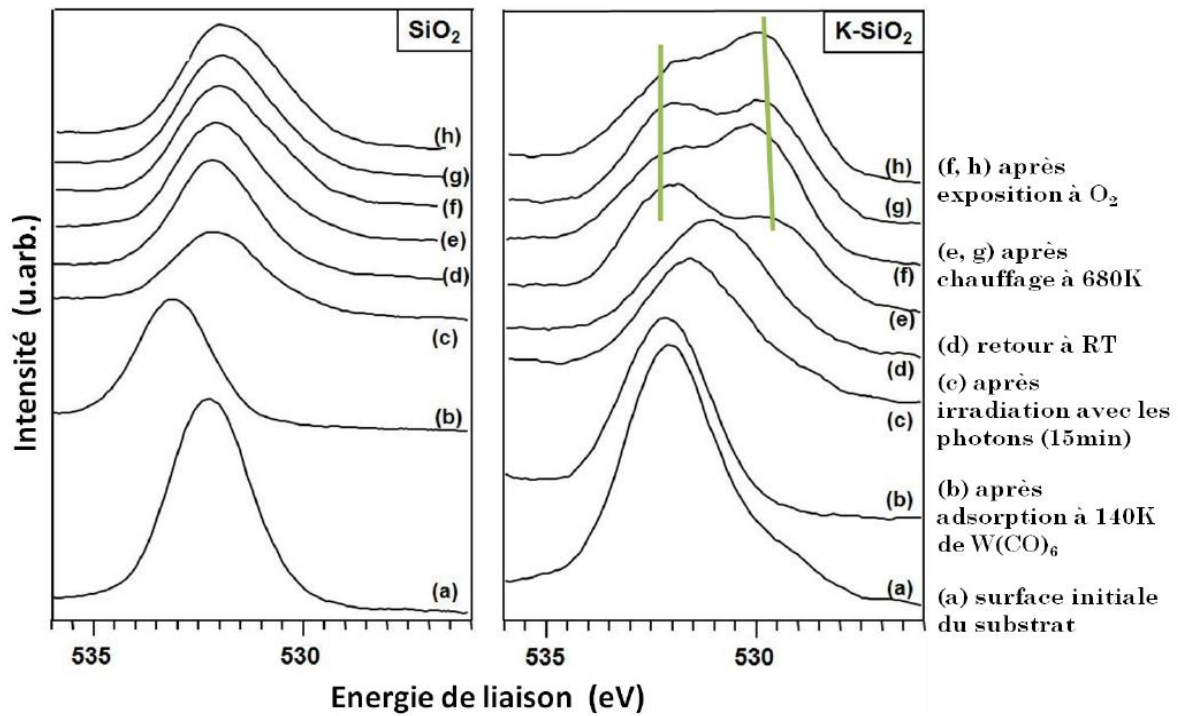


Figure 5 - Spectres expérimentaux de la région O1s à chaque étape de l'élaboration pour le substrat dopé et pour le substrat non dopé. Energie primaire des photons : 600 eV

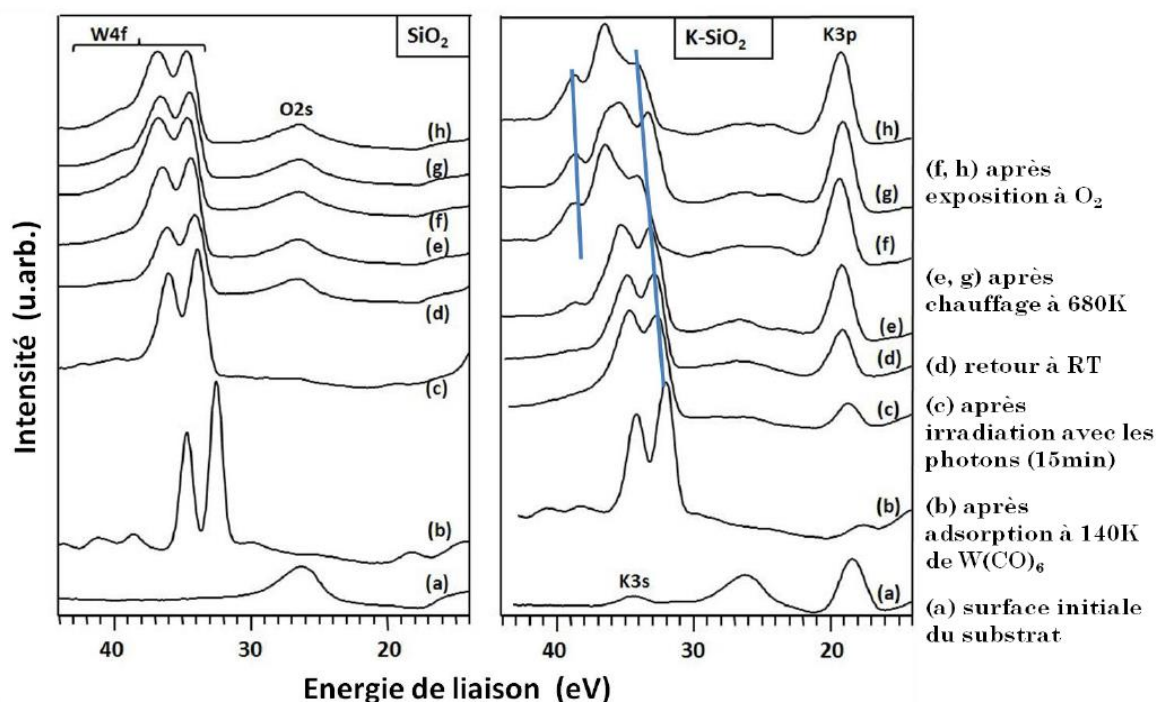


Figure 6 - Spectres expérimentaux de la région K3s-W4f-O2s-K3p à chaque étape de l'élaboration pour le substrat dopé et pour le substrat non dopé. Energie primaire des photons : 140 eV

L'adsorption du précurseur $W(CO)_6$ sur la couche de SiO_2 non dopée entraîne un déplacement vers les hautes énergies de liaison du pic de l'oxygène (Figure 5 – SiO_2 spectres a & b), tandis que sur le substrat dopé, le pic du potassium K3p disparaît presque complètement indiquant ainsi la physisorption du précurseur à la surface du substrat (figure 5). Le doublet W4f (Figure 6 - K- SiO_2 b) a une forme moins bien définie que le doublet obtenu pour le substrat non dopé et est similaire à celui observé après irradiation sur le substrat non dopé. Il semble donc que les molécules de précurseur réagissent au contact du substrat dopé, indiquant une décomposition partielle du précurseur au contact de celui-ci. Après l'irradiation des surfaces, les pics de l'oxygène se décalent vers des énergies de liaison plus faibles, indiquant la présence d'espèces plus ioniques en surface. Ces décalages pourraient provenir de la décomposition du précurseur et de sa chimisorption sur les deux substrats. Le retour des substrats à température ambiante montre que certaines des molécules qui masquaient les substrats ont quitté la surface des échantillons, ce qui indique probablement une décomposition partielle des molécules de précurseur.

Les spectres des étapes suivantes montrent que les étapes successives d'exposition à l'oxygène et de chauffage ont des effets différents en fonction du type de substrat.

Pour le substrat non dopé, une augmentation de l'aire du pic de l'oxygène (Figure 5 – SiO_2 de e à h) et le déplacement graduel du doublet du tungstène vers des énergies plus élevées (Figure 6 – SiO_2 spectres de e à h) sont visibles. De plus, un épaulement apparaît sur le doublet W4f indiquant la formation probable de sous-oxydes.

Pour le substrat dopé, une seconde composante du pic de l'oxygène apparaît (Figure 5 – K- SiO_2 spectres de e à h). Cette composante apparaît en même temps qu'un nouveau pic situé à gauche dans le massif W4f (Figure 6 – K- SiO_2 spectres de e à h) associé à une nouvelle phase d'oxyde de tungstène avec un degré d'oxydation important, probablement +VI. De plus,

une évolution parallèle des deux constituants (tungstène et potassium) semble indiquer une forte affinité entre eux. La décomposition des spectres XPS montre également que les nanophases formées sur le substrat dopé sont constituées d'au moins deux sous-oxydes et de tungstène métallique avec de l'oxygène dissout.

Les expériences menées sur des substrats de TiO_2 dopé ou non ont également permis de mettre en évidence la très forte affinité du tungstène et du potassium l'un pour l'autre et notamment si l'oxygène participe au système.

c) Croissance et stabilité des nanobâtonnets

• **Croissance des nanobâtonnets sur le mica**

Afin de comprendre la croissance des nanobâtonnets de WO_3 sur le mica, une analyse XPS en angle variable a été effectuée. Des renseignements ont ainsi été obtenus sur la morphologie du dépôt sur le substrat révélant de nouveaux éléments cachés par la méthode de préparation des échantillons MET (dépôt d'un film de carbone sur les échantillons puis immersion dans une solution de HF puis dans l'eau pour séparer le carbone et le mica).

En XPS, les signaux K2p et K3s du potassium, W4f du tungstène et Si2p du silicium ont été enregistrés pour différents angles d'analyse. Les signaux du tungstène et du silicium ont été choisis pour déterminer le taux de recouvrement et l'épaisseur du dépôt. L'équation de Fadley [3] a été utilisée pour simuler la courbe expérimentale à partir d'un dépôt de hauteur définie ayant un taux de recouvrement donné. Cependant, l'équation a dû être modifiée pour prendre en compte le fait que le dépôt d'oxyde de tungstène se décompose en deux parties distinctes ayant chacune leur taux de recouvrement et leur épaisseur. Après un ajustement des paramètres, la modélisation montre que le substrat est totalement recouvert d'une couche interfaciale d'oxyde de tungstène de 0,16 nm d'épaisseur sur laquelle reposent des nanobâtonnets de trioxyde de tungstène avec un taux de recouvrement de l'ordre de 12%. Ce résultat est particulièrement étonnant puisqu'il semble qu'une fine couche (de moins ou de l'ordre d'une monocouche) d'oxyde de tungstène recouvre l'ensemble du substrat. La présence d'une telle couche est peut-être antérieure à la croissance des nanobâtonnets et pourrait résulter d'une croissance de type Stranski-Krastanov. Ce type de croissance nécessite deux étapes :

- une couche atomique recouvre la totalité de la surface du substrat
- des îlots croissent sur cette couche.

Couplés aux analyses MET, ces résultats ont permis d'établir le modèle de croissance suivant (Figure 7) : lors de l'élaboration des nanobâtonnets de WO_3 une couche interfaciale de bronze de tungstène apparaît grâce aux atomes de potassium présents sur le substrat. Ensuite, du WO_3 de structure hexagonale est stabilisé puis, lorsque l'effet de l'épitaxie ne suffit plus, une couche de WO_3 de structure monoclinique apparaît.

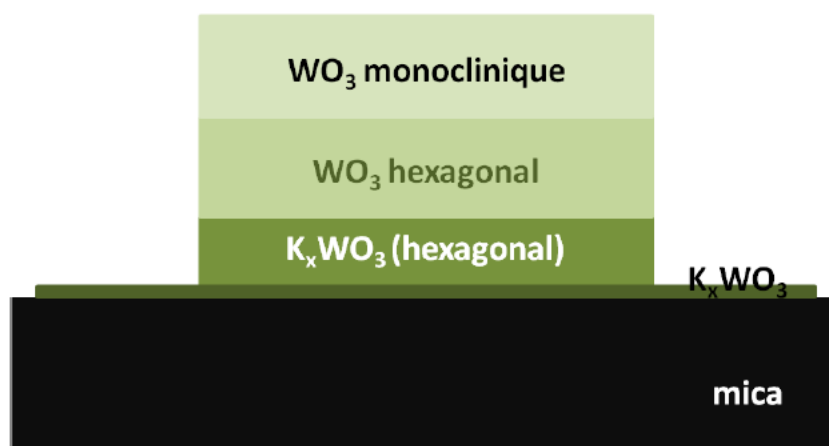


Figure 7 - Schéma récapitulatif des différentes structures cristallographiques constituant les nanobâtonnets

- **Stabilité thermique des nanobâtonnets**

La morphologie, la structure cristallographique et la composition des nanobâtonnets peuvent être modifiées lorsqu'ils sont exposés à des températures supérieures à la température ambiante. Des échantillons de nanobâtonnets sur mica ont été recuits à différentes températures et pendant différentes durées afin d'étudier l'impact de ces paramètres sur la morphologie des bâtonnets et sur leur cristallographie.

Les échantillons ont été observés par microscopie électronique en transmission avant et après recuit. Les résultats montrent que les nanobâtonnets sont détruits à des températures supérieures à 550°C. En outre, le taux de potassium augmente sensiblement dans les bâtonnets recuits jusqu'à 550°C, tandis que les plaques d'oxyde de tungstène cristallisé apparaissent autour de certains bâtonnets (Figure 8).

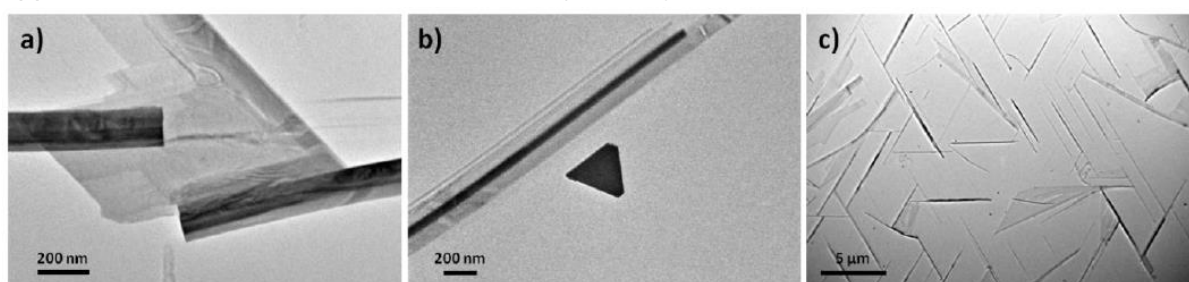


Figure 8 – images MET de nanobâtonnets recuits pendant 3 heures à a) 400°C b) 500°C c) 550°C

Les analyses MET montrent que le potassium joue un rôle important dans la stabilité cristallographique des bâtonnets, mais pas dans leur stabilité morphologique, car la morphologie résultante est perturbée après le recuit. Les plaquettes nouvellement formées présentent une structure hexagonale. Les observations montrent également que les nanobâtonnets de WO_3 sont moins stables sur le substrat que le bronze de tungstène. Les plots apparaissant sur l'échantillon lors d'un long recuit ou d'un chauffage à une température supérieure à 550°C sont caractéristiques des dépôts réalisés sur des surfaces désorganisées.

3. Conclusions

Une méthode simple a été mise au point afin d'élaborer des nanobâtonnets d'oxyde de tungstène poussant en réseau et percolant sur une surface de mica de type muscovite. Ces nanobâtonnets sont en épitaxie sur le mica et semblent croître selon un mode de type Stranski-Krastanov.

Les nanobâtonnets sont majoritairement constitués de trioxyde de tungstène, mais du potassium provenant du substrat est également détecté à la base des objets sur quelques couches atomiques.

Les nanobâtonnets les plus épais sont composés d'un empilement de trois structures cristallographiques : l'interface constituée de bronze de tungstène sur lequel le WO_3 hexagonal croît en épitaxie puis au-delà d'une épaisseur critique, du WO_3 monoclinique.

Une étude de la stabilité des bâtonnets a mis en évidence que l'épitaxie sur le mica et la présence du potassium peuvent stabiliser la structure hexagonale même si la morphologie en bâtonnets est détruite.

Enfin ce travail de thèse a donné lieu à des présentations dans des congrès ainsi qu'à 5 publications dans des revues à comité de lecture :

P01. An epitaxial hexagonal tungsten bronze as precursor for WO_3 nanorods on mica

M Gillet, K Masek, V Potin, S Bruyère, B Domenichini, S Bourgeois

Journal of Crystal Growth 310 (14) (2008) 3318-3324 ;

<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.03.040>

P02. WO_x phase growth on SiO_2/Si by decomposition of tungsten hexacarbonyl: Influence of potassium on supported tungsten oxide phases

S Bruyère, B Domenichini, V Potin, Z Li, S Bourgeois

Surface Science 603 (20) (2009) 3041-3048

<https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.08.010>

P03. Evidence of hexagonal WO_3 structure stabilization on mica substrate

S Bruyère, V Potin, M Gillet, B Domenichini, S Bourgeois

Thin Solid Films 517 (24) (2009) 6565-6568

<https://doi.org/10.1021/jp210378p>

P04. Growth, Structure, and Stability of K_xWO_3 Nanorods on Mica Substrate

V Potin, S Bruyère, M Gillet, B Domechini, S Bourgeois

The Journal of Physical Chemistry C 116 (2) (2012) 1921-1929

<https://doi.org/10.1021/jp210378p>

P05. Reversible oxidation of WO_x and MoO_x nano phases

S Bruyère, B Domenichini, K Schierbaum, Z Li, S Bourgeois

Catalysis Today 181 (1) (2012) 68-74

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.022>

4. Références bibliographiques

- [1] Qu, W., Wlodarski, W., A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2000, 64, (1-3), 42-48
- [2] Dorel, S. Nanostructuration de la muscovite : Une étude par diffraction d'électrons lents en mode oscillant. Université Paris Sud Centre d'Orsay, Paris, 2000
- [3] Fadley, C. S., Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy. *Progress in Surface Science* 1984, 16, (3), 275-388

B. Etude des propriétés optiques de films minces : apport de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons

1. Croissance et dopage de couches minces d'oxy-nitride d'aluminium

a) Contexte

Ces recherches ont fait l'objet de la thèse d'A. GIBA soutenue en 2018 (**Rare earth-doped aluminum nitride thin films for optical applications - HAL Id : tel-01919774**) dont j'ai assuré la co-direction avec le professeur David HORWAT (équipe Films Minces pour l'Energie et Applications, Université de Lorraine) et le professeur Franck MUCKLICH de l'Université de la Saar. Cette thèse était financée par le programme Erasmus Mundus DOCMASE.

La thèse d'Alaa portait sur la croissance et l'optimisation des propriétés optiques de nitride d'aluminium (AlN) pour des applications en optique. En effet, les LEDs à lumière blanche (w-LEDs) présentent de nombreux avantages par rapport aux lampes conventionnelles comme une durée de vie plus longue, une efficacité quantique plus élevée, une plus faible consommation et un meilleur respect de l'environnement. Les w-LEDs sont également très utilisées dans les smartphones, les écrans d'ordinateur, les téléviseurs, ... etc. Il est établi que la lumière blanche brillante peut être obtenue à partir de la combinaison des trois couleurs RGB. Dans les années 90, les premières LEDs de couleur bleue ont été obtenues grâce à un nitride de gallium dopé à l'indium. Le dopage d'un semi-conducteur à large bande interdite par des terres rares est l'une des options les plus étudiées et est celle retenue dans cette étude.

Le nitride d'aluminium (AlN) de structure wurtzite présente le gap direct le plus élevé (6eV) parmi les composés III-V. Il présente des propriétés chimiques et physiques intéressantes telles qu'une très bonne résistance aux agressions chimiques et une conductivité thermique élevée [4]. Ces caractéristiques en ont fait le matériau de base de cette étude qui visait à étudier les propriétés de luminescence des éléments de terres rares incorporés dans des films minces d'AlN préparés par pulvérisation réactive magnétron. Le cérium (Ce) et l'ytterbium (Yb) ont été choisis afin de comprendre les phénomènes physiques mis en jeu et d'envisager leur application potentielle dans les dispositifs LED. En effet, l'ion Ce^{3+} est le seul lanthanide Re^{3+} à présenter une luminescence à partir d'une transition entre les niveaux $f-d$ alors que le phénomène de luminescence provient de transitions entre les niveaux $f-f$ pour les autres. Les ions Eu^{2+} , Sm^{2+} et Yb^{2+} sont également capables sous certaines conditions de présenter cette transition $f-d$.

b) Résultats obtenus

La thèse d'Alaa El Din GIBA a été menée selon trois axes :

- La synthèse et la caractérisation de couches minces de nitride d'aluminium présentant ou non des défauts liés à l'introduction d'oxygène
- Le dopage des couches par du cérium et son impact sur les propriétés optiques
- Le dopage des couches par de l'ytterbium puis par un mélange cérium/ytterbium et les propriétés optiques associées.

Le présent manuscrit donnera une synthèse des résultats majeurs obtenus et dans lesquels la microscopie électronique en transmission a joué un rôle clef.

- **Synthèse et caractérisation des couches minces d'AlN**

La première partie de l'étude a donc été consacrée au contrôle de la microstructure des films minces de nitride d'aluminium. La diffraction des rayons X et les images haute résolution MET couplées à la diffraction des électrons ont mis en évidence le rôle important des conditions de dépôt par pulvérisation magnétron cathodique DC sur la microstructure et plus particulièrement sur la direction de croissance des colonnes d'AlN ainsi formées sur des substrats de saphir ou de silicium.

En effet, l'orientation cristallographique préférentielle des films minces d'AlN pour différentes teneurs en azote a été étudiée par diffraction des rayons X. La Figure 9 présente le suivi des pics de diffraction correspondant aux plans (002) et (101) de la structure hexagonale wurtzite de l'AlN. L'intensité du pic du plan (002) augmente progressivement avec la teneur en N₂, alors que l'intensité du plan (101) diminue jusqu'à ce que le plan (002) devienne la seule orientation détectée. Les résultats indiquent que les colonnes ont principalement des plans (101) perpendiculaires à leur axe longitudinal mais que cet axe est incliné par rapport à la direction de croissance.

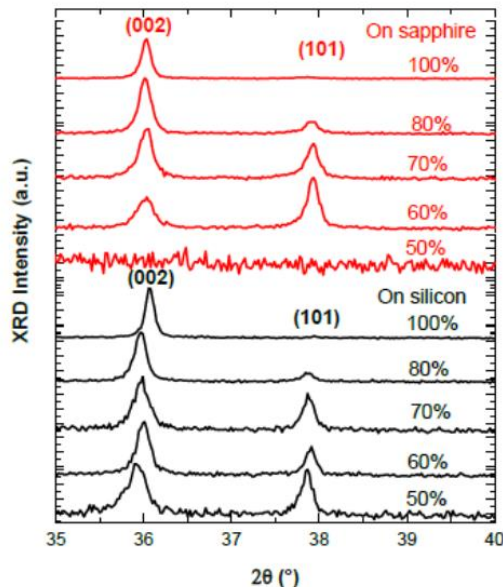


Figure 9 - diffractogrammes en configuration symétrique ϑ - 2ϑ des films d'AlN synthétisés sur saphir et silicium pour différentes teneurs en azote dans le mélange plasmagène

N.B : Cette figure et les suivantes jusqu'à la figure 19 proviennent de la thèse de A.E. GIBA (Rare earth-doped aluminum nitride thin films for optical applications - HAL Id : tel-01919774, version 1)

De plus, la taille moyenne des cristallites le long du plan (002) augmente avec la teneur en N₂.

En résumé, le courant de décharge, la concentration en azote dans le gaz réactif et la température de dépôt permettent de faire varier la microstructure du film obtenu. Par exemple, il a été montré que 100% de N₂ associé à un courant de 0,1 A et une température de 200 °C permet d'obtenir une couche quasiment monocristalline. Au contraire, les couches obtenues avec 50% de N₂ associé à un courant de 0,05 A et la température ambiante présentent des colonnes très désorientées (Figure 10).

Les observations ont également mis en évidence que la surface de l'échantillon synthétisé avec 50% de N_2 était plus rugueuse que celle de l'échantillon synthétisé avec 100% de N_2 . Ceci nous a permis de mettre en évidence un changement significatif dans le mécanisme de croissance des films et une augmentation de la mobilité des adatoms lors de la croissance corrélée avec la proportion de N_2 dans le mélange réactif [5, 6]. De plus, à proximité de l'interface avec le substrat, les colonnes formant le film sont légèrement inclinées par rapport à la direction de croissance et présentent une base en forme de V qui s'étend sur une épaisseur variable (en fonction des conditions) avant de disparaître au profit de colonnes droites. Pour tous les échantillons, les observations ont également mis en évidence une plus grande cristallinité des colonnes en surface par rapport à la zone proche du substrat. Cette différence de cristallinité s'explique par l'orientation progressive des colonnes le long de la direction de croissance introduisant ainsi des défauts sur le bord des colonnes [7]. Cet alignement progressif pendant la croissance est favorisé par une énergie plus élevée des adatoms et une diffusion croisée entre les grains s'expliquant par une fin plus précoce de la croissance compétitive dans les échantillons avec 100% de N_2 et dont la synthèse a été assistée thermiquement.

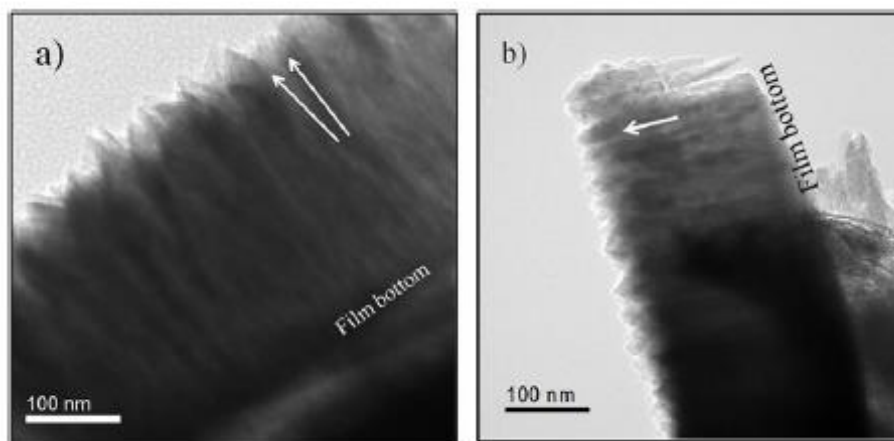


Figure 10 - Micrographies MET de couches minces d'AlN synthétisées avec a) 50% N_2 b) 100% N_2 - les flèches blanches indiquent les directions de croissance des colonnes

Les propriétés optiques des films d'AlN ont également été étudiées et il a été constaté qu'il est possible de moduler l'indice de réfraction avec l'orientation cristalline tout en conservant la bande interdite. Le dépôt avec les meilleures propriétés (indice proche de 2,1) est celui synthétisé sous 100% N_2 et assisté thermiquement (Figure 11).

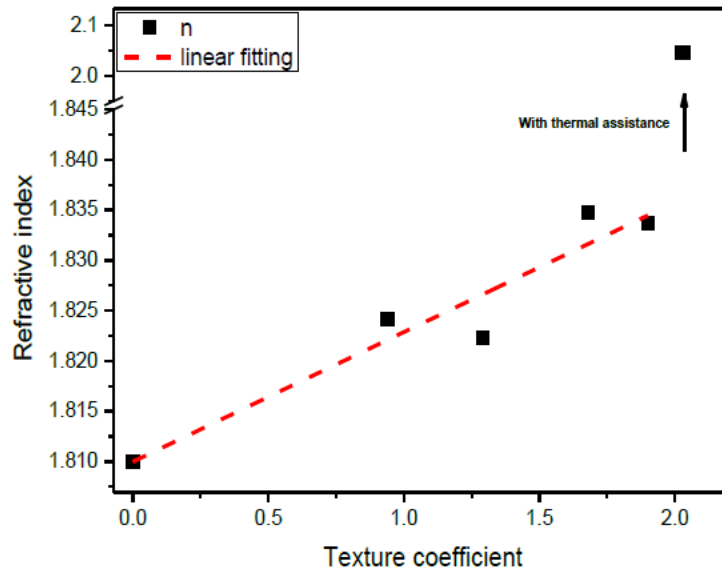


Figure 11 - indice de réfraction des films d'AlN en fonction du coefficient de texture des films

Finalement, en comparant l'ensemble des données obtenues, les conditions optimales pour la préparation de ces films ont été déterminées. La pulvérisation réactive magnétron a été choisie pour la suite de l'étude en raison de la bonne cristallinité du film (Figure 12), des excellentes propriétés optiques et de la rapidité de dépôt de l'AlN préparé.

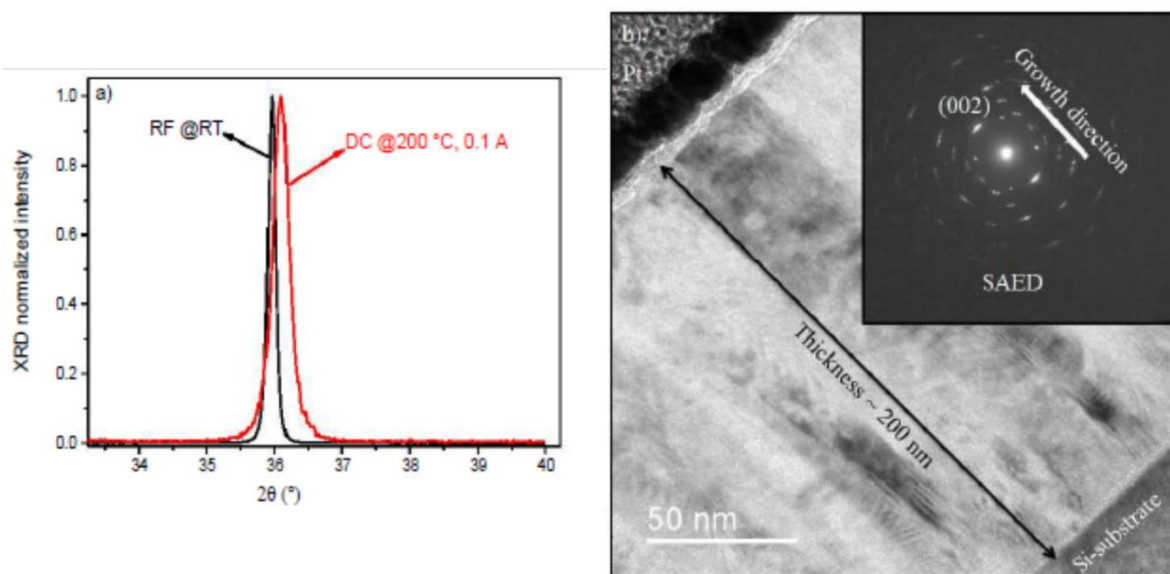


Figure 12 - a) DRX et b) micrographie MET avec en insertion la FFT correspondante d'un échantillon préparé avec un mélange de 65%N₂ en dépôt RF (100W) et sous une pression de 0,6mtorr

- **Dopage des couches par du cérium et son impact sur les propriétés optiques**

La suite de l'étude a été consacrée au dopage des couches d'Al(O)N de microstructures contrôlées par des ions cérium (Figure 13) ; l'objectif étant de pouvoir moduler les caractéristiques de luminescence pour obtenir des sources de lumière blanche. La manipulation de la couleur d'émission du bleu au vert, au jaune et enfin au blanc a été

démontrée dans des films minces d'Al(O)N dopé Ce en ajustant la structure locale, la structure électronique et l'épaisseur du film.

Une étude de la structure cristallographique par MET a permis de mettre en évidence l'influence du dopage par le cérium sur la microstructure des films. En effet, l'ajout de cérium (environ 1%at d'après les analyses réalisées en RBS) entraîne une légère désorientation des colonnes sur des films de nitrure d'aluminium mais également une décomposition partielle en film d'oxynitrure d'aluminium (Figure 13-d) lors d'un recuit sous argon. Lors du recuit à une température proche de 800°C, la pression partielle d'oxygène résiduel augmente. Des lacunes d'azote se créent du fait de la température et l'oxygène résiduel pénètre ainsi par la surface du film mince et déstabilise la microstructure de celui-ci (ici sur les 35 premiers nanomètres). De plus, l'introduction de cérium dans la structure entraîne le gonflement de celle-ci. Une étude par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence que le paramètre c de la structure wurtzite passe alors de 4,97 Å à 5,04 Å pour seulement 1% d'atomes de cérium ajoutés [8, 9].

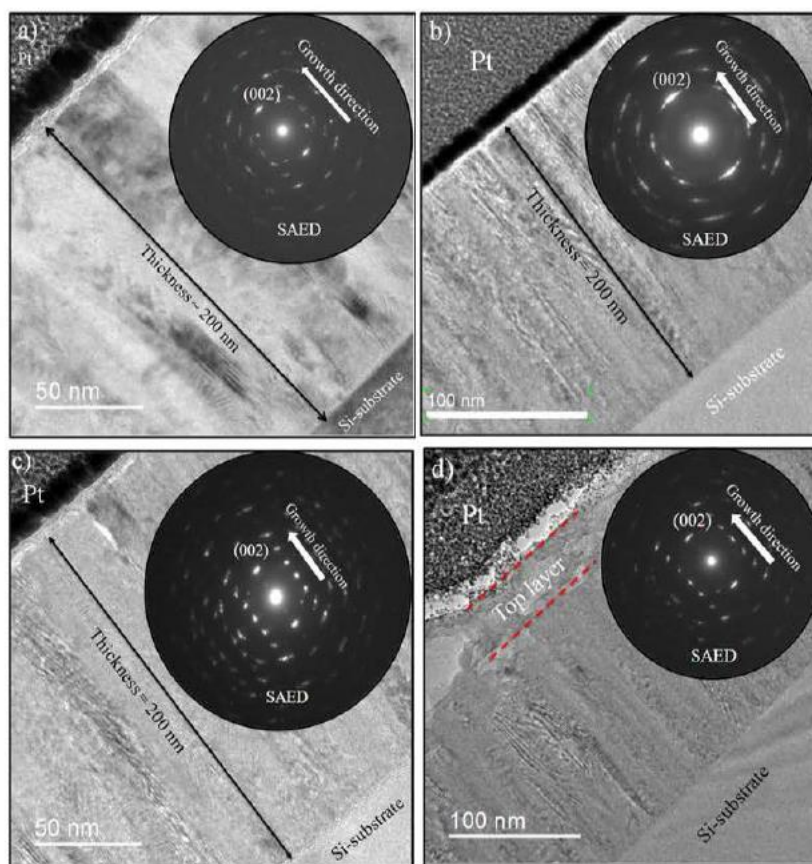


Figure 13 - images MET et clichés de diffraction associés (mise en évidence d'une direction de croissance préférentielle) d'une couche mince (a) d'AlN non dopé (b) d'AlN dopé Ce (c) d'AlN dopé Ce puis recuit sous atmosphère réactive (d) d'AlN dopé Ce puis recuit

L'analyse de la structure électronique par spectroscopie de perte d'énergie des électrons aux seuils Ce ($M_{4,5}$), Al ($L_{2,3}$), O (K) et N (K) de ces différents films a mis en évidence le rôle essentiel de l'oxygène et du recuit post-dépôt dans le changement de l'état de valence des ions cérium passant de Ce^{4+} (optiquement inactif) à Ce^{3+} (optiquement actif). En effet, lors de l'analyse par photoluminescence des différents films synthétisés, seul celui dopé au cérium et recuit sous argon présente une forte réponse dans les bleus à la différence des autres films analysés (Figure 14).

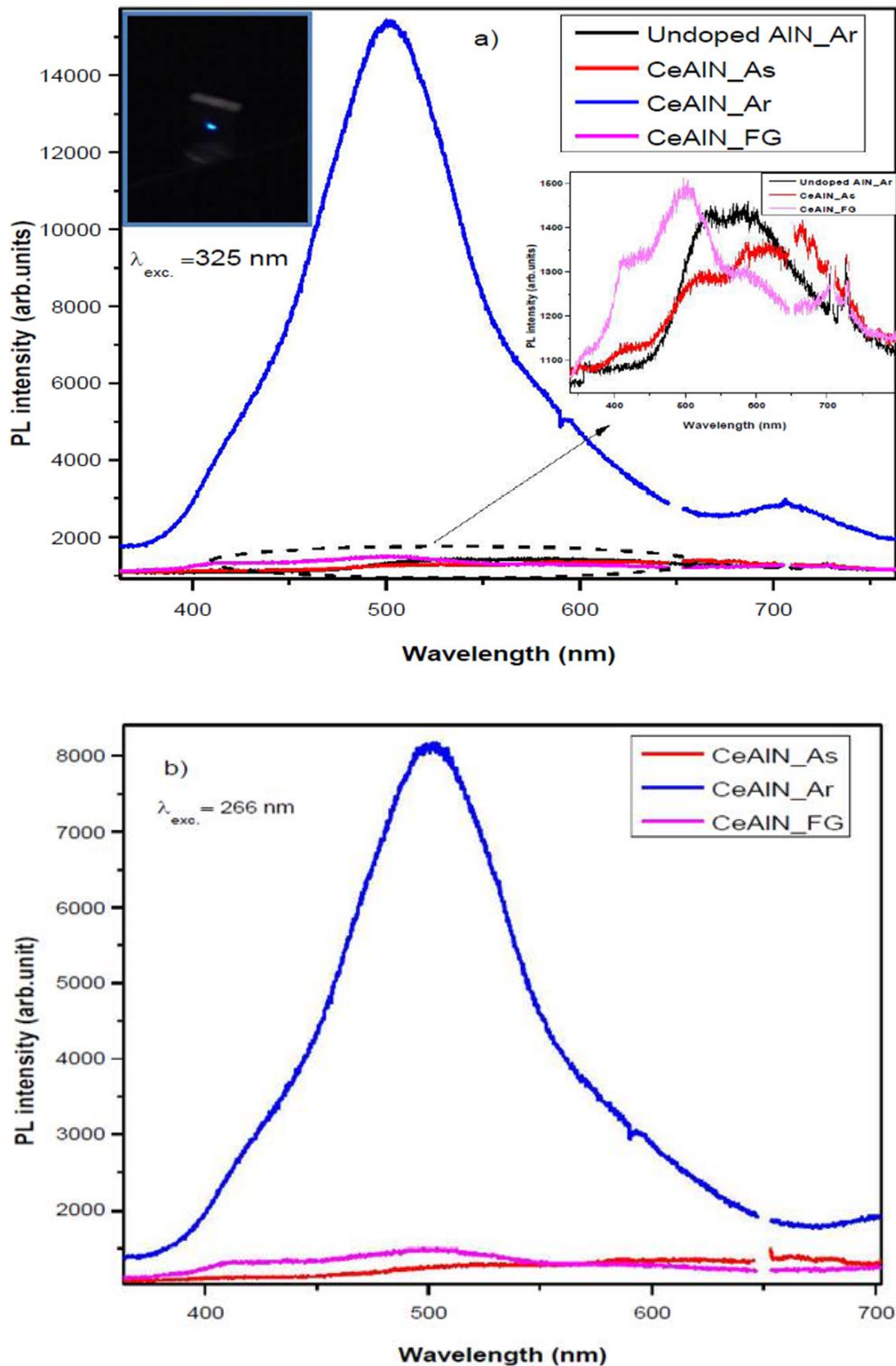


Figure 14 - Réponses en photoluminescence de différents échantillons dont en bleu un échantillon dopé Ce et recuit sous argon pour différentes longueurs d'ondes d'excitation a/ $\lambda = 325\text{nm}$ b/ $\lambda = 266\text{nm}$ - Figure 14 a/ graphique inséré : agrandissement de la zone indiquée par une flèche - Figure 14 a/ photo insérée : photo de la lumière bleue émise par l'échantillon CeAlN dopé cérium et recuit sous argon - légende des courbes : CeAlN_As (sans recuit) CeAlN_Ar (avec recuit sous argon) CeAlN_FG (avec recuit sous flux $\text{N}_2/\text{H}_2 = 90/10$)

Ce phénomène a été expliqué grâce à l'étude par spectroscopie de perte d'énergie des électrons réalisée sur les différents films (Figure 15). Pour la majorité des échantillons, il apparaît que le Ce^{4+} est prédominant par rapport au Ce^{3+} . Il en résulte donc une faible réponse en photoluminescence puisque le Ce^{4+} est optiquement inactif. Ceci n'est pas le cas dans l'échantillon recuit sous argon et plus particulièrement dans la partie proche de la surface où la microstructure a été partiellement modifiée par l'oxygène introduit par le recuit et le dopage. Dans cette partie, le Ce^{3+} domine expliquant ainsi la forte réponse en photoluminescence.

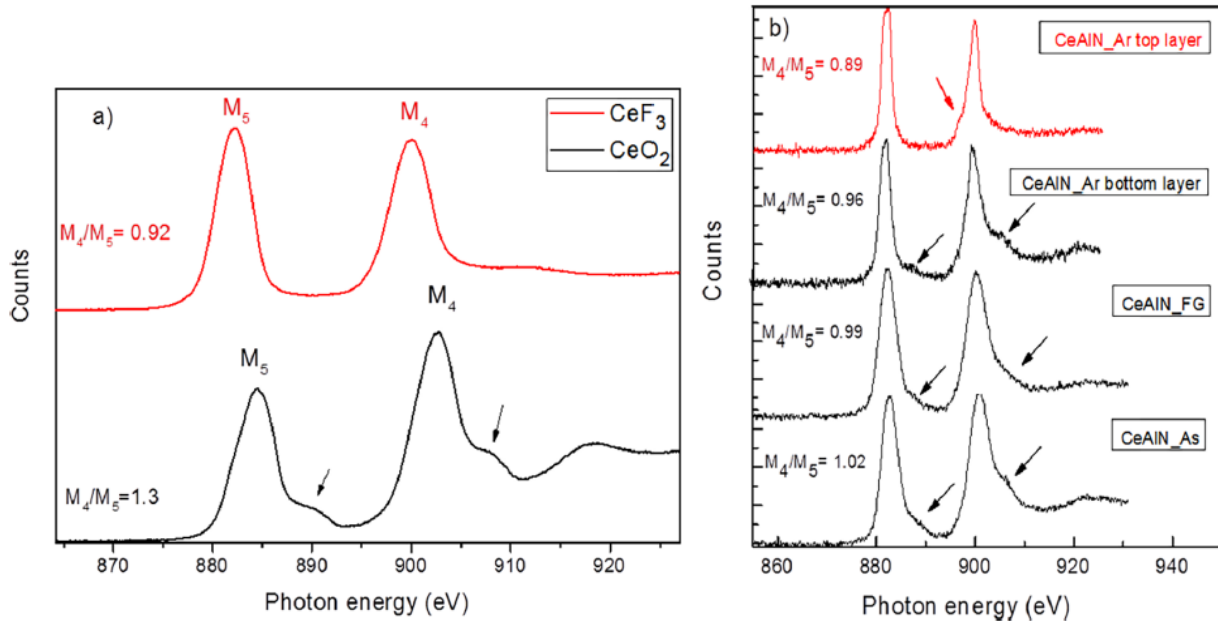
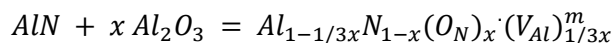


Figure 15 - spectres EELS aux seuils M du cérium pour des poudres de (a) CeO_2 (Ce^{4+}) et CeF_3 (Ce^{3+}) comme références, (b) trois échantillons $CeAlN$ différents. Les flèches indiquent les épaulements des pics. légende des courbes : $CeAlN_{As}$ (sans recuit) $CeAlN_{Ar}$ (avec recuit sous argon) $CeAlN_{FG}$ (avec recuit sous flux $N_2/H_2 = 90/10$)

La réponse dans le bleu obtenue pour cet échantillon et d'autres a ouvert la voie pour de potentielles applications dans le domaine des LEDs.

Dans le cas des films d' AlN dopé Ce , c'est l'oxygène qui va jouer un rôle déterminant dans la réponse optique. En effet, lors de la diffusion de l'oxygène dans l' AlN celui-ci se substitue à l'azote et des lacunes d'aluminium apparaissent pour garder la neutralité du composé selon l'équation suivante [10]:



Dans les échantillons recuits sous atmosphère N_2/H_2 (90/10), où la teneur en oxygène est très faible, Ce^{4+} est dominant. En revanche, lorsque de l'oxygène est accidentellement introduit dans l' AlN dopé lors du recuit dans une atmosphère d'Ar, Ce^{3+} est dominant. Le rôle joué par l'oxygène peut alors être expliqué comme suit : lorsque l'oxygène diffuse dans l' AlN et se substitue à l'azote dans la structure, un électron est libéré par la formation du site O_N^+ (donneur). Cet électron est probablement responsable du changement d'état de valence du cérium de Ce^{4+} à Ce^{3+} dans la région oxydée. De plus, Ishikawa et al. [11] ont reporté un autre complexe de défauts ($V_{Al}-O_N$) énergétiquement stable impliquant le Ce^{3+} lorsqu'une lacune (V_{Al})³⁻ (donneur) est voisine d'un site où le cérium s'est substitué à l'aluminium dans le film

dopé. Cela peut également se produire dans la couche oxydée à la surface du film car la densité de $(V_{Al})^{3-}$ est importante en raison de la présence d'oxygène. Par conséquent, ces types de défauts (donneur, accepteur et complexe) peuvent expliquer les changements d'état de valence du cérium et la prédominance de Ce^{3+} dans les spectres EELS obtenus dans la partie supérieure de la couche. Ainsi ils peuvent influencer fortement l'intensité de l'émission PL en amplifiant la transition 5d-4f du Ce^{3+} .

Pour montrer l'importance de l'oxygène dans les propriétés optiques des films d'Al(O)N dopé cérium, trois échantillons ont été synthétisés avec des pourcentages différents d'oxygène (introduit intentionnellement cette fois et non via un recuit) et caractérisés (Figure 16 et Figure 17). L'augmentation d'oxygène dans le film entraîne des changements structuraux et morphologiques de celui-ci. En effet, un film Al(O)N dopé avec 1% de cérium et contenant 7% d'oxygène possède toujours des colonnes formées de cristallites majoritairement orientées dans la direction [001] (Figure 16 – a). Cependant de nombreux défauts sont visibles sur les bords des colonnes. Un film d'Al_xO_y dopé Ce avec 60% d'oxygène est quant à lui constitué de nanocristallites d'Al₂O₃ dans une matrice amorphe (Figure 16 – b).

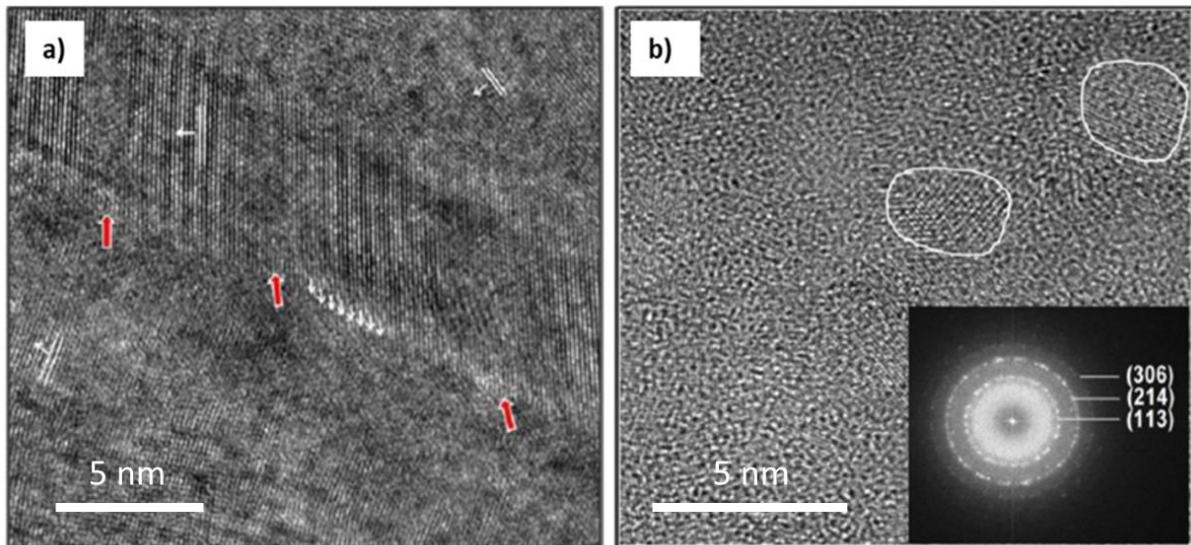


Figure 16 – Image MET haute résolution a) film Ce 1% - Al(O)N avec 7 % d'oxygène b) film Ce 1% - Al_xO_y avec 60% d'oxygène - en insertion : FFT indexée avec Al₂O₃

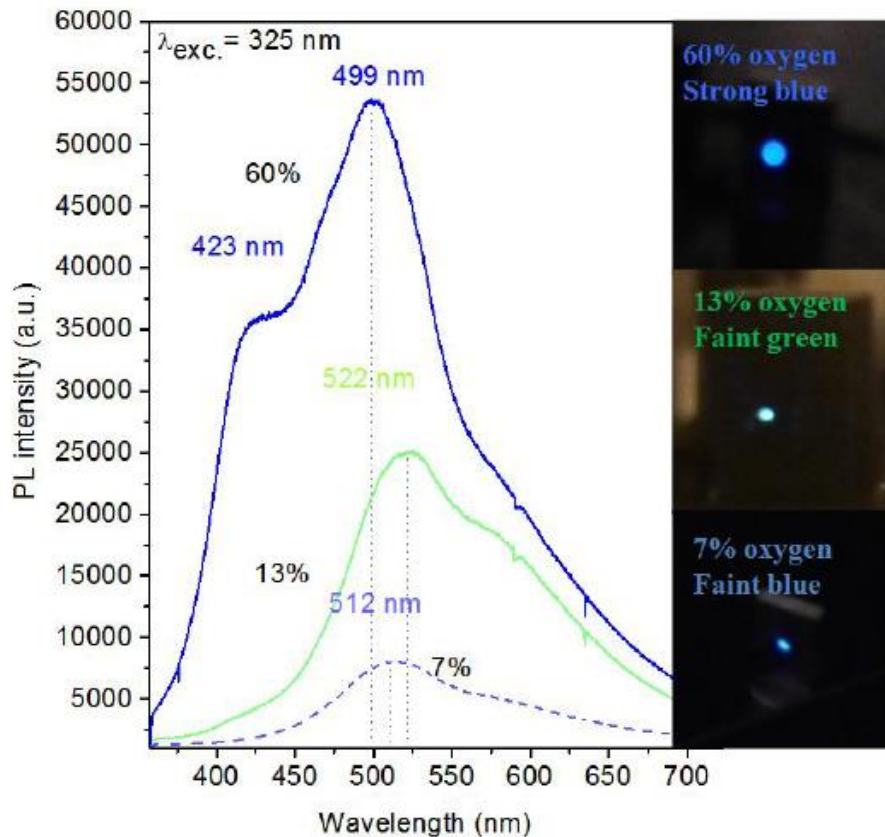


Figure 17 - spectres de photoluminescence avec photo de la lumière obtenue pour des films de Ce-Al(O)N avec 7% d'oxygène et 13% d'oxygène et un film Ce-Al_xO_y avec 60% d'oxygène

Sur la Figure 17, le changement de couleur est obtenu car les pics de photoluminescence se situent entre deux régions de couleurs adjacentes (fin du bleu à 500 nm et début du vert à 522 nm). Ce décalage du pic de photoluminescence peut être expliqué par une modification de l'environnement local autour des ions Ce³⁺.

Plus précisément, il a été rapporté que le changement du ratio de coordination local entre l'oxygène et l'azote autour du Ce³⁺ modifie la position du niveau 5d excité du cérium [12]. De plus, la différence de charge entre les ions N³⁻ et O²⁻ ainsi que la différence d'électronégativité (3,04 pour N et 3,44 pour O) induit une modification des champs locaux qui entourent le niveau 5d excité du Ce³⁺ lorsque le rapport O/N est modifié.

Grâce à cela, il paraît possible d'ajuster la couleur d'émission du Ce³⁺ (optiquement actif) en modifiant l'environnement local du matériau hôte. C'est ce qui a été réalisé en synthétisant une couche de 5µm de Ce 1%-Al(O)N contenant 7% d'oxygène. Du fait de l'augmentation d'épaisseur par rapport aux échantillons précédents (200 – 250nm), le Ce³⁺ contenu dans le film a plus de chance de se trouver dans des environnements différents (défauts, taille de cristallite, joints de grains...etc).

Le spectre de photoluminescence associé (excitation avec un laser de 325nm de longueur d'onde) montre la présence de trois contributions centrées à 422nm (dans la région du bleu), à 497nm (à la fin de la région du bleu) et à 585 nm (à la fin de la région du jaune) (Figure 18 - a). La couleur ainsi obtenue tend vers le blanc (Figure 18 – b) permettant ainsi de valider la possible utilisation des films d'AlN dopé cérium pour les applications LED.

La présence des trois contributions dans le spectre de PL indique donc bien que la grande épaisseur du film permet aux ions Ce³⁺ d'avoir plusieurs environnements différents. Les

cartographies élémentaires en STEM-EDS ont permis de mettre en évidence la répartition homogène du cérium dans le film (Figure 19 - c) et une répartition très inhomogène de l'oxygène très présent aux joints de grains (Figure 19- d). Des pores sont également visibles aux joints de grains (Figure 19 - b) augmentant ainsi le nombre de défauts du film lui-même et contribuant au spectre de photoluminescence.

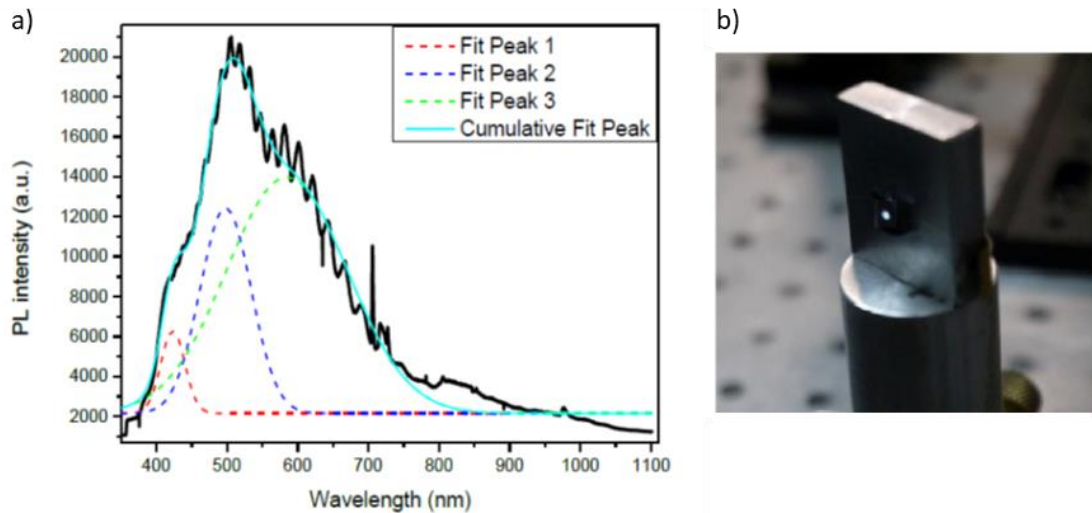


Figure 18 – film de Ce 1% - Al(O)N de 5 μ m d'épaisseur a) spectre de photoluminescence b) photo de la couleur obtenue

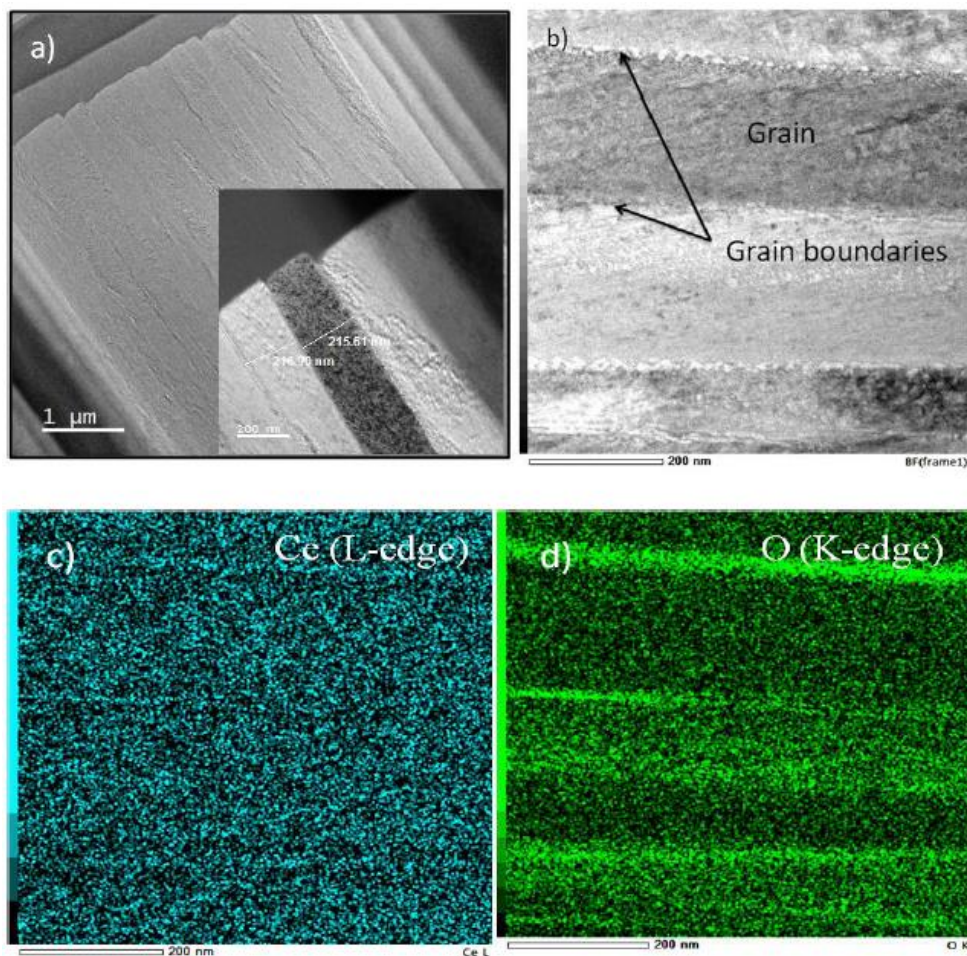


Figure 19 - film de Ce 1% - Al(O)N de 5 μ m d'épaisseur a et b) micrographie MET du film en coupe transverse c) cartographie élémentaire STEM-EDS au seuil L du cérium d) cartographie élémentaire au seuil K de l'oxygène

- **Dopage des couches d'AlN par de l'ytterbium et par un mélange Ce/Yb**

L'ytterbium est une terre rare avec une configuration électronique intéressante pour cette étude car il possède une orbitale 4f incomplète. Bien que la forme d'oxydation commune soit Yb^{3+} , Yb^{2+} peut être trouvé dans certaines circonstances. De plus, la différence d'énergie entre les états fondamentaux et excités de Yb^{3+} permet l'émission de photons dans la région du proche infrarouge (NIR), ce qui le rend compétitif avec d'autres terres rares comme Nd^{3+} [13]

De plus, la structure électronique simple de Yb^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^3 6s^0$) devient plus complexe lorsqu'elle interagit avec un matériau hôte. Les chercheurs se sont intéressés à l'utilisation de Yb dans des semi-conducteurs III-V, mais peu d'attention a été accordée aux nitrures III-Yb, en particulier le GaN et l'AlN. Alaa a donc réalisé une étude systématique sur les mécanismes d'excitation et d'émission optiques de Yb et de Ce/Yb dans les films minces d'AlN cristallins.

Le dopage par Yb ou Ce/Yb ne présente pas de changement significatif avec le dopage par le cérium seul. Pour de faibles pourcentages (typiquement 1%), les films préparés présentent toujours une structure hexagonale wurzite de l'AlN orientée principalement selon la direction [001]. La concentration en Yb ou en Ce/Yb varie entre 0,05% et 1,5% et provoque des contraintes sur le réseau cristallin.

La comparaison avec le mécanisme d'excitation de l'Al(O)N dopé uniquement avec du cérium montre que la similitude entre les spectres de photoluminescence du cérium et de l'ytterbium permet un transfert d'énergie entre les deux ions lorsqu'ils sont associés. Le mécanisme de transfert d'énergie se manifeste par la différence entre l'émission dans le proche IR par Yb dans les échantillons co-dopés et les échantillons dopés seuls. Les résultats sont cohérents avec un schéma de conversion descendant un-à-un via un mécanisme d'état de transfert de charge.

c) Conclusions

L'étude sur la microstructure de films minces d'AlN déposés par pulvérisation magnétron cathodique DC sur des substrats de saphir ou de silicium a permis de mettre en évidence que les paramètres de dépôt (la concentration en azote dans le gaz réactif, le courant de décharge et la température de dépôt) influence la microstructure. Ainsi l'orientation cristallographique préférentielle des films minces d'AlN varie avec la teneur en azote, et la taille moyenne des cristallites augmente avec la teneur en N_2 . Celle-ci joue également sur de la mobilité des adatoms impliquant un changement significatif dans le mécanisme de croissance des films. Enfin, en contrôlant l'orientation cristalline des films il a été constaté qu'il est possible de moduler l'indice de réfraction tout en conservant la bande interdite.

Pour finir, l'ajout de cérium lors de la synthèse des films d'AlN entraîne une légère désorientation des colonnes sur des films de nitrure d'aluminium ainsi qu'une décomposition partielle en film d'oxynitrure d'aluminium lors d'un recuit sous argon. L'oxygène joue alors un rôle déterminant dans la réponse optique de ces films d'AlN dopé Ce en permettant le changement d'état de valence du cérium de Ce^{4+} à Ce^{3+} . L'obtention d'une lumière blanche via ces films ouvre la voie à des applications potentielles dans le domaine des LEDs.

Cette thèse a donné lieu à 5 publications listées ci-dessous ainsi qu'à des présentations dans des congrès.

P17. Strong Room Temperature Blue Emission from Rapid Thermal Annealed Cerium-Doped Aluminum (Oxy) Nitride Thin Films

AE Giba, P Pigeat, S Bruyere, H Rinnert, F Soldera, F Mücklich, R Gago, D. Horwat

ACS Photonics **4 (8)** 1945-1953 (2017)

<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00233>

P18. Controlling refractive index in AlN films by texture and crystallinity manipulation

AE Giba, P Pigeat, S Bruyère, T Easwarakhanthan, F Mücklich, D Horwat

Thin Solid Films **636**, 537-545 (2017)

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.057>

P23. Ultraviolet optical excitation of near infrared emission of Yb-doped crystalline aluminum oxynitride thin films

AE Giba, P Pigeat, S Bruyere, H Rinnert, F Mücklich, R Gago, D Horwat

Journal of Applied Physics **124 (3)** 033102 (2018)

<https://doi.org/10.1063/1.5040340>

P25. From blue to white luminescence in cerium-doped aluminum oxynitride: electronic structure and local chemistry perspectives

AE Giba, P Pigeat, S Bruyere, H Rinnert, F Soldera, F Mücklich, D Horwat

The Journal of Physical Chemistry C **122 (37)** 21623-21631 (2019)

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06992>

P29. Ultraviolet to infrared downshifting in Ce and Yb co-doped aluminum oxynitride thin films

AE Giba, P Pigeat, S Bruyere, H Rinnert, F Soldera, F Mücklich, R Gago, D Horwat

Journal of Physics D – Applied Physics, **52 (28)** 285105 (2019)

<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab1830>

d) Références bibliographiques :

[4] Marchand, R., Laurent, Y., Guyader, J., L'Haridon, P.; Verdier, P. Nitrides and Oxynitrides: Preparation, Crystal Chemistry and Properties. J. Eur. Ceram. Soc. 1991, 8, 197–213.

[5] Deniz, D., T. Karabacak, and J.M.E. Harper, Competitive growth mechanisms of aluminum nitride thin films deposited by off-normal reactive magnetron sputtering. Journal of Applied Physics, 2008. 103(8): p. 083553.

[6] Feng, Y., et al., Competitive growth mechanisms of AlN on Si (111) by MOVPE. Scientific Reports, 2014. 4: p. 6416.

[7] Galca, A.C., et al., Structural and optical properties of c-axis oriented aluminum nitride thin films prepared at low temperature by reactive radio-frequency magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2012. 524: p. 328-333.

- [8] Yokoyama, T., et al., Effect of Mg and Zr co-doping on piezoelectric AlN thin films for bulk acoustic wave resonators. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2014. 61(8): p. 1322-1328].
- [9] Nilsson, D., E. Janzén, and A. Kakanakova-Georgieva, Lattice parameters of AlN bulk, homoepitaxial and heteroepitaxial material. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016. 49(17): p. 175108.
- [10] Youngman, R.A. and J.H. Harris, Luminescence Studies of Oxygen-Related Defects In Aluminum Nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990. 73(11): p. 3238-3246.
- [11] Ishikawa, R., et al., Atomic Structure of Luminescent Centers in High-Efficiency Ce-doped w-AlN Single Crystal. *Scientific Reports*, 2014. 4: p. 3778.
- [12] Van Krevel, J.W.H., et al., Long wavelength Ce³⁺ emission in Y–Si–O–N materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998. 268(1–2): p. 272-277.
- [13] Haumesser, P.-H., et al., Determination of laser parameters of ytterbium-doped oxide crystalline materials. *Journal of the Optical Society of America B*, 2002. 19(10): p. 2365-2375.

2. Croissance et optimisation de films minces comme couche sélective de capteurs solaires thermiques

a) Contexte

Cet axe de recherche, toujours en cours, porte sur les travaux de thèse de plusieurs doctorants de l'équipe (E. HAYE, DN. KHARKHAN, C. CELINDANO, AC GARCIA-WONG, Z. FERNANDEZ). Ils ont en partie été réalisés en collaboration avec l'entreprise Viessmann basée à Faulquemont (57).

J'ai participé à l'encadrement de ces doctorants sur toute la partie liée à la microscopie électronique en transmission. Comme la microscopie n'était pas le sujet principal de leurs thèses, ils n'ont pas été formés à l'utilisation du microscope. Je les ai donc accompagnés pendant leur thèse pour réaliser les observations et les former au traitement des données.

Les panneaux solaires thermiques sont des dispositifs conçus pour absorber les rayonnements solaires et transmettre de l'énergie thermique à un fluide caloporteur. En période de fort ensoleillement, lorsque le fluide caloporteur n'est pas en mouvement, la température du panneau peut atteindre jusqu'à 200 voire 250 °C. Par conduction thermique, le fluide caloporteur stagnant sous le panneau voit sa température augmenter et celle-ci peut alors dépasser la température critique conduisant à la dégradation progressive des propriétés du fluide. Pour conserver les capacités de production d'eau chaude sanitaire, il est alors nécessaire de changer périodiquement la totalité du fluide caloporteur. Pour limiter les coûts d'utilisation d'un panneau solaire thermique, plusieurs stratégies peuvent être mises en œuvre comme par exemple l'emploi de systèmes onéreux de recirculation du fluide en période de stagnation. Une solution plus avantageuse consiste à limiter la température de stagnation du panneau en ajoutant en surface de ce dernier une couche mince permettant d'éviter une surchauffe du panneau. Cette solution est basée sur l'utilisation d'une couche mince thermochrome, c'est-à-dire un matériau dont les propriétés optiques évoluent de manière réversible en fonction de la température. A basse température, le matériau thermochrome doit présenter une émissivité faible pour que les photons absorbés permettent le chauffage du fluide caloporteur. En revanche, au-delà d'une température critique, le matériau thermochrome doit présenter une émissivité élevée pour réduire de manière volontaire la température de surface du panneau. Parmi les différents matériaux susceptibles de répondre à ce cahier des charges, le dioxyde de vanadium (VO_2) et les matériaux comme les pérovskites (NdNiO_3 , LaCoO_3 , ...) sont particulièrement intéressants.

b) Résultats obtenus

La croissance de ces films a donc été étudiée que ce soit dans des réacteurs dédiés à la recherche ou dans des réacteurs semi-industriels.

- **Croissance des films pérovskites (exemple du LaCoO_3 et du SmNiO_3)**

Durant sa thèse, Daria KHARKHAN (*Daria Kharkhan. **Élaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes. Université de Lorraine, 2019. ID HAL : tel-02746663***) a étudié la croissance des **films minces de LaCoO_3 synthétisés dans un réacteur semi-industriel**. Ce réacteur est équipé de deux cathodes magnétron rectangulaires (ici, La et Co). Le substrat, placé verticalement devant les cathodes, se déplace successivement devant l'une

et l'autre des cathodes par un mouvement de va-et-vient. Le substrat étant à température ambiante, les dépôts obtenus sont une succession de couches de La et Co. Les échantillons sont ensuite recuits à différentes températures. Les analyses en microscopie électronique en transmission couplant l'imagerie STEM et l'EDS ont permis de mettre en évidence que la température de recuit post dépôt permet d'homogénéiser la composition de films obtenus par passes successives de phases riches en lanthane puis riches en cobalt (Figure 20). Une température de 520°C pendant 10min ne permet pas d'homogénéiser la composition ni de voir apparaître la phase pérovskite (Figure 20 – a & b). Un recuit à 600°C pendant 10min (Figure 20 – c & d) permet d'homogénéiser la composition proche de l'interface avec le substrat (rectangle vert Figure 20 – c). Les tailles des grains obtenus sont alors inférieures à 10nm même après un recuit à 600°C.

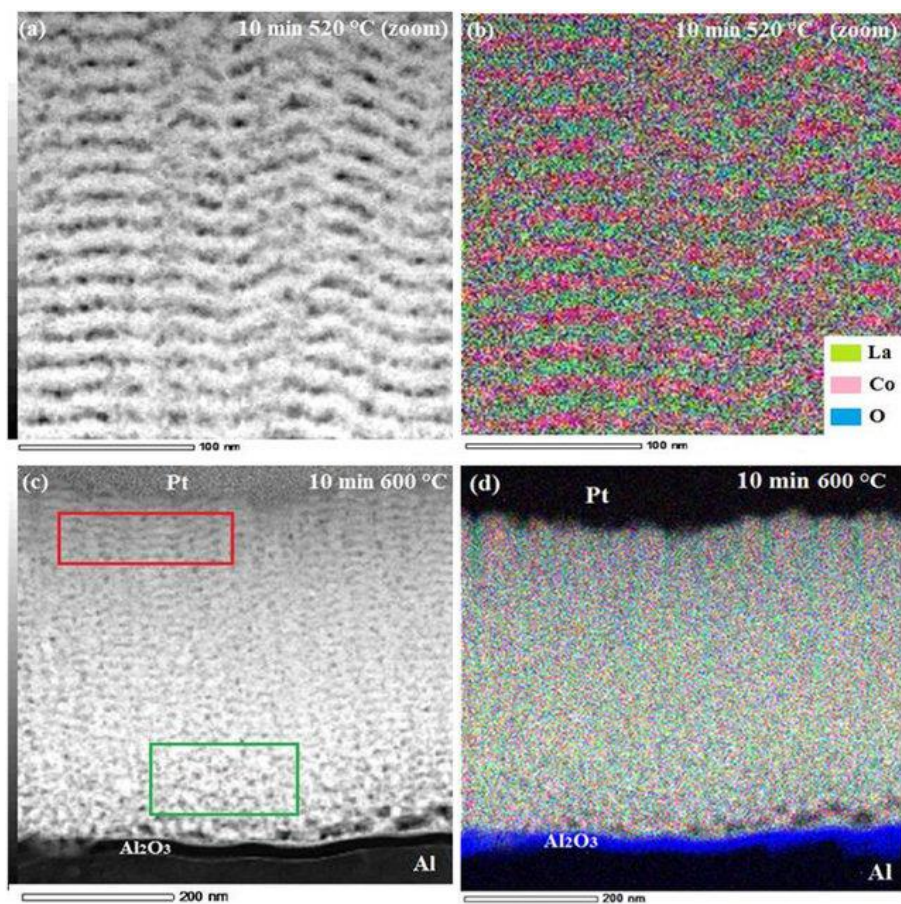


Figure 20 - images STEM [(a) et (c)] et cartographies EDS [(b) et (d)] d'un film de LaCoO_3 synthétisé dans un réacteur semi-industriel et recuit durant 10 min à 520 ou 600°C [13]

N.B. : Cette figure provient de la thèse de Daria Kharkhan (Daria Kharkhan. Élaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes. Université de Lorraine, 2019. ID HAL : tel-02746663)

Dans ce cas de cette synthèse, la pérovskite LaCoO_3 est formée par interdiffusion des atomes de cobalt, de lanthane et d'oxygène, lors du recuit, sans passer par la formation préalable des oxydes correspondants. En effet, l'interdiffusion des atomes est facilitée par l'énergie apportée par la température, qui favorise le mouvement des atomes de lanthane et de cobalt. La pérovskite se forme d'abord aux interfaces des couches riches en cobalt et en

lanthane par interdiffusion des atomes métalliques et d'oxygène. Les zones noires observées sur les images HAADF STEM correspondent à de la porosité due à l'effet de Kirkendall (les pores apparaissent lors de l'interdiffusion des éléments dont les coefficients de diffusion sont différents) et les analyses EDS montrent que ces zones correspondent aux couches riches en cobalt permettant de conclure que la diffusion de cobalt est le processus qui gouverne l'interdiffusion. La diffusion sera d'autant plus lente que la différence des concentrations sera petite ou que l'épaisseur de la couche sera faible.

Les mêmes **films de LaCoO₃ synthétisés par pulvérisation cathodique dans un réacteur dédié à la recherche**, étudiés lors de la thèse de Joseph ANTOINE [**Antoine Joseph. Synthèse par pulvérisation cathodique de pérovskites thermochromes comme couche sélective "haute performance" d'absorbeurs solaires thermiques. Université de Lorraine, 2019. NNT : 2019LORR0273. tel-02556520**], sont, eux, homogènes en composition et présentent des tailles de cristallites variables en fonction des températures de recuit (Figure 21).

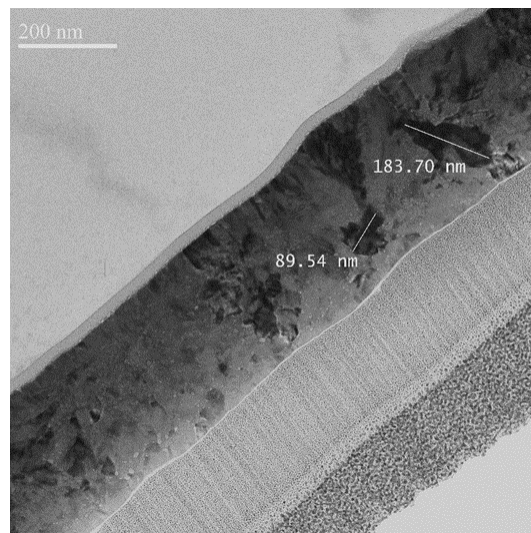


Figure 21 – exemple d'une image MET en champ clair d'un échantillon recuit à 600°C sous une pression de 1Pa

N.B. : Cette figure et la suivante proviennent de la thèse de Joseph ANTOINE (Antoine Joseph. Synthèse par pulvérisation cathodique de pérovskites thermochromes comme couche sélective "haute performance" d'absorbeurs solaires thermiques. Université de Lorraine, 2019. NNT : 2019LORR0273. tel-02556520)

Les échantillons présentent tous une structure polycristalline et les distances interréticulaires appartiennent majoritairement à la maille rhomboédrique R-3c de LaCoO₃ (PDF n° 00-048-0123). Cependant, dans le cas d'un échantillon recuit à 600°C sous une pression de 1Pa pendant 10 min, la phase cubique Pm-3m, normalement instable à cette température, a pu être mise en évidence.

Les analyses par spectroscopie de perte d'énergie des électrons montrent que les raies L₂, L₃ du cobalt correspondent à du Co III uniquement. De plus, l'étude de différents échantillons a permis de conclure que les degrés d'oxydation du cobalt et du lanthane ne sont influencés ni par la température de recuit ni par l'épaisseur du film. En effet, les spectres obtenus aux seuils du M₄, M₅ du La et L₂, L₃ du Co sont identiques pour tous les échantillons et parfaitement superposables. Cependant, notre intérêt s'est porté sur le massif de l'oxygène qui est le seul à subir un changement lorsque la température de recuit varie (Figure 22).

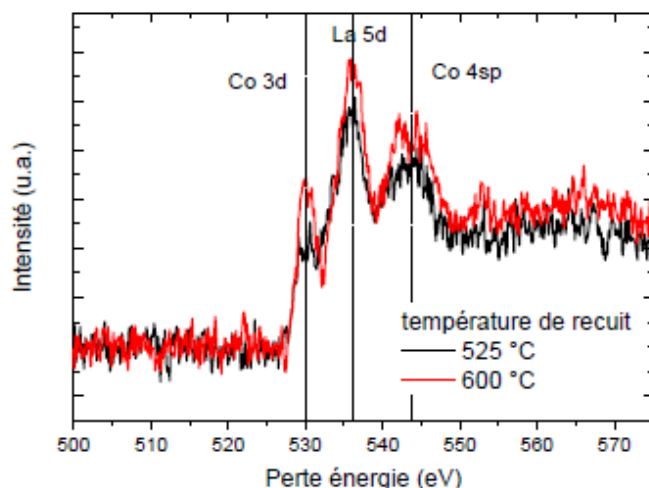


Figure 22 - spectres EELS au seuil de l'oxygène pour des échantillons recuit à 525°C (en noir) et 600°C (en rouge)

Les trois pics composant le massif du seuil de l'oxygène K correspondent à l'hybridation de l'orbitale 2p de l'oxygène avec les orbitales 3d du cobalt, 5d du lanthane et 4sp du cobalt [14]. Pour un échantillon donné, la position des trois pics ne varie pas en fonction de la zone sondée dans la lame FIB. Cependant, en comparant les signaux enregistrés pour différentes températures de recuit, nous avons pu constater une différence de forme du premier pic correspondant à l'hybridation Co3d - O2p. Cette différence pourrait être due à la formation de lacunes en oxygène dans les échantillons. Dans les pérovskites, les modifications structurales trouvent souvent leur origine dans la quantité de lacunes en oxygène qui provoquent un réarrangement des octaèdres MO₆ (M, le métal de transition de la pérovskite) [15 - 17]. Pour le LaCoO₃, aucune étude n'a pu, pour l'instant, mettre en évidence ce phénomène lors d'une transition de phase rhomboédrique/cubique. Cependant, le changement d'hybridation et donc la formation de lacune pourrait expliquer la présence de la phase cubique dans l'échantillon recuit à 600°C. De plus, étant donné que ce changement d'hybridation est l'une des rares différences observées entre les échantillons, il pourrait également être à l'origine de la diminution de l'émissivité constatée lors de caractérisations optiques que Joseph a réalisées au cours de sa thèse.

La thèse de Zil FERNANDEZ GUTIERREZ [Zil Fernández-Gutiérrez. **Deposition and characterization of R^{1-x}R_xNiO₃ solid solutions as selective thermoregulated layers for solar thermal collectors. Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2022. English. (NNT : 2022LORR0211). (tel-04127258)**] portait sur un autre type de pérovskite : SmNiO₃. Zil a mis au point une méthode en deux étapes (dépôt puis recuit de 2h à 500°C sous air) permettant de synthétiser par voie PVD ce nickelate de samarium. L'étude des échantillons par microscopie électronique en transmission a permis dans un premier temps d'étudier la morphologie des films constitués de grains s'étendant sur presque toute l'épaisseur du film et de confirmer l'homogénéité en composition de celui-ci (Figure 23 – a & c). De plus, la structure orthorhombique de groupe d'espace Pbnm du SmNiO₃ a été mise en évidence sur l'ensemble des grains étudiés (Figure 23 – b & Figure 24).

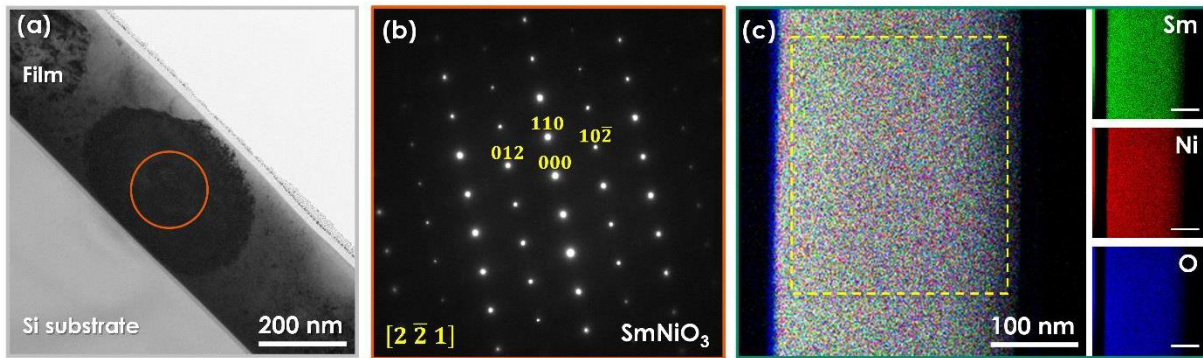


Figure 23 - échantillon de SmNiO_3 recuit pendant 2h à 500°C sous air. (a) image MET en champ clair de la coupe transverse du film (b) cliché de diffraction en aire sélectionnée du grain en position de diffraction dans l'image (a) (c) cartographies STEM-EDS de la même zone de l'échantillon - la quantification via le spectre EDS extrait de la zone encadrée en jaune donne $\text{Sm} = 18\text{at.}\%$, $\text{Ni} = 19\text{at.}\%$ et $\text{O} = 63\text{at.}\%$

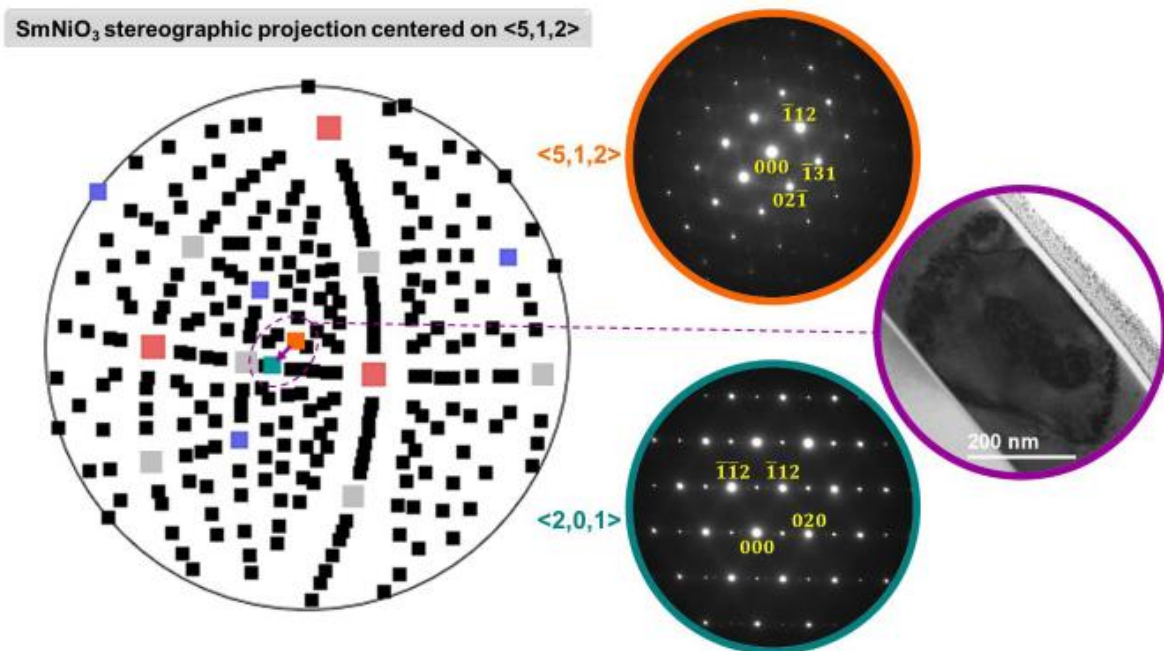


Figure 24 - projection stéréographique de SmNiO_3 centrée sur $\langle 5,1,2 \rangle$ modélisée à l'aide du logiciel JEMS, correspondant au cristal diffracté dans le cercle violet. Les clichés de diffraction obtenus (cercles orange et vert) confirment la structure orthorhombique du film

N.B. : Cette figure et les suivantes jusqu'à la figure 27 proviennent de la thèse de Zil Fernandez Gutiérrez [Zil Fernández-Gutiérrez. Deposition and characterization of $R^{1-x}R_x\text{NiO}_3$ solid solutions as selective thermoregulated layers for solar thermal collectors. Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2022. English. (NNT : 2022LORR0211). (tel-04127258)]

Ces résultats sont encourageants car pour l'instant seule la synthèse du NdNiO_3 a été réalisée dans des conditions approchantes (recuit à l'air à 640°C pendant 3 jours) [18]. Dans le cas de SmNiO_3 , un diagramme de phase permet de voir que ces conditions (recuits à la pression atmosphérique) sont normalement situées dans une zone instable ne permettant pas la formation du nickelate [19]. De plus, jusqu'à présent la stabilisation de la phase SmNiO_3 n'avait été obtenue que par croissance épitaxiale sous vide sur un substrat de LaAlO_3 (permettant une contrainte faiblement compressive et stabilisant la phase SmNiO_3 [20]) ou après un recuit de 24 heures à 770 K et 100 bar d' O_2 .

Afin d'essayer de comprendre les mécanismes de croissance de la phase SmNiO_3 , une étude a été menée sur 3 échantillons : un échantillon avant recuit, un échantillon recuit pendant 5 min à 500°C et un échantillon recuit 120 min à 500°C . Les images obtenues par MET (Figure 25 – première colonne) montrent une nette différence entre l'état amorphe et les échantillons recuits à l'air libre. Les sites préférentiels de nucléation et de croissance des grains ont pu être identifiés, à savoir l'interface film-substrat, la surface supérieure du film et le volume du film.

L'ensemble des clichés de diffraction a été indexé comme étant la phase SmNiO_3 que ce soit dans l'échantillon à 5min contenant à la fois de gros grains (jusqu'à 200 nm) et des petites cristallites de quelques nanomètres (Figure 25 – deuxième ligne) ou dans l'échantillon à 120 min uniquement constitué de grains rectangulaires de plusieurs centaines de nanomètres (Figure 25 – troisième ligne).

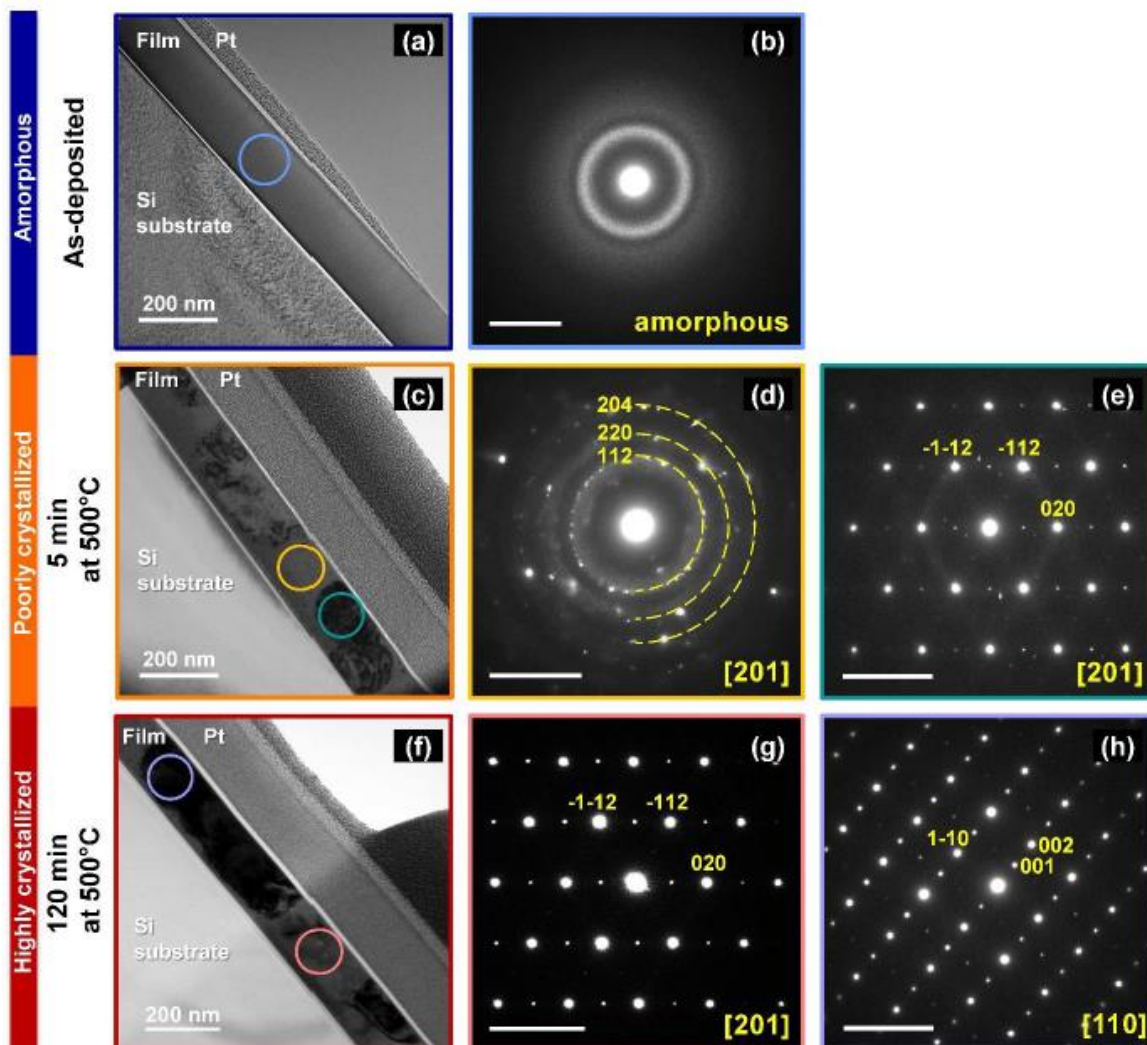


Figure 25 - évolution de la cristallisation d'un échantillon amorphe à un échantillon complètement cristallisé - première colonne : images MET en champ clair des échantillons - deuxième et troisième colonne : clichés de diffraction des zones indiquées sur les images MET de la première colonne

Dans ce dernier cas, le niveau élevé de cristallisation et d'organisation atomique de la phase SmNiO_3 (Figure 26) est très intéressant car elle n'a été observée auparavant que dans

des super-réseaux épitaxiés sur LaAlO_3 [21, 22] et des couches minces de $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ traitées à haute pression d'oxygène [23].

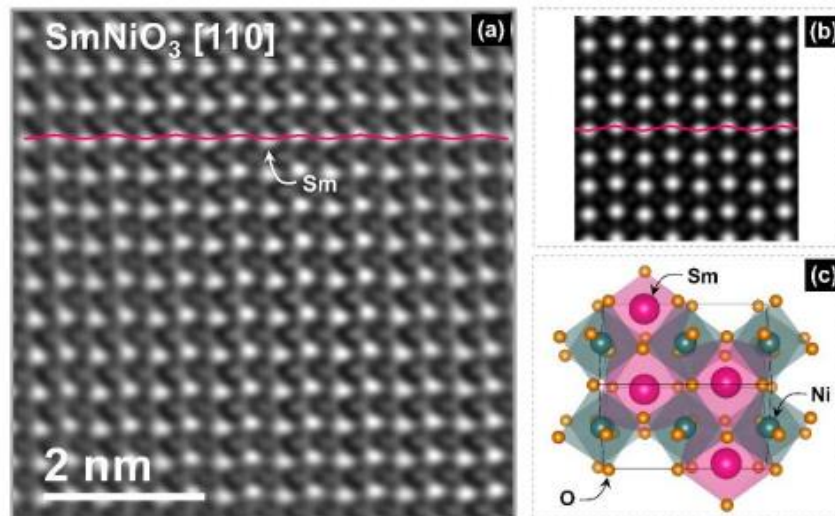


Figure 26 - arrangement atomique du film mince de SmNiO_3 suivant de l'axe de zone $\langle 110 \rangle$. (a) Image HAADF-HRSTEM du grain indiqué par le cercle violet dans la Figure 25 (f). (b) Image HAADF simulée à l'aide du logiciel JEMS. (c) maille du nickelate de samarium (SmNiO_3). A Noter le déplacement en zigzag (indiqué par la ligne rose) des atomes de samarium pour une même rangée dans les images expérimentales et théorique

Grâce à ces résultats corrélés à ceux obtenus par diffraction des rayons X (non décrits ici), nous avons été en mesure de proposer, à l'aide du modèle JMAK (Johnson Mehl Avrami Kolmogorov), un processus de cristallisation pour ces films minces de $\text{SmNiO}_{3-\delta}$. Ainsi les résultats suggèrent que des processus hétérogènes et homogènes sont impliqués dans la nucléation et la croissance, ce qui rend difficile de distinguer la fin de la nucléation du début de la croissance. La formation de noyaux en forme de goutte étalée sur une surface (processus hétérogène) est observée comme étant plus rapide que celle de sphères (processus homogène) en raison d'une réduction de l'énergie de surface. Les mesures d'angle de contact réalisées sur les grains de l'échantillon recuit pendant 5min confirment la présence de nucléation hétérogène dans les films minces de $\text{SmNiO}_{3-\delta}$ étudiés. Enfin, le maintien de la température de recuit est crucial pour la croissance des grains car les cinétiques de transformation à basses températures sont très lentes.

Enfin, l'état d'oxydation du nickel pouvant avoir un impact significatif sur les propriétés physiques et optiques des nickelates, l'évolution de la structure électronique des films avec le temps de recuit a été étudiée (Figure 27 - a). Le pré-pic du seuil K de l'oxygène à 529 eV (Figure 27 - b) correspond à l'hybridation $\text{Ni}3d - \text{O}2p$ et il est sensible aux légères variations présentes dans le matériau tels que les défauts, les lacunes en oxygène ou les changements de stœchiométrie. Ce pré-pic est présent dans l'échantillon avant recuit car celui-ci est synthétisé dans une atmosphère réactive saturée en oxygène. Cependant, une légère diminution de l'intensité du pic est observée après 5 minutes et est probablement due à une perte d'oxygène ou à la formation de défauts. Pour les échantillons bien cristallisés, le pic est net et caractéristique de la structure électronique des nickelates dans leur état trivalent.

Pour le pic L2 du Ni, sa forme et sa position indiquent une valence Ni^{3+} mais ce n'est pas aussi évident pour le pic L3 du Ni (Figure 27 - c). Il subit une évolution continue avec le temps de recuit avec la contribution du Ni^{3+} qui augmente en même temps que la cristallisation

se produit dans le film mince (Figure 27 – e). La présence du pic Ni^{2+} tout au long de la cristallisation pourrait être expliquée par des défauts dans le film ou par un déficit en oxygène (confirmé par des analyses XPS). Le seuil M du Sm, lui, reste inchangé tout au long du processus de cristallisation (Figure 27 – d).

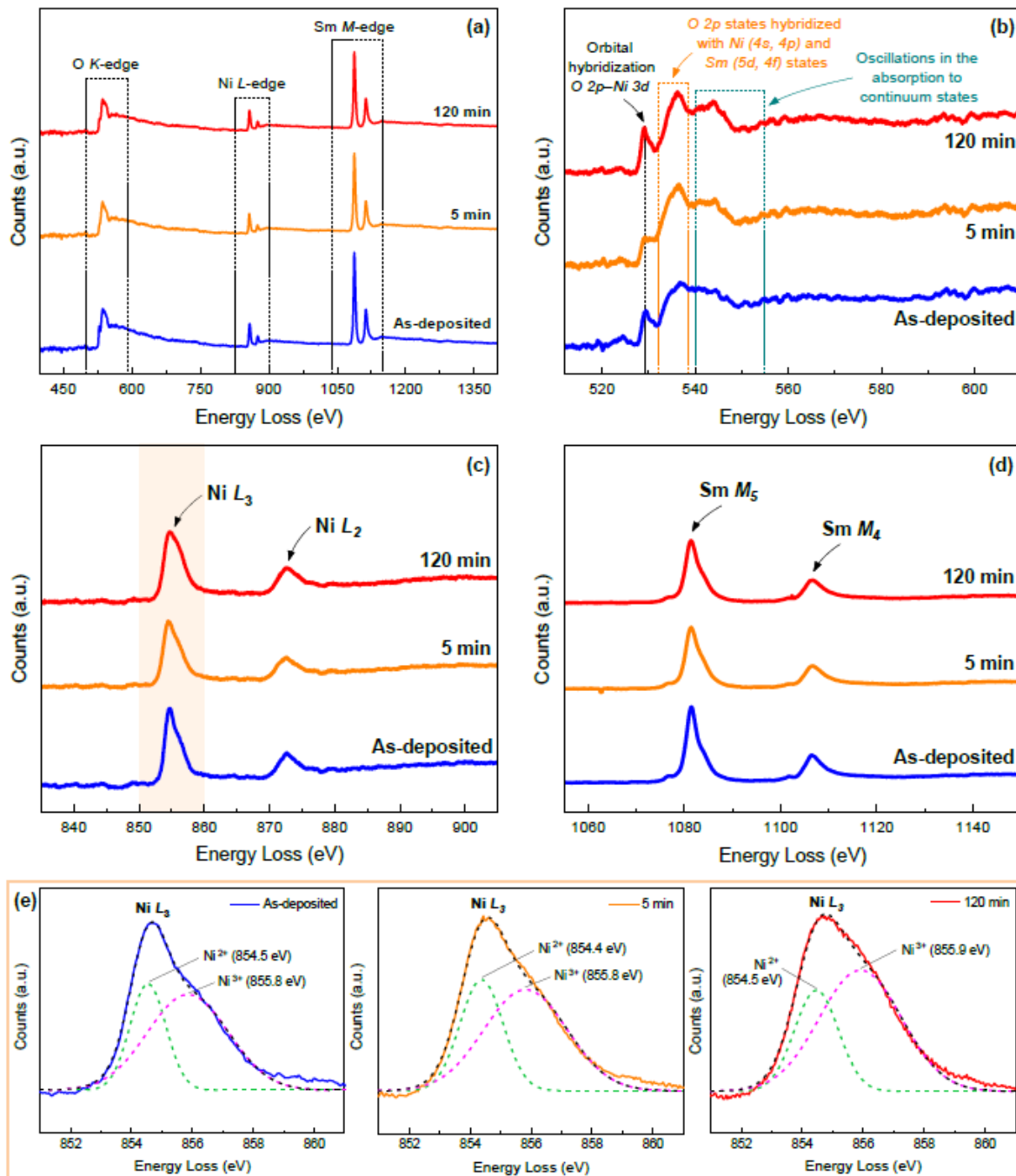


Figure 27 – Spectres de spectroscopie de perte d'énergie des électrons des échantillons avant recuit et recuits à l'air à 500 °C pendant 5 minutes et 120 minutes, respectivement. (a) Spectres des éléments Sm, Ni et O pour tous les films. (b), (c) et (d) Spectres EELS des seuils de l'oxygène, L du nickel et M du Samarium. (e) Déconvolution du pic L₃ du Ni mis en évidence dans (c) pour chaque échantillon. Les pics associés à Ni^{2+} et Ni^{3+} sont indiqués.

Finalement, les mesures des propriétés optiques ont confirmé la présence de l'effet thermochrome et de la température de transition métal-isolant (autour de 128 °C) dans les films minces de $\text{SmNiO}_{3-\delta}$ recuits à l'air pendant 120 minutes. En revanche, malgré la présence

de quelques gros grains, l'échantillon recuit pendant 5 minutes n'a pas montré de transition optique. Il semble donc qu'un temps de recuit plus long est nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés structurales, électroniques et optiques.

Ce projet se poursuit actuellement par une étude *in situ* des premiers instants de la cristallisation dans le microscope électronique en transmission.

- **Dopage des films minces de pérovskites**

Afin d'optimiser les propriétés optiques des films de pérovskites tel que LaFeO_3 , LaFeO_3 et NdFeO_3 ceux-ci ont été dopés avec de l'azote. Cette étude a été réalisée lors de la thèse d'Emile HAYE (**Emile HAYE. Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO_3 élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Matériaux. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0094. tel-01752342v2**). Les films ont été synthétisés dans un réacteur PVD dédié à la recherche. Comme dans les études utilisant le même type de synthèse présentées précédemment, la couche mince brute d'élaboration est amorphe et cristallise après un recuit dont la température dépendra de la terre rare utilisée dans la pérovskite (entre 500 et 620°C pour les pérovskites citées ci-dessus). Les films $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$, synthétisés par Emile sont également cristallisés et présentent une structure colonnaire. Des cartographies en STEM-EELS aux seuils K de l'azote, L du Fer et M du La ont donc été enregistrées sur ces échantillons afin de localiser l'azote. Dans la majorité des échantillons, l'azote n'est pas localisé de façon homogène dans la couche pérovskite. Un très faible signal (la quantité d'azote a été estimée à environ 1% par mesure ERDA) semble présent dans la plupart des grains. Cependant, dans la majorité des cartographies réalisées, le signal de l'azote est principalement visible au niveau des joints de grains (Figure 28).

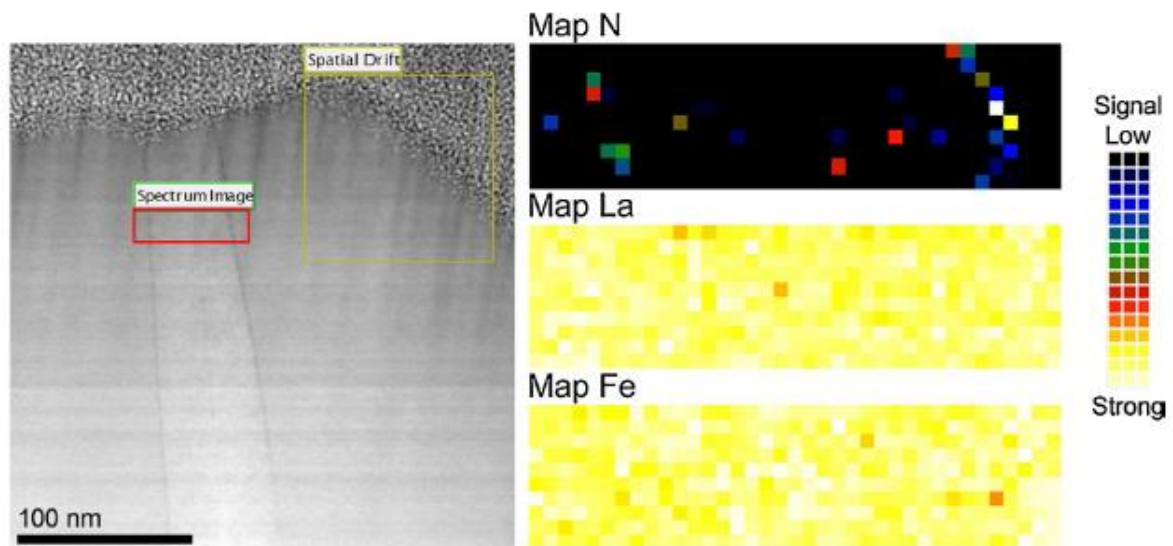


Figure 28 - (à gauche) image STEM de plusieurs grains de LaFeO_3 du film mince (à droite) cartographies EELS au seuils du lanthane, du fer et de l'azote

N.B. : Cette figure provient de la thèse d'Emile HAYE (Emile HAYE. Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO_3 élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. Matériaux. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0094. tel-01752342v2)

Initialement, l'un des objectifs de cette étude était d'étudier les propriétés de thermochromie des ferrites de lanthane dopés à l'azote. Cependant, aucun changement de transmittance réversible n'a été observé dans l'infrarouge. Des mesures ont été effectuées dans l'UV visible sur des échantillons avant et après un recuit à 600°C, ce qui a entraîné un changement irréversible de la transmittance. Ce changement associé à une légère variation irréversible de la couleur des échantillons, passant d'une couleur brune à brun-orange traduit la modification du gap optique des films. Il peut être attribué à la relocalisation de l'azote et à l'oxydation du film. Bien que la modification de la couleur puisse être considérée comme une propriété de thermochromie, elle est irréversible et d'origine différente de celle observée dans les cobaltites ou nickelates (citées précédemment). Les ferrites de lanthane dopés à l'azote ne peuvent donc pas rivaliser avec les autres pérovskites mais elles pourraient être utilisées comme indicateur d'une augmentation locale de la température, par exemple comme système de détection de surchauffe.

- **Croissance des films de VO₂**

Le VO₂ est un matériau pertinent pour réguler la température des panneaux solaires thermiques. En effet, la société Viessmann, en collaboration avec l'équipe Films Minces pour l'Energie et Applications de l'IJL, a développé un film de VO₂ avec une faible émissivité basse température et une émissivité haute température de l'ordre de 30%. Cependant, pour espérer éviter la surchauffe du fluide caloporteur, il faudrait que l'émissivité haute température soit d'environ 50%. Aurélien DIDELOT (**Aurélien Didelot. Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. Français. (NNT : 2017LORR0307). (tel-01864877)**) a donc étudié le **dopage de couches de VO₂ par de l'aluminium** afin d'augmenter de 20% l'émissivité haute température.

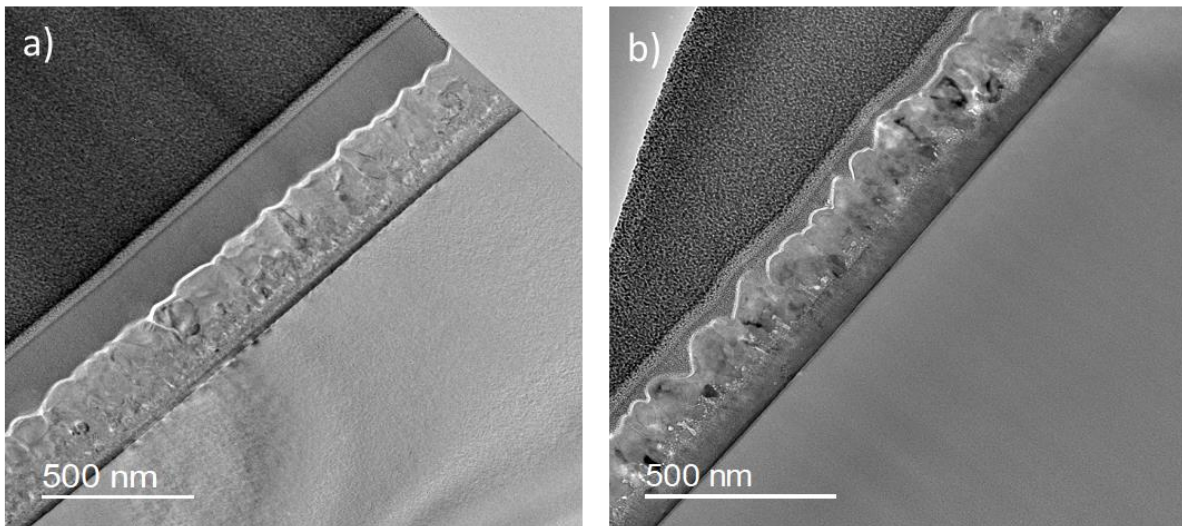


Figure 29 - images MET a) d'une couche mince de VO₂ sur un substrat de silicium b) d'une couche mince de VO₂ dopée avec 8% d'aluminium

N.B. : Cette figure et les suivantes jusqu'à la figure 31 proviennent de la thèse d'Aurélien Didelot (Aurélien Didelot. Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. Français. (NNT : 2017LORR0307). (tel-01864877))

Avec ou sans dopage, les échantillons présentent le même type de morphologie à savoir :

- une première zone cristallisée proche de la surface constituée de grains de taille variant entre 50 et 150 nm
- une zone intermédiaire composée de grains de taille variant de quelques nanomètres jusqu'à environ 50nm pour quelques-uns des plus épais
- une zone dense d'environ 80nm moins bien cristallisée à l'interface avec le substrat.

Cette répartition en trois zones différentes est caractéristique du procédé d'élaboration utilisé. Ce dernier correspond à un procédé en deux étapes. Dans un premier temps, un film de vanadium métallique (+ Al, le cas échéant) est déposé par PVD puis ce film est recuit sous air pour assurer l'oxydation du métal et donc la formation de VO_2 .

Les caractérisations optiques montrent une variation d'émissivité d'environ 35% en faveur de l'échantillon dopé avec 8 at.% d'aluminium. Nous nous sommes donc intéressés à la localisation de l'aluminium dans la couche et aux phases formées.

Les grains de la couche supérieure ont été étudiés par diffraction des électrons. Si l'échantillon n'est pas dopé, tous les grains sont indexés comme étant du VO_2 de structure monoclinique $P2_1/c$ (notée M1). Dans le cas du dopage avec l'aluminium, les grains de la couche supérieure sont toujours des grains de VO_2 mais dont la structure est monoclinique $C2/m$ (notée M2) (Figure 30). Ces constatations ont également été confirmées par microscopie Raman et de précédentes études ont signalé le rôle joué par l'aluminium dans la stabilisation de la phase M2 [24, 25].

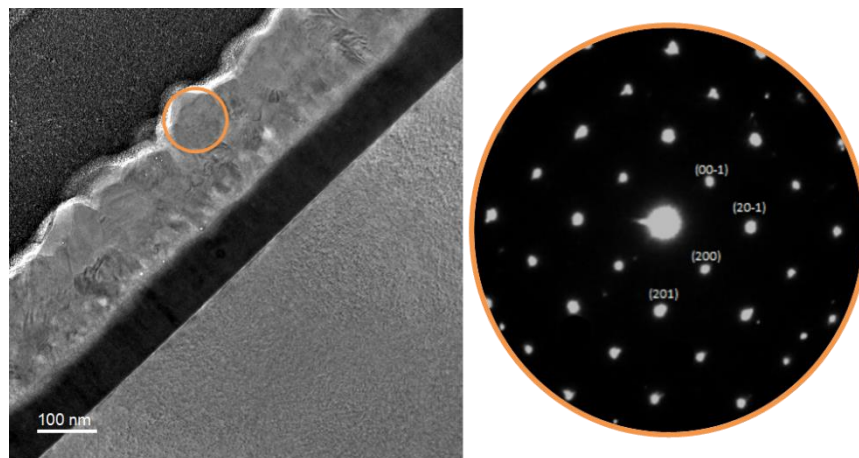


Figure 30 - couche mince d'oxyde de vanadium dopée avec 8 at.% d'aluminium - micrographie MET avec un cliché de diffraction de l'axe de zone $\langle 010 \rangle$ de la phase M2 correspondant au cercle orange.

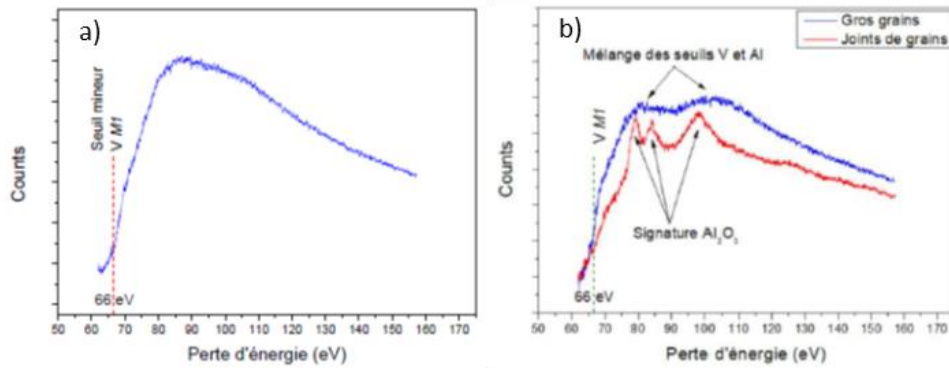


Figure 31 - spectres EELS enregistrés aux seuils M du vanadium et $L_{2,3}$ de l'aluminium pour a) un échantillon sans dopage b) un échantillon dopé avec 8% d'aluminium.

Des spectres EELS ont été enregistrés dans un grain d'un échantillon dopé avec 8 at.% d'aluminium et dans un joint de grain et comparés avec ceux obtenus dans le cas d'un échantillon non dopé. Alors que pour les seuils L du vanadium et K de l'oxygène aucune différence notable n'apparaît sur les spectres enregistrés dans les grains, le massif formé par les seuils M du vanadium et L de l'aluminium est lui très différent en fonction de la localisation du spectre. Au niveau des joints de grains, les pics caractéristiques de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 apparaissent. Les cartographies élémentaires réalisées sur les films minces indiquent également une plus forte concentration d'aluminium et d'oxygène aux joints de grains. Dans les grains, le spectre enregistré est également différent entre un échantillon non dopé et un échantillon dopé. Cette différence pourrait être expliquée par la présence d'aluminium en insertion dans la structure VO_2 formant ainsi la phase M2.

La synthèse de VO_2 par oxydation d'une couche métallique (cas de l'étude ci-dessus) est un processus délicat qui nécessite une parfaite maîtrise des conditions de recuit. A l'échelle industrielle (ou même du laboratoire), cela peut se traduire par la présence dans le film de plusieurs sous-oxydes dont la phase V_2O_5 . Cependant, ces autres oxydes présentent des propriétés optiques beaucoup moins intéressantes. Lors de sa thèse Alexis GARCIA WONG [Alexis C. García-Wong. Oxidation of vanadium nitrides thin films : a novel method to form efficient thermochromic VO_2 . Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2021. English. (NNT : 2021LORR0098). (tel-03356443)] a utilisé des nitrures de vanadium VN et V_2N comme précurseurs pour l'oxydation des films minces afin d'obtenir du VO_2 sur différents substrats Al, Si & MgO.

La microscopie électronique en transmission et notamment la spectroscopie de perte d'énergie des électrons ont permis de compléter les résultats obtenus avec d'autres techniques de caractérisation comme la spectroscopie Raman ou la diffraction des rayons X.

Dans un premier temps, les films étudiés par MET étaient des films partiellement oxydés où coexistent le nitrure de vanadium et l'oxyde de vanadium VO_2 monoclinique (Figure 32). L'oxydation partielle et contrôlée du film de VN a permis de démontrer que l'interface entre la sous-couche de VN et la couche de VO_2 est abrupte. Il n'y a donc pas de zone entre ces deux couches qui présente un gradient de composition chimique en VN et VO_2 . La morphologie colonnaire des films de VN disparaît complètement après oxydation pour laisser place à des grains de VO_2 de grandes dimensions montrant ainsi que l'oxydation de VN en VO_2 est suivie par une coalescence des grains de VO_2 .

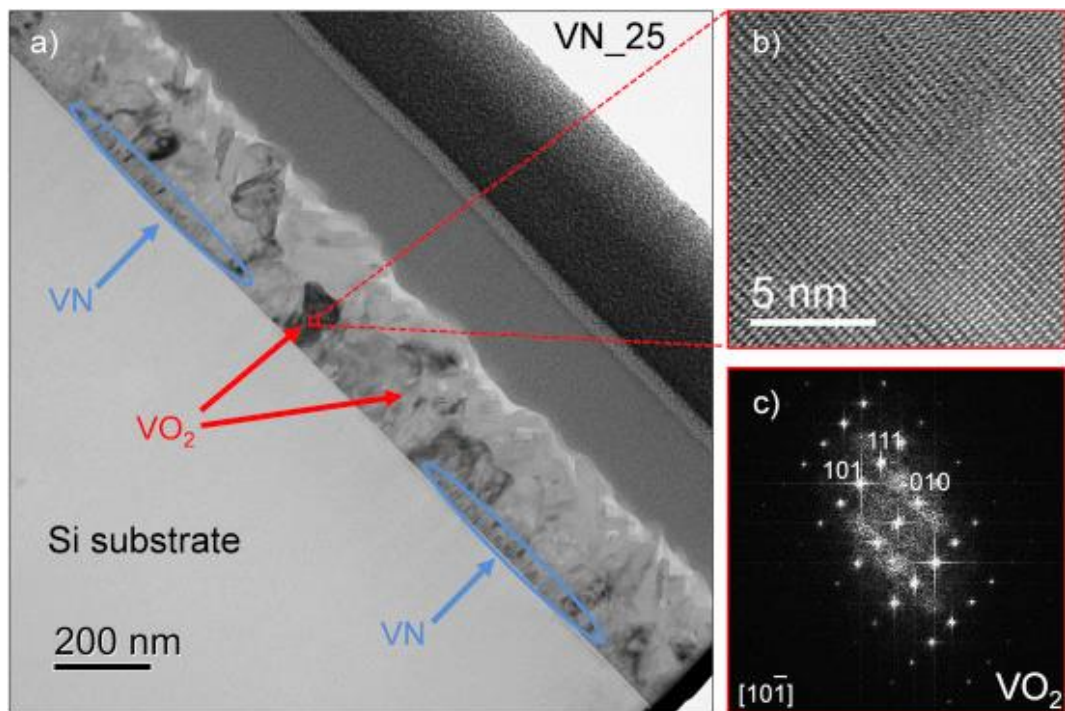


Figure 32 - image MET d'une couche de VN oxydée. b) image HRTEM de la zone en rouge Fig. 4 a). c) FFT de la Fig. 4 b)

Des films ont également été synthétisés sur un monocristal de MgO. Des lames minces prélevées dans ces films et les images haute résolution TEM et STEM ne mettent en évidence aucun joint de grain. Le film de VN est en épitaxie sur le MgO et forme un monocristal (Figure 33). La microscopie électronique couplée aux autres techniques (EBSD, RHEED, DRX, ...etc) a permis de déterminer les relations d'épitaxie entre le film et son substrat : VN (100) || MgO (100) et VN [010] || MgO [010].

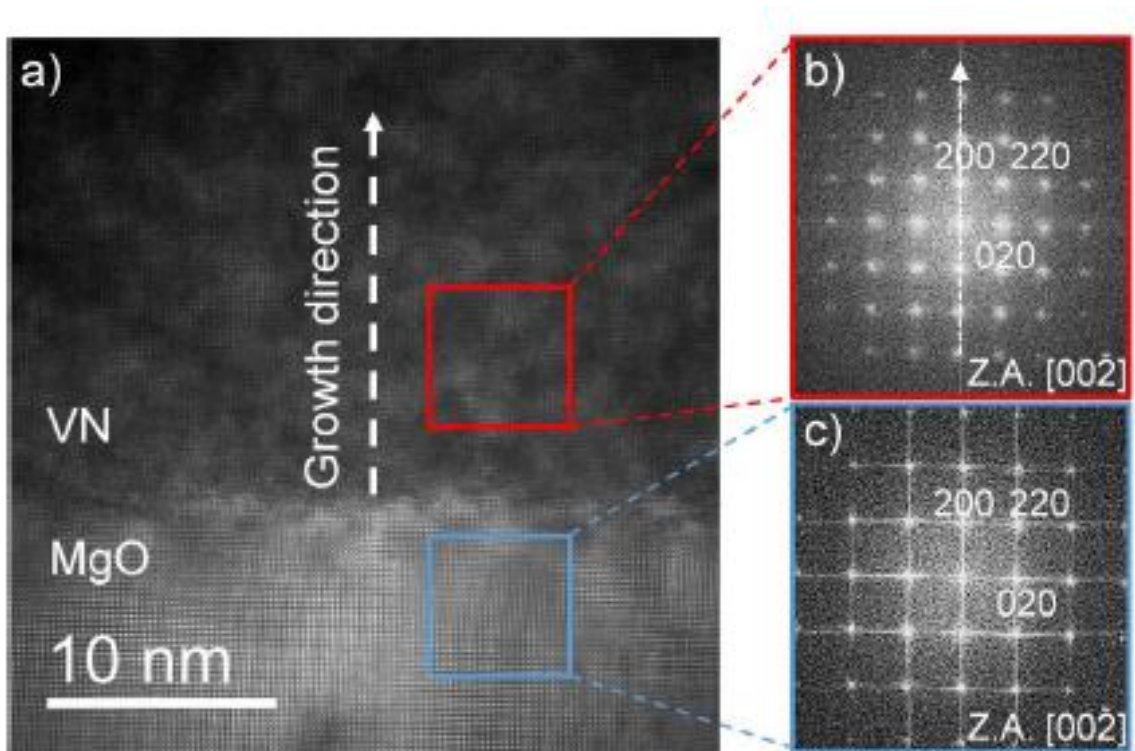


Figure 33 - a) image HRMET de l'interface MgO (100)/VN b) FFT de la zone encadrée en rouge dans le film de VN c) FFT de la zone encadrée en bleu dans le substrat MgO

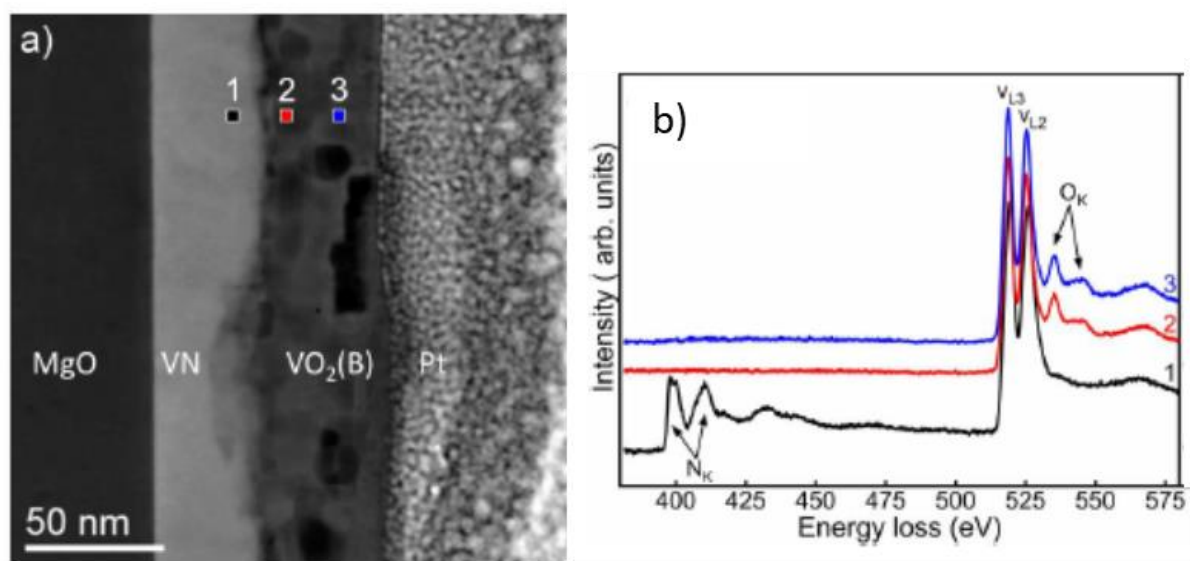


Figure 34 - a) image HAADF STEM du film partiellement oxydé de VN sur MgO b) spectres EELS correspondants aux zones reportées sur l'image a

Lors de l'oxydation partielle du film de VN, il apparaît que l'oxyde de vanadium formé est également en épitaxie sur le VN et qu'il existe une interface nette entre VN et VO₂. Dans le cas de cette oxydation, l'oxyde de vanadium créé n'est pas le VO₂ monoclinique classique (PDF no. 04-003-2035) mais l'un de ces polymorphes le VO₂ (B) (PDF no. 04-007-0514). Cet oxyde n'est pas la forme stable du VO₂ dans cette gamme de températures et de pressions mais semble stabilisé par l'épitaxie avec le VN. Les spectres EELS de VO₂ (M) et VO₂ (B) présentant des différences, les cartographies STEM/EELS ont permis de mettre en évidence

que cette phase polymorphe était majoritaire dans la zone étudiée (Figure 34). Bien que le VO₂ (B) ne soit pas une phase thermochrome, une transition de phase vers la phase (M) pourrait être réalisable par un traitement thermique sous argon ou N₂ [26 - 28].

Des films minces de V₂N ont également été synthétisés en changeant les conditions d'élaboration, dont la température. En effet, les films de V₂N sont obtenus avec une température de dépôt de 450°C alors que les films de VN sont synthétisés à température ambiante. Alors que les morphologies des films sont similaires (colonnes), les structures cristallographiques et les spectres EELS diffèrent d'un composé à l'autre.

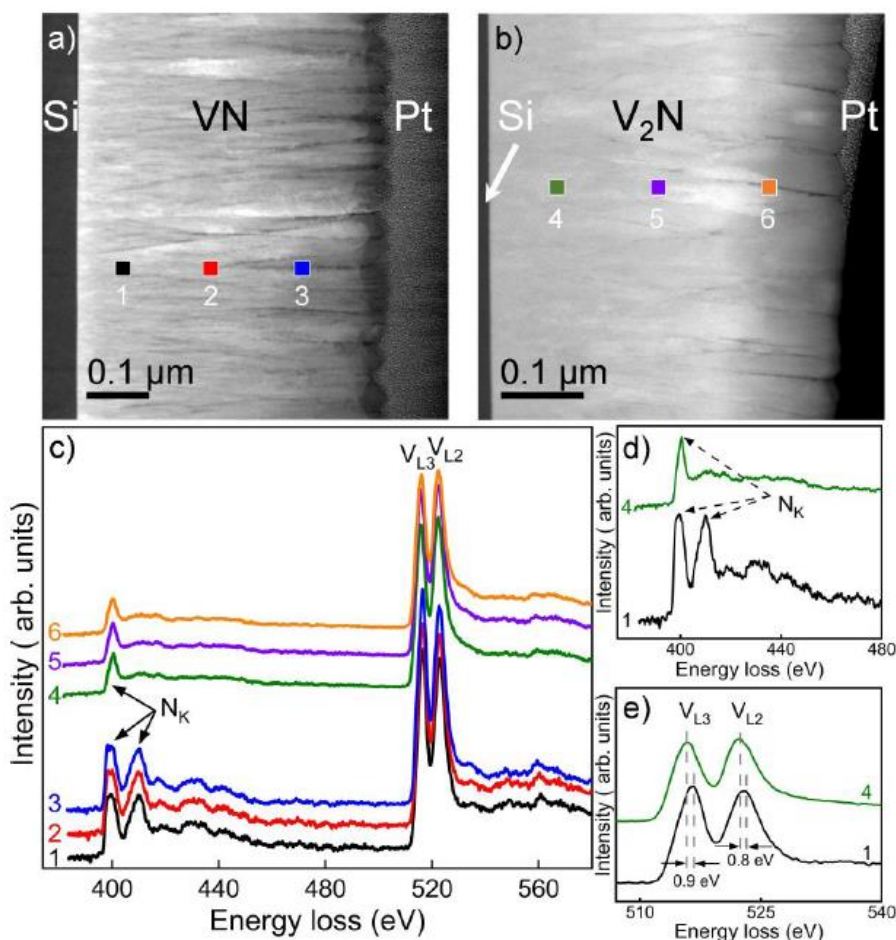


Figure 35 - Image en champ sombre annulaire à grand angle des échantillons a) VN et b) V₂N. c) Spectres EELS des trois zones mises en évidence dans chaque image, numérotée de 1 à 3 et de 4 à 6. d) et e) montrent respectivement un zoom pour les zones 1 et 4 au seuil K de l'azote (N_K) et aux seuils L du vanadium (V_{L3} et V_{L2}). La couleur de chaque courbe correspond à la zone de la même couleur où le spectre a été réalisé.

Le spectre du VN présente clairement deux pics au seuil K de l'azote, tandis qu'un seul pic est mis en évidence pour la phase V₂N. De plus, le spectre de l'azote du VN comprend également un pic moins intense et plus large autour de 430 eV qui n'est pas présent dans le spectre V₂N (Figure 35 – c & d). Des différences existent également sur les spectres enregistrés aux seuils L du vanadium. L'ensemble de ces spectres a servi de référence pour analyser les phases présentes lors de l'oxydation de V₂N en VO₂.

Les résultats DRX et Raman du suivi de l'oxydation montrent que l'oxydation de V₂N se produit selon les mêmes étapes que pour VN. Le premier oxyde qui apparaît est VO₂ monoclinique (M), qui peut coexister avec V₂N. Au fur et à mesure que le processus

d'oxydation se poursuit, $\text{VO}_2(\text{M})$ est oxydé en V_6O_{13} , puis en V_2O_5 . Cependant, l'oxydation de VN se caractérise aussi par l'absence d'une couche intermédiaire entre VN et VO_2 lors de l'oxydation.

Pour vérifier si cette conclusion peut également être appliquée à l'oxydation de V_2N , des analyses STEM-EELS ont été effectuées sur deux échantillons de V_2N oxydés avec des épaisseurs différentes mais possédant de bonnes propriétés thermochromes.

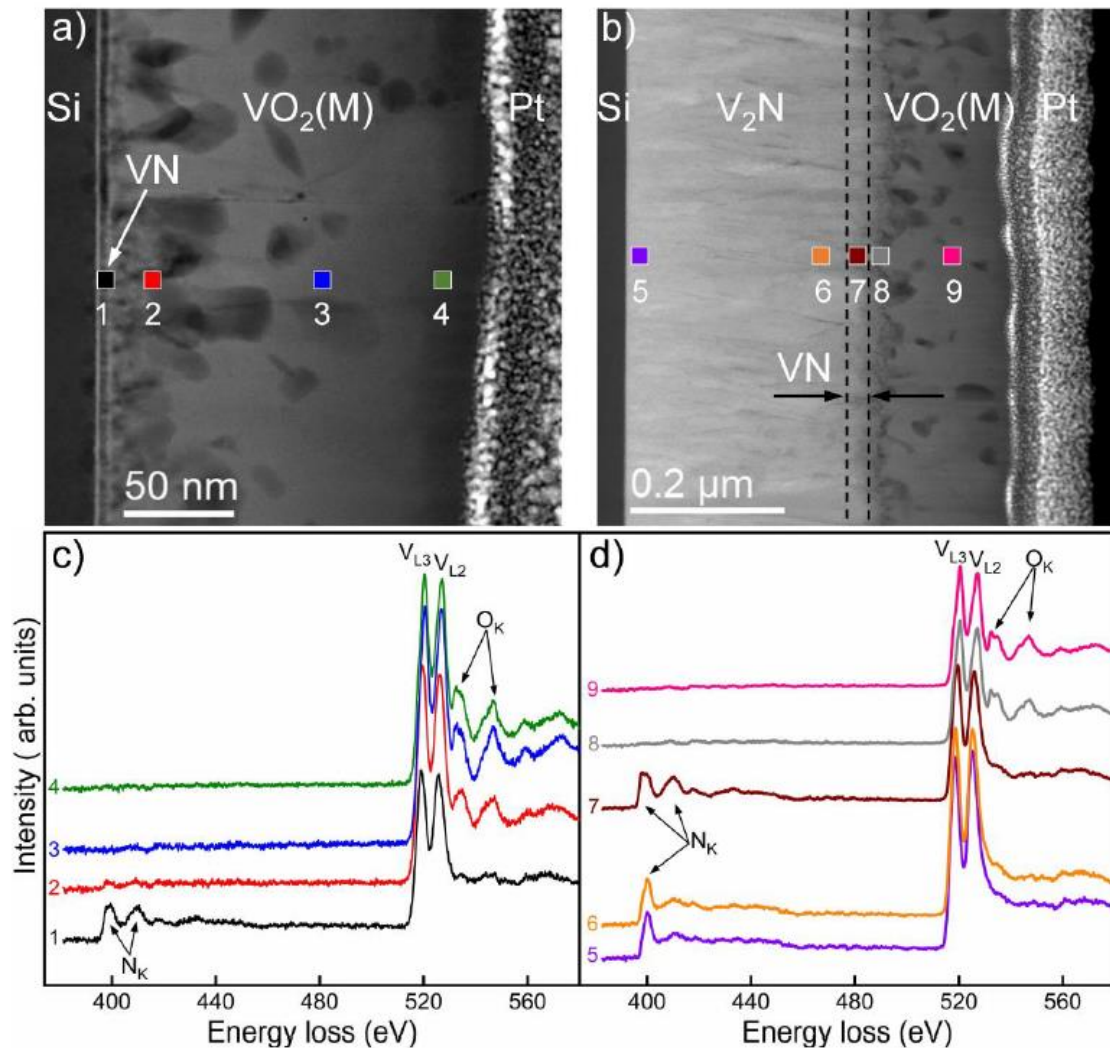


Figure 36 - Images STEM en champ sombre annulaire des échantillons oxydés pendant 2,5 minutes à 550°C à partir d'un précurseur de V_2N de a) 100 nm et b) 445 nm. c) Spectres EELS des quatre zones mises en évidence dans a). d) Spectres EELS des cinq zones mises en évidence dans b). La couleur de chaque courbe correspond à la zone de même couleur où le spectre a été enregistré.

Les spectres EELS (Figure 36) montrent la formation d'une couche intermédiaire de VN à l'interface entre la couche de V_2N restante ainsi que la croissance de la couche de VO_2 . Cette couche intermédiaire se forme lorsque l'oxygène diffuse dans la couche de VO_2 en train de croître et réagit avec la couche de V_2N à l'interface. Cette réaction d'oxydation libère alors de l'azote. Une fraction de cet azote peut diffuser en direction du substrat et réagir avec le V_2N pour former une couche intermédiaire de VN.

Ainsi, l'oxydation d'une couche de V_2N se produit avec la formation d'une phase intermédiaire de VN, et la croissance de la couche de VO_2 se produit sur cette couche intermédiaire. Ce

comportement est similaire à celui rapporté pour l'oxydation à l'air de films de Cr₂N avec une couche de CrN détectée entre le Cr₂N non oxydé et l'oxyde de Cr₂O₃.

Pour finir, les caractérisations optiques ont montré que l'épaisseur de V₂N influence l'émissivité du VO₂(M) formé lors de l'oxydation et pourrait donc être utilisée pour les moduler, c'est-à-dire obtenir des variations d'émissivité positives ou négatives sans changer la nature du substrat.

c) Conclusions

Cette partie du manuscrit était dédiée à la caractérisation par microscopie électronique à transmission de films minces pour des applications dans le domaine de l'énergie solaire et plus précisément dans l'utilisation de matériaux thermochromes pour le solaire thermique. Ces travaux font l'objet d'une activité de recherche au sein de mon équipe et les résultats obtenus en MET et les spectroscopies associées sont des éléments déterminant pour la compréhension des phénomènes physiques liés à la formation de ces matériaux fonctionnels.

Des films de LaCoO₃ synthétisés dans un réacteur semi-industriel cristallisent durant un traitement thermique par interdiffusion des atomes de La, Co et O, sans formation des oxydes binaires correspondants. Les films synthétisés dans un réacteur de laboratoire sont quant à eux homogènes en composition et certains présentent une structure cubique métastable. La présence de lacunes d'oxygène pourrait expliquer la présence de la phase cubique métastable observée.

Des films de SmNiO₃ ont été synthétisés en deux étapes à pression atmosphérique (dépôt + recuit). Leur cristallisation serait liée à des processus hétérogènes et homogènes impliqués dans la nucléation et la croissance des grains.

Le dopage de couche de VO₂ par de l'aluminium (8 at.%) a été effectué pour augmenter l'émissivité du matériau et faire apparaître la phase cubique de VO₂. De plus, des nitrures de vanadium ont été utilisés comme précurseurs pour l'oxydation de VO₂, qui est un processus délicat pour éviter la formation d'oxydes parasites. Les caractérisations optiques ont montré que l'épaisseur de V₂N influence l'émissivité du VO₂(M) formé lors de l'oxydation et pourrait donc être utilisée pour la moduler.

En conclusion, les résultats de ces études démontrent l'importance de contrôler les conditions de synthèse et de post-traitement pour obtenir des films cristallisés et des propriétés optiques souhaitées.

L'ensemble des résultats sur les matériaux pour le solaire thermique a jusqu'à présent donné lieu à 10 publications dans des revues avec comité de lecture :

P15. Properties of rare-earth orthoferrites perovskite driven by steric hindrance

E Haye, F Capon, S Barrat, P Boulet, E Andre, C Carteret, S Bruyere

Journal of Alloys and Compounds **657**, 2016, 631-638;

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.135>

P20. LaFeOxNy perovskite thin films: Nitrogen location and its effect on morphological, optical and structural properties

E Haye, S Bruyere, E André, P Boulet, S Barrat, F Capon, P Miska, S Migot, C Carteret, R Coustel, C Gendarme, S Diliberto, F Munnik
Journal of Alloys and Compounds **724**, 2017, 74-83;
DOI : [10.1016/j.jallcom.2017.07.025](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.025)

P22. Nitrogen redistribution in annealed LaFeOxNy thin films investigated by FTIR spectroscopy and EELS mapping
E Haye, V Pierron, S Barrat, F Capon, F Munnik, S Bruyère
Applied Surface Science **427** 1041-1045 (2018)
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.090>

P32. Probing the growth window of LaVO3 perovskites thin films elaborated using magnetron co-sputtering
C Celindano, E Haye, S Bruyère, P Boulet, A Boileau, S Migot, S Mathieu, P Miska, S Barrat, F Capon
Ceramics International **45** (13) 16658-16665 (2019)
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.208>

P37. Influence of as-deposited non-uniform stoichiometry on thermochromic properties of LaCoO₃ selective layers
DN Kharkhan, D Pilloud, S Bruyère, S Migot, S Barrat, F Capon
Journal of Applied Physics **127** (1), 015304 (2020)
<https://doi.org/10.1063/1.5121514>

P38. Oxidation of sputter-deposited vanadium nitride as a new precursor to achieve thermochromic VO₂ thin films
AC García-Wong, D Pilloud, S Bruyère, S Mathieu, S Migot, JF Pierson, F Capon
Solar Energy Materials and Solar Cells **210** 110474 (2020)
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110474>

P51. Surface morphology-optical properties relationship in thermochromic VO₂ thin films obtained by air oxidation of vanadium nitride
AC García-Wong, D Pilloud, S Bruyère, D Mangin, S Migot, JF Pierson, F. Capon
Journal of Materiomics **7** (4), (2021) 657-664

P57. [Thermochromic LaCoO₃ selective layer for self-regulated thermal solar collectors](#)
DN Kharkhan, A Didelot, D Pilloud, S Bruyère, D Mangin, S Migot, S. Barrat, Z. Fernández-Gutiérrez, N. Portha, F. Capon
Solar Energy Materials and Solar Cells **240** (2022) 111690
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111690>

P58. Thermochromic SmNiO_{3-δ} Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering and Crystallized by Soft-Annealing in Air
Z. Fernandez, D. Pilloud, S. Bruyère, A. Didelot, D.N. Kharkhan, S. Barrat, F.Capon
Scripta Materialia **218** (2022) 114795
<http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4068151>

P63. Thermo-kinetic approach to the crystallization mechanism of thermochromic SmNiO₃ thin films: An in situ study in air-annealing
Z Fernández-Gutiérrez, S Bruyère, D Pilloud, E Haye, G Medjahdi, S. Barrat, F. Capon
Journal of Alloys and Compounds 960, 170799 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170799>

d) Références bibliographiques

- [14] S. Zhou et al., « Engineering electrocatalytic activity in nanosized perovskite cobaltite through surface spin-state transition », Nature Communications, vol. 7, no 1, déc. 2016.
- [15] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », Acta Cryst A, vol. 32, no 5, p. 751 767, sept. 1976
- [16] M. Valkeapää et al., « Charge compensation and oxidation in Na_xCoO_{2-δ} and Li_xCoO_{2-δ} studied by XANES », Journal of Solid State Chemistry, vol. 180, no 5, p. 1608 1615, mai 2007
- [17] F. M. F. de Groot et al. « 2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field », Phys. Rev. B, vol. 42, no 9, p. 5459 5468, sept. 1990
- [18] F. Capon, D. Horwat, J.F. Pierson, M. Zaghrioui, P. Laffez, Thermochromic effect in NdNiO_{3-δ} thin films annealed in ambient air, J. Phys. D. Appl. Phys. 42 (2009) 182006. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/182006>
- [19] R. Jaramillo, F. Schoofs, S.D. Ha, S. Ramanathan, High pressure synthesis of SmNiO₃ thin films and implications for thermodynamics of the nickelates, J. Mater. Chem. C. 1 (2013) 2455–2462. <https://doi.org/10.1039/c3tc00844d>
- [20] S. Catalano, M. Gibert, V. Bisogni, O.E. Peil, F. He, R. Sutarto, M. Viret, P. Zubko, R. Scherwitzl, A. Georges, G.A. Sawatzky, T. Schmitt, J.M. Triscone, Electronic transitions in strained SmNiO₃ thin films, APL Mater. 2 (2014) 116110. <https://doi.org/10.1063/1.4902138>
- [21] C. Domínguez, A.B. Georgescu, B. Mundet, Y. Zhang, J. Fowlie, A. Mercy, A. Waelchli, S. Catalano, D.T.L. Alexander, P. Ghosez, A. Georges, A.J. Millis, M. Gibert, J.M. Triscone, Length scales of interfacial coupling between metal and insulator phases in oxides, Nat. Mater. 19 (2020) 1182–1187. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0757-x>
- [22] Q. Guo, S. Farokhipoor, C. Magén, F. Rivadulla, B. Noheda, Tunable resistivity exponents in the metallic phase of epitaxial nickelates, Nat. Commun. 11 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16740-5>
- [23] C. Napierala, C. Lepoittevin, M. Edely, L. Sauques, F. Giovanelli, P. Laffez, G. VanTedeloo, Moderate pressure synthesis of rare earth nickelate with metal-insulator transition using polymeric precursors, J. Solid State Chem. 183 (2010) 1663–1669. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.04.019>
- [24] Y. Wu, L. Fan, S. Chen et al. “A novel route to realize controllable phases in an aluminum (Al³⁺)-doped VO₂ system and the metal insulator transition modulation”, Materials Letters, Vol. 127 (2014) p. 44-47

- [25] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, "X-ray diffraction study of metallic VO₂", *Physical Review B*, Vol. 10 (1974) p. 490-495
- [26] Y. Zhang, VO₂(B) conversion to VO₂(A) and VO₂(M) and their oxidation resistance and optical switching properties, *Mater. Sci.-Pol.* 34 (2016) 169–176. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0023>
- [27] J.-C. Valmalette, J.-R. Gavarri, High efficiency thermochromic VO₂(R) resulting from the irreversible transformation of VO₂(B), *Mater. Sci. Eng. B.* 54 (1998) 168–173. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(98\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00148-2)
- [28] D. Liu, H. Ji, R. Peng, H. Cheng, C. Zhang, Infrared chameleon-like behavior from VO₂(M) thin films prepared by transformation of metastable VO₂(B) for adaptive camouflage in both thermal atmospheric windows, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 185 (2018) 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.042>

C. Croissance, stabilité et métastabilité de nano-objets

Les résultats présentés ci-dessous sont le fruit d'une collaboration avec le METALAB de l'université ITMO de Saint Petersburg en Russie. Allier les compétences et les équipements des chercheurs du METALAB et de l'IJL a permis de corrélérer la microstructure, la composition et la forme de nano-objets individuels avec leurs propriétés optiques.

Depuis 2017, plusieurs financements type Federal Target Program en Russie et Programme Hubert Curien - Kolmogorov France ont été obtenus et ont favorisé l'émergence de nouveaux projets via des séjours scientifiques et un séminaire conjoint organisé en 2018 à Saint Petersburg. Le projet est soutenu administrativement par les deux Universités grâce à la signature d'un Memorandum of Understanding en 2017 et à la création officielle du « Russian French Laboratory of Hybrid crystals Nanophotonics ». En 2020, le projet IEA IMAO (International Emerging Actions - Investigation of new Microstructural system for Advanced Optical applications) a été financé afin de poursuivre les échanges avec le METALAB.

Concernant les projets où je suis impliquée, des échanges réguliers d'étudiants permettent de consolider cette collaboration et de continuer les projets. En effet, des doctorants d'ITMO (Artem LARIN et Yurii MEZENOV) sont venus plusieurs fois à l'IJL afin de travailler sur des aspects de stabilité en température des nanoparticules pour l'un et d'interactions entre électrons et polymères de coordination poreux pour l'autre. Ces collaborations ainsi que divers autres projets plus ponctuels ont déjà donné lieu à 11 articles.

1. Croissance de nano-objets à partir de MOFs par irradiation laser femtoseconde et sous faisceau d'électrons

La conversion des MOFs (Metal Organic Frameworks – Polymères de coordination poreux en français) en particules avec une forme et une composition bien définies est aujourd'hui considérée comme un moyen fiable de produire des catalyseurs et des condensateurs énergétiques efficaces à l'échelle nanométrique. Actuellement des méthodes conventionnelles de fusion des MOFs permettent de fournir des nanoparticules à base de carbone amorphe, d'oxydes métalliques ou former des nanoclusters métalliques de morphologie simple. La croissance des nanoparticules se fait à partir d'un stimulus extérieur (température, lumière, ...). Ici, l'utilisation d'impulsions laser femtoseconde ou d'un faisceau d'électrons peut conduire à la synthèse de nano-objets de morphologie complexe avec une réponse optique non linéaire améliorée.

Les MOFs sont des réseaux carbonés emprisonnant des atomes métalliques. Ces réseaux peuvent facilement se décomposer sous l'action de la température induite par l'impact d'un faisceau laser ou, dans un microscope électronique en transmission, par l'impact avec le faisceau d'électrons de haute énergie.

Concernant les nanoparticules obtenues après ablation laser [P36], la microscopie apporte ici tout à la fois des indications sur la forme, la taille et la nature des nanoparticules synthétisées. Les nanoparticules étant projetées directement sur la grille du microscope, il est aisé de les repérer puis obtenir par la suite leur réponse optique permettant ainsi de corrélérer les paramètres de synthèse, la microstructure et les propriétés optiques de ces objets (Figure 37).

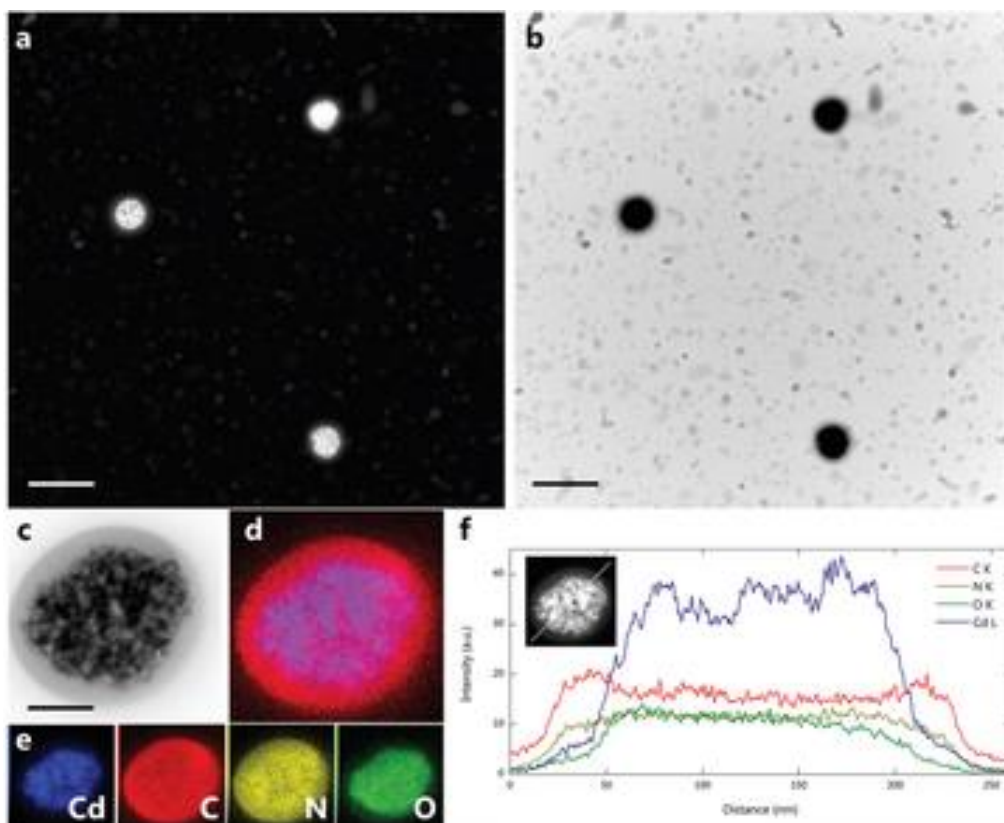


Figure 37 - a,b,c) images STEM de nano-objets obtenus à partir d'un MOF base cadmium, d) cartographie élémentaire STEM/EDS du Cd et du C e) cartographies STEM-EDS des différents éléments présents dans les nano-objets Cd, C, N, O f) profil EDS confirmant la présence d'une coquille de carbone autour de la particule c

Echelles : a,b) 1 μ m, c) 80 nm, g-j) 200 nm, and k) 200 nm.

Dans le cas des nanoparticules obtenues sous irradiation par le faisceau du microscope [P46], il est possible en fonction du MOF choisi d'obtenir des nanoparticules de quelques nanomètres à une centaine de nanomètres de diamètre. Le microscope de l'Institut Jean Lamour étant équipé d'une caméra permettant l'acquisition d'images jusqu'à 300 images par seconde, il est possible de suivre *in situ* dans le microscope la croissance des nanoparticules. Les informations pouvant être obtenues sont leur taille, leur forme et leur distribution spatiale. Une fois les nanoparticules formées et stables sous le faisceau d'électrons, des investigations sur leur composition chimique peuvent être entreprises.

Les premières expériences *in situ* ont été réalisées sur un MOF appelé HKUST-1 de formule chimique $C_{18}H_6Cu_3O_{12}$. (Figure 38).

Pour le MOF HKUST-1, les distances obtenues grâce aux images haute résolution, les analyses EDS et EELS réalisées sur les nanoparticules permettent de conclure que les nanoparticules formées ne contiennent que du cuivre. Dans ce cas, les nanoparticules de cuivre sont formées par la rupture de la liaison entre le cuivre et le groupement organique COOH du MOF. Les premières images montrent que la croissance des nanoparticules commence en surface puis se propage dans tout le volume du MOF avec un mouvement relativement lent des atomes de cuivre puisque les clusters observables n'apparaissent qu'après plusieurs secondes. Cependant, il est également apparu que la croissance des nanoparticules dépend fortement des conditions d'utilisation du faisceau d'électrons et du MOF étudié.

En lien avec les conditions d'utilisation du faisceau d'électrons, il a été montré que l'évolution du nombre de nanoparticules n'est pas linéaire. Ceci implique donc qu'il y a une compétition entre la nucléation des nanoparticules et leur croissance. Ces premiers résultats sont en bonne concordance avec la théorie cinétique de la croissance des nanoparticules en utilisant le modèle JMAK et en prenant en compte une transformation de phases.

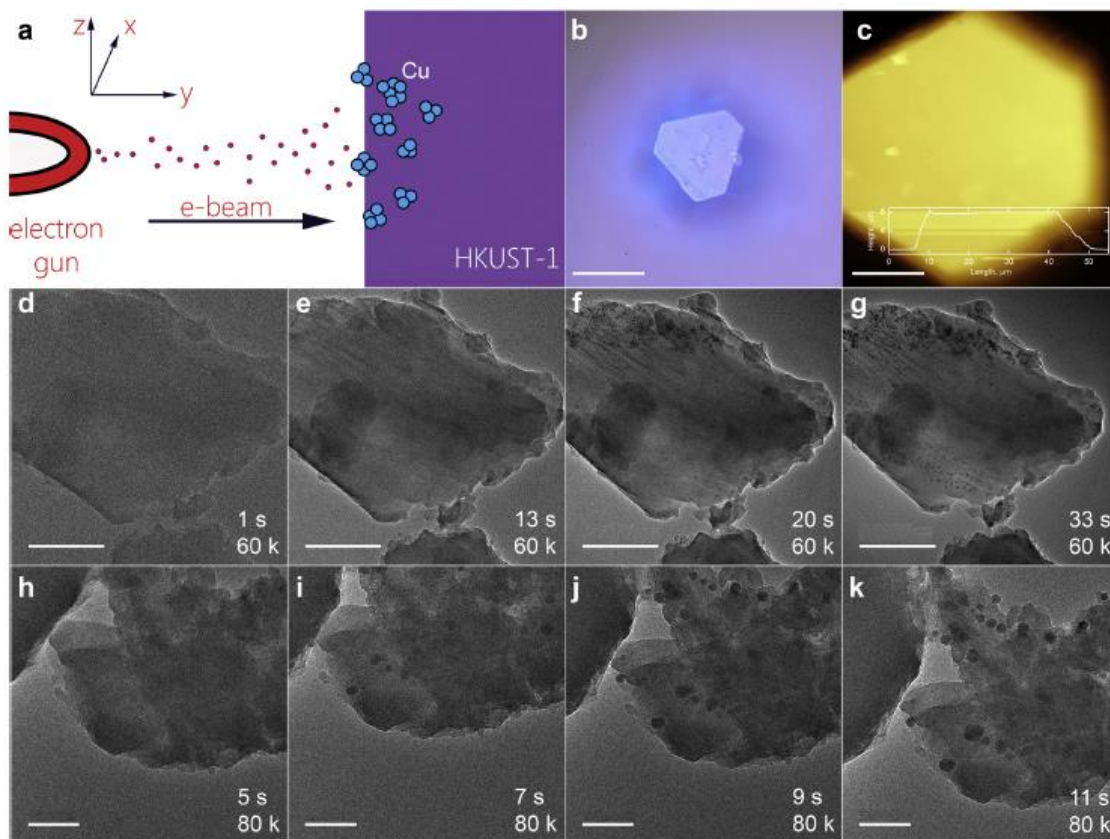


Figure 38 - a) illustration schématique du MOF HKUST-1 sous le faisceau d'électrons du microscope (b,c) Images optique et par microscopie à force atomique d'un cristal HKUST-1. Echelles : 20 μm et 10 μm . (d-g et h-k) images MET illustrant la dynamique de croissance des nanoparticules de cuivre sous le faisceau d'électrons.

(d-g) Echelle : 200 nm. (h-k) Echelle : 100 nm.

D'autres MOFs dont le choix est cours seront bientôt testés afin de mieux comprendre la croissance de ces nanoparticules.

Ce projet a déjà donné lieu à trois publications dans des journaux avec comité de lecture :

P36. Ultrafast Melting of Metal–Organic Frameworks for Advanced Nanophotonics

N K. Kulachenkov, S Bruyere, S A. Sapchenko, Y A. Mezenov, D Sun, A A. Krasilin, A Nominé, J Ghanbaja, T Belmonte, V P. Fedin, E A. Pidko, V A. Milichko
Advanced Functional Materials **30** (7) 1908292 (2020)

<https://doi.org/10.1002/adfm.201908292>

P46. Probing the dynamics of Cu nanoparticle growth inside metal-organic frameworks upon electron beam irradiation

Y.A. Mezenov, S. Bruyere, N.K. Kulachenkov, A.N. Yankin, P.V. Alekseevskiy, V. D. Gilemkanova, S.V. Bachinin, V. Dyachuk, A.A. Krasilin, J. Zollinger, T. Belmonte, A. Nominé, V.A. Milichko

P60. Insights into Solid-To-Solid Transformation of MOF Amorphous Phases

Y.A Mezenov, S. Bruyere, A. Krasilin, E. Khrapova, S.V Bachinin, P.V Alekseevskiy, S. Shipiloskikh, P. Boulet, S. Hupont, A. Nomine, B. Vigolo, A.S Novikov, T. Belmonte, V.A Milichko

Inorganic Chemistry 61, 35 (2022) 13992-14003

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01978>

2. Croissance de nano-objets à partir de couches PVD par irradiation laser femtoseconde

La production de nanoparticules est de nos jours un marché lucratif et en expansion du fait de leurs applications variées comme la catalyse, les cellules solaires, le stockage d'énergie, la nanophotonique, l'administration de médicaments,... etc. Ces champs d'activités sont directement liés aux défis sociétaux actuels tels que le réchauffement climatique, l'utilisation durable des ressources ou le traitement du cancer. La présente étude utilise la combinaison d'un procédé plasma puis d'un traitement laser afin de produire des particules avec une large gamme de distribution allant jusqu'au nanomètre.

L'un des systèmes étudiés est le système Si/Au. Ce type de système est normalement confronté à deux limitations physiques majeures, à savoir la faible solubilité des éléments et la ségrégation des métaux à la surface des semi-conducteurs. De ce point de vue, les processus hors d'équilibre avec l'utilisation de lasers attirent de plus en plus l'attention car ils peuvent permettre d'aller au-delà des limites fixées par la thermodynamique. Pour la fabrication des nanoparticules, une bicouche d'or et de silicium (15nm/60nm) a été déposée par PVD sur un substrat de verre dans une première étape. Cet assemblage sert ensuite de cible lors du procédé d'ablation avec le laser femtoseconde (durée du pulse 150fs).

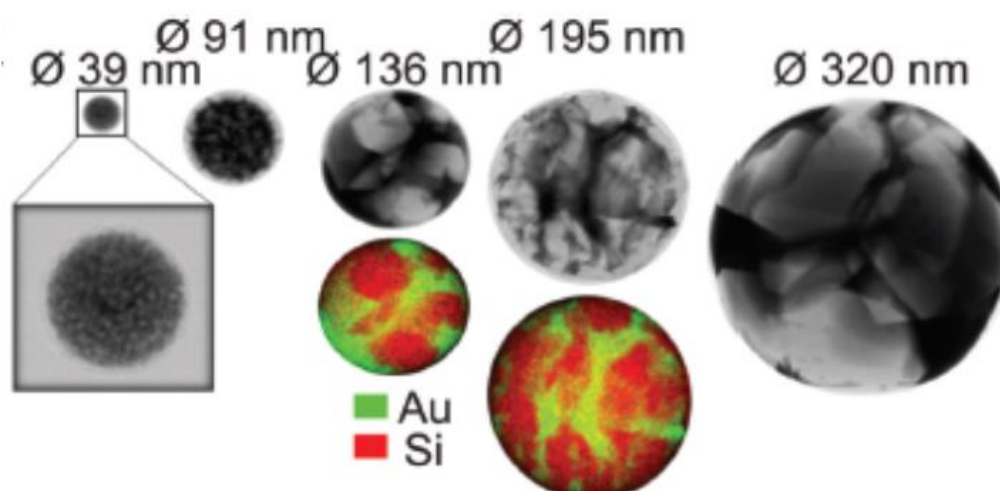


Figure 39 - images STEM HAADF de nanoparticules de plusieurs tailles avec les cartographies élémentaires correspondantes

Lors de l'élaboration, des nanoparticules hybrides cristallisées se forment et l'or ségrège aux joints de grains du silicium (Figure 39). En effet, l'ablation au laser fournit des conditions cinétiques suffisantes pour permettre la cristallisation des nanoparticules. Une modélisation numérique par la dynamique moléculaire a révélé le rôle majeur de la vitesse de refroidissement et de la composition dans la structure finale Si/Au NP après solidification [P34].

Dans le même temps, la bicouche Au/Si après impact laser a également été étudiée [P61].

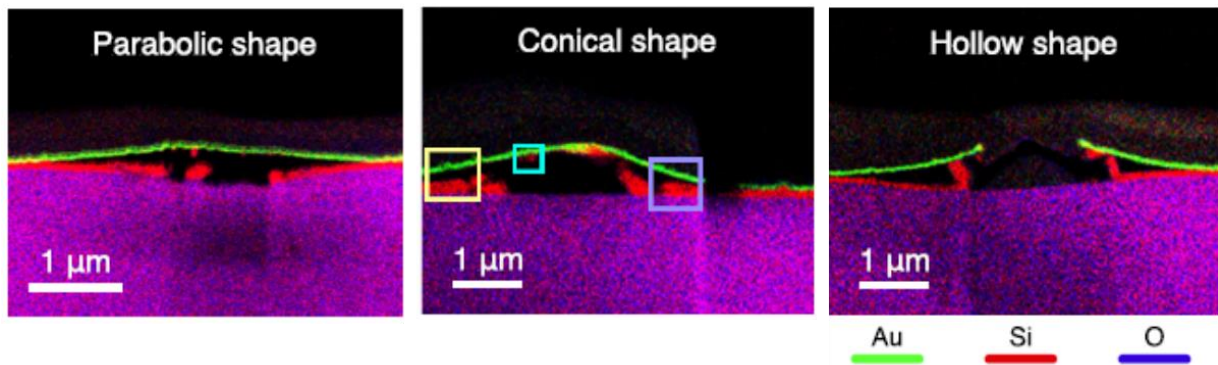


Figure 40 - cartographies STEM EDS de la bicouche Si/Au après impact laser

Il a été montré que chacune des formes créées par l'impact laser donne une réponse différente en optique non-linéaire (génération de seconde harmonique et émission de lumière blanche). Il est donc possible de contrôler le type de nanostructure hybride obtenue et donc sa réponse optique simplement en modifiant la puissance du laser et le nombre de pulses. Des calculs ont été réalisés par un chercheur de l'Université d'état de St Petersburg et ont permis de mettre au point une méthode d'encodage sur la base des réponses obtenues en optique non linéaire. Il est ainsi possible de créer des étiquettes de sécurité de taille micrométrique utilisant les propriétés optiques des bicouches Au/Si à placer sur un bien quelconque en vue d'éviter sa contrefaçon [P61].

P35. Synergistic effect of plasma and laser processes in liquid for alloyed nanoparticle synthesis

N Tarasenko, A Nominé, A Nevar, M Nedelko, H Kabbara, S Bruyère, J Ghanbaja, C Noel, A Krasilin, G Zograf, V Milichko, N Kulachenkov, S Makarov, T Belmonte, N Tarasenko
 Phys. Rev. Applied **13** (2020) 014021
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.014021>

P61. Coding of non-linear white light luminescence from gold-silicon structures for physically unclonable security labels

E. Ponkratova, E. Ageev, P. Trifonov, P. Kustov, M. Zhukov, A. Larin, I. Mukhin, T. Belmonte, A. Nominé, S. Bruyère, D. Zuev
 Advanced Functional Materials **32**, 41 (2022) 2205859
<https://doi.org/10.1002/adfm.202205859>

D. Projet de recherche :

Ce projet de recherche est la suite des études qui ont été décrites dans le début du manuscrit. Au cours des dernières années, l'activité de recherche sur l'AIN s'est arrêtée dans l'équipe. Elle ne fera donc pas partie du projet que je développerai ici. Je ne développerai pas non plus de partie sur l'activité sur les matériaux thermochromes même si je continuerai à m'impliquer dans le projet et auprès des étudiants afin de les aider à caractériser leurs matériaux et comprendre les mécanismes de la croissance des films. Comme je l'ai écrit dans la partie C, un nouvel axe de recherche s'est développé autour des nanoparticules, qui présentent un grand potentiel en termes d'applications dans différents domaines tels que l'électronique, la médecine ou encore l'environnement. C'est sur ces sujets que porte le projet que je décris ici. Il est divisé en deux thématiques qui sont très proches l'une de l'autre mais différent par les méthodes de synthèse employées et les matériaux choisis.

1. Observation *in situ* de l'influence de la température sur la croissance, la cristallisation et la stabilité de nano-objets.

Aujourd'hui, de nombreuses technologies basées par exemple sur la photonique ou des dispositifs tels que les catalyseurs sont constitués de nano-objets afin d'accroître leur efficacité tout en diminuant leur taille. L'intérêt envers les nano-objets est sans cesse renouvelé, car leurs structures, leurs propriétés et leurs comportements à l'utilisation ont tendance à être différents (à leur avantage ou non) de ceux des matériaux massifs ou des films minces. Par exemple, du fait de leur taille et du grand rapport surface/volume, les nanoparticules (NPs) ont tendance à coalescer les unes avec les autres ou à passer à l'état liquide lors de l'utilisation en température ce qui peut entraîner des changements de comportement et de performance. En catalyse notamment, le frittage des nanoparticules entre elles est préjudiciable car il diminue la surface spécifique, diminuant ainsi l'activité catalytique.

Plusieurs articles portent ainsi des recherches effectuées sur l'effet de la taille des particules sur la structure et les propriétés des nanoparticules [29-32]. Il a, par exemple, été démontré que la température de fusion des nanoparticules d'or et de plomb diminue de plusieurs centaines de degrés lorsque la taille de la nanoparticule diminue [33, 34]. Les nanoparticules peuvent également présenter des structures cristallographiques particulières [35] ainsi que des défauts tels que des macles ou des fautes d'empilement pouvant donner lieu à des morphologies et des propriétés particulières [29]. Des études ont également été menées sur des systèmes bimétalliques. Elles ont par exemple révélé :

- que la solubilité en phase solide peut augmenter de manière significative dans In-Sn et Bi-Sn pour des NPs de taille inférieure à 50 nm [36],
- que des phases désordonnées deviennent de plus en plus stables en température pour Au-Cu [37],
- la formation spontanée d'alliages ou des décompositions dans le système Au-Pb et d'autres [38 - 40]

Les nanoparticules bimétalliques ou celles constituées d'un métal associé à un diélectrique sont de plus en plus étudiées pour leurs propriétés optiques. En effet, le

développement de matériaux basés sur des nanosystèmes où les photons peuvent être utilisés pour le transfert d'informations, le stockage ainsi que le contrôle d'unités de traitement de données, peut constituer une étape importante dans la création d'une nouvelle génération de dispositifs d'information miniatures, économes en énergie et à grande vitesse. Actuellement, il existe deux branches de la nanophotonique. Elles permettent de contrôler la lumière à la fois via la composante électrique de l'onde lumineuse (plasmonique) [40] et via la composante magnétique (nanophotonique diélectrique) [41]. Cependant, des problèmes fondamentaux inhérents à ces approches limitent toujours l'application des nanostructures plasmoniques et diélectriques résonnantes dans la création de dispositifs nanophotoniques : pertes élevées aux fréquences optiques pour les nanostructures plasmoniques, faible valeur du facteur Purcell dans les nanostructures diélectriques, etc. Pour surmonter ces problèmes, une nouvelle branche de la nanophotonique - métal-diélectrique ou nanophotonique hybride a récemment émergé.

C'est dans ce contexte qu'a été mise en place l'une des collaborations avec le laboratoire METALAB d'ITMO. Grâce à cette collaboration et au stage d'Artem LARIN dans les locaux de l'IJL, nous avons pu mettre en évidence [P34] que des nanoparticules constituées d'or et de silicium, peuvent être obtenues à partir de l'ablation laser d'une bicouche PVD Au-Si déposée sur un substrat de verre. Dans ce cas, un laser femto-seconde frappe le substrat de verre par l'arrière et les nanoparticules sont directement éjectées sur une grille MET pour analyse des propriétés optiques (réalisées sur une nanoparticule au METALAB) et des caractéristiques structurales et élémentaires (réalisées à l'IJL). Comme expliqué précédemment, les nanoparticules ainsi obtenues ont une distribution de tailles d'une dizaine de nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. Les nanoparticules obtenues sont toutes cristallisées et les distances cristallines obtenues correspondent à l'or et au silicium. Des cartographies EDS en mode STEM ont donc été réalisées afin de localiser précisément l'or et le silicium dans les nanoparticules. Il s'avère que des grains d'or cristallisent à l'intérieur d'une matrice cristallisée de silicium. La composition en or et en silicium des nanoparticules ainsi que la taille des particules synthétisées sont très variables du fait du procédé de synthèse très énergétique et rapide. De plus, des simulations ont été réalisées afin de faire le lien entre les vitesses de refroidissement lié au procédé, les tailles des nanoparticules et leurs compositions.

La stabilité de nanoparticules CuAg synthétisées avec le même procédé a été étudiée *in situ* en température dans le microscope. Il a ainsi été montré qu'en fonction de la composition initiale d'une nanoparticule parfaitement homogène de CuAg, celle-ci peut être stable sous l'influence de la température ou bien évoluer en une particule type Janus présentant un côté riche en argent et un côté riche en cuivre (Figure 41).

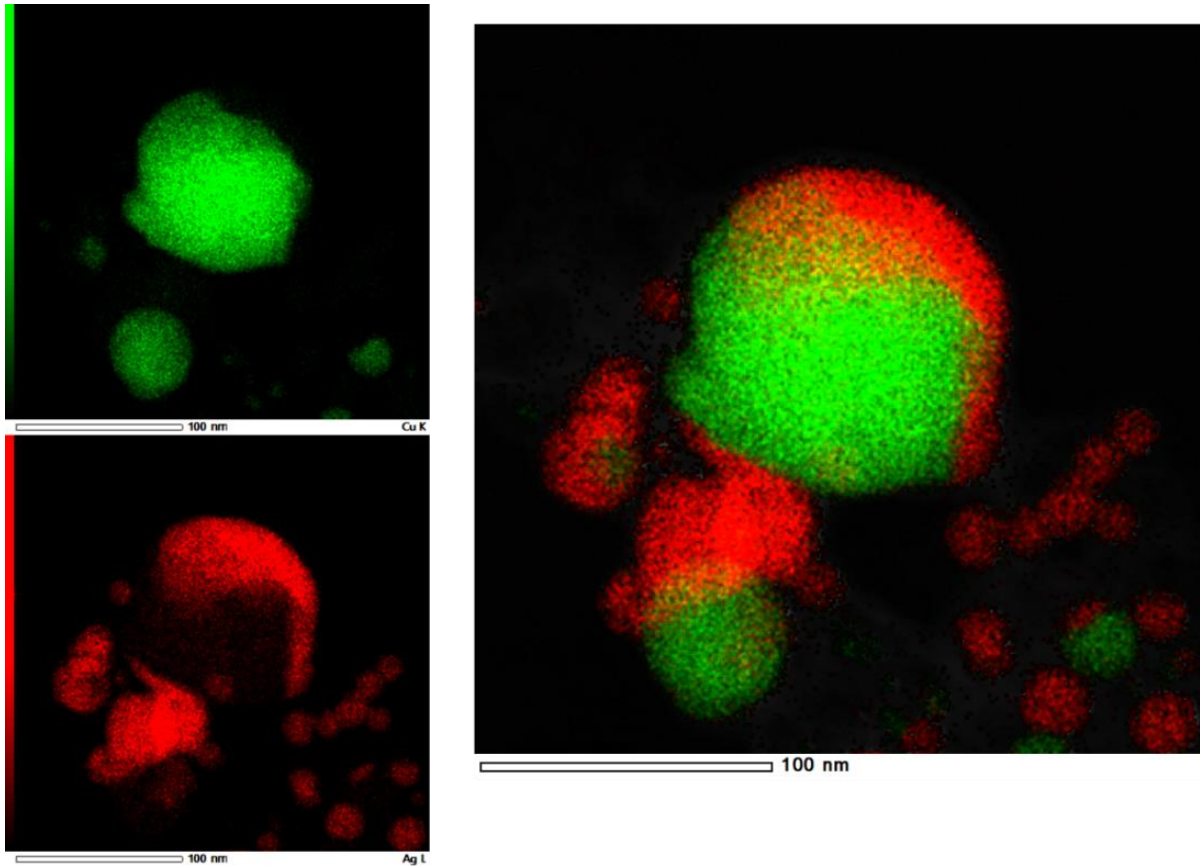


Figure 41 - cartographies élémentaires de nanoparticules CuAg après chauffage - (haut gauche) cartographie élémentaire du cuivre au seuil K - (bas gauche) cartographie élémentaire de l'argent au seuil L - (à droite) combinaison des cartographies élémentaires du cuivre et de l'argent.

Pour chacun de ces systèmes, la méthode de synthèse influence la taille des particules mais également leur composition et l'organisation des atomes. Selon l'agencement atomique, quatre types de nanoparticules sont attendus [42] :

- a. des alliages mixtes (Figure 42 a)
- b. des alliages constitués de clusters agglomérés (Figure 42 b)
- c. des nanoparticules cœur/coquille (Figure 42 c)
- d. des nanoparticules constituées de multiples cœurs/coquilles (Figure 42 d)

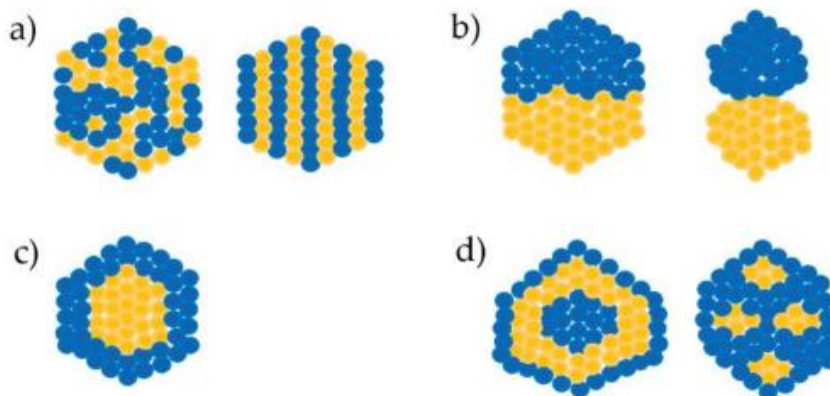


Figure 42 - types de nanoparticules alliées a/ alliages mixtes b/ alliage constitué de clusters agglomérés c/ cœur/coquille d/ multiples cœurs/coquilles

Pour les deux exemples cités précédemment, les diagrammes de phases (Figure 43) prédisaient soit une insolubilité (Au/Si) soit une miscibilité partielle (Cu/Ag).

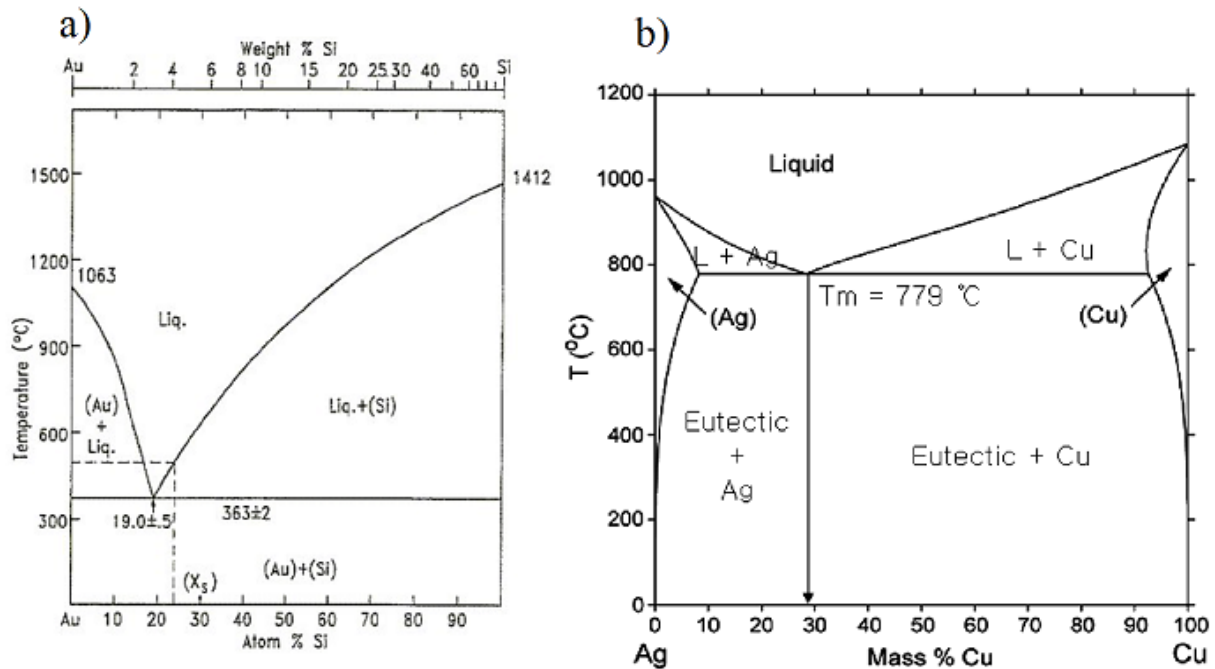


Figure 43 - diagrammes de phases a) du système Au/Si, b) du système Ag/Cu

Dans le cas des nanoparticules AuSi (Figure 43 a), les points de fusion de l'or et du silicium sont respectivement à 1063 et 1412°C. A l'état liquide, leur solubilité est illimitée alors qu'à l'état solide ils cristallisent sous une forme pure et ne forment pas de composés chimiques définis. À cet égard, les nanoparticules AuSi devraient former soit une structure constituée de domaines de silicium pur ségrégués avec des domaines d'or pur soit une structure de type cœur/coquille avec un élément dans chaque partie de la nanoparticule ou de multiples cœurs/coquilles.

Le diagramme de phases du système Ag-Cu (Figure 43 b) montre une solubilité illimitée des éléments à l'état liquide et une solubilité limitée à l'état solide. Ainsi, des solutions solides peuvent être formées pour certaines compositions définies.

A l'exception des nanoparticules de type b de la Figure 42 (nanoparticules avec des sous-domaines ségrégués), les nanoparticules AgCu pourraient prendre toutes les autres configurations. Cependant, en déstabilisant ces structures par chauffage, il est possible d'obtenir la configuration b (cf Figure 41).

Le choix des éléments et des systèmes étudiés est donc également un point important à prendre en considération.

De plus, les enjeux de développement durable 2030 (<https://www.agenda-2030.fr/>) nous encouragent à trouver de nouvelles combinaisons de matériaux en limitant l'utilisation des matériaux peu abondants sur Terre ou dont les méthodes d'extraction nuisent à l'environnement. Les systèmes étudiés devront donc être choisis en fonction de ces critères.

Pour ces différents matériaux (nanoparticules bimétalliques, nanoparticules métal-hybride ou nanoparticules d'oxydes ternaires), comprendre les mécanismes et mesurer les

cinétiques de transition de phase ou de frittage des nanoparticules aux hautes températures sont essentiels pour comprendre et contrôler leurs propriétés. Des modèles simples existent déjà pour prédire l'influence de la taille des particules et de la température sur la cinétique de transformation des nanoparticules [43]. Cependant ces modèles ont souvent été réalisés sur la base d'études post-mortem et des divergences ont été constatées entre les prédictions et les études expérimentales [44]. De plus, ces études ne permettent pas de faire le lien entre la méthode de synthèse, l'évolution des nanoparticules en fonction de la température et les propriétés de celles-ci.

La microscopie électronique en transmission sera un atout majeur lors de la caractérisation structurale et chimique de ces nano-objets à l'échelle atomique. En fonction des méthodes de synthèse utilisées (hydrothermale, ablation laser, source de cluster, PVD, etc.), il est possible de faire varier les compositions des nanoparticules et d'obtenir des phases hors et en équilibre présentant des propriétés différentes. L'équipe de recherche Films Minces pour l'Energie et Applications dispose d'un parc expérimental permettant de synthétiser des nanoparticules par différentes méthodes de synthèse dont l'utilisation d'une source de cluster afin d'obtenir des compositions, des formes et des tailles de nanoparticules différentes. L'Institut Jean Lamour possède également deux microscopes électroniques en transmission haute résolution (JEOL ARM200 F) ainsi qu'un porte-objet chauffant (Protochip Aduro) pouvant atteindre une température de 1200°C. La très grande stabilité thermique de ce porte-objet couplée à la caméra GATAN OneView (300 images/s) permet de suivre *in situ* dans le microscope le déplacement et la réorganisation des atomes tout au long du chauffage.

En complément, des analyses élémentaires peuvent être effectuées à l'issue des étapes clefs afin de localiser à l'échelle atomique si nécessaire les éléments présents et leur migration (approche cinétique). Des analyses par spectroscopie de perte d'énergie des électrons peuvent quant à elles être réalisées en température afin notamment de suivre les évolutions chimiques (degré d'oxydation) des éléments présents et leur localisation dans le cas de domaines ségrégués.

La thèse de Carlos CALVO MOLA a démarré en novembre 2022 sur ce sujet. Il s'agira de synthétiser les nanoparticules bimétalliques et d'oxyde ternaire de composition et de taille contrôlées (dans les limites permises par l'utilisation de la source de cluster) puis de les caractériser et de les chauffer *in situ* dans le microscope afin :

- (i) de maîtriser la microstructure et de la composition chimique des nanoparticules synthétisées
- (ii) déterminer si possible les propriétés optiques de ces nanoparticules;
- (iii) valider les modèles existants visant à prédire la microstructure, la composition chimique et les propriétés des nanoparticules ;
- (iv) proposer un nouveau modèle thermocinétique intégrant les résultats obtenus par microscopie électronique en transmission en température

Références bibliographiques :

[29] Hofmeister H. In: Nalwa HS, editor. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, vol. X. New York: American Scientific Publishers; 2003. p. 1

- [30] LD. Marks et al. Experimental studies of small particle structures *Rep Prog Phys* 57 (1994) 603 <https://doi.org/10.1088/0034-4885/57/6/002>
- [31] CL. Henry et al. Surface studies of supported model catalysts *Surf Sci Rep* 31 (1998) 235 [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(98\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(98)00002-8)
- [32] ZL. Wang et al. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies *J. Phys. Chem. B* 104, 6 (2000) 1153–1175 <https://doi.org/10.1021/jp993593c>
- [33] PR. Couchman, WA. Jesser Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals *Nature* 269 (1977) 481-483 <https://doi.org/10.1038/269481a0>
- [34] JP. Borel et al. Thermodynamical size effect and the structure of metallic clusters *J. Surf Sci* 106, 1-3 (1981) 1-9 [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90173-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90173-4)
- [35] WA. Jesser, GJ Shiflet, GL. Allen Two-phase equilibrium in individual nanoparticles of Bi-Sn *Mater Res Innov* 2, 4 (1999) 211 <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0125-8>
- [36] GL. Allen, WA. Jesser The structure and melting character of sub-micron In-Sn and Bi-Sn particles *J Cryst Growth* 70, 1-2 (1984) 546 [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90317-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90317-8)
- [37] T. Tadaki, T. Kinoshita, Y. Nakata, T. Ohkubo & Y. Hirotsu Monte Carlo simulation of order-disorder transformation in nano particles of Cu₃Au alloy *Z Phys D* 40 (1997) 493-495 <https://doi.org/10.1007/s004600050261>
- [38] H. Yasuda, H. Mori Phase stability and transformation in nanometre-sized Au[and]Pb alloy clusters produced by spontaneous alloying *Philos Mag A* 73, 3 (1996) 567-573 <https://doi.org/10.1080/01418619608242984>
- [39] H. Mori, H. Yasuda Spontaneous alloying in nanometer-sized ultra-fine particles *Mater Sci Forum* 269-272 (1998) 327-332
doi:10.4028/www.scientific.net/msf.269-272.327
- [40] SA. Maier Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer US, 224 (2007) <https://doi.org/10.1007/0-387-37825-1>
- [41] AI. Kuznetsov, AE. Miroshnichenko, ML. Brongersma, YS. Kivshar, B. Luk'yanchuk Optically resonant dielectric nanostructures *Science* 354, 6314 (2016) aag2472 <https://doi.org/10.1126/science.aag2472>
- [42] KH. Huynh, XH. Pham, J. Kim, SH. Lee, H. Chang, WY Rho, BH. Jun Synthesis, Properties, and Biological Applications of Metallic Alloy Nanoparticles *International Journal of Molecular Sciences* 21, 14 (2020) 5174

<https://doi.org/10.3390/ijms21145174>

[43] C. Herring et al. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena
J Appl Phys 21 (1950) 301 <https://doi.org/10.1063/1.1699658>

[44] J. Sehested, JAP Gelten Sintering of nickel steam-reforming catalysts: Effects of temperature and steam and hydrogen pressures *J. Catal* 223, 2 (2004) 432-443
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.026>

2. Métallurgie à l'échelle nanométrique pour une industrie durable

C'est sous le titre de ce projet que nous avons débuté une collaboration avec le Laboratoire Lumière, Nanomatériaux, Nanotechnologies (L2N) de l'Université de Technologie de Troyes (UTT), le Centre d'Energétique et de Thermique de Lyon (CETHIL), l'Institut Lumière Matière (ILM) et l'équipe Plasma, Procédés, Surface de l'IJL.

Nous sommes partis du constat que les métaux sont l'un des acteurs importants dans les transitions énergétiques et numériques actuelles. Ils sont essentiels pour les batteries et les moteurs des voitures électriques, les électrolyseurs d'hydrogène, les capteurs, ... etc. L'extraction de ces métaux n'est pas neutre, tant en termes d'impact environnemental que d'utilisation durable des ressources. Par conséquent, il est particulièrement important de prendre en compte les aspects critiques des matériaux dès la phase de conception. La plupart des matériaux utilisés dans le domaine de la plasmonique ou de la (photo)catalyse sont des métaux précieux.

Leur utilisation présente trois principaux risques :

- Environnemental : L'empreinte carbone des métaux précieux varie de 200 kg (argent) à 50 tonnes (or) de CO₂ par kg de métal extrait (Figure 44 - a).

- Abondance : La concentration de ces éléments dans la croûte terrestre varie de 10⁻¹ à 10⁻⁴ ppm (Figure 44 - b).

- Interdépendance : (Figure 44 - c) De nombreux métaux ne sont pas extraits pour eux-mêmes mais comme sous-produit d'un autre métal [45]. Cela entraîne une décorrélation entre l'offre et la demande ainsi qu'un risque d'approvisionnement en cas de baisse de la production du métal hôte (situation économique ou recyclage). Par exemple, le ruthénium et l'iridium sont exclusivement extraits comme sous-produit du platine, dont la demande pourrait diminuer en raison de la fin de l'utilisation des convertisseurs catalytiques et de l'amélioration du recyclage de ceux-ci. Cela pourrait donc créer une tension sur les approvisionnements de ces deux métaux.

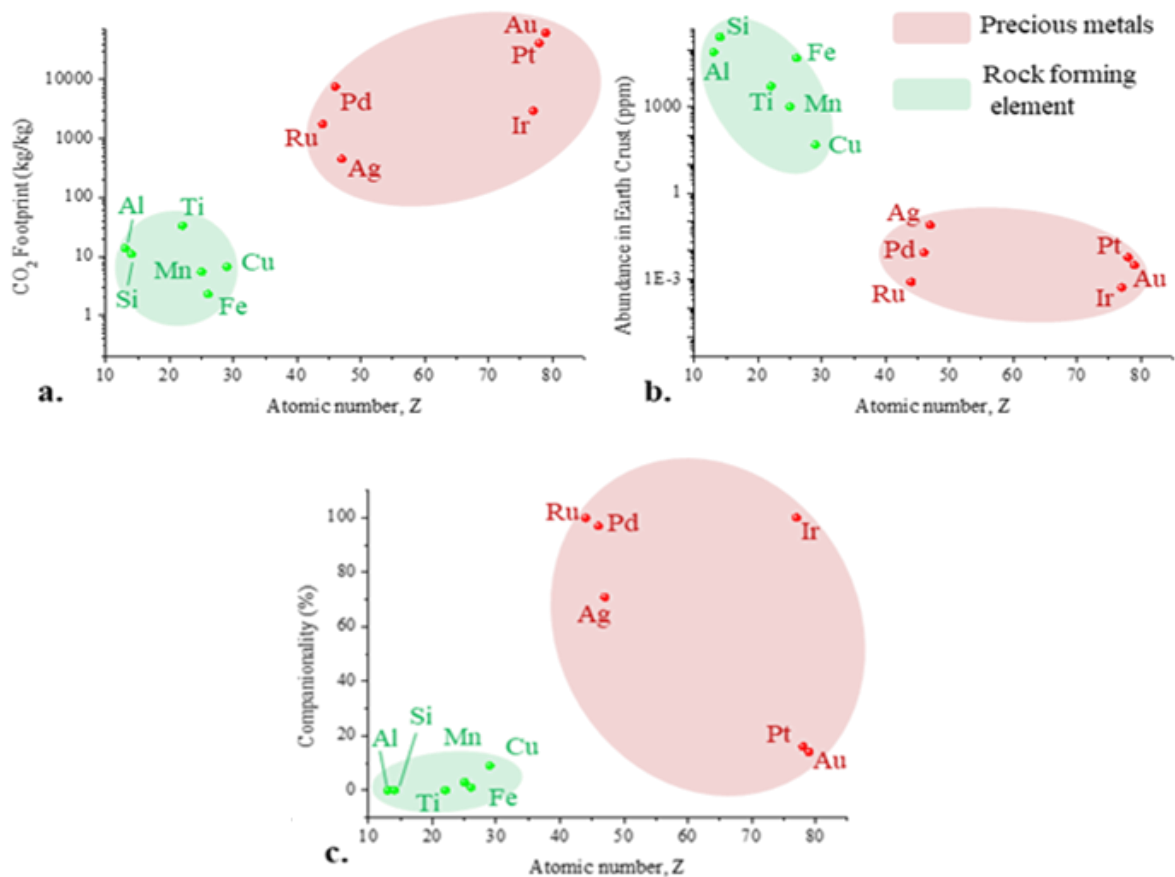


Figure 44 - Comparaison des empreintes carbone (a), de l'abondance dans la croûte terrestre (b) et de l'interdépendance des différents éléments (c). Données extraites de GrantaEdupack, Ecoinvent et Nassar et al [1].

Ici, l'étude consisterait donc à développer des systèmes alternatifs aux métaux précieux pour des applications en nanooptique et photocatalyse, en utilisant des éléments constituant la roche terrestre car il est essentiel d'élargir la bibliothèque de nanomatériaux disponibles afin de prendre en compte, en plus des contraintes habituelles (prix-performance), celles liées à la durabilité.

Pour résoudre ces problèmes, deux leviers sont possibles:

- (i) la métastabilité en sortant des conditions d'équilibre pour créer des phases métastables avec des propriétés différentes de celles de la phase d'équilibre,
- (ii) la nanostructure, en modifiant l'état métallurgique de ces phases pour obtenir des particules avec une densité de joints de grains, une morphologie et une taille différentes.

Ces approches ont donné des résultats encourageants qui devraient être davantage explorés. En utilisant l'ablation laser nanoseconde, Lozac'h et al. ont synthétisé un alliage Si-Sn métastable dont la bande interdite est devenue directe [46]. Makarov et al. [47] ont synthétisé un alliage Si-Au avec une ségrégation de l'or au niveau des joints de grains du silicium. Cette nanostructure a fondamentalement modifié la réponse optique des particules qui, sous l'effet d'une irradiation infrarouge, présentent un spectre d'émission sur l'ensemble du spectre visible.

Une technique de synthèse hors équilibre combinant la pulvérisation magnétron et les décharges dans des liquides diélectriques (en collaboration avec l'équipe Procédés, Plasmas, Surface) pourra être utilisée pour synthétiser ces nanoparticules.

En effet, la formation de nanoparticules d'alliages métastables est possible dès que les vitesses de trempe de mélanges liquides contenant des éléments non miscibles dépassent généralement 10^{10} - 10^{11} K.s⁻¹, bien que ce soit un processus dépendant de la taille. Avec une vitesse de trempe d'environ 10^{14} K.s⁻¹ (la plus rapide du monde aujourd'hui), il est possible de transformer l'or cristallin en nanoparticules d'or amorphes de quelques nanomètres de diamètre [48]. Ces vitesses sont nécessaires pour figer le mouvement des atomes et arrêter les mécanismes de ségrégation [49].

En plongeant des électrodes métalliques dans un liquide diélectrique non réactif et en appliquant une tension élevée à l'une d'elles, l'autre étant mise à la terre, on obtient leur érosion et la production de nano-objets métastables. Les vitesses de synthèse sont généralement très élevées (de mg à g par heure). L'équipe Procédés, Plasmas, Surface est spécialiste de ce procédé de synthèse. Par exemple, des nanoparticules métastables Cu-Ag de quelques dizaines de nanomètres, homogènes en composition avec une précision d'environ 2 nm, ont été synthétisées avec succès grâce à ce processus [50]. Pour les alliages complexes, une nouvelle stratégie a été récemment développée pour éroder une électrode conductrice plane constituée d'un film mince pulvérisé contenant tous les éléments choisis et faisant face à une électrode en forme de pointe. Cette dernière balaye la surface à vitesse constante, déplaçant la décharge électrique sur toute la surface. Cela conduit à un processus très reproductible par asservissement de l'intensité de la décharge basé sur des mesures de courant.

La formation de nanoparticules d'alliages métastables ouvre la voie à la synthèse de nouvelles particules aux propriétés optiques et photocatalytiques uniques. Ainsi, les divers alliages silicium/métal (Al, Cu, etc.) devraient permettre de remplacer les nanoparticules d'or ou d'argent traditionnellement utilisées en plasmonique [51]. De plus, les nanoparticules de silicium se retrouvent dans deux domaines de nanophotonique : d'une part, pour les nanoparticules de moins de 10 nm de diamètre, la confinement quantique les transforme en points quantiques qui présentent une luminescence dans le visible [52]. D'autre part, pour les nanoparticules dont les tailles vont de 100 à 250 nm, des résonances optiques dans le visible ou le proche infrarouge apparaissent (c'est-à-dire des résonances de Mie) [53]. Dans les deux cas, la taille de la nanoparticule permet de contrôler la longueur d'onde d'émission de la luminescence ou de la diffusion amplifiée [54]. De plus, certaines études ont montré la pertinence de l'hybridation des nanoparticules de silicium avec des particules métalliques, en particulier l'or [47, 55]. Cela entraîne soit une augmentation de la luminescence, soit l'apparition de modes hybrides Plasmon-Mie [55]. C'est ce dernier cas qui nous semble le plus intéressant, car il ouvre la voie à de nombreuses applications (photovoltaïque, thermophotovoltaïque, détection, ...).

Les nanostructures de silicium ont également suscité un intérêt particulier pour les applications photocatalytiques en raison de la génération supérieure de porteurs et de leur acheminement efficace vers la surface. Ces dernières années, de nombreux matériaux composites à base de silicium ont été rapportés en développant des hétérostructures à partir de différents électrocatalyseurs abondants en éléments (TiO₂, NiO, Fe₂O₃, Cu₂O, etc.) qui

peuvent améliorer la séparation des porteurs de charge photo-générés et leur cinétique de transport.

Dans cette étude, la formation de nanoparticules d'alliages métastables ouvre la voie à des matériaux présentant des propriétés photocatalytiques pouvant être réglées en fonction des paramètres utilisés pendant l'élaboration afin d'optimiser l'efficacité de la production d'hydrogène par la dissociation de l'eau.

De plus, la dynamique moléculaire pourrait nous fournir des informations importantes sur de tels processus complexes en permettant la détermination de quantités difficiles à évaluer dans des expériences réelles. Actuellement, elle est l'un des outils les plus puissants pour étudier les processus de cristallisation des liquides à l'échelle atomique. Pour finir, les résultats obtenus pourront être utilisés comme données d'entrée pour la prédiction de la microstructure (taille de grain, densité de joints de grain, ...) des nanoparticules.

Références Bibliographiques

[45] N.T Nassar, T.E. Graedel & al (2015) By-product metals are technologically essential but have problematic supply, *Science Advances* 1, e1400180

[46] M. Lozac'h, V. Svrcek & al (2018) Semiconducting silicon-tin alloy nanocrystals with direct bandgap behavior for photovoltaic devices, *Materials Today Energy* 7, 87–97.

[47] S.V. Makarov, I.S. Sinev & al. (2018) Nanoscale Generation of White Light for Ultrabroadband Nanospectroscopy, *Nano Lett.* 18, 535–539

[48] L. Zhong, J. Wang & al. (2014) Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching, *Nature* 512, 177

[49] A.V. Nominé, N. Tarasenko & al. (2022) Alloying nanoparticles by discharges in liquids: a quest for metastability, *Plasma Phys. Control. Fusion* 64, 014003

[50] N. Tarasenko, A. Nominé & al. (2020) Synergistic effect of plasma and laser processes in liquid for alloyed-nanoparticle synthesis, *Phys. Rev. Appl.* 13, 014021

[51] Plasmonics, *Chemical Reviews* 2011, 111, 6, 3667-3994 All articles herein

[52] J. Zhou, J. Huang & al. (2021) Low-Cost Synthesis of Silicon Quantum Dots with Near-Unity Internal Quantum Efficiency, *J. Phys. Chem. Lett.* 12, 37, 8909–8916

[53] W. Chaâbani, J. Proust & al (2019) Large-Scale and Low-Cost Fabrication of Silicon Mie Resonators *ACS Nano* 13, 4, 4199–4208

[54] M. Juan, J-S. Bouillard & al. (2008) Near-field investigation of porous silicon photoluminescence modification after oxidation in water, *Journal of microscopy*, 229, 3, 469-474

[55] W. Chaâbani, J. Proust & al. (2021) Si@Au Core–Shell Nanostructures: Toward a New Platform for Controlling Optical Properties at the Nanoscale, *J. Phys. Chem. C*, 125, 37, 20606–20616

E. Conclusion Générale

Ce manuscrit, en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches, constitue une synthèse de mes travaux en tant qu'enseignante-chercheuse durant mes 10 premières années à l'Université de Lorraine.

Dans la première partie, j'ai donné un aperçu de mes activités d'enseignement à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux que ce soit à travers un rapide descriptif des cours dans lesquels j'interviens ou encore en évoquant mes responsabilités administratives pour l'Ecole (responsable de la discipline des matériaux métalliques, chargée du recrutement en première année à l'École et responsable des travaux pratiques de physique). J'espère avoir ainsi montré mon engagement pour la formation des futurs ingénieurs de l'Ecole. J'ai également mis en lumière mes nouvelles fonctions au sein du laboratoire en tant que responsable du centre de compétences en microscopie, microsondes et métallographie.

Pour débiter la partie consacrée à la recherche scientifique de ce manuscrit, j'ai choisi de rappeler mes premiers résultats obtenus par microscopie électronique en transmission lors de mon stage de master recherche chimie des interfaces et des matériaux puis lors de ma thèse sur le même sujet : la croissance et la stabilité de nanobâtonnets d'oxyde de tungstène. C'est grâce à ce stage et à ma thèse que j'ai découvert la microscopie électronique en transmission et les étonnantes possibilités de cette technique qui permet d'obtenir de précieuses informations à l'échelle nanométrique ou atomique sur les matériaux. En combinant la MET avec d'autres techniques comme la photoémission, nous avons été capables de proposer un modèle pour la croissance de nanobâtonnets de WO_3 sur un substrat de mica.

J'ai ensuite choisi de mettre l'accent sur certaines de mes activités de recherche au sein de l'Équipe Films Minces pour l'Énergie et Applications. L'un des mes principaux thèmes de recherche est la caractérisation des couches minces (d'oxydes, d'oxynitrides ou encore de nitrides) et des nanoparticules bimétalliques ou d'alliages (type HEA) afin de comprendre leur croissance, ainsi que leur évolution sous l'effet de la température.

La microscopie électronique en transmission et ses techniques associées étant de puissantes alliées pour caractériser les matériaux, j'ai ensuite développé les résultats obtenus lors de la thèse d'Alaa El Din GIBA qui ont conduit à montrer que la teneur en azote lors du dépôt joue un rôle clé lors de la croissance des films et influence également les propriétés optiques de ceux-ci. L'obtention d'une lumière blanche via des films dopés avec du cérium ouvre la voie à des applications potentielles dans le domaine des LEDs.

La partie suivante était consacrée aux films minces comme couches sélectives pour des applications thermochromes. Les matériaux pérovskites comme les nickélates de samarium ou les cobaltites de lanthane ainsi que certains oxydes comme l'oxyde de vanadium offrent de nombreuses possibilités pour ce type d'application. Le contrôle de leur croissance et donc de leurs propriétés optiques est un enjeu majeur pour beaucoup d'applications.

J'ai ensuite exposé les résultats obtenus dans le cadre de deux collaborations portant sur la synthèse de nanoparticules via des MOFs et via une irradiation laser d'une couche PVD.

Mon projet de recherche fait suite à ces collaborations. Il est divisé en deux parties. La première s'intéresse à l'étude de nanoparticules bimétalliques et métal-diélectrique pour leurs propriétés optiques et catalytiques. Les nanoparticules présentent des comportements différents de ceux des matériaux massifs en raison de leur taille et de leur rapport surface/volume élevé. Des études ont montré que la taille des nanoparticules affecte leur fusion, leur solubilité et leur cristallisation. L'utilisation de techniques de synthèse spécifiques tel qu'un générateur de cluster permet de contrôler la taille, la composition et la structure des nanoparticules. La microscopie électronique en transmission sera utilisée pour caractériser ces nano-objets à l'échelle atomique et suivre leur évolution lors du chauffage. L'objectif est de comprendre les mécanismes de transformation et de frittage des nanoparticules, de valider les modèles existants et de proposer de nouveaux modèles thermocinétiques.

La seconde partie de mon projet de recherche vise à développer des alternatives durables aux métaux précieux utilisés dans les applications nanooptiques et photocatalytiques. Les métaux précieux présentent des risques environnementaux, d'abondance et d'interdépendance. Grâce à une technique de synthèse hors équilibre, combinant la pulvérisation magnétron et les décharges dans des liquides diélectriques, des nanoparticules avec des propriétés optiques uniques seront synthétisées. Les résultats de cette étude pourront être utilisés pour prédire la microstructure des nanoparticules. L'objectif est d'élargir la bibliothèque de nanomatériaux durables pour prendre en compte les contraintes de durabilité en plus des contraintes habituelles de performance et de coût.

En conclusion, ce manuscrit d'HDR vise à témoigner de mon engagement en tant qu'enseignante-chercheuse et de ma contribution à l'avancement des connaissances dans le domaine de la microscopie et des matériaux.

Chapitre III. Production Scientifique

A. Publications publiées dans des revues avec comité de lecture

Ces publications sont présentées de la plus récente à la plus ancienne.

P63. Thermo-kinetic approach to the crystallization mechanism of thermochromic SmNiO₃ thin films: An in situ study in air-annealing

Z Fernández-Gutiérrez, S Bruyère, D Pilloud, E Haye, G Medjahdi, S. Barrat, F. Capon
Journal of Alloys and Compounds 960, 170799
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170799>

P62. Deposition rate controls nucleation and growth during amorphous/nanocrystalline competition in sputtered Zr-Cr thin films

Q. Liebgott, A. Borroto, Z Fernández-Gutiérrez, S Bruyère, F Mücklich, D Horwat
Journal of Alloys and Compounds 936 (2023) 168258
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168258>

P61. Coding of non-linear white light luminescence from gold-silicon structures for physically unclonable security labels

E. Ponkratova, E. Ageev, P. Trifonov, P. Kustov, M. Zhukov, A. Larin, I. Mukhin, T. Belmonte, A. Nomine, S. Bruyere, D. Zuev
Advanced Functional Materials 32, 41 (2022) 2205859
<https://doi.org/10.1002/adfm.202205859>

P60. Insights into Solid-To-Solid Transformation of MOF Amorphous Phases

Y.A Mezenov, S. Bruyere, A. Krasilin, E. Khrapova, S.V Bachinin, P.V Alekseevskiy, S. Shipiloskikh, P. Boulet, S. Hupont, A. Nomine, B. Vigolo, A.S Novikov, T. Belmonte, V.A Milichko
Inorganic Chemistry 61, 35 (2022) 13992-14003
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01978>

P59. Effects of surface topography at different scales on the dispersion of the wetting data for sessile water droplets on nitrated austenitic stainless steels

T. Czerwiec, S. Tsareva, A. Andrieux, S. Bruyère, G. Marcos
Surface and Coatings Technology 441 (2022) 128510
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128510>

P58. Thermochromic SmNiO_{3-δ} Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering and Crystallized by Soft-Annealing in Air

Z. Fernandez, D. Pilloud, S. Bruyère, A. Didelot, D.N. Kharkhan, S. Barrat, F.Capon
Scripta Materialia 218 (2022) 114795
<http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4068151>

P57. Thermochromic LaCoO₃ selective layer for self-regulated thermal solar collectors

DN Kharkhan, A Didelot, D Pilloud, S Bruyère, D Mangin, S Migot, S. Barrat, Z. Fernández-Gutiérrez, N. Portha, F. Capon
Solar Energy Materials and Solar Cells 240 (2022) 111690
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111690>

P56. A revised interpretation of the mechanisms governing low friction tribolayer formation in alloyed-TMD self-lubricating coatings

TB Yaqub, T Vuchkov, S Bruyère, JF Pierson, A Cavaleiro

Applied Surface Science 571 (2022) 151302

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151302>

P55. Enhanced photoelectrocatalytic hydrogen evolution using off-stoichiometry La_{0.43}FeO_y films

V. Guigoz, S. Bruyère, S. Migot, R. Schneider, T. Gries

Journal of Alloys and Compounds 893 (2022) 162208

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162238>

P54. Anodizing of AS12 alloy in alkaline media

A. Ben Romdhane, D. Veys-Renaux, M. M. Ndiaye, S. Bruyère, K. Elleuch, E. Rocca

Applied Surface Science 572 (2022) 151436

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151436>

P53. White light emission from Sm-doped YAG ceramic controlled by the excitation wavelengths

H Ali, P Masschelein, S Bruyere, P Pigeat, A Dauscher, H Rinnert, D.Horwat, Mohamed AttaKhedr, Alaa E.Giba

Optics & Laser Technology 142, (2021) 107223

<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107223>

P52. Ag-based electrocatalysts for ethylene epoxidation

B Gilbert, T Cavoue, M Aouine, L Burel, FJCS Aires, A Caravaca, M Rieu, J.P.Viricelle,

S.Bruyère, D.Horwat, S.Migot, P.Vilasi, P.Vernoux

Electrochimica Acta, (2021) 139018

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139018>

P51. Surface morphology-optical properties relationship in thermochromic VO₂ thin films obtained by air oxidation of vanadium nitride

AC García-Wong, D Pilloud, S Bruyère, D Mangin, S Migot, JF Pierson, F. Capon

Journal of Materiomics 7 (4), (2021) 657-664

<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.12.005>

P50. PtxCuy@ TiO₂ nanoparticles by low-pressure plasma synthesis

L. Chavée, J.F. Colomer, A. Nominé, S. Bruyère, A. Achour, L. Houssiau, E. Haye

Materials Letters 291, (2021) 129576

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129576>

P49. Growth kinetics and origin of residual stress of two-phase crystalline–amorphous nanostructured films

A. Borroto, S. Bruyère, S. Migot, J.F. Pierson, F. Mücklich, D. Horwat

Journal of Applied Physics 129 (14), (2021) 145301

<https://doi.org/10.1063/5.0044029>

P48. Thermal behavior of Mg– Ni-phyllsilicate nanoscrolls and performance of the resulting composites in hexene-1 and acetone hydrogenation

E.K. Khrapova, V.L. Ugolkov, E.A. Straumal, S.A. Lermontov, V.A. Lebedev, D.A. Kozlov, T.S. Kunkel, A. Nominé, S. Bruyere, J. Ghanbaja, T. Belmonte, A.A. Krasilin

ChemNanoMat, 7 (3), (2021) 257-269

<https://doi.org/10.1002/cnma.202000573>

P47. Composition-driven transition from amorphous to crystalline films enables bottom-up design of functional surfaces

A. Borroto, A.C. García-Wong, S. Bruyère, S. Migot, D. Pilloud, J.F. Pierson, F. Mücklich, D. Horwat

Applied Surface Science, 538, (2021) 148133

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148133>

P46. Probing the dynamics of Cu nanoparticle growth inside metal-organic frameworks upon electron beam irradiation

Y.A. Mezenov, S. Bruyere, N.K. Kulachenkov, A.N. Yankin, , P.V. Alekseevskiy, V. D.

Gilemkanova, S.V. Bachinin, V. Dyachuk, A.A. Krasilin, J. Zollinger, T. Belmonte, A.

Nominé, V.A.Milichko

Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications 41 (2020) 100832

<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2020.100832>

P45. Structural and functional properties of Zn (Ge, Sn) N₂ thin films deposited by reactive sputtering

N. Beddelem, S. Bruyere, F. Cleymand, S. Diliberto, C. Longeaud, S. Le Gall, R. Templier, P. Miska, B. Hyot

Thin Solid Films 709 (2020) 138192

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138192>

P44. Gallium phosphide nanowires in a free-standing, flexible, and semitransparent membrane for large-scale infrared-to-visible light conversion

V.V. Fedorov, A. Bolshakov, O. Sergaeva, V. Neplokh, D. Markina, S. Bruyere, G.

Saerens, M.I. Petrov, R. Grange, M. Timofeeva, S.V. Makarov, I.S. Mukhin

ACS Nano 14, 8, (2020) 10624–10632

<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04872>

P43. Radiolabeling Strategies of Micron- and Submicron-Sized Core–Shell Carriers for In Vivo Studies

M.V. Zyuzin, D. Antuganov, Y.V. Tarakanchikova, T.E. Karpov, T.V. Mashel, E.N.

Gerasimova, O.O. Peltek, A. Nominé, S. Bruyere, Y.A. Kondratenko, Albert R. Muslimov,

A.S. Timin*

ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 28 (2020) 31137–31147

<https://doi.org/10.1021/acsmi.0c06996>

P42. Perovskite–gallium phosphide platform for reconfigurable visible-light nanophotonic chip

P. Trofimov, A.P. Pushkarev, I.S. Sinev, V.V. Fedorov, S. Bruyère, A. Bolshakov, I.S.

Mukhin, S.V. Makarov

ACS Nano, 14, 7, (2020) 8126–8134

<https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01104>

P41. Characterization of metal oxide micro/nanoparticles elaborated by plasma electrolytic oxidation of aluminium and zirconium alloys

J Martin, P Haraux, V Ntomprougkidis, S Migot, S Bruyère, G Henrion
Surface and Coatings Technology, 397 (2020) 125987

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125987>

P40. Deep-Subwavelength Raman Imaging of the Strained GaP Nanowires

V.A. Sharov, A.D. Bolshakov, V.V. Fedorov, S. Bruyere, G.E. Cirlin, P.A. Alekseev and I.S. Mukhin

J. Phys. Chem. C 124, 25, (2020) 14054–14060

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04300>

P39. Insights into the wear track evolution with sliding cycles of carbon-alloyed transition metal dichalcogenide coatings

T. Bin Yaquub, S. Bruyère, J.F. Pierson, T. Vuchkov, A. Cavaleiro
Surface and Coatings Technology, 403 (2020) 126360

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126360>

P38. Oxidation of sputter-deposited vanadium nitride as a new precursor to achieve thermochromic VO₂ thin films

AC García-Wong, D Pilloud, S Bruyère, S Mathieu, S Migot, JF Pierson, F Capon
Solar Energy Materials and Solar Cells 210 (2020) 110474

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110474>

P37. Influence of as-deposited non-uniform stoichiometry on thermochromic properties of LaCoO₃ selective layers

DN Kharkhan, D Pilloud, S Bruyère, S Migot, S Barrat, F Capon
Journal of Applied Physics 127 (1) (2020) 015304

<https://doi.org/10.1063/1.5121514>

P36. Ultrafast Melting of Metal–Organic Frameworks for Advanced Nanophotonics

N K. Kulachenkov, S Bruyere, S A. Sapchenko, Y A. Mezenov, D Sun, A A. Krasilin, A Nominé, J Ghanbaja, T Belmonte, V P. Fedin, E A. Pidko, V A. Milichko

Advanced Functional Materials 30 (7) (2020) 1908292

<https://doi.org/10.1002/adfm.201908292>

P35. Synergistic effect of plasma and laser processes in liquid for alloyed nanoparticle synthesis

N Tarasenko, A Nominé, A Nevar, M Nedelko, H Kabbara, S Bruyère, J Ghanbaja, C Noel, A Krasilin, G Zograf, V Milichko, N Kulachenkov, S Makarov, T Belmonte, N Tarasenko
Phys. Rev. Applied 13 (2020) 014021

<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.014021>

P34. Plasmonic Nanosponges Filled by Silicon for Enhanced White Light Emission

A Larin, A Nomine, E Ageev, J Ghanbaja, L Kolotova, S Starikov, S Bruyère, T Belmonte, S Makarov, D Zuev

Nanoscale **12**(2) (2020) 1013-1021
<https://doi.org/10.1039/C9NR08952g>

P33. Controlling surface morphology by nanocrystalline/amorphous competitive self-phase separation in thin films: thickness-modulated reflectance and interference
A Borroto, S Bruyère, S Migot, JF Pierson, T Gries, F Mücklich, D Horwat
Acta Materialia **181** (2019) 78-86
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.036>

P32. Probing the growth window of LaVO₃ perovskites thin films elaborated using magnetron co-sputtering
C Celindano, E Haye, S Bruyère, P Boulet, A Boileau, S Migot, S Mathieu, P Miska, S Barrat, F Capon
Ceramics International **45** (13) (2019) 16658-16665
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.208>

P31. Growth and high temperature decomposition of epitaxial metastable wurtzite (Ti_{1-x}, Al_x) N (0001) thin films
KM Calamba, Jenifer Barrirero, MP Johansson Jõesaar, S Bruyère, Robert Boyd, JF Pierson, Arnaud Le Febvrier, F Mücklich, Magnus Odén
Thin solid films **688** (2019) 137414
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137414>

P30. Formation of a metastable nanostructured mullite during Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium in “soft” regime condition
J Martin, A Nominé, V Ntomprougkidis, S Migot, S Bruyère, F Soldera, T. Belmonte, G. Henrion
Materials and Design **180** (2019) 107977
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107977>

P29. Ultraviolet to infrared downshifting in Ce and Yb co-doped aluminum oxynitride thin films
AE Giba, P Pigeat, S Bruyere, H Rinnert, F Soldera, F Mücklich, R Gago, D Horwat
Journal of Physics D – Applied Physics, **52** (28) (2019) 285105
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab1830>

P28. Dislocation structure and microstrain evolution during spinodal decomposition of reactive magnetron sputtered heteroepitaxial c-(Ti_{0.37}, Al_{0.63}) N/c-TiN films grown on MgO (001) and (111) substrates
KM Calamba, JF Pierson, S Bruyère, AL Febvrier, P Eklund, J Barrirero, F Mücklich, R Boyd, MP Johansson Jõesaar, M Odén
Journal of Applied Physics **125** (2019) 105301
<https://doi.org/10.1063/1.5051609>

P27. Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and pecoraite nanoscrolls
AA Krasilin, DP Danilovich, EB Yudina, S Bruyere, J Ghanbaja, VK Ivanov
Applied Clay Science **173** (2019) 1-11

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.007>

P26. The effect of nitrogen vacancies on initial wear in arc deposited (Ti_{0.52}, Al_{0.48})_{N_y} coatings during machining

K.M.Calamba, M.P.Johansson Jõesaar, S.Bruyère, J.F.Pierson, R.Boyd, J.M.Andersson, M.Odén

Surface and Coatings Technology **358** (2019) 452-460

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.062>

P25. From blue to white luminescence in cerium-doped aluminum oxynitride: electronic structure and local chemistry perspectives

AE Giba, P Pigeat, S Bruyere, H Rinnert, F Soldera, F Mücklich, D Horwat

The Journal of Physical Chemistry C **122** (37) (2019) 21623-21631

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06992>

P24. Chemical environment and functional properties of highly crystalline ZnSnN₂ thin films deposited by reactive sputtering at room temperature

F Alnjiman, S Diliberto, J Ghanbaja, E Haye, S Kassavetis, P Patsalas, and al.

Solar Energy Materials and Solar Cells **182** (2018) 30-36

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.02.037>

P23. Ultraviolet optical excitation of near infrared emission of Yb-doped crystalline aluminum oxynitride thin films

AE Giba, P Pigeat, S Bruyere, H Rinnert, F Mücklich, R Gago, D Horwat

Journal of Applied Physics **124** (3) (2018) 033102

<https://doi.org/10.1063/1.5040340>

P22. Nitrogen redistribution in annealed LaFeO_xN_y thin films investigated by FTIR spectroscopy and EELS mapping

E Haye, V Pierron, S Barrat, F Capon, F Munnik, S Bruyère

Applied Surface Science **427** (2018) 1041-1045

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.090>

P21. Structural and mechanical properties of Zr_{1-x} Mox thin films: From the nano-crystalline to the amorphous state

A Borroto, S Bruyère, N Thurieau, C Gendarme, E Jimenez-Piqué, JJ Roa, J.F.Pierson, F.Mücklich, D.Horwat

Journal of Alloys and Compounds **729** (2017) 137-143

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.153>

P20. LaFeO_xN_y perovskite thin films: Nitrogen location and its effect on morphological, optical and structural properties

E Haye, S Bruyere, E André, P Boulet, S Barrat, F Capon, P Miska, S Migot, C Carteret, R Coustel, C Gendarme, S Diliberto, F Munnik

Journal of Alloys and Compounds **724** (2017) 74-83

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.025>

- P19.** Room temperature self-assembled growth of vertically aligned columnar copper oxide nanocomposite thin films on unmatched substrates
Y Wang, J Ghanbaja, S Bruyère, F Soldera, D Horwat, F Mücklich, J.F. Pierson
Scientific reports **7 (1)** (2017) 11122
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-10540-6>
- P18.** Controlling refractive index in AlN films by texture and crystallinity manipulation
AE Giba, P Pigeat, S Bruyère, T Easwarakhanthan, F Mücklich, D Horwat
Thin Solid Films **636** (2017) 537-545
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.057>
- P17.** Strong Room Temperature Blue Emission from Rapid Thermal Annealed Cerium-Doped Aluminum (Oxy) Nitride Thin Films
AE Giba, P Pigeat, S Bruyere, H Rinnert, F Soldera, F Mücklich, R Gago, D. Horwat
ACS Photonics **4 (8)** (2017) 1945-1953
<https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b00233>
- P16.** Multiscale analysis of an ODS FeAl40 intermetallic after plasma-assisted nitriding
J Martin, A Martinavicius, S Bruyère, HPV Landeghem, C Gendarme, F.Danoix, R.Danoix, A.Redjaimia, T.Grosdidier, T.Czerwec
Journal of Alloys and Compounds **683** (2016) 418-426
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.119>
- P15.** Properties of rare-earth orthoferrites perovskite driven by steric hindrance
E Haye, F Capon, S Barrat, P Boulet, E Andre, C Carteret, S Bruyere
Journal of Alloys and Compounds **657** (2016) 631-638
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.135>
- P14.** Local heteroepitaxial growth to promote the selective growth orientation, crystallization and interband transition of sputtered NiO thin films
Y Wang, J Ghanbaja, S Bruyère, P Boulet, F Soldera, D Horwat, F. Mücklich and J. F. Pierson
CrystEngComm **18 (10)** (2016) 1732-1739
<https://doi.org/10.1039/C5CE02419F>
- P13.** SiO₂/Ionic Liquid Hybrid Nanoparticles for Solid-State Lithium Ion Conduction
S Delacroix, F Sauvage, M Reynaud, M Deschamps, S Bruyère, M Becuwe, D Postel, JM Tarascon, ANV Nhien
Chemistry of Materials **24** (23) (2015) 7926-7933 ;
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02944>
- P12.** Electrochemical reaction of lithium with ruthenium nitride thin films prepared by pulsed-DC magnetron sputtering
B Laïk, S Bourg, JP Pereira-Ramos, S Bruyère, JF Pierson
Electrochimica Acta **164** (2015) 12-20
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.171>

- P11.** Maximum noble-metal efficiency in catalytic materials: atomically dispersed surface platinum
A Bruix, Y Lykhach, I Matolínová, A Neitzel, T Skála, N Tsud, M Vorokhta, V Stetsovych, K Sevcikova, J Myslivecek, R Fiala, M Vaclavu, KC Prince, S Bruyere, V Potin, F Illas, V Matolin, J Libuda, KM Neyman
Angewandte Chemie International Edition 53 (39) (2014) 10525-10530 ;
<https://doi.org/10.1002/anie.201402342>
- P10.** Electrodeposition of TiO₂ using ionic liquids
S Patra, S Bruyere, PL Taberna, F Sauvage
ECS Electrochemistry Letters 3 (6) (2014) D16-D18 ;
<https://doi.org/10.1149/2.010406eel>
- P09.** TiO₂ anatase films obtained by direct liquid injection atomic layer deposition at low temperature
L Avril, S Reymond-Laruinaz, JM Decams, S Bruyère, V Potin, MCM de Lucas, L Imhoff
Applied Surface Science 288 (2014) 201-207
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.007>
- P08.** Preparation, structure and electrochemistry of LiFeBO₃: a cathode material for Li-ion batteries
L Tao, G Rouse, JN Chotard, L Dupont, S Bruyere, D Hanžel, G Mali, ...
Journal of Materials Chemistry A 2 (7) (2014) 2060-2070
<https://doi.org/10.1039/C3TA13021E>
- P07.** Room-Temperature Synthesis of High Surface Area Anatase TiO₂ Exhibiting a Complete Lithium Insertion Solid Solution
S Patra, C Davoisne, S Bruyère, H Bouyanfif, S Cassaignon, PL Taberna, F Sauvage
Particle & Particle Systems Characterization 30 (12) (2013) 1093-1104 ;
<https://doi.org/10.1002/ppsc.201300178>
- P06.** Deposition of Pt and Sn doped CeO_x layers on silicon substrate
S Bruyère, A Cacucci, V Potin, I Matolinova, M Vorokhta, V Matolin
Surface and Coatings Technology 227 (2013) 15-18
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.036>
- P05.** Reversible oxidation of WO_x and MoO_x nano phases
S Bruyère, B Domenichini, K Schierbaum, Z Li, S Bourgeois
Catalysis Today 181 (1) (2012) 68-74
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.022>
- P04.** Growth, Structure, and Stability of K_xWO₃ Nanorods on Mica Substrate
V Potin, S Bruyere, M Gillet, B Domechini, S Bourgeois
The Journal of Physical Chemistry C 116 (2) (2012) 1921-1929
<https://doi.org/10.1021/jp210378p>
- P03.** Evidence of hexagonal WO₃ structure stabilization on mica substrate
S Bruyère, V Potin, M Gillet, B Domenichini, S Bourgeois

Thin Solid Films 517 (24) (2009) 6565-6568

<https://doi.org/10.1021/jp210378p>

P02. WO_x phase growth on SiO₂/Si by decomposition of tungsten hexacarbonyl: Influence of potassium on supported tungsten oxide phases

S Bruyere, B Domenichini, V Potin, Z Li, S Bourgeois

Surface Science 603 (20) (2009) 3041-3048

<https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.08.010>

P01. An epitaxial hexagonal tungsten bronze as precursor for WO₃ nanorods on mica

M Gillet, K Masek, V Potin, S Bruyère, B Domenichini, S Bourgeois

Journal of Crystal Growth 310 (14) (2008) 3318-3324 ;

<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.03.040>

B. Communications orales

2014

S. Bruyère, J. Ghanbaja, Y. Wang

Morphologies, crystallographic structures and electronic structures of oxides nanolayers investigated by TEM and EELS

Microstructural Characterization and Quality Assurance, Saarbrücken (Allemagne), 03-04 avril 2014

2015

D. Horwat, J. Ghanbaja, S. Bruyère, T. Gries, F. Soldera, F. Mücklich, A. De-lucas

Consuegra

Synthesis and Properties of Multifunctional Nanocomposite Au-YSZ Thin Films

Materials Research Society Conference (MRS 2015 Spring Meeting), San Francisco (USA),

13-17 avril 2015

Y. Wang, JF. Pierson, J. Ghanbaja, S. Bruyère, D. Horwat, F. Soldera, F. Mücklich

Tuning the preferred growth orientation of reactively sputtered NiO thin films

European Materials Research Society Conference (E-MRS 2015) - 11 au 15 mai 2015 – Lille

D. Horwat, J. Ghanbaja, S. Bruyère, T. Gries, F. Soldera, F. Mücklich, A. De-lucas

Consuegra

Synthesis and Properties of Multifunctional Nanocomposite Au-YSZ Thin Films

AMR8 conference, Valencia (Espagne), 11-12 Juin 2015

E.Haye, S. Bruyère, F.Capon, S.Barrat

Nitrogen doping of LaFeO₃ thin films: a hard challenge

Innovations on Thin Films Processing and Characterisation (ITFPC'15) - 16 au 20 novembre

2015 – Nancy

2016

A.E. Giba, P. Pigeat, S. Bruyere, H. Rinnert, F. Soldera, F. Mücklich, R. Gago, D. Horwat

Blue emission of Cerium doped Aluminum (oxy)-nitride thin films prepared by reactive sputtering
Technique
Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference (ANNIC) – Barcelone, Espagne, 09 au 11 Novembre (2016)

A.E. Giba, P. Pigeat, S. Bruyere, H. Rinnert, F. Soldera, F. Mücklich, R. Gago, D. Horwat
Blue emission of Cerium doped Aluminum (oxy)-nitride thin films prepared by reactive sputtering
technique
Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference (ANNIC) – Barcelone, Espagne, 09 au 11 Novembre (2016)

A.E. Giba, P. Pigeat, S. Bruyere, H. Rinnert, F. Soldera, F. Mücklich, R. Gago, D. Horwat
Blue emission of Cerium doped Aluminum (oxy)-nitride thin films prepared by reactive sputtering
technique
Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference (NANOP2016) – Paris, France, 07 au 09 décembre (2016)

2017

A. Borroto, S. Bruyère, N. Thurieau, C. Gendarme, E. Jimenez-Piqué, J.J. Roa, J.F. Pierson, F. Mücklich, D. Horwat,
Structural and mechanical properties of ZrMo thin films: from the nanocrystalline to the amorphous state
Euromat 2017, Thessalonique, Grèce, 17 au 22 septembre (2017)

A. E. Giba, P. Pigeat, S. Bruyere, H. Rinnert, F. Soldera, F. Mücklich, R. Gago, D. Horwat
Understanding the optical behavior of cerium-doped aluminum (oxy)nitride thin films for blue lighting materials applications
1st International Network Meeting of the European School of Materials, Saarbrücken, Germany, 6 Avril (2017)

A. E. Giba, P. Pigeat, S. Bruyere, H. Rinnert, F. Soldera, F. Mücklich, R. Gago, D. Horwat
The essential role of oxygen in activation the blue emitting light from cerium doped aluminum nitride thin films
E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 22 au 26 Mai (2017)

S. Bruyère, A. Didelot, F. Capon, D. Mercs, J.F. Pierson
Optimisation de nouveaux panneaux solaires thermique
Cercle des microscopistes JEOL, Montpellier, 16-18 octobre (2017)

2018 :

S. Bruyère

Electron Microscopy at IJL with Metalab samples

Séminaire ITMO University, Saint Pétersbourg, Russie, 17 juillet (2018)

S. Barrat, S. Bruyère, F. Capon, D. Horwat, J.F. Pierson

Nitrures et oxydes métalliques en couches minces pour le solaire

Séminaire LMOPS, Université de Lorraine, Metz, 23 octobre (2018)

2019 :

A. Borroto, S. Bruyère, S. Migot, J.F. Pierson, T. Gries, F. Mücklich, D. Horwat

Nanocrystalline/amorphous competitive growth in thin films

10th EEIGM Conference on Advanced Materials Research (AMR 10), Moscow, 25 au 26
Avril (2019)

A. Borroto, S. Bruyère, S. Migot, J.F. Pierson, T. Gries, F. Mücklich, D. Horwat

Controlling surface morphology and properties by nanocrystalline/amorphous competitive
growth in thin films

PLATHINIUM-Plasma Thin film International Union Meeting, Antibes, 23 au 27 Septembre
(2019)

2020 :

A. Borroto, M. Prudent, S. Bruyère, J.P. Colombier, F. Bourquard, D. Pilloud, D. Horwat, F.
Garrelie, J.F. Pierson

Structuring surfaces from thin film metallic glasses: bottom-up and top-down approaches

16th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE'2020) – Erfurt
(Allemagne) – 7 au 10 septembre 2020

A.C. García Wong, D. Pilloud, S. Bruyère, L. Pasquier, S. Andrieu, F. Capon, J.F. Pierson
Oxidation of sputter-deposited vanadium nitride epitaxial films: a novel approach to obtain
thermochromic VO₂ films

16th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE'2020) – Erfurt
(Allemagne) – 7 au 10 septembre 2020

A.C. Garcia Wong, D. Pilloud, S. Bruyere, F. Capon J.F. Pierson

Oxidation of sputter-deposited VN as an innovative material to obtain thermochromic VO₂
thin films

XV Symposium Cuban Physical Society, Havana, Cuba, 9 au 13 March (2020)

2021

A. García Wong, D. Pilloud, S. Bruyère, F. Capon, J.F. Pierson

Oxidation of sputter-deposited V₂N as an innovative precursor to achieve thermochromic VO₂
thin films

Plathinium 2021, 13 au 17 Septembre (2021) Virtual Meeting

A. Borroto, S. Bruyère, S. Migot, A.C. García-Wong, J. Zollinger, S. Mathieu, T. Gries, D.
Pilloud, J.F. Pierson, F. Mücklich, D. Horwat

At the edge of crystallization: a bottom-up route for the design of two-phase crystalline amorphous nano(micro)-structured films
Plathinium 2021, 13 au 17 Septembre (2021), Virtual Meeting

A. Cavaleiro, T.B. Yaqub, T. Vuchkov, J.F. Pierson, S. Bruyère
Tribo-mechanisms during sliding of TMD-based self-lubricant coatings
16th European Vacuum Conference, 22 au 26 Novembre (2021), Marseille

Z. Fernandez-Gutiérrez, S. Bruyère, D. Pilloud, D. Kharkhan, S. Barrat, F. Capon
EELS study of SmNiO₃ thin films deposited by magnetron sputtering with a soft air post-annealing
Plathinium 2021, 13 au 17 Septembre (2021), Virtual Meeting

P. Vernoux, B. Gilbert, T. Cavoue, A. Caravaca, S. Bruyère, S. Migot, P. Vilasi, D. Horwat
Ethylene electrooxidation into ethylene oxide on nanostructured Ag/GDC electrocatalysts
72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 29 aout au 3 Septembre (2021), Jegu Island, Korea

C. Publications dans des actes de colloques

A. Larin, E. Kurganov, S. Bruyère, A. Nominé, E. Ageev, A. Samusev, D. Zuev
Up-conversion photoluminescence specificity of a hybrid sponge nanostructures
Journal of Physics: Conference Series (2021) 2015 012082
<https://iopscience-iop-org.bases-doc.univ-lorraine.fr/article/10.1088/1742-6596/2015/1/012082/pdf>
DOI:10.1088/1742-6596/2015/1/012082

P. Vernoux, B. Gilbert, A. Caravaca, S. Bruyère, S. Migot, P. Vilasi, D. Horwat
Cementite, still an advanced material: a brief overview
ECS Meeting Abstract, Meet. Abstr. MA2021-02 837

D. Posters

2016

Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja, Y. Fagot-Revurat, S. Bruyère, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich, J.F. Pierson
Electronic structures of copper oxides: a joint experimental and theoretical study
10^{ème} édition des Journées de l'EELS (JEELS 2016), Tarragona, Espagne, 28 au 30 juin (2016)

A. Borroto-Ramirez, S. Bruyère, N. Thurieau, E. Jimenez-Piqué, J.J. Roa, J.F. Pierson, D. Horwat
Synthèse, propriétés structurales et mécaniques de films minces du système Zr_{1-x}MO_x

14ème congrès de la division Plasmas de la Société Française de Physique, Nancy, France, 07 au 09 juin (2016)

2017

A. E. Giba, P. Pigeat, S. Bruyere, H. Rinnert, F. Soldera, F. Mücklich, R.Gago, D. Horwat
Luminescence manipulation by material engineering of Ce-doped AlN thin films: blue, green and

white

Matériaux pour l'optique et Photonique workshop, Nancy, (17 octobre 2017)

A. Borroto, S. Bruyère, N. Thurieau, C. Gendarme, E. Jimenez-Piqué, J. J. Roa, J-F.

Pierson, F. Mücklich,

D. Horwat

Structural and mechanical properties of Zr_{1-x}Mox thin films: from the nano-crystalline to the amorphous state

ITFPC2017, 8th International Conference on Innovations in Thin Film Processing and Characterisation,

Nancy, France, 23 au 27 octobre (2017)

2018 :

B.Gilbert, S.Bruyère, S.Mathieu, T.Cavoue, I.Kalaitzidou, A.Caravaca, P.Vernoux, D.Horwat
Synthesis of Ag/YSZ nano-composite thin films by reactive magnetron co-sputtering at high

pressure for electrochemical promotion of catalysis of ethylene into ethylene oxide

16th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 17 au 21 Septembre (2018)

C. Celindano, P. Miska , E. Haye, S. Bruyère, P. Boulet, S. Mathieu, A. Boileau, F. Capon
Lanthanum vanadates LaVO₃ produced by magnetron co-sputtering and by external annealing in reductive atmosphere

European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France, 18 au 22 Juin (2018)

J. Antoine S. Bruyere J-F. Pierson, F. Capon

Lanthanum cobaltite LaCoO₃ layer for thermal solar collector

European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, France, 18 au 22 juin (2018)

J. Antoine, S. Bruyere, J-F. Pierson, F. Capon

Lanthanum cobaltite LaCoO₃ layer for thermal solar collector

16th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 17 au 21 Septembre (2018)

2019

A.C. Garcia Wong, D. Pilloud, S. Bruyere, F. Capon J.F.Pierson

Characterization of thermochromic VO₂ films obtained by the oxidation of sputter-deposited VN in a semi-industrial machine

GDR Tamarys, Nantes, 1 au 3 Juillet (2019)

D. Kharkhan, D. Pilloud, S. Bruyere, S. Barrat, F. Capon
Elaboration de films LaCoO₃ thermochromes pour la régulation thermique des capteurs solaires
GDR Tamarys, Nantes, 1 au 3 Juillet 1-3 (2019)

A. Borroto, S. Bruyère, D. Pilloud, D. Horwat, J.F. Pierson
Microstructure and properties control in sputter-deposited Zr-Cu thin film metallic glasses
Plathinium 2021, 13 au 17 Septembre (2021), Virtual Meeting

Q. Liebgott, A. Borroto, Z. Fernandez-Gutierrez, S. Bruyère, D. Horwat
Effect of the deposition rate on competitive growth between amorphous and crystalline phases in sputtered Zr-Cr thin films
Plathinium 2021, 13 au 17 Septembre (2021), Virtual Meeting

E. Conférences scientifiques / cours

2017

Voyage au cœur des matériaux...

Présentation grand public pour les 25ans de l'EEIGM, Nancy, 1^{er} février (2017)

2018

Précession et Expérimentation In situ

Journée des microscopies Metz et Nancy, Metz, 22 mars (2018)

Microscopie électronique en transmission : échantillons et caractérisation

Journée d'automne du Club Revêtement et Traitement des Surfaces, 14 décembre (2018)

2019

TEM diving inside materials

Ecole Sirius, Sotchi, Russie 1 au 5 Novembre 2018

Annexes

A. Annexe 1 : Optimisation de couches de Mo-Se-C synthétisées par PVD comme lubrifiant solide

Cette annexe sert de résumé aux travaux réalisés dans le cadre de la thèse de Tahla Bin Yakub (Université de Coïmbra – Portugal) dont j'étais la co-directrice et plus particulièrement ceux qui ont nécessité des analyses en microscopie électronique en transmission.

Introduction et résumé des principaux résultats de la thèse.

Les revêtements déposés par dépôt physique en phase vapeur (PVD) ont révolutionné le monde de la tribologie et ont résolu divers problèmes industriels. Au sein de cette catégorie de revêtements, les revêtements de dichalcogénure de métal de transition allié au carbone (TMD-C) déposés par pulvérisation magnétron ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés auto-adaptatives en matière de frottement [56, 57]. Le carbone avait été ajouté aux revêtements d'origine (TMD) afin de limiter les problèmes liés à l'humidité. Cependant, ces revêtements sont fortement dépendants de l'environnement, ce qui limite leur application à grande échelle. Parmi les revêtements TMD-C, le diséléniure de molybdène allié au carbone (Mo-Se-C) est un candidat prometteur pour les revêtements lubrifiants solides dans les industries aérospatiales et automobiles, en raison de sa stabilité exceptionnelle en conditions d'air humide et sous vide.

Dans ce contexte, la thèse de Tahla Bin Yaqub visait à développer, étudier et optimiser les revêtements Mo-Se-C déposés par pulvérisation magnétron. L'objectif était de créer des revêtements présentant des propriétés tribologiques hautement stables et cohérentes dans des environnements variés, ainsi que dans des conditions de frottement, de vitesse et de contrainte de contact différentes.

Tahla a réalisé l'optimisation de la composition chimique, de la structure, de la morphologie et des propriétés mécaniques des revêtements Mo-Se-C déposés à la fois en utilisant un générateur de courant continu et un générateur radiofréquence dans un réacteur de pulvérisation magnétron en configuration confocale. La caractérisation des revêtements optimisés a révélé que l'utilisation d'une faible teneur en carbone, contrairement aux recommandations de la littérature, conduisait à un rapport Se/Mo d'environ 2 pour les revêtements en courant continu et d'environ 1,9 pour les revêtements en radiofréquence. Ces revêtements présentent une morphologie compacte, une texture (002) de la phase MoSe_2 et une dureté accrue allant jusqu'à 5,2 GPa. Dans cette phase d'optimisation, le comportement au frottement des revêtements a été testé dans plusieurs conditions expérimentales : sous air ambiant, sous azote sec et à 200 °C.

De plus, la chimie et l'évolution des tribocouches sous un faible frottement (10N) ont été étudiées dans différentes conditions. Dans des conditions ambiantes, le coefficient de frottement et le taux d'usure spécifique diminuent avec le nombre de cycles de glissement, surpassant ainsi les résultats des revêtements similaires rapportés précédemment. De plus, le coefficient de frottement mesuré est presque constant que les tests soient réalisés dans l'air ambiant, dans l'azote sec et à 200 °C, démontrant ainsi l'efficacité des revêtements dans différents environnements de fonctionnement. Les mécanismes et les voies de formation des

tribocouches à faible frottement ont également été explorés, mettant en évidence le rôle d'un "3^{ème} corps" au niveau de la zone de contact et la réorientation au sein de la matrice du revêtement dans la formation de la tribocouche.

Enfin, des tests tribologiques des revêtements Mo-Se-C ont été réalisés pour la première fois dans des atmosphères d'air ambiant et sous vide, ainsi que dans différentes conditions de cycles de glissement, de vitesses de glissement et de régimes de contrainte de contact, afin de confirmer leur applicabilité en tant que lubrifiants solides universels. Ces tests ont montré peu de variations significatives des performances tribologiques, avec des coefficients de frottement compris entre 0,02 et 0,06.

Apport de la microscopie électronique en transmission dans cette étude.

La plupart des études publiées portent principalement sur des tests de frottement de courte durée, ce qui n'est pas le meilleur indicateur des performances à long terme. De plus, dans ces études sur les revêtements TMD-C, très peu d'informations sont données au niveau microscopique sur ce qu'il se passe dans la couche lors des tests au niveau des traces d'usure obtenues après différents nombres de cycles de frottement à l'air ambiant.

Ce travail avait donc plusieurs objectifs :

- i) Tester les performances tribologiques à différents nombres de cycles de glissement (5000, 25 000 et 100 000 cycles) afin d'analyser la différence entre les phases de rodage et d'état stable lors de l'essai tribologique permettant ainsi de déterminer la capacité des revêtements à glisser sur une longue durée et donc leur applicabilité à long terme. [P39]
- ii) Etudier le rôle des cycles de glissement sur l'évolution de la composition des traces d'usure et le mécanisme de formation de la couche de friction par microscopie électronique à balayage pour avoir accès à la surface des échantillons, par spectroscopie Raman et microscopie électronique en transmission haute résolution. Ceci afin de comprendre la diminution du COF avec l'augmentation du nombre de cycles de glissement ainsi que le mécanisme de formation de la couche de friction. [P56]
- iii) Etudier les performances de glissement des revêtements dans des environnements divers pour déterminer si les revêtements Mo-Se-C présentent ou non des propriétés auto-adaptatives comme les revêtements de référence TMD-C.

Les paramètres de dépôt PVD en mode DC étaient identiques pour la cible de MoSe₂ (250W) et seule variait la puissance appliquée sur la cible de carbone (entre 0 W pour une couche de MoSe₂ pure et 540W) afin d'obtenir des couches d'épaisseur comprise entre 2,4 et 2,6µm. Avant les essais de frottement, seul l'échantillon de MoSe₂ pur était cristallisé et présentait une microstructure colonnaire. Tous les autres échantillons quel que soit le pourcentage de carbone introduit dans la couche déposée présentaient un caractère amorphe ; l'introduction de carbone ayant certainement déstabilisé la structure cristallographique du composé Mo/Se. Des essais de frottement ont été réalisés avec une force de 10N sur 5 000, 25 000 et 100 000 cycles. Sur les échantillons comportant du carbone seules des différences mineures ont été notées lors des différents essais. Les caractérisations ont principalement porté sur le revêtement synthétisé avec une puissance de 540W sur la cible de carbone et un

bias de 50V. En effet celui-ci présentait la meilleure combinaison dureté élevée, faible frottement et grande résistance à l'usure. Les observations au microscope optique ont révélé que les traces d'usure étaient initialement lisses avec de petites taches sombres à l'intérieur de la rayure et quelques débris à l'extérieur (Figure 45 - b). Avec l'augmentation du nombre de cycles, les taches sombres s'élargissent et de nombreux débris apparaissent sur les bords de la rayures (Figure 45 – d & f). La bille qui assure le frottement subit également une usure (Figure 45 – b, d, f) de plus en plus conséquente.

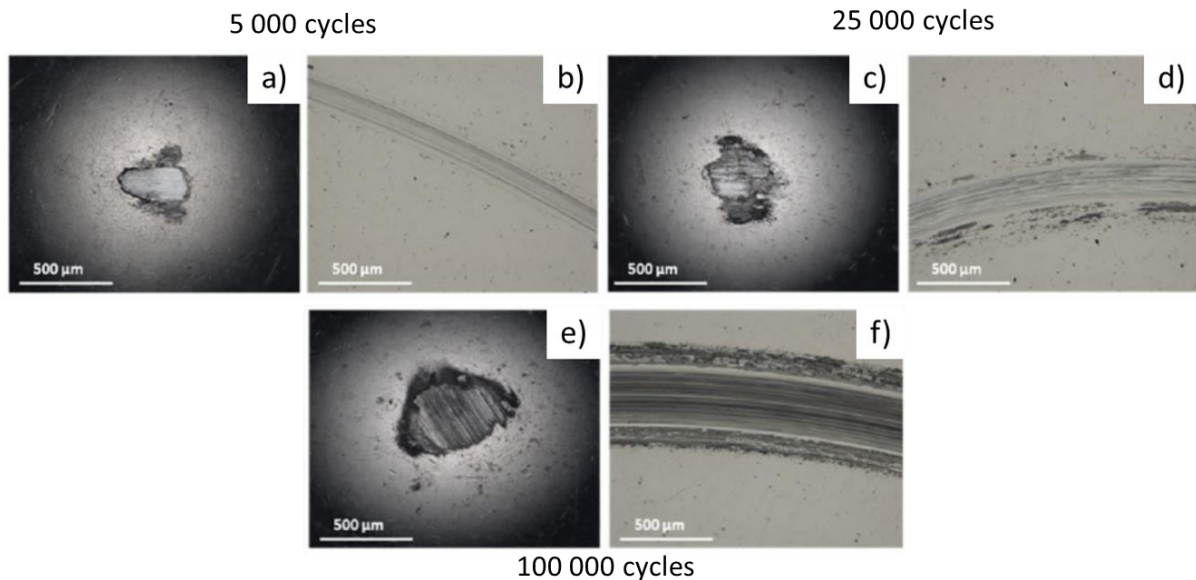


Figure 45 - micrographies optique de la zone de frottement de la bille (a,b & c) et de la rayure (b,d,f) pour différents cycles [P39]

L'analyse Raman a révélé la présence de couches de MoSe₂ obtenues via le frottement dans les traces d'usure (zones sombres Figure 45 – d & f), ainsi que la présence d'oxydes de Mo dans les débris d'usure présents sur les côtés des rayures.

Après avoir prélevé des lames FIB dans les rayures (Figure 46 – a & c) après les différents cycles, il apparaît que les couches tribologiques de MoSe₂ ont cristallisé et sont alignées avec la direction du glissement (Figure 46 – a, b, c). L'épaisseur de la couche augmente avec le nombre de cycles (Figure 46 – a & c) passant de quelques nanomètres pour 25 000 cycles à plus de 20 nm pour 10 000 cycles. Dans une même rayures, les zones sans couche tribologique (zones claires à l'intérieur des rayures - Figure 45 -d) ne présentent pas de zone cristallisée (Figure 46 – b).

Les résultats obtenus par STEM/EDS ont également montré une augmentation du rapport Se/Mo dans la zone supérieure de la couche tribologique, indiquant une composition plus proche de la stœchiométrie du MoSe₂.

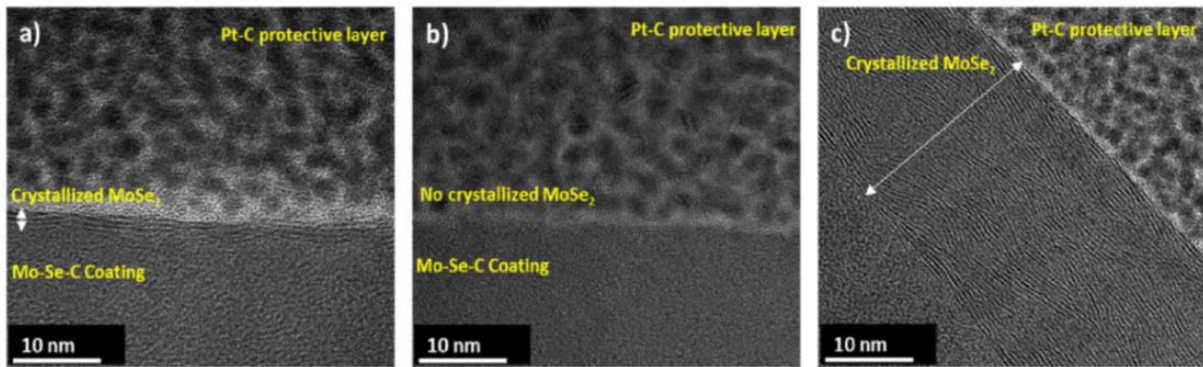


Figure 46 - micrographies obtenues par MET haute résolution - de la partie supérieure de la couche Mo-Se-C après 25 000 cycles (a), après 25 000 cycles- prélèvement effectué hors couche tribologique (b) et après 100 000 cycles dans la partie supérieure de la couche (c) [P56]

Les observations par MET ont donc confirmé qu'un processus de réorientation/cristallisation se produit, entraînant la formation d'une couche tribologique à l'interface entre la couche de Mo-Se-C et la bille glissant sur la couche. Dans la littérature [58,59], l'explication la plus courante de la formation de cette couche tribologique implique un mécanisme de réorientation (cristallisation en cas de revêtements amorphes) se produisant à l'intérieur du revêtement près de la surface de contact. Cependant, une interprétation différente a pu également être suggérée en se basant sur l'analyse détaillée des résultats MET obtenus sur les lames en coupe transverse :

(i) Lors du glissement, le revêtement s'use et une partie du matériau se détache. Ce matériau peut adhérer soit au corps opposé (comme une bille), soit se déposer sur les côtés de la trajectoire d'usure. La majorité du matériau carboné est transférée sur les côtés de la trajectoire d'usure sous l'effet de la charge (10N dans notre cas), tandis que le MoSe₂ plus tendre peut adhérer au corps opposé. Au fur et à mesure du glissement, le matériau collé à la bille peut être transféré à nouveau. Ce matériau forme une "couche de transfert" piégée entre la trajectoire d'usure et la bille, s'alignant parallèlement au mouvement de glissement.

(ii) L'analyse par MET montre des régions où la couche tribologique est composée de plans bien alignés de MoSe₂ parallèles à la surface, avec des zones amorphes. Ces plans peuvent se trouver soit dans la surface de contact, soit à l'interface entre la couche tribologique et le revêtement. La présence de la couche amorphe suggère qu'elle a adhéré de l'extérieur en tant que couche de transfert. Ainsi, la réorientation du film transféré peut se produire près de l'interface du revêtement ou au niveau de la bille, créant une combinaison de zones amorphes et de plans parallèles.

(iii) Des micrographies MET similaires rapportées dans la littérature [60] n'ont pas expliqué que la réorientation se produit à l'extérieur du revêtement, avec un transfert de matériau de la bille à la trajectoire d'usure. Les zones amorphes observées entre les régions bien alignées dans les revêtements W-S-C correspondent à des oxydes résultant de l'oxydation du tungstène (W) par l'oxygène résiduel du revêtement. Cependant, l'analyse STEM dans cette étude montre que les oxydes n'apparaissent que dans certaines régions de la trajectoire d'usure, entre la couche orientée et le revêtement, dus à l'oxydation des débris d'usure détachés.

(iv) La couche tribologique initiale s'épaissit mais atteint une épaisseur maximale avant de se délaminer en raison de la faible liaison de Van der Waals. L'excès de matériau peut s'attacher à la bille ou se déplacer sur les côtés de la trajectoire d'usure, contribuant aux débris d'usure. L'analyse des débris d'usure montre des plans de MoSe₂ provenant de la couche tribologique, expliquant l'usure du revêtement malgré la formation des couches tribologiques.

(v) Les revêtements TMD-C ont la capacité de reconstituer les régions usées, ce qui suggère l'implication du mécanisme du film de transfert dans le glissement, où le détachement de particules de revêtement joue un rôle. Cette preuve indirecte est souvent mentionnée dans la littérature [61].

Ainsi, il a été conclu, la réorientation à l'intérieur du revêtement et le film de transfert jouent un rôle dans la formation de la couche tribologique. Ces mécanismes font ainsi partie d'une nouvelle interprétation qui complète les études déjà publiées (sur les revêtements TMD-C), où seule la réorientation est considérée comme responsable de la formation de la couche tribologique.

Conclusion

En conclusion, cette thèse a permis l'optimisation du comportement des couches de Mo-Se-C dans des environnements divers. Elle a également permis de donner des clefs afin de décrire le mécanisme de formation de la couche tribologique et elle a démontré que le système Mo-Se-C présente un fort potentiel en tant que lubrifiant solide universel pour réduire le frottement dans les domaines aérospace et automobile.

Ces recherches ont donné lieu à deux publications :

P39. Insights into the wear track evolution with sliding cycles of carbon-alloyed transition metal dichalcogenide coatings

T. Bin Yaquub, S. Bruyère, J.F. Pierson, T. Vuchkov, A. Cavaleiro Surface and Coatings Technology, 403 (2020) 126360

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126360>

P56. A revised interpretation of the mechanisms governing low friction tribolayer formation in alloyed-TMD self-lubricating coatings

TB Yaquub, T Vuchkov, S Bruyère, JF Pierson, A Cavaleiro Applied Surface Science 571 (2022) 151302

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151302>

Références bibliographiques

[56] A.A. Voevodin, J.P. O'Neill, J.S. Zabinski, Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications, Surf. Coat. Technol. 116–119 (1999) 36–45,

[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00228-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00228-5)

[57] J. Zekonyte, T. Polcar, Friction Force Microscopy Analysis of Self-adaptive WeSeC Coatings: Nanoscale Friction and Wear, (2015), pp. 1–11,

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b05546>

- [58] Pimentel J V., Polcar T, Evaristo M, Cavaleiro A. Examination of the tribolayer formation of a self-lubricant WSC sputtered coating. *Tribol Int* 2012 ; 47 : 188–93.
doi:10.1016/j.triboint.2011.10.021
- [59] Cao H, Wen F, Hosson JTM De, Pei YT. Instant WS₂ platelets reorientation of self-adaptive WS₂/a-C tribocoating. *Mater Lett* 2018 ; 229 : 64–7
doi:10.1016/j.matlet.2018.06.111
- [60] Sundberg J, Nyberg H, Särhammar E, Gustavsson F, Kubart T, Nyberg T, et al. Influence of Ti addition on the structure and properties of low-friction W-S-C coatings. *Surf Coatings Technol* 2013;232:340–8. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.05.032.
- [61] Pimentel J V., Danek M, Polcar T, Cavaleiro A. Effect of rough surface patterning on the tribology of W-S-C-Cr self-lubricant coatings. *Tribol Int* 2014;69:77–83.
doi:10.1016/j.triboint.2013.09.004.

B. Annexe 2 – Structure de films minces d’alliages binaires de zirconium

Cette annexe sert de résumé aux travaux réalisés dans le cadre de la thèse d’Alejandro BORROTO (**Alejandro Borroto. Synthesis, structure and properties of zirconium based binary alloy thin films. Materials Science Université de Lorraine ; Universität des Saarlandes, 2019. English. NNT :2019LORR0057 tel-03876259**) et dans le cadre de la thèse de Quentin LIEBGOTT (en cours). Les travaux présentés ici sont ceux où la microscopie électronique en transmission a joué un rôle clé dans la compréhension des phénomènes physique.

N.B. : Les figures 47, 48, 50 & 51 sont tirées de la thèse d’Alejandro Borroto citée plus haut.

Introduction

Au cours du temps, les espèces biologiques ont développé des caractéristiques spécifiques à leur peau, leur coquille, leurs poils et autres interfaces avec leur environnement. Ces caractéristiques offrent des capacités particulières telles que l’auto-nettoyage, une meilleure adhérence, des propriétés d’antireflet ou encore l’iridescence. Ces exemples de la nature inspirent la recherche de matériaux et d’objets dotés de nouvelles fonctionnalités en exploitant notamment la topographie de leur surface à différentes échelles. Les approches dites "top-down" permettent de reproduire les surfaces observées chez les espèces biologiques et de bénéficier de l’évolution à long terme de ces structures pour moduler les propriétés fonctionnelles. Cependant, ces approches sont souvent coûteuses et complexes, ce qui conduit à l’exploration de nouvelles méthodes permettant le développement de la topographie pendant la synthèse des matériaux, adoptant ainsi une approche "bottom-up", tout en préservant un contrôle précis des propriétés fonctionnelles.

Parmi les différentes approches utilisées pour modifier les propriétés de surface des matériaux, le dépôt de films minces est une méthode clé de fonctionnalisation des matériaux. Il permet d’économiser les matières premières ; un aspect essentiel pour la gestion durable des ressources. La plupart des études existantes se concentrent sur les propriétés intrinsèques des matériaux déposés ou sur la modification de leur microstructure pour ajuster les propriétés de surface. Dans ce contexte, les méthodes de dépôt physique en phase vapeur sont particulièrement intéressantes, car elles permettent de déposer des couches minces de pratiquement n’importe quel matériau sur n’importe quel autre matériau, que ce soit du métal sur du polymère, de la céramique sur du métal ou du bois, tout en offrant une grande liberté dans les propriétés de surface obtenues. Les modèles de zone de structure (Figure 47) ont joué un rôle important pour comprendre comment manipuler la morphologie des films monocristallins en jouant sur les paramètres expérimentaux et physiques, contribuant ainsi au développement de la science des films minces au cours des 50 dernières années. De plus, le processus de condensation à partir de la phase vapeur pour former un film solide se produit en un temps très court, ce qui permet de manipuler la structure, la microstructure et l’état de liaison du film dans une large mesure, allant des conditions loin de l’équilibre thermodynamique à celles proches de l’équilibre.

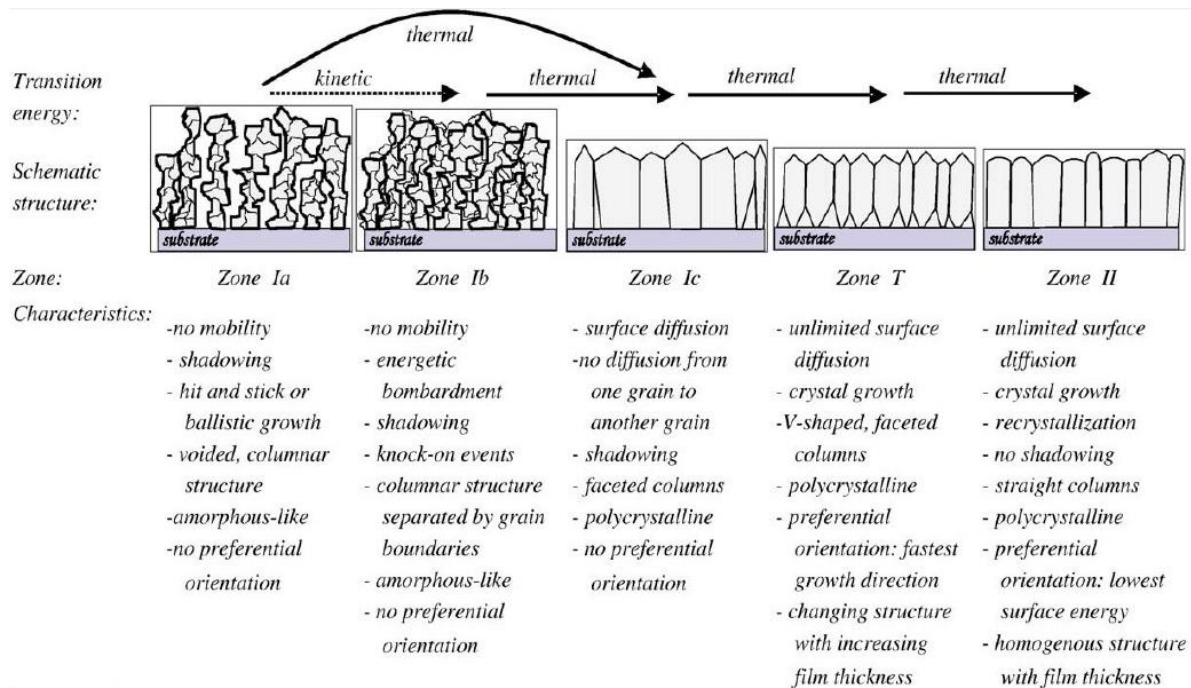


Figure 47 - Schéma des modèles de zone de structures proposés par Mahieu et al. [62]

Les alliages métalliques amorphes en films minces constituent un exemple extrême de ces possibilités de manipulation, car la nucléation est inhibée. Dans des conditions moins drastiques, lorsque la croissance cristalline est limitée mais que la nucléation a lieu, on peut obtenir des films nanocristallins. Ces films présentent une large gamme de propriétés inhabituelles, telles qu'une plasticité ultra-élevée, une activité antibactérienne ou une grande résistance à la corrosion et à l'usure. Cependant, les mécanismes à l'origine des revêtements multiphasés et de leurs possibilités restent essentiellement inexplorés. En particulier, la transition induite par la composition entre les alliages métalliques amorphes et les films nanocristallins n'était pas utilisée comme moyen de fonctionnalisation de surface, et peu d'informations sont disponibles sur la nature de cette transition, bien qu'elle se produise dans de nombreux systèmes.

Séparation phase amorphe / phase nanocristallisée

La fabrication de films minces de Zr-Mo a été réalisée par PVD. Les films ont été déposés sur un support en rotation pour assurer leur homogénéité. La composition des films a été ajustée en faisant varier le courant de décharge appliqué à la cible de Mo, tandis que le courant de décharge appliqué à la cible de Zr était maintenu constant. Trois compositions différentes ont été obtenues avec des teneurs en Mo de 48 at.%, 60 at.% et 67 at.% et le complément en Zr.

L'observation des films a révélé une différence de la morphologie en surface et à l'intérieur des films pour le film avec une teneur de 60 at.% en Mo. Des analyses par diffraction des rayons X ont confirmé la possibilité de modifier la structure des films en jouant sur leur composition permettant ainsi le passage d'une structure amorphe à une structure nanocristallisée. Les films à teneur élevée en Mo présentaient une phase nanocristallisée de Mo, tandis que les films avec une teneur plus faible en Mo étaient amorphes ou nanocristallins (présence de clusters uniquement).

Une caractéristique intéressante des films avec 60 at.% de Mo est la présence de deux régions distinctes avec des morphologies différentes. La première région ressemble à une matrice (amorphe ou contenant des clusters), tandis que la seconde région est composée de zones arrondies en surfaces et coniques dans la profondeur de la couche (Figure 48 -a). Les observations MET de lames prélevées au travers de ces régions ont confirmé leur séparation spatiale. Les régions délimitant la phase nanocristalline présentent une forme conique (avec une morphologie semblable à des plumes - Figure 48 b & d) intégrée dans la phase amorphe (Figure 48 – c). Elles se terminent par un dôme dont la base est alignée avec la surface de la phase amorphe.

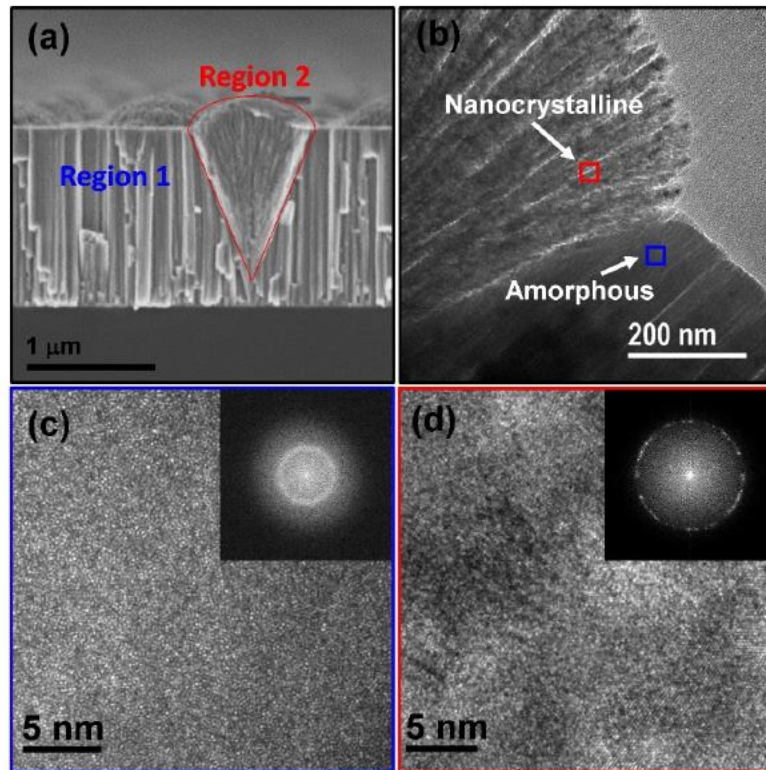


Figure 48 - Images MEB (a) et MET (b) d'un échantillon avec 60% de Mo. (c) image TEM et FFT de la zone encadrée en bleu sur l'image b. (d) image TEM et FFT de la zone encadrée en rouge sur l'image b

En raison de la géométrie particulière avec laquelle la phase nanocristalline se développe, la morphologie de la composition biphasée change avec l'épaisseur du film. L'influence de l'évolution de la morphologie sur les contraintes a été discutée.

Les différentes caractérisations (microscopie, mesures des contraintes, caractérisations optiques) réalisées sur ces films semblent indiquer que la nucléation de la phase nanocristalline commence aux joints de grains entre deux colonnes. Sur cette base, il a été proposé que la différence de taux de diffusion du Mo et du Zr vers les joints de grains est un mécanisme possible pour la séparation spontanée des phases. En raison de cette séparation compétitive des phases, il a été possible de contrôler la rugosité de surface des films et, ainsi, de régler la réflectance à une longueur d'onde déterminée en utilisant l'épaisseur du film comme paramètre de contrôle. Ainsi, il a été démontré que l'origine des variations optiques observées pour cette composition est l'augmentation de la rugosité de surface.

Enfin, il a été démontré que la séparation spontanée des phases (ici pour le système Zr-Mo) est un phénomène plus général. Elle peut être obtenue dans d'autres alliages binaires montrant une transition induite d'une phase amorphe à une phase cristalline uniquement en changeant la composition de l'alliage. C'est également le cas du système Zr-W ou du système Zr-V (en cours de caractérisation dans les travaux de thèse de Quentin LIEBGOTT - Figure 49).

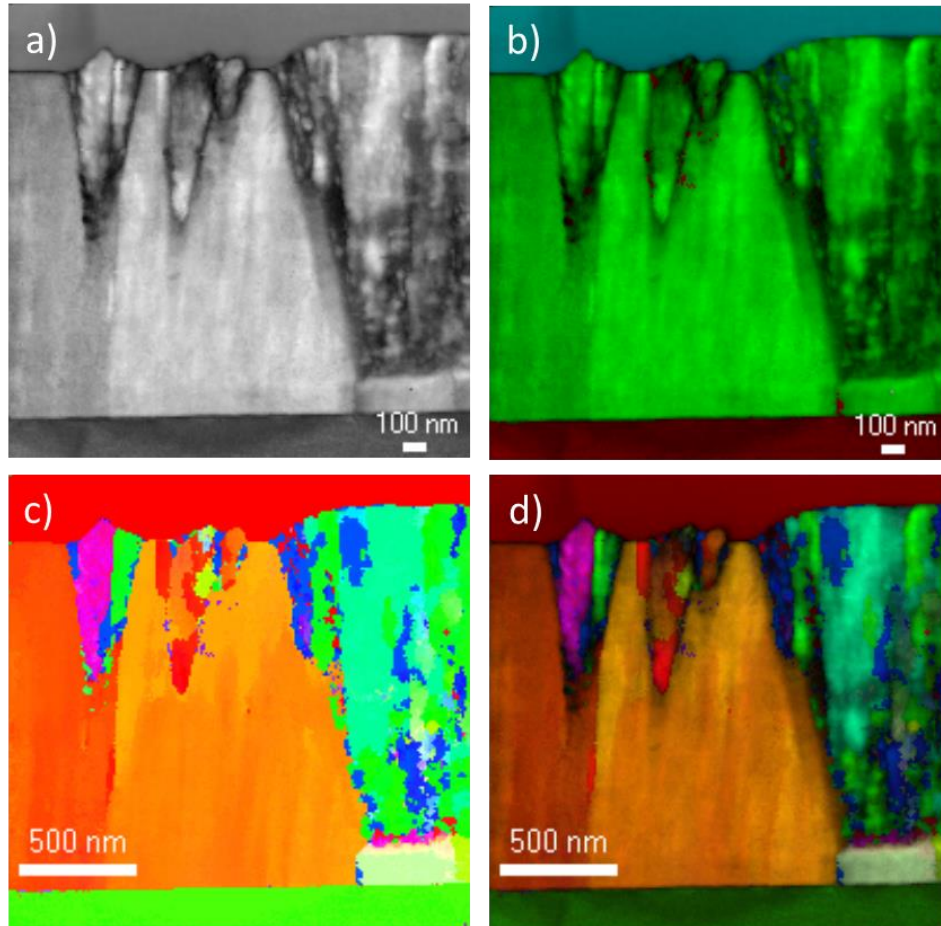


Figure 49 – exemple de cartographies de phases (b) et d'orientations (c et d avec l'indice de confiance) obtenus pour un échantillon du système ZrV (a). Légendes des couleurs : pour la cartographie de phases (b) : bleu (amorphe – Pt protégeant la lame FIB) vert : ZrV rouge : silicium / pour les cartographies d'orientation (c & d) les couleurs changent en fonction de l'orientation du grain

Dans le système Ti-O [63], un phénomène similaire se produit, mais avec une morphologie différente de la phase cristalline. Ceci suggère que la géométrie dans laquelle la phase cristalline se développe peut être modifiée en variant la pression de travail. Cette hypothèse a été testée pour le système Zr-Mo. Deux séries de dépôts ont été réalisées pour cette partie de l'étude. Dans la première série, des films monocouches ont été synthétisés avec une pression de travail en argon de 0,5 Pa et une épaisseur de 1,1 μm . Dans la deuxième série, des films bicouches ont été synthétisés, composés d'une première couche déposée à une pression d'argon de travail élevée de 2 Pa avec une épaisseur de 100 nm, suivie d'une seconde couche déposée à 0,5 Pa et avec une épaisseur de 1,1 μm .

Les observations révèlent que, pour des compositions supérieures à 64 at.% de Mo (côté cristallin de la transition amorphe/nanocristallin), les films présentent la structure cubique centrée du Mo, avec des distances interréticulaires plus grandes que dans Mo pur en raison de l'incorporation d'atomes de Zr et des grains de plus en plus grands (Figure 50). Pour des

compositions inférieures à 61 at.% de Mo (côté amorphe), une phase amorphe est observée dans chaque échantillon sauf pour le film bicouche où la composition se rapproche de la transition cristalline (61 at.% de Mo), où un mélange amorphe-cristallin est observé.

L'évolution structurale des films monocouches et bicouches des côtés cristallin et amorphe de la transition peut être résumée comme suit :

- Films monocouches (Figure 50) : Du côté cristallin, une diminution de la teneur en Mo conduit à une augmentation de l'orientation préférentielle. Du côté amorphe, le phénomène de croissance compétitive entre les phases cristalline et amorphe n'est pas détecté.
- Films bicouches (Figure 51) : Du côté cristallin, une diminution de la teneur en Mo conduit à une évolution vers une orientation quasi-aléatoire des grains. Le phénomène de croissance compétitive entre les phases cristalline et amorphe est également observé près du côté amorphe (61 at% de Mo).

Ces observations peuvent être expliquées par le fait qu'une augmentation de la teneur en Zr rend la nucléation dans la structure cubique centrée du Mo plus difficile, ce qui conduit à moins de grains cristallins mais à une croissance plus large des grains qui parviennent à nucléer. De plus, le dépôt d'une bicouche favorise la nucléation, ce qui conduit à des colonnes cristallines plus petites.

Enfin, puisque les résultats démontrent que la forme géométrique de la phase cristalline peut être modifiée en ajustant la pression de travail, cette observation suggère que le phénomène de croissance compétitive entre les phases cristalline et amorphe est un phénomène plus général et peut s'appliquer à d'autres systèmes.

Ce phénomène de croissance compétitive est donc très prometteur pour être utilisé dans différentes applications comme par exemple les films antibactériens.

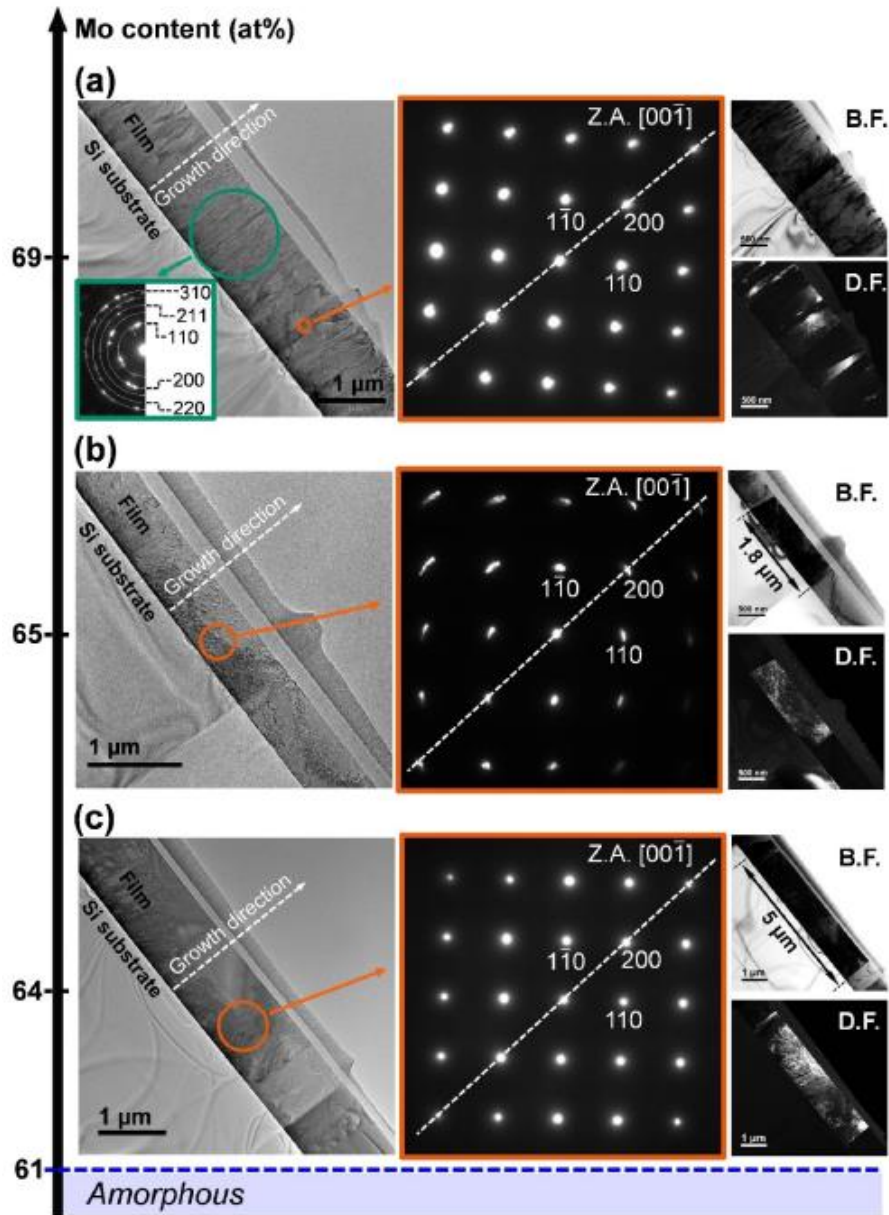


Figure 50 - Evolution de la microstructure de films monocouche pour des compositions proches de la transition amorphe/cristallin, pour une ligne de gauche à droite : lecture de la composition sur l'échelle, image MET correspondant à l'échantillon (à gauche) cliché de diffraction des électrons de la zone entourée en orange (au milieu) et images MET en champ clair (BF) et en champ sombre (DF) pour localiser les cristallites. Les observations ont été réalisées pour des échantillons avec 69 at% de Mo (a), 65 at.% de Mo (b) et 64 at.% de Mo (c)

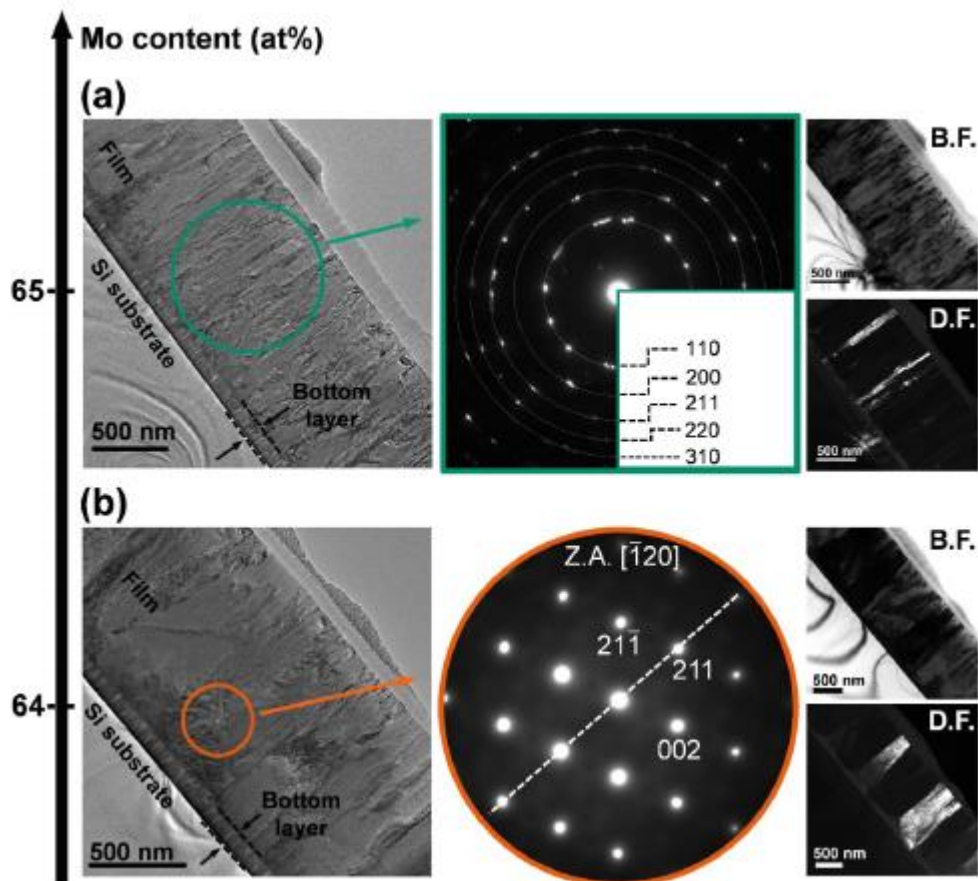


Figure 51 - Evolution de la microstructure de films bicouches pour des compositions proches de la transition amorphe/cristallin, lecture pour une ligne de gauche à droite : lecture de la composition sur l'échelle, image MET correspondant à l'échantillon (à gauche) cliché de diffraction des électrons de la zone entourée en orange (au milieu) et images MET en champ clair (BF) et en champ sombre (DF) pour localiser les cristallites. Les observations ont été réalisées pour des échantillons avec 65 at% de Mo (a) et 64 at.% de Mo (b)

Ces travaux ont donné lieu à 5 publications dans des revues à comité de lecture ainsi à des présentations dans des congrès :

P21. Structural and mechanical properties of $Zr_{1-x}Mo_x$ thin films: From the nano-crystalline to the amorphous state

A Borroto, S Bruyère, N Thurieau, C Gendarme, E Jimenez-Piqué, JJ Roa, J.F.Pierson, F.Mücklich, D.Horwat

Journal of Alloys and Compounds **729** (2017) 137-143

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.153>

P33. Controlling surface morphology by nanocrystalline/amorphous competitive self-phase separation in thin films: thickness-modulated reflectance and interference

A Borroto, S Bruyère, S Migot, JF Pierson, T Gries, F Mücklich, D Horwat

Acta Materialia **181** (2019) 78-86

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.036>

P47. Composition-driven transition from amorphous to crystalline films enables bottom-up design of functional surfaces

A. Borroto, A.C. García-Wong, S. Bruyère, S. Migot, D. Pilloud, J.F. Pierson, F. Mücklich, D. Horwat

Applied Surface Science, 538, (2021) 148133

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148133>

P49. Growth kinetics and origin of residual stress of two-phase crystalline–amorphous nanostructured films

A. Borroto, S. Bruyère, S. Migot, J.F. Pierson, F. Mücklich, D. Horwat

Journal of Applied Physics 129 (14), (2021) 145301

<https://doi.org/10.1063/5.0044029>

P62. Deposition rate controls nucleation and growth during amorphous/nanocrystalline competition in sputtered Zr-Cr thin films

Q. Liebgott, A. Borroto, Z Fernández-Gutiérrez, S Bruyère, F Mücklich, D Horwat

Journal of Alloys and Compounds 936 (2023) 168258

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168258>

Références bibliographiques

[62] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, Thin Solid Films. 515 (2006) 1229–1249. doi:10.1016/j.tsf.2006.06.027

[63] R. Gago, M. Vinnichenko, A. Redondo-Cubero, Z. Czigány, L. Vázquez, Surface Morphology of Heterogeneous Nanocrystalline Rutile/Amorphous Anatase TiO₂ Films Grown by Reactive Pulsed Magnetron Sputtering, Plasma Process. Polym. 7 (2010) 813–823. doi:10.1002/ppap.200900182.