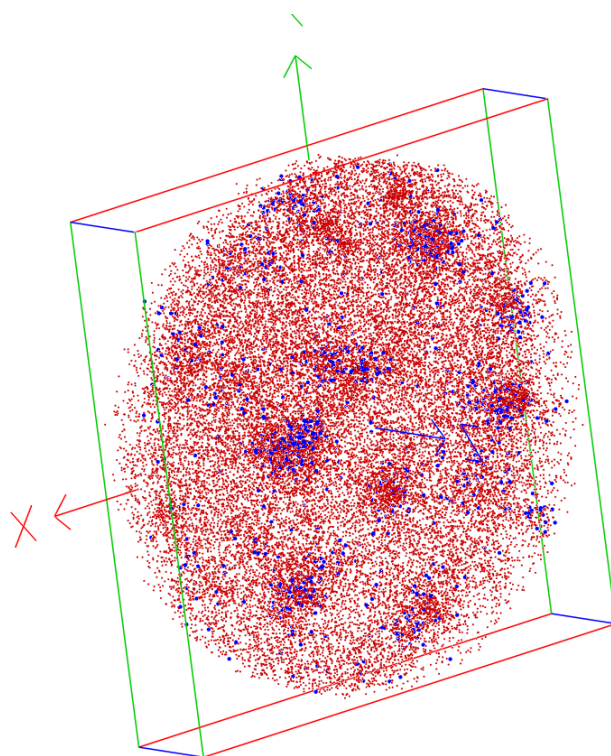


# Étude à l'échelle atomique de matériaux dopés pour des applications optiques, par Sonde Atomique Tomographique



28 mm

## Étudiants :

Thaïs COUBRUN

Yves LE GUENNEC

Zhihan WANG

Maria-Bianca ZUGRAVU

## Enseignant-responsable du projet :

Rémi DÉMOULIN



**Date de remise du rapport :** 17/06/2018

**Référence du projet :** STPI/P6/2018 – 41

**Intitulé du projet :** Étude à l'échelle atomique de matériaux dopés pour des applications optiques, par sonde atomique tomographique

**Type de projet :** Étude bibliographique et Traitement de données obtenues en SAT

**Objectifs du projet :**

- Étudier les terres rares
- Comprendre les enjeux de leurs utilisations
- Comprendre le fonctionnement de la sonde atomique
- Expliquer l'origine des changements dans les propriétés physiques d'un matériau dopé aux terres rares
- Travailler en groupe

**Mots-clés du projet :** Terres rares, Sonde Atomique, Dopage

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE ROUEN  
DÉPARTEMENT SCIENCES ET TECHNIQUES POUR L'INGÉNIEUR  
685 AVENUE DE L'UNIVERSITÉ BP 08 - 76801 SAINT-ÉTIENNE-DU-ROUVRAY  
TÉL : +33 2 32 95 66 21 - FAX : +33 2 32 95 66 31

# Table des matières

<b>Notations et Acronymes</b>	<b>4</b>
<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>Organisation du travail</b>	<b>6</b>
<b>1 Les Terres Rares</b>	<b>7</b>
1.1 Terres rares et propriétés optiques . . . . .	7
1.1.1 Généralités . . . . .	7
1.1.2 Production et exploitation . . . . .	8
1.1.3 Propriétés optiques . . . . .	8
1.2 Les intérêts du dopage aux terres rares dans $SiO_x$ . . . . .	10
1.2.1 Les matériaux dopés aux terres rares dans $SiO_x$ . . . . .	10
1.2.2 Les autres matériaux de type oxydes . . . . .	11
1.3 Utilisation des terres rares dans les procédés d'optoélectronique et photonique . . . . .	11
1.3.1 Utilisations des terres rares . . . . .	11
1.3.2 Utilisations du cérium . . . . .	12
1.3.3 Recyclage et impact environnemental . . . . .	13
<b>2 La Sonde Atomique Tomographique</b>	<b>14</b>
2.1 Historique . . . . .	14
2.2 Description du système . . . . .	15
<b>3 Traitement des données obtenues en SAT</b>	<b>17</b>
3.1 Détermination d'un spectre de masse . . . . .	17
3.2 Reconstruction à l'échelle atomique . . . . .	18
3.3 Composition en atomes de l'échantillon . . . . .	19
3.4 Profil de composition au niveau d'une nanoparticule . . . . .	20
3.5 Évolution de la composition des nanoparticules en fonction du traitement thermique . . . . .	21
3.6 Influence de la concentration en dopant sur la taille des nanoparticules . . . . .	22
3.7 Conclusion sur le traitement des données . . . . .	22
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>23</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>24</b>

# Notations et Acronymes

**SAT** : Sonde Atomique Tomographique

**GPM** : Groupe de Physique des Matériaux

**TR** : Terres rares

# Introduction

Les dernières décennies ont vu la miniaturisation et l'augmentation rapide de la vitesse de fonctionnement des composants de la microélectronique à base de silicium, comme les transistors, utilisés dans la plupart de nos appareils électroniques.

Cependant, la vitesse de calcul des ces composants a longtemps été bridée par la vitesse de propagation du signal électrique dans les interconnexions métalliques, d'où l'idée de transmettre ces informations par voie optique, au travers du silicium, technique bien plus rapide et non soumise à l'effet Joule contrairement aux connexions métalliques.

Or, le silicium massif n'est pas un bon émetteur de lumière, il faut qu'il soit dopé par des ions optiquement actifs comme les terres rares, dont les propriétés optiques sont dépendantes de leur disposition au sein de la couche de silicium, qui est encore mal connue et difficilement accessible avec les microscopes classiques comme le microscope électrique à balayage.

L'arrivée de la sonde atomique laser en 2006, autorisant l'étude à l'échelle atomique des semi-conducteurs, va ainsi permettre d'expliquer les différences observées dans les propriétés des matériaux dopés, par les changements structuraux à l'échelle atomique de ces matériaux, permettant ainsi d'améliorer les performances de nos composants en micro-électronique.

Au cours de ce projet, nous nous intéresserons donc, dans une première partie, aux propriétés des terres rares ainsi qu'aux utilisations que l'on peut en faire, comme le dopage de matériaux semi-conducteurs afin d'obtenir des propriétés de photoluminescence.

Dans une seconde partie, on présentera l'historique et le fonctionnement de la sonde atomique tomographique. Celle-ci est maintenant utilisée dans de nombreux domaines comme la métallurgie, où elle permet l'étude de la composition des précipités, de l'interface entre deux matériaux ou des impuretés du métal ; mais également en nano-électronique, afin d'étudier la répartition des dopants dans les composants électroniques.

Enfin, ce projet sera l'occasion d'étudier, à l'aide de la sonde atomique, l'oxyde de Silicium  $\text{SiO}_x$  dopé aux Terres Rares (des ions cérium  $\text{Ce}^{3+}$  dans notre cas), afin d'expliquer l'origine des propriétés optiques (photoluminescence suite à l'excitation du matériau avec un laser) que nous observons ainsi que l'influence des paramètres comme la concentration en dopant ou le traitement thermique sur la photoluminescence et la structure du matériau.

# Organisation du travail

Notre travail se présente en deux parties, une partie bibliographique et une partie de traitement de données.

Pour la répartition du travail, nous avons tous les quatre commencé par le traitement de données obtenues en Sonde Atomique Tomographique pendant les séances de P6 puisque l'on devait utiliser le logiciel *GPM 3D Soft* sur l'ordinateur de Monsieur DÉMOULIN. Quand cette partie a été bien avancée, nous nous sommes répartis les recherches bibliographiques et chacun s'est chargé d'une partie bien spécifique qu'il travaillait également chez lui.

Thaïs s'est chargée des terres rares en général et de leurs propriétés optiques ainsi que de la répartition des tâches. Elle a également rédigé l'introduction et la conclusion.

Zhihan quant à elle a décrit l'intérêt du dopage aux terres rares dans  $SiO_x$ .

La recherche des utilisations des terres rares dans les procédés optoélectronique et photonique a été effectué par Maria-Bianca.

Enfin, Yves s'est chargé d'expliquer le fonctionnement de la sonde atomique tomographique et a fini le traitement de données. Il s'est également chargé de mettre en pages le rapport avec  $\LaTeX$  et de réaliser les schémas que vous trouverez dans ce rapport.

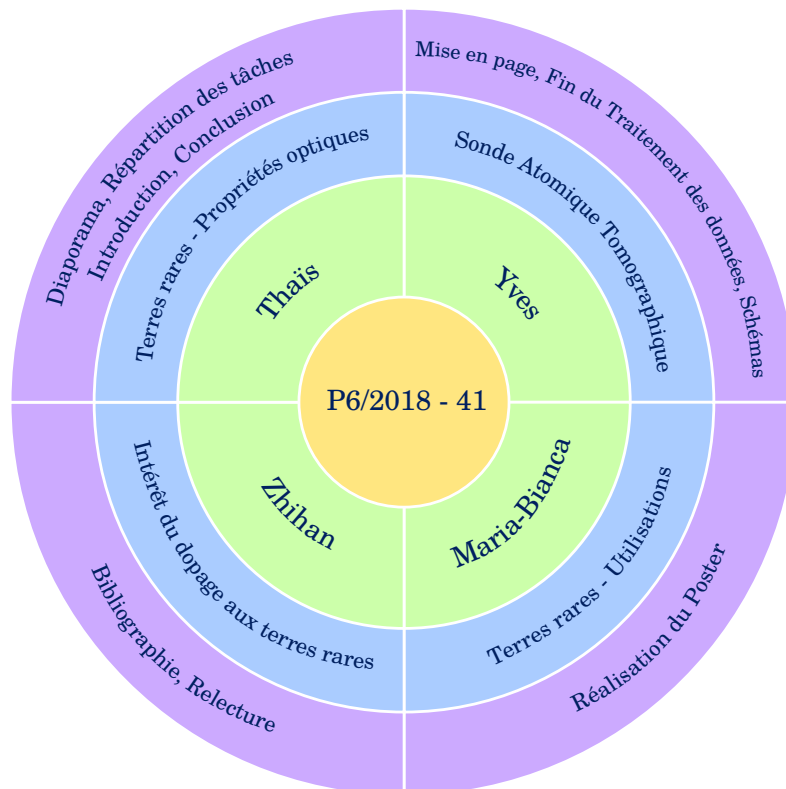


FIGURE 1 – Organigramme des tâches réalisées





### 1.1.2 Production et exploitation



FIGURE 1.2 – Pays disposant de réserves de terres rares

D'après le *United States Geological Survey* (USGS), les pays qui disposaient des plus grandes réserves de terres rares en 2015 étaient :

1. la Chine
2. le Brésil
3. les États-Unis
4. l'Inde
5. l'Australie
6. la Malaisie
7. la Russie
8. le Vietnam

Il faut tout de même faire attention, car il existe une grande incertitude autour des estimations des réserves de terres rares dans le monde, en effet tous les gisements n'ont pas forcément été découverts. De plus, il ne faut pas oublier que ces matériaux sont des ressources stratégiques puisqu'ils sont impliqués dans un grand nombre de procédés de fabrication de technologies récentes et futures ; les États entretiennent donc une certaine opacité quant à leurs découvertes.

Nous pouvons aussi noter que les États-Unis ont été les premiers producteurs mondiaux jusque dans le milieu des années 1980, dépassés par la Chine qui commence l'extraction d'immenses gisements découverts en Mongolie intérieure (en 1927 mais seulement exploités à partir des années 1980). Exploitant et vendant ses minerais à très bas prix et disposant d'une main d'œuvre bon marché, la Chine se moque des faibles conditions de travail et des dégâts environnementaux. Elle impose des quotas et des taxes sur les terres rares (pour préserver ses ressources sur le long terme) et prend donc le monopole sur la production.

Les pays occidentaux cherchent donc à réduire leur dépendance vis à vis de ce pays en trouvant d'autres sources d'approvisionnement. Les États-Unis reprennent l'exploitation de *Mountain Pass* (fermée en 2002 du fait des dégradations environnementales provoquées par ce type de mine, mais également à cause de la Chine). De plus, l'Australie est en fort développement de production grâce à la mine de *Mount Weld*. On peut noter l'entrée de deux nouveaux pays dans le marché : le Groenland et la Corée du Nord.



FIGURE 1.3 – Mines de terres rares

### 1.1.3 Propriétés optiques [3]

Pour un atome classique, ses couches les plus internes se remplissent progressivement suivant  $Z$  croissant, or, pour les terres rares, la couche interne  $4f$  se remplit après les couches plus externes  $5s$ ,  $5p$  et  $6s$ . C'est cette anomalie qui permet les propriétés de ces éléments. À partir du xénon (gaz rare qui précède les lanthanides), la configuration électronique des terres rares s'écrit :

$$TR : [Xe]6s^2 4f^n \quad \text{ou} \quad [Xe]6s^2 4f^n 5d^1 \quad (n \in [0; 14]).$$

Il est connu que les terres rares sont dites « optiquement actif » mais uniquement sous la forme d'ions  $TR^{3+}$ , on obtient donc la structure suivante :

$$TR^{3+} : [Xe]4f^{n-1}$$

Les propriétés optiques des terres rares viennent du fait que, comme représenté sur le schéma ci-contre, la couche  $4f$  se trouve à l'intérieur des couches  $5p$  et  $5s$ , la couche  $4f$  n'est donc pas influencée par l'environnement dans lequel se trouve la terre rare puisqu'elle est protégée de l'extérieur par les couches précédemment citées. Mais, la couche  $4f$  étant incomplète, des échanges vont pouvoir se faire à l'intérieur de cette couche, et vont déterminer les propriétés spécifiques de chacune des terres rares.

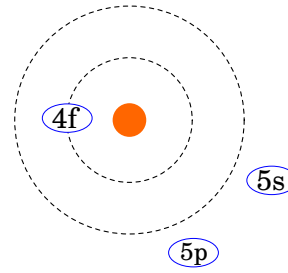


FIGURE 1.4 – Représentation de la structure d'une terre rare

Étant composée de plusieurs niveaux d'énergie, la couche  $4f$  peut être représentée sous la forme de diagramme en énergie (figure 1.5).

Quand on va exciter notre échantillon à l'aide d'un laser, on va monter d'un niveau (ou plus) d'énergie, mais l'élément n'étant pas stable, il va redescendre à son niveau fondamental en émettant un photon. On va donc obtenir les diagrammes en énergie ainsi que les spectres de photoluminescence précis suivants :

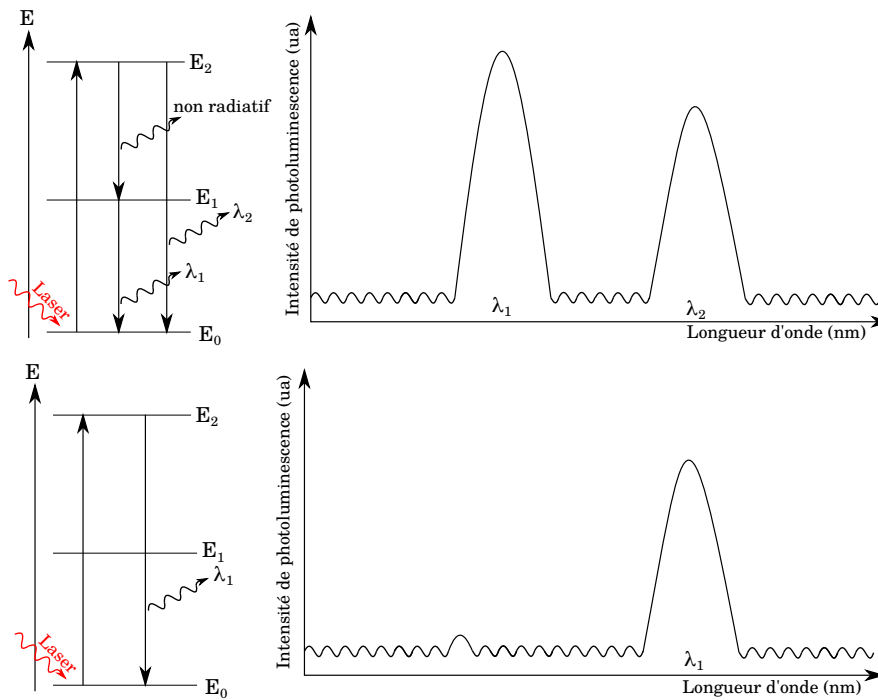


FIGURE 1.5 – Diagrammes d'énergie et spectres de photoluminescence correspondants

Nous allons expliquer les différentes étapes afin de mieux comprendre ce qu'il va se passer.

Au début, on part de l'état fondamental. Quand on va utiliser le laser, l'énergie fournie va être suffisante pour accéder à un niveau d'énergie supérieur (état excité). Mais l'état étant instable, il va redescendre vers l'état fondamental avec un dégagement d'énergie sous forme de photons.

Comme on peut le voir sur les figures, on peut obtenir des résultats différents avec une, deux (ou plus) longueurs d'onde d'émission. Cela dépend de la probabilité de descendre d'une façon plutôt que d'une autre. Dans les différents cas, la largeur des spectres d'émission est très fine car les photons sont tous émis avec la même longueur d'onde  $\lambda$ .

Le cérium a pour particularité, plutôt que les photons soient émis entre les niveaux d'énergie ( $E_0$  et  $E_2$  par exemple), sont émis entre les bandes  $5d$  et  $4f$ . Le passage de  $5d$  vers  $4f$  peut donc se faire avec une large gamme de longueur d'onde, le spectre va ainsi être plus étendu.

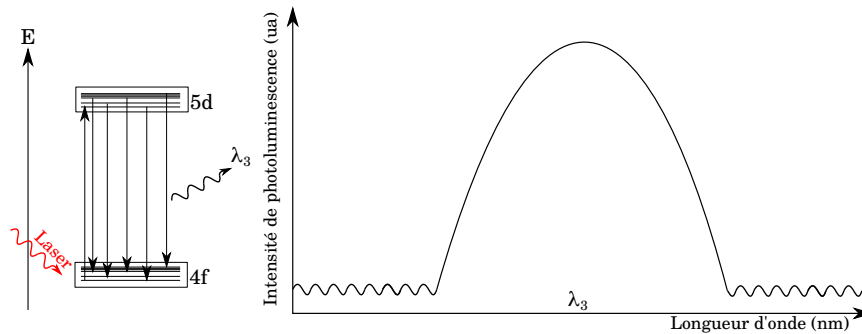


FIGURE 1.6 – Diagramme et spectre de photoluminescence du cérium

Les diagrammes précis et étendus sont tout deux utilisés, mais dépendent bien évidemment de l'utilisation que l'on veut en faire. Puisque chaque terre rare émet à une longueur d'onde précise, en fonction de l'utilisation que l'on veut en faire, on utilisera plus facilement une terre rare qu'une autre. Par exemple le Cérium émet dans le bleu et pourra être utilisé pour une LED de couleur bleue alors que l'Erbium qui émet dans l'infrarouge sera parfait pour le développement des fibres optiques en télécommunication.

## 1.2 Les intérêts du dopage aux terres rares dans $SiO_x$ [8, 12, 15, 18]

### 1.2.1 Les matériaux dopés aux terres rares dans $SiO_x$

Ces dernières années, l'intérêt pour les ions de terres rares luminescents s'est concentré sur l'erbium trivalent ( $Er^{3+}$ ). Le spectre de perte de la fibre de silice (1.7) a deux "fenêtres" à faible perte : une entre 1200 et 1350 nm, et l'autre (appelée "fenêtre à très faible perte") autour de 1450-1600 nm. La fenêtre de 1500 nm est la région de longueur d'onde de choix pour les télécommunications, et coïncide fortuitement avec la transition intra-4f  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de 1535 nm de l'ion  $Er^{3+}$  (1.8). Le développement de l'amplificateur à fibre dopée à l'erbium a exploité la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et a permis la transmission et l'amplification de signaux dans la région 1530-1560 nm sans nécessiter de conversion optique-électrique coûteuse. Il offrait plusieurs avantages par rapport à l'amplification électrique, notamment la capacité de produire simultanément un gain à plusieurs longueurs d'ondes différentes.

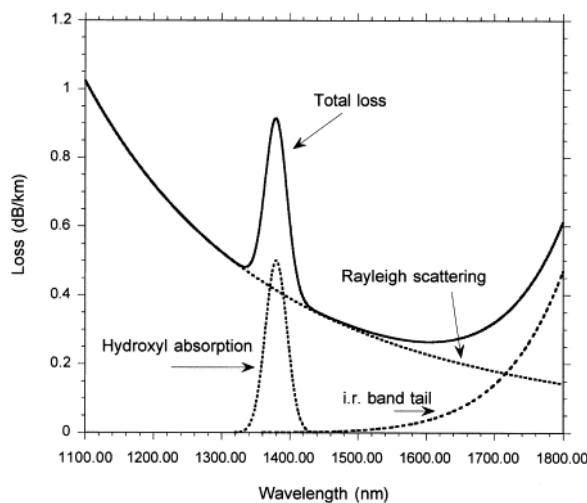


FIGURE 1.7 – Spectre de perte de la fibre de silice

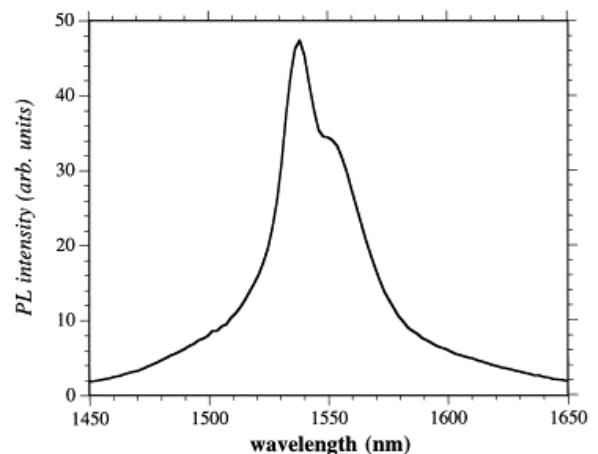


FIGURE 1.8 – Spectre de photoluminescence de l'ion erbium  $Er^{3+}$

Pour cette raison, la plupart des travaux dans ce domaine ont été centrés sur l'optimisation de la solubilité dans l'erbium et à l'émission dans des verres à base de silice pour fibres et guides d'ondes planaires. (Principe : La solubilité de la terre rare dans la silice est limitée à des concentrations relativement modestes par groupement et interactions ion-ion. Les ions de terres rares trivalents occupent des sites coordonnés de manière octaédrique dans la silice avec six atomes d'oxygène voisins les plus proches. Les longueurs de liaison Er-O typiques sont comprises entre 2,25 et 2,3 Å.) Il semble que la formation d'espèces stables d' $ErO_6$  soit une condition préalable

à une luminescence efficace dans la silice. L'accent dans la silice dopée à l'erbium est sur de longues durées de vie luminescentes pour permettre une amplification optique.

## 1.2.2 Les autres matériaux de type oxydes

**Oxyde  $BaTiO_3$  dopé aux TR** Les échantillons dopés aux oxydes de terres rares de faible rayon ionique (Dy, Ho, Er) ont montré une résistivité plus faible dans l'atmosphère réductrice, mais une résistivité plus élevée dans l'atmosphère oxydante au stade de refroidissement, comparativement aux ions plus grands (La, Sm, Gd) des échantillons dopés. Les condensateurs céramiques multicouches avec des électrodes Ni utilisant des matériaux dopés aux ions plus petits présentaient un taux de vieillissement plus faible et une durée de vie plus longue.

**Terre rare dopée au cérium** Les conductivités ioniques du système d'oxyde de cérium-terre rare ont été étudiées en relation avec leurs structures, leurs conductivités électriques et leurs réductibilités. Les oxydes de terres rares étaient solubles dans le réseau de fluorure d'oxyde de cérium à de faibles concentrations d'additifs. Les conductivités électriques des systèmes d'oxyde de cérium-terre rare dépendaient des rayons ioniques du cation ajouté. Les échantillons de samarium et d'oxyde de cérium ajoutés au gadolinium ont montré la conductivité électrique la plus élevée en raison des rayons ioniques proches de  $Sm^{3+}$  et de  $Gd^{3+}$  au rayon de  $Ce^{4+}$ . Les échantillons d'oxyde de cérium-samarium présentaient une puissance élevée pour les piles à combustible à oxyde solide à des températures relativement basses (873-1073 K).

## 1.3 Utilisation des terres rares dans les procédés d'optoélectronique et photonique

### Pourquoi les terres rares ?

Les terres rares, aussi appelées métaux stratégiques, possèdent des propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques très recherchées dans l'industrie des nouvelles technologies. L'intérêt pour ces métaux apparaît dès le début du XIXe siècle, mais la généralisation de leur utilisation date des années 1970. Aujourd'hui, on les retrouve dans la production d'aimants permanents, dans certains alliages métalliques et comme catalyseurs dans l'industrie pétrolière et automobile. Elles sont également utilisées dans le secteur de l'aviation et des énergies renouvelables (moteurs de voiture électrique ou hybride, batteries d'éoliennes).

### 1.3.1 Utilisations des terres rares [16, 6]

#### Applications liées aux propriétés optiques

- *Cathodoluminescence* : dans les téléviseurs LCD et plasma, les couleurs sont obtenues à l'aide de terres rares. Par exemple, le rouge est obtenu à partir d'ions europium  $Eu^{3+}$  dans une matrice d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$ , qui n'a pas seule de propriété de luminescence. Le bleu, quant à lui, est obtenu à partir d'ions europium  $Eu^{2+}$  dans une matrice d'aluminate  $BaMgAl_{10}O_{17}$ , et le vert à partir d'ions terbium  $Tb^{3+}$  dans une matrice de borate d'yttrium et gadolinium  $YGdBO_3$ .
- *Radioluminescence* : les terres rares sont utilisées dans le domaine des rayonnements de hautes énergies (rayons X, gamma, particules alpha, bêta, neutrons). Elles sont par exemple utilisées, en radiographie médicale, dans les écrans renforçateurs de rayons X, à la place du tungstate de calcium ( $CaWO_4$ ), permettant ainsi de réduire les doses d'irradiations.
- *Photostockage* : l'europium  $Eu$  dans une matrice de carbonate de strontium et d'oxyde métallique forme une poudre émettant une lumière visible pendant plus de 10 heures suite à une irradiation de 10 minutes.
- *Fluorescence* : les lampes fluorescentes fonctionnent à partir de vapeur de mercure à basse pression qui excite un enrobage luminophore composé, pour les lampes fluocompactes, de 69,2% d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$ , de 11% d'oxyde de cérium  $CeO_2$ , de 8,5% d'oxyde de lanthane  $La_2O_3$ , de 4,9% d'oxyde d'europium  $Eu_2O_3$  et 4,6% d'oxyde de terbium  $Tb_2O_3$ .

**Applications liées aux propriétés magnétiques** Les terres rares possèdent des propriétés magnétiques importantes, mais en dessous de la température ambiante. Par exemple, le gadolinium  $Gd$  a le point de Curie<sup>1</sup> le plus élevé, à 19°C. Les terres rares sont paramagnétiques ou diamagnétiques à température ambiante.

1. température au dessus de laquelle un matériau perd son aimantation permanente

### Autres applications

- **Métallurgie** : l'yttrium métal est utilisé pour améliorer la tenue aux chocs thermiques des aciers pour pipeline.
- **Céramiques** : l'oxyde d'yttrium est utilisé pour stabiliser à haute température la structure cubique de la zirconite ( $ZrO_2$ ). La zirconite cubique est utilisée comme imitation du diamant à cause de ses propriétés de réfraction de la lumière, similaires à celles du diamant. L'oxyde d'erbium est quant à lui utilisé comme pigment rose des céramiques.
- **Verres** : les oxydes de terres rares peuvent colorer les verres :  $CeO_2$  (1 à 3 %) associé à  $TiO_2$  (2 à 6 %) donne une couleur jaune clair à orange, l'oxyde d'erbium donne du rose pâle, l'oxyde de néodyme du violet et l'oxyde de praséodyme du vert clair, lorsqu'ils sont incorporés à hauteur de 2 à 5% à la matrice du verre.
- **Batteries NiMH (nickel-metal hydride)** : ces batteries sont constituées d'une électrode positive en oxyhydroxyde de nickel  $NiO(OH)$  et d'un électrolyte d'hydroxyde de potassium  $KOH$  et d'un alliage Nickel-Lanthane  $LaNi_5$ . Elles remplacent les batteries contenant du cadmium toxique.

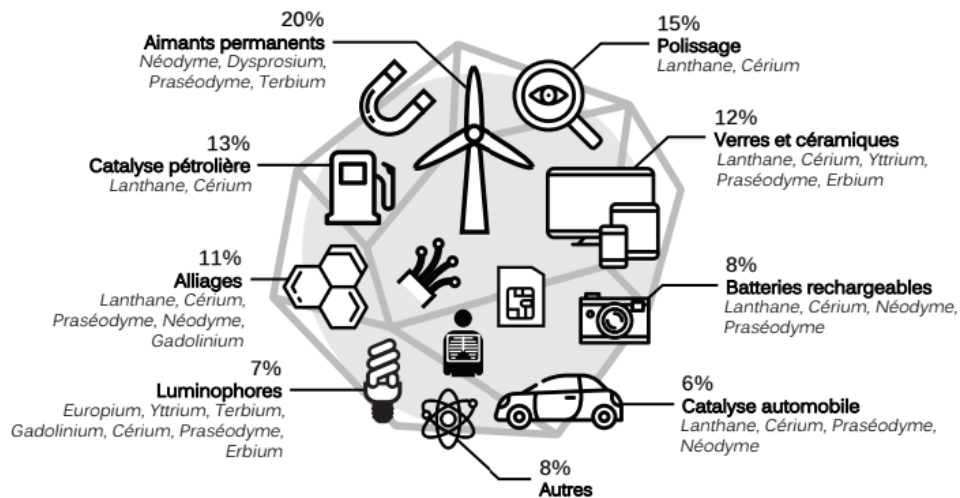


FIGURE 1.9 – Utilisation des Terres Rares

**Une utilisation un peu moins connue - Stabilisateurs de la flore intestinale** Les terres rares peuvent adapter la composition chimique et le pH du tube digestif, car elles se présentent comme des molécules qui ne sont pas absorbées. Le lanthane étant une molécule cationique, il permet ainsi de lier le phosphore et d'autres ions anioniques dans le tube digestif. La modification de la composition chimique de l'intestin entraînerait également une modulation de la flore digestive avec des effets bénéfiques sur la santé du tube digestif.

### 1.3.2 Utilisations du cérium [16]

#### Industrie du verre et des céramiques

- Polissage du verre optique
- Décoloration du verre
- Agent anti-brunissement des verres
- Émaux et céramiques :  $CeO_2$  est utilisé comme opacifiant des émaux, en concurrence avec  $TiO_2$
- Pigment rouge ( $Ce_2S_3$ , sulfure de cérium) pour colorer les matières plastiques

**Manchons incandescents** C'est la première utilisation des terres rares, en 1891, par Carl AUER von WELSBACH (chimiste autrichien) qui a mis au point un manchon incandescent permettant l'éclairage par candoluminescence<sup>2</sup> grâce au gaz de ville.

#### Pot catalytique des automobiles

<sup>2</sup> émission de lumière d'intensité supérieure, pour certaines longueurs d'onde, à celle qui serait produite par incandescence pour la même température

**Additif au carburant diesel** En ajoutant au carburant diesel un additif organo-soluble qui contient 6% de cérium, sous forme organométallique, on peut améliorer la combustion des composés poly-aromatiques condensés (cancérogènes) émis par les moteurs diesel et ainsi diminuer la pollution et la fumée noire émise.

### 1.3.3 Recyclage et impact environnemental

**Recyclage [13]** L'intérêt pour le recyclage des TR a notamment pour origine le monopole chinois sur le marché. Il permet également d'atténuer les conséquences néfastes sur l'environnement ainsi que les risques qui sont impliqués par leur traitement. Pourtant, seulement 1% des TR sont recyclés. Ainsi, les quantités récupérées sont très faibles, présentent des impuretés et les efforts ne répondent pas aux attentes du marché. Pour illustrer les difficultés rencontrées pendant le processus de recyclage, on peut évoquer le groupe chimique belge *Solvay*, qui avait lancé une activité de recyclage de terres rares en 2011, mais qui vient d'en annoncer l'arrêt, faute de rentabilité.

**Peut-on totalement les remplacer ? [1]** Une alternative au recyclage des TR consiste en l'amélioration de l'efficacité de leur utilisation et la mise en œuvre de la technologie de remplacement. Nissan, par exemple, a découvert qu'il pouvait réduire de 40% son utilisation du dysprosium dans les aimants utilisés pour alimenter le moteur électrique de son véhicule électrique *Leaf*. Tesla Motors est allé encore plus loin en utilisant un moteur à induction à rotor en cuivre qui ne contient pas de TR dans son véhicule électrique modèle S. D'autres chercheurs se concentrent sur l'utilisation de nanoparticules microscopiques contenant des éléments tels que le cobalt, le fer et le carbone avec des propriétés magnétiques sous forme de poudre. Le professeur Keith PULLEN de *City University London* a déclaré que la technologie du volant d'inertie, qui utilise de lourdes roues tournantes pour exploiter l'énergie et créer une réserve de marche, pourrait être particulièrement utile dans des endroits comme Abu Dhabi, où l'énergie renouvelable a été développée, mais où les températures élevées compliquent le fonctionnement des batteries standard utilisées pour stocker l'énergie.

**La réduction d'utilisation des terres rares pour des raisons écologiques [7]** En plus de leur coût important de production, l'extraction de TR entraîne des risques pour la santé, vu que ces métaux sont radioactifs et cancérogènes. En effet, ils rejettent une quantité énorme de gaz contenant de l'acide sulfurique et plusieurs autres gaz toxiques.

La faune et la flore sont aussi soumises à des menaces, car les travaux miniers ioniques employés lors de l'extraction implique le décapage de la couche de terre végétale pour atteindre le minerai et extraire les oxydes de TR. En plus, la végétation ne peut pas se développer après la fermeture du site d'extraction.

L'activité minière permettant d'extraire des TR ioniques nécessite l'utilisation de grandes quantités de sulfate d'ammonium et d'acide oxalique. En conséquence, les écoulements et l'absorption des substances toxiques donnent naissance à des boues et des eaux acides.



FIGURE 1.10 – Mine de Terres Rares de Mountain Pass (États-Unis)

## Chapitre 2

# La Sonde Atomique Tomographique

### 2.1 Historique [14]

**Création du GPM (1967) et invention de la sonde atomique (1969)** L'histoire de la sonde atomique commence avec Erwin MÜLLER (1911-1977), physicien allemand, inventeur du microscope ionique<sup>1</sup> en 1951 à l'Université de Pennsylvanie. Cette technique permet pour la première fois la visualisation des atomes de la surface d'un alliage métallique, mais ne permet pas d'en identifier la nature. Le Groupe de Physique des Matériaux (GPM) est fondé en 1967, c'est l'un des 10 premiers laboratoires de microscopie ionique dans le monde.

L'augmentation du potentiel appliqué à la pointe va provoquer l'évaporation des atomes, faisant ainsi apparaître la couche atomique inférieure, inaccessible jusqu'alors. La mesure du temps de vol des atomes ionisés, lié à leur masse atomique (voir section 2.2), va alors permettre de les identifier. C'est sur ce principe qu'Erwin MÜLLER invente la sonde atomique en 1969.

**Première sonde atomique française (1974)** La petite équipe du GPM va alors concevoir et réaliser, avec les moyens technologiques et financiers dont elle dispose, tous les éléments nécessaires à la réalisation d'une sonde atomique : un générateur haute tension, un générateur d'impulsions de courte durée, une pompe à vide, un système de refroidissement à très basse température de l'échantillon ainsi qu'un amplificateur pour le signal détecté. L'année 1974 voit ainsi la détection des premiers atomes par la sonde atomique du GPM, qui devient le premier laboratoire français à avoir construit une sonde atomique.

**Informatisation de l'acquisition et du traitement des données (1978)** Cette première sonde montre qu'il est désormais possible d'identifier des atomes, cependant elle a un fonctionnement complètement analogique (le temps de vol est mesuré sur un oscilloscope), ce qui rend toute analyse d'échantillon impossible (ou extrêmement longue et fastidieuse). Une seconde version de la sonde est ainsi réalisée en 1978.

**Sonde 3D (1988-1993)** Une sonde munie d'un détecteur commercial sensible à la position voit le jour en 1988 à Oxford, permettant de passer d'une sonde conventionnelle (monodimensionnelle, uniquement profil de concentration) à une sonde permettant d'obtenir une image tridimensionnelle de l'échantillon.

Un nouveau détecteur, plus précis que la version anglaise, va alors être développé par le GPM. La SAT 3D voit ainsi le jour en 1993 et sera commercialisée par la société française CAMECA.

**Sonde laser (2006)** La sonde utilisant des impulsions électriques, cette technique ne fonctionne que pour des matériaux bons conducteurs d'électricité, principalement les métaux, et a tendance à fragiliser les pointes, celles-ci cassant souvent avant la fin de l'analyse à cause de la pression électrostatique. Afin de pouvoir étudier les semi-conducteurs, l'idée d'utiliser un faisceau laser pulsé à la place des impulsions électriques apparaît. Cependant, la technologie d'alors ne permettait des impulsions que de l'ordre de la nanoseconde au minimum, durée trop longue pour contrôler l'évaporation des atomes.

L'arrivée des lasers femtosecondes, dont le GPM fait l'acquisition en 2004, permet le développement de la première sonde atomique laser. Les premières analyses d'atomes de silicium ont alors lieu en 2006.

---

1. Des atomes de gaz rares sont introduits dans une enceinte à ultra-vide et sont ionisés au contact des atomes de la pointe (voir section 2.2), soumis à un fort potentiel électrique (plusieurs kV). Ils sont alors projetés sur un écran de visualisation et forment ainsi une image agrandie de la surface de l'échantillon.

## 2.2 Description du système

La sonde atomique est donc le seul instrument scientifique permettant d'analyser la composition d'un matériau à l'échelle atomique et d'obtenir une modélisation en trois dimensions de l'agencement des atomes au sein de la matière.

L'échantillon à analyser doit d'abord être préparé en forme de pointe très fine (rayon de courbure de l'ordre de 50 à 100 nm) grâce à un faisceau d'ions focalisés (FIB : *Focused Ion Beam*). Il est ensuite placé dans une enceinte à ultra-vide ( $10^{-8}$  Pa) où il est refroidi à très basse température (de l'ordre de 80 K), afin de stabiliser les atomes.

L'échantillon est ensuite transféré dans le compartiment de stockage ( $10^{-9}$  Pa) puis dans le dernier compartiment ( $10^{-10}$  Pa, à l'aide d'une pompe à vide et d'une cryopompe) où il sera analysé.

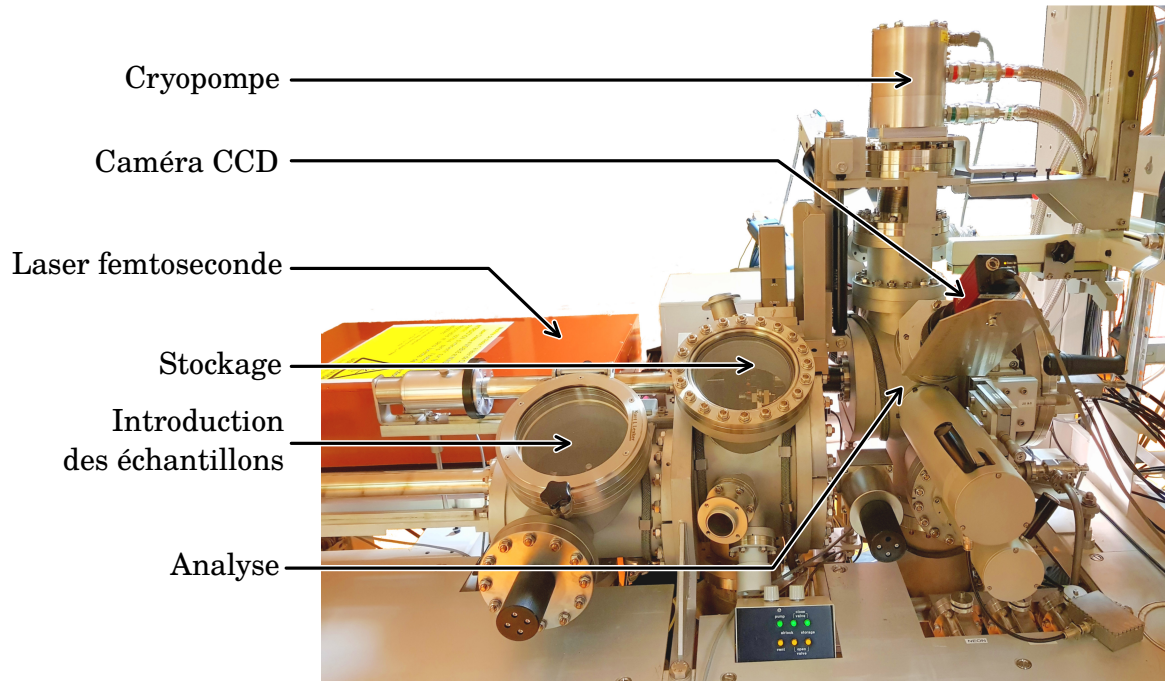


FIGURE 2.1 – Sonde Atomique Tomographique au GPM (modèle *LaWaTAP* pour *Laser assisted Wide angle Tomographic Atom Probe*)

**Fonctionnement de la SAT laser** Nous allons maintenant détailler les différentes étapes permettant l'analyse de l'échantillon (on se référera à la figure 2.2).

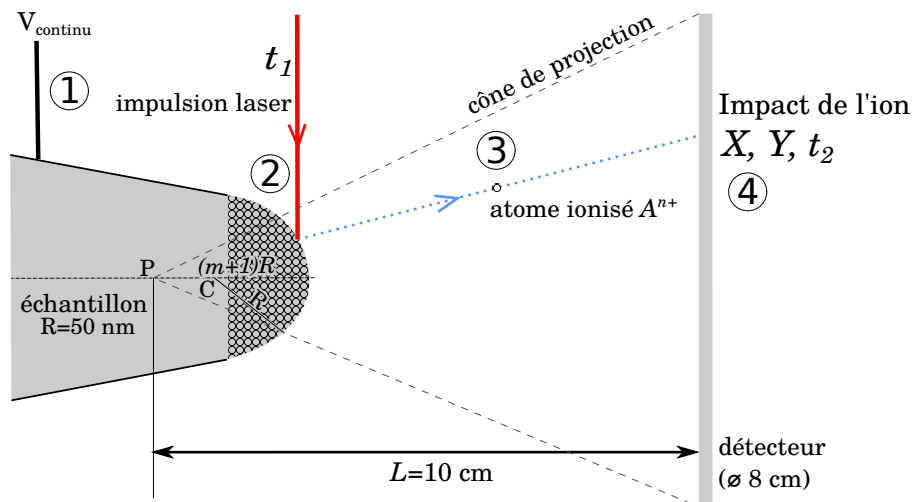


FIGURE 2.2 – Fonctionnement de la sonde atomique laser



1. On crée un champ électrique de plusieurs dizaines de V/nm à l'extrémité de l'échantillon en appliquant un potentiel continu  $V$  de plusieurs kV (effet de pointe).
2. On envoie une impulsion laser ( $500 \cdot 10^{-15}$  s) à l'extrémité de la pointe (le laser est positionné initialement grâce à une caméra CCD).
3. L'impulsion permet l'évaporation contrôlée des atomes de la pointe, en apportant l'énergie nécessaire à l'atome pour s'ioniser.
4. Le détecteur détermine la position  $X$  et  $Y$  et temps  $t_2$  de l'impact.
5. On calcule le temps de vol  $t_{vol} = t_2 - t_1$  pour chaque atome.
6. On détermine le rapport masse/charge et la position sur la pointe (voir ci-après).

**Spectrométrie de masse à temps de vol [5]** L'atome ionisé  $A^{n+}$  évaporé depuis la pointe acquiert une énergie potentielle électrostatique  $E_{pi} = qV = neV$ , il a initialement une énergie cinétique nulle. Lorsqu'il touche le détecteur, il a une énergie cinétique  $E_{cf} = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{1}{2}M \left(\frac{L}{t_{vol}}\right)^2$  et une énergie potentielle nulle.

En combinant ces deux équations ( $E_{pi} = E_{cf}$ , principe de conservation de l'énergie), on peut ainsi approcher leur rapport masse / charge par la formule suivante :

$$\frac{M}{n} \approx 2eV \left(\frac{t_{vol}}{L}\right)^2$$

avec :

$\frac{M}{n}$  le rapport masse / charge, en unité de masse atomique (uma)

$e$  la charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C)

$V$  le potentiel appliqué à la pointe, en kV

$L$  la distance de vol, de l'ordre de la dizaine de cm

$t_{vol}$  le temps de vol, de l'ordre de 100 ns

**Reconstruction tridimensionnelle** Une fois la nature chimique de l'ion déterminée, il nous faut retrouver sa position sur l'échantillon.

On considérera la position  $X$  et  $Y$  de l'impact sur le détecteur connue (précision de la localisation de l'ordre de 100  $\mu$ m). On se reportera à la figure 2.2 pour les notations des longueurs.

La position d'origine  $X_p$  et  $Y_p$  de l'atome sur l'échantillon dépend du grandissement  $G$ , dont la formule découle du théorème de Thalès :

$$G = \frac{L}{(m+1)R}$$

avec :

$m = \frac{CP}{R}$  la compression des trajectoires due à l'influence du tronc de cône sur la distribution des lignes de champ.

$R$  le rayon de courbure de la pointe

$L$  la distance entre l'extrémité de la pointe et le détecteur

On a ainsi  $X_p = X/G$  et  $Y_p = Y/G$ .

La profondeur  $Z$  est déterminée en faisant l'hypothèse de la conservation de la densité de matière au sein d'une tranche de matière d'épaisseur  $\delta z$ .

$$Z = \sum \delta z = \sum \frac{\delta N \cdot \Omega}{S(z) \cdot Q}$$

avec :

$\delta N$  le nombre d'ions détectés dans l'épaisseur  $\delta z$

$\Omega$  le volume atomique moyen

$Q$  le rendement de la sonde

$S(z)$  la surface analysée ( $S = S_D/G^2$  avec  $S_D$  la surface du détecteur).

## Chapitre 3

# Traitement des données obtenues en SAT

### Préambule

Une étude optique d'échantillons de  $SiO_x$  dopés au  $Ce$  a été réalisée avant le début du projet. Ces résultats sont présentés dans la figure 3.1. On peut alors voir que la photoluminescence<sup>1</sup> de ces échantillons dépend de 2 paramètres :

- le traitement thermique : il faut qu'il soit recuit à 1100°C pour observer une photoluminescence significative
- la concentration en cérium : on observe un pic d'intensité de la photoluminescence à 450 nm à partir de 3% de cérium.

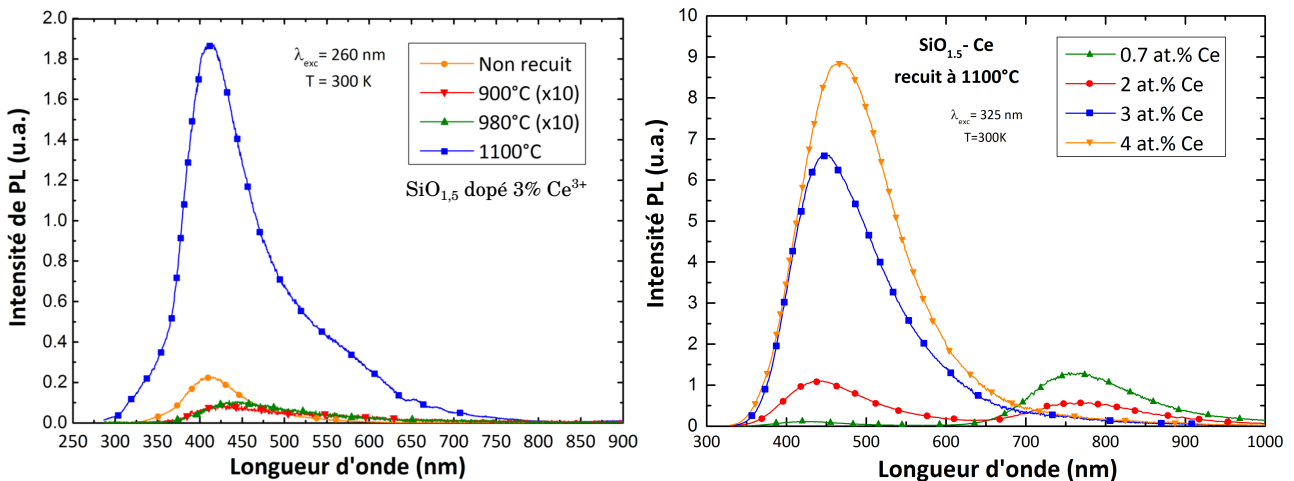


FIGURE 3.1 – Photoluminescence en fonction de la température puis de la concentration en dopant

Il peut donc être intéressant d'étudier la structure atomique d'échantillons ayant subi différents traitements thermiques et ayant plus ou moins de cérium, à l'aide de la sonde atomique tomographique, afin de mieux comprendre l'origine de ces propriétés de photoluminescence.

### 3.1 Détermination d'un spectre de masse

L'échantillon analysé étant de l'oxyde de silicium  $SiO_x$  dopé au cérium  $Ce^{3+}$ , on cherchera à retrouver les ions de rapport  $M/n$  suivants sur le spectre de masse :

	$O_2$	$Si$	$Ce$	$SiO$	$SiO_2$
+	32	28		44	
2+	16	14		22	30
3+		9,3	46,6		

1. On se reportera au projet de P6 n°2018 - 42 (Étude et modélisation de la luminescence des nanocristaux de silicium) pour de plus amples informations à ce sujet.

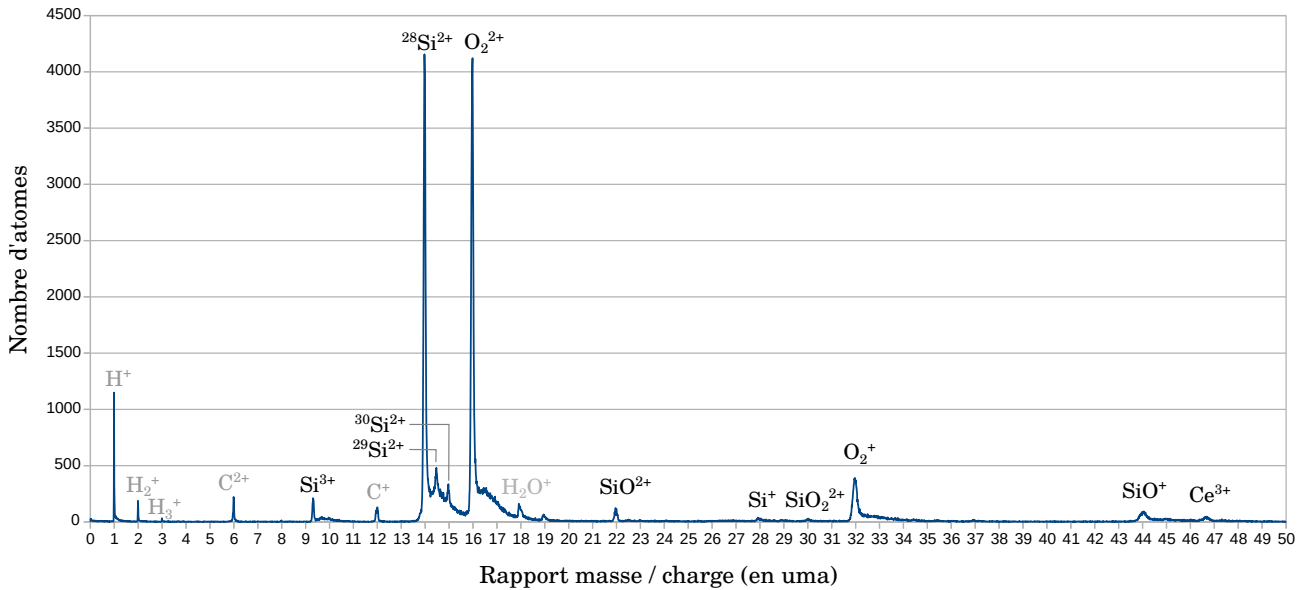


FIGURE 3.2 – Spectre de masse

Le pic à 16 uma peut correspondre à la fois à l'ion  $O_2^{2+}$  et à l'ion  $O^+$ . Le premier s'accordant mieux aux modèles et à l'expérience, on considèrera que ce pic correspond à l'ion  $O_2^{2+}$  et on le comptera comme 2 atomes d'oxygène par la suite.

On notera par ailleurs la présence des trois principaux isotopes du silicium, de masse atomique 28 (d'abondance naturelle 92,2 %), 29 (4,7 %) et 30 (3,1 %), conduisant respectivement à des pics à 14, 14,5 et 15 uma (ions  $Si^{2+}$ ).

La présence d'hydrogène résulte du fait que, bien que l'analyse se déroule dans une enceinte dans laquelle on a fait le vide ( $10^{-10}$  Pa), il est impossible d'enlever la totalité des molécules composant l'air, en particulier les plus légères comme l'hydrogène.

Le carbone provient quant à lui du support de la pointe, lorsque celle-ci casse durant l'analyse.

### 3.2 Reconstruction à l'échelle atomique

À partir des données provenant de la sonde (position des ions sur le détecteur, position du laser sur l'échantillon ainsi que l'identification des atomes, comme vu dans la section précédente), le logiciel reconstitue l'échantillon en trois dimensions. Vous trouverez ci-après une coupe des six échantillons, où l'on peut voir l'évolution de la structure atomique suivant le traitement thermique et la concentration en dopant (cérium) des échantillons.

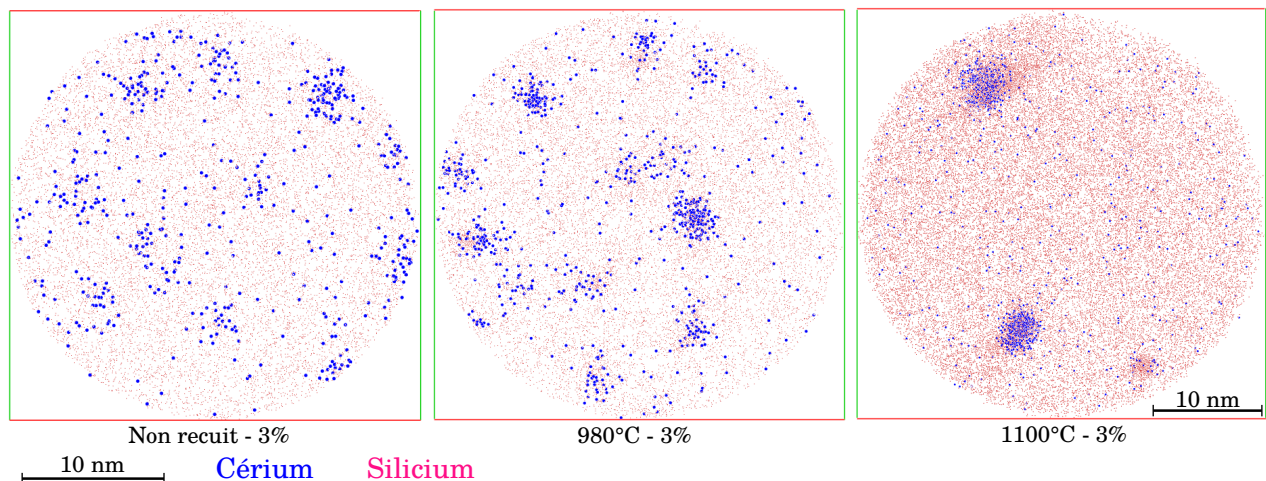


FIGURE 3.3 – Évolution suivant le traitement thermique

L'échantillon non recuit présente des atomes de cérium répartis dans l'ensemble de l'échantillon, ne permettant pas la photoluminescence (ou de manière négligeable).

À 980°C, la structure reste sensiblement la même malgré un début de regroupement des atomes de cérium.

Enfin, à 1100°C, le cérium se regroupe en nanoparticules avec le silicium (voir section 3.4), apportant ainsi les propriétés optiques à l'échantillon.

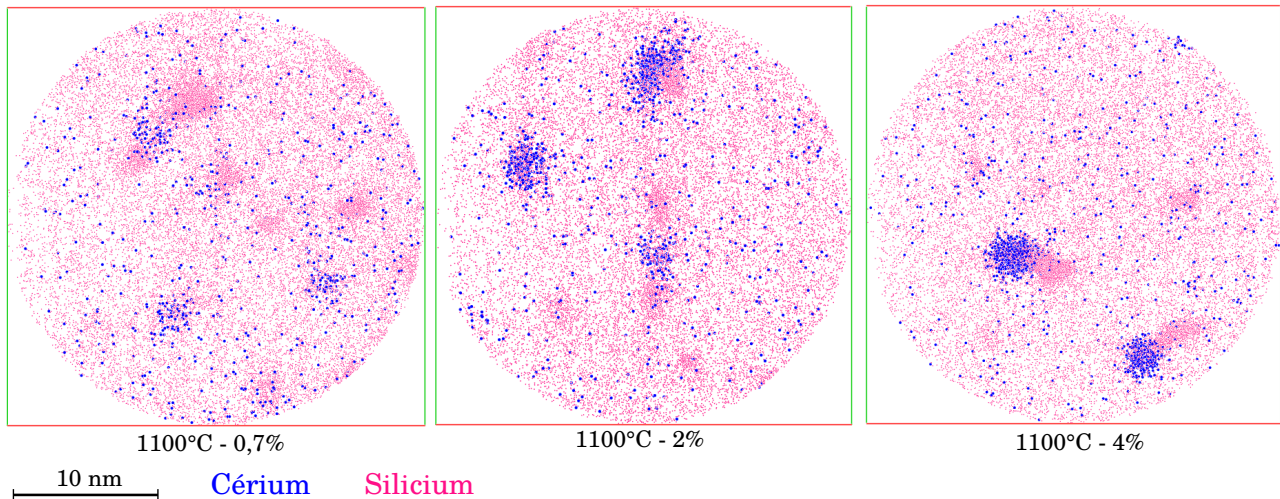


FIGURE 3.4 – Évolution suivant le pourcentage de cérium

Avec 0,7% de cérium, on observe bien les nanoparticules de silicium et le regroupement des quelques atomes de cérium, mais leur concentration est trop faible pour obtenir l'espèce chimique responsable de la photoluminescence à 450 nm.

À partir de 2% (l'échantillon à 3% est sur la figure 3.3), on observe pour chaque nanoparticule l'association d'une forte concentration en cérium puis en silicium, la taille de ces nanoparticules augmentant avec la concentration en cérium (voir section 3.6).

Ainsi, la photoluminescence de l'oxyde de silicium dopé au cérium provient des nanocristaux de silicium/cérium (dont la composition sera étudiée dans la section 3.4), qui apparaissent suite à un recuit à 1100°C, pour des échantillons contenant au moins 3% de cérium, comme le montre la figure 3.1.

### 3.3 Composition en atomes de l'échantillon

À partir du spectre de masse de la section 3.1, on obtient donc le nombre de  $Si$ ,  $O_2$ ,  $SiO$ ,  $SiO_2$ ,  $Ce$  et  $CeO$  (pic à 78 pour  $CeO^{2+}$ ). On en déduit donc le nombre d'atomes d'oxygène, de silicium et de cérium dans l'échantillon, et donc sa composition.

La SAT permet de mesurer des compositions globales des pointes reconstruites ou des compositions à des endroits très précis. Ici, nous nous intéresserons uniquement à la composition des nanoparticules observées dans les images précédentes, que nous avons isolées à partir d'un seuil de concentration en cérium.

La synthèse des observations est présentée dans le graphique figure 3.5. Les erreurs ont été calculées par la formule  $e = 2\sqrt{\frac{p(1-p)}{N}}$  avec  $p$  la proportion de cet atome dans l'échantillon et  $N$  le nombre total d'atomes dans l'échantillon.

À 0,7% et 2% de cérium dans le matériau, la composition des nanoparticules ne correspond à aucune phase stable entre le cérium, le silicium et l'oxygène ( $Ce_2Si_2O_7$ ,  $Ce_2O_3$  ou  $Ce_2SiO_5$ ).

À partir de 3%, on peut ainsi considérer que les nanocristaux sont constitués, aux marges d'erreur près, de  $Ce_2Si_2O_7$  (voir section 3.5). La plus forte concentration en silicium dans la nanoparticule que dans  $Ce_2Si_2O_7$  peut s'expliquer par l'incertitude sur la délimitation des nanoparticules dans l'échantillon, et sur la présence d'une nanoparticule riche en silicium à côté de chaque nanoparticule de cérium.

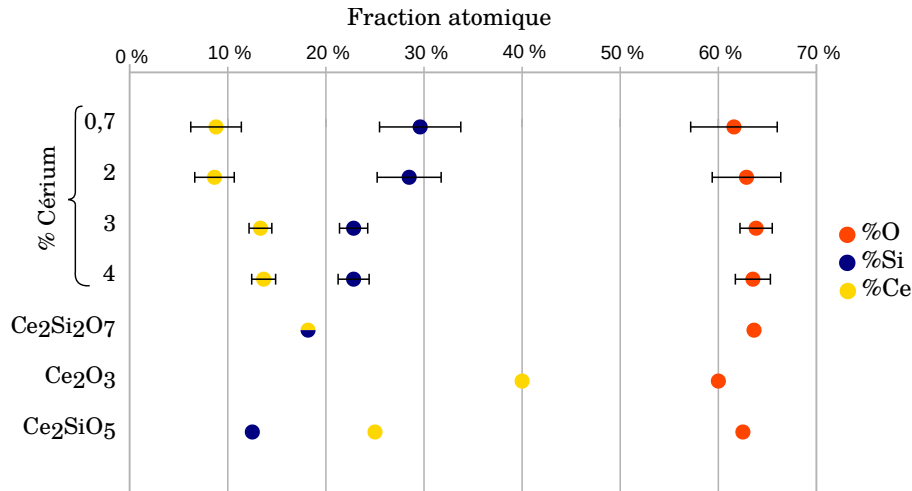


FIGURE 3.5 – Composition des nanoparticules et des phases stables

### 3.4 Profil de composition au niveau d'une nanoparticule

Afin de connaître la répartition dans l'espace des atomes au niveau d'une nanoparticule de silicium, on sélectionne une boîte de section carrée de 1 nm de côté et de 15 nm de long, contenant la nanoparticule, dans l'échantillon recuit à 1100°C et dopé à 3% de cérium.

Le logiciel découpe ensuite cette boîte en 75 sections superposées de 1 nm de long, avec un pas de 0,2 nm, et on calcule alors la composition dans chacune des boîtes. On obtient alors le profil de densité ci-dessous.

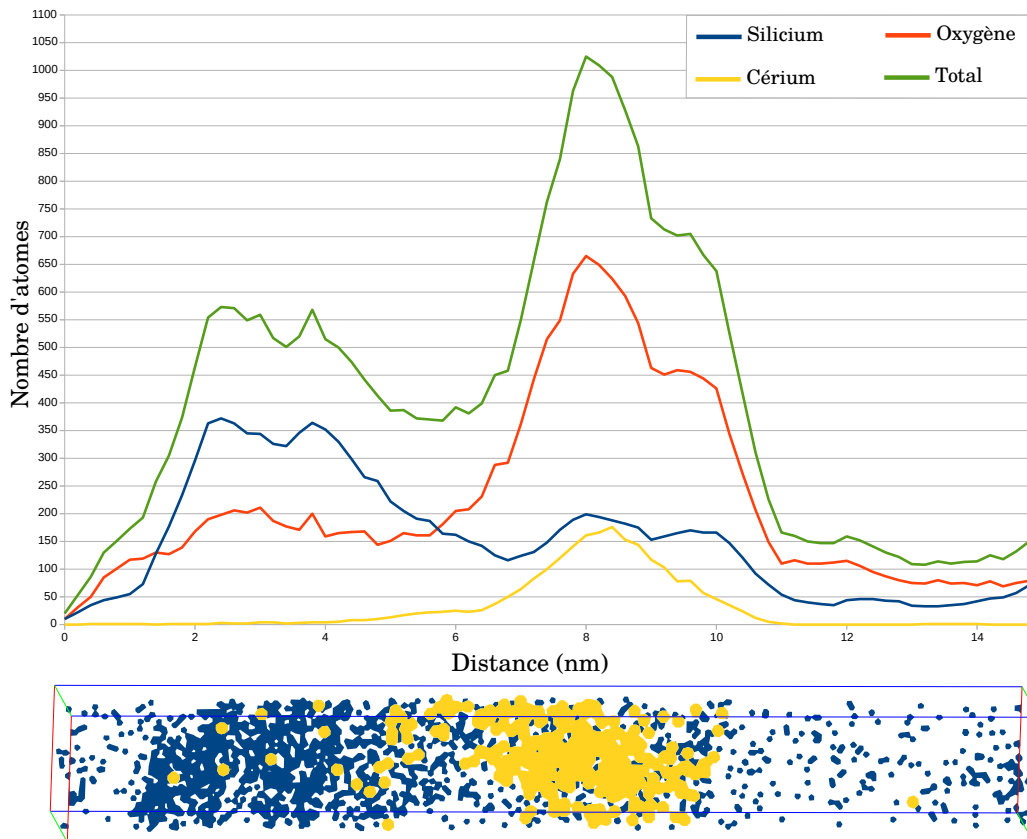


FIGURE 3.6 – Profil de densité

Sur ce profil de densité, on observe un nombre d'atomes jusqu'à 10 fois supérieur au niveau de la nanoparticule. On constate par ailleurs que la quasi-totalité du cérium utilisé pour doper le matériau s'est regroupé, suite

au traitement thermique, au niveau de la nanoparticule pour former du  $Ce_2Si_2O_7$  (voir section précédente).

On voit bien ici que chaque nanoparticule est en fait constituée d'une nanoparticule de  $Ce_2Si_2O_7$ , à laquelle est accolée une nanoparticule riche en silicium, probablement constituée de  $Si_2O$ .

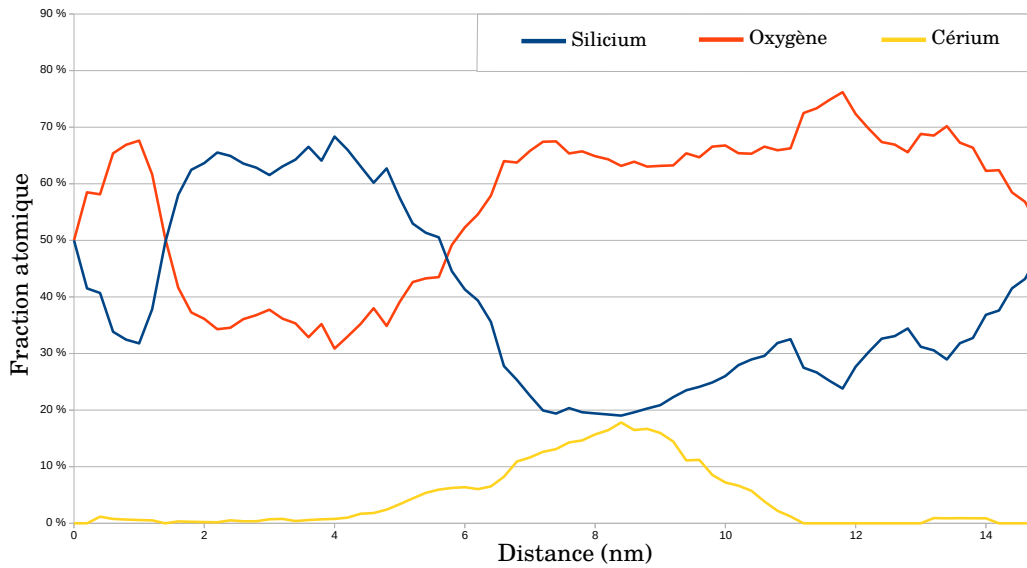


FIGURE 3.7 – Profil de composition

Sur ce profil de composition, reprenant les données vues sur le profil de densité sous forme de fraction massique, on voit ainsi que la matrice est constituée de  $SiO_2$  (deux fois plus d'oxygène que de silicium), contrairement à la nanoparticule, qui est constituée de  $Si_2O$  puis de  $Ce_2Si_2O_7$ .

### 3.5 Évolution de la composition des nanoparticules en fonction du traitement thermique

Reprenons les nanoparticules déterminées précédemment, mais cette fois ci dans les échantillons ayant subi un traitement thermique. L'étude de leur composition donne les résultats suivants :

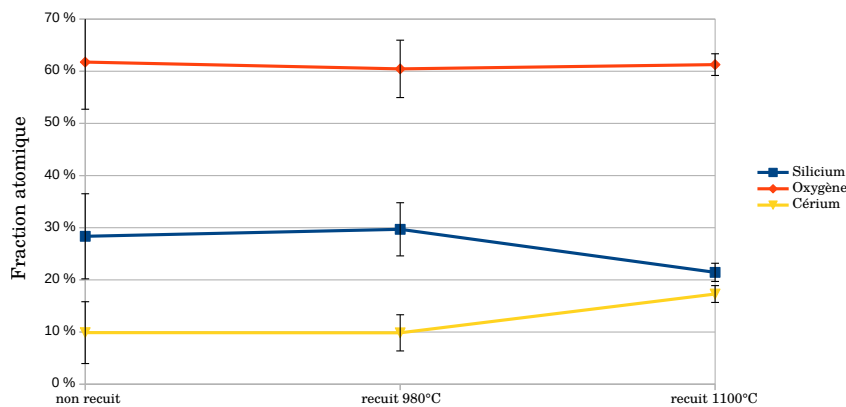


FIGURE 3.8 – Influence de la température sur la composition des nanoparticules

Ce diagramme confirme les observations précédentes : les nanoparticules de l'échantillon recuit à 980°C ont une composition similaire à celle de l'échantillon non-recuit, mais suite à un recuit à 1100°C, on observe une augmentation de la concentration en cérium qui tend à être identique à la concentration en silicium : on observe ainsi la formation d'une nanoparticule de  $Ce_2Si_2O_7$ .

### 3.6 Influence de la concentration en dopant sur la taille des nanoparticules

Nous allons maintenant chercher à déterminer la taille des nanoparticules dans un échantillon recuit à 1100°C, l'intensité de la photoluminescence augmentant fortement suite à ce traitement thermique.

On sait que le rendement de détection de la SAT est  $Q = 0,62$ .

On a vu par ailleurs que les nanoparticules sont constituées de  $Ce_2Si_2O_7$ , il devrait donc y avoir le même nombre d'atomes de silicium que de cérium, or ce n'est pas le cas. On peut supposer que cette différence est due à un effet de grandissement local<sup>2</sup> entre  $SiO_2$  et  $Ce_2Si_2O_7$ . En effet,  $SiO_2$  possède un champ d'évaporation plus fort que  $Ce_2Si_2O_7$ . [4]

Le nombre d'atomes de silicium venant de  $SiO_2$  est donc  $N_{SiO_2} = (N_{Si} - N_{Ce})/Q$ . On a de même  $2N_{SiO_2}$  atomes d'oxygène venant de  $SiO_2$ . On obtient alors les nombres d'atomes corrigés suivant :

$$\begin{cases} N_{Si_{corrigé}} = N_{Si}/Q - N_{SiO_2} \\ N_{O_{corrigé}} = N_O/Q - 2N_{SiO_2} \\ N_{Ce_{corrigé}} = N_{Ce}/Q \end{cases}$$

On a bien ici  $N_{Si_{corrigé}} = N_{Ce_{corrigé}}$  dans les nanoparticules de  $Ce_2Si_2O_7$ .

On connaît également  $V_{Ce_2Si_2O_7} = 14,1 \text{ \AA}^3$ . En assimilant les nanoparticules à des sphères de volume  $V = \frac{4}{3}\pi r^3 = V_{Ce_2Si_2O_7} \times N_{Ce_2Si_2O_7}$ , on obtient le diamètre suivant :

$$d = 2r = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_{Ce_2Si_2O_7} \times N_{Ce_2Si_2O_7}}$$

On calcule alors le diamètre  $d$  pour chaque nanoparticule et on fait la moyenne sur chaque échantillon. On calcule les erreurs par la formule  $\Delta d = \left| d - 2 \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} (N_{Ce_2Si_2O_7} \pm N_{SiO_2}) V_{Ce_2Si_2O_7}} \right|$  et on obtient ainsi les résultats suivants :

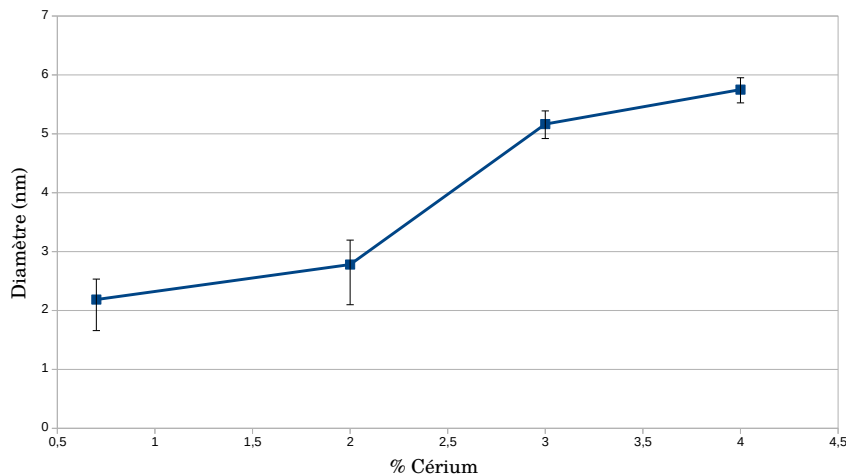
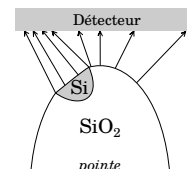


FIGURE 3.9 – Taille des nanoparticules en fonction de la concentration en dopant

### 3.7 Conclusion sur le traitement des données

En résumé, au cours de cette étude des données obtenues en sonde atomique, nous avons pu constater que l'apparition des propriétés de photoluminescence observées suite à un recuit à 1100°C et à un dopage à au moins 3% de cérium coïncidaient avec la formation de nanoparticules de  $Ce_2Si_2O_7$  dont la diamètre augmentait avec la concentration en dopant., et que le diamètre de celles-ci influait également sur l'intensité de la photoluminescence.

- L'énergie nécessaire pour ioniser le silicium est supérieure à celle nécessaire pour ioniser  $SiO_2$ , ainsi les atomes de silicium de la nanoparticule vont se détacher plus facilement de la pointe, induisant un rayon de courbure plus grand à cet endroit. On a vu que le grandissement dépend du rayon de courbure, cela a donc pour effet de fausser la reconstitution tridimensionnelle de l'échantillon, le nombre d'atomes de silicium allant être surévalué au niveau de la nanoparticule et sous-évalué à la périphérie de celle-ci.



# Conclusion et perspectives

Au cours de ce projet, nous avons ainsi pu étudier et comprendre les enjeux de l'utilisation des terres rares.

Ces matériaux, très dispersés sous la croûte terrestre, difficiles d'accès et d'extraction, sont utilisés notamment dans le secteur de l'aviation et des énergies renouvelables, pour leurs propriétés optiques et magnétiques, mais ont malheureusement une très faible rentabilité lors de l'extraction, ainsi que des conséquences désastreuses sur l'environnement.

Nous avons ainsi pu découvrir l'utilité de ces matériaux, mais aussi la complexité de leur utilisation, primordiale dans certains domaines, mais avec l'optique d'une baisse significative à cause des côtés négatifs.

Par ailleurs, nous avons également pu étudier le fonctionnement de la sonde atomique tomographique, et découvrir les opportunités d'études que permettait cet appareil de pointe, développé en grande partie à Rouen.

En effet, grâce à l'étude des données provenant de la sonde, nous sommes désormais capables d'expliquer l'origine des changements dans les propriétés physiques d'un matériau dopé aux terres rares, ce qui aurait probablement été bien plus complexe sans cet appareil.

Ce projet nous a également permis de travailler en groupe, chose importante pour nous préparer à nos futures professions. Nous avons respecté des délais, des plans et des objectifs. Nous avons su nous organiser, nous répartir les tâches de sorte que ce projet se déroule pour le mieux et soit fini dans les temps.

Pour finir, il est possible de penser doper d'autres oxydes avec du cérium mais aussi de garder le silicium en le dopant avec d'autres terres rares. Tout dépend de l'utilisation que l'on veut en faire mais aussi de l'aspect financier. Le phénomène sera donc différent car les terres rares n'ont pas toutes les mêmes propriétés.



# Bibliographie

- [1] ACCESSSCIENCE : <https://www.accessscience.com/>. 1.3.3
- [2] ARTE : Chères terres rares. <http://ddc.arte.tv/nos-cartes/cheres-terres-rares>. 1.1
- [3] François AUZEL et Richard MONCORGÉ : Propriétés optiques des terres rares. *Techniques de l'ingénieur - Matériaux pour l'optique*, 2017. 1.1.3
- [4] Georges BEAINY : *Étude structurale et optique de la précipitation des ions de terres-rares et des nanoparticules de silicium dans la silice pour des applications optiques*. Thèse de doctorat, Université de Rouen Normandie, 2016. 3.6
- [5] Didier BLAVETTE, François VURPILLOT et Bernard DECONHOUT : Sonde atomique tomographique SAT. *Techniques de l'ingénieur - Analyses de surface et de matériaux*, 2013. 2.2
- [6] BRGM : [http://www.brgm.fr/sites/default/files/dossier-actu\\_terres-rares.pdf](http://www.brgm.fr/sites/default/files/dossier-actu_terres-rares.pdf). 1.3.1
- [7] CNRS : EcoInfo – Pour une informatique éco-responsable. <https://ecoinfo.cnrs.fr/>. 1.3.3
- [8] ECS : <http://jes.ecsdl.org/content/145/2/638.short>. 1.2
- [9] FUTURA SCIENCE : Terre rare. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-terre-rare-1647/>. 1.1
- [10] GÉOCONFLUENCES : Terres rares et métaux stratégique. <http://geoconfluences.ens-lyon.fr/glossaire/terres-rares-et-metaux-strategiques>. 1.1
- [11] GÉO.FR : Les terres rares, qu'est-ce que c'est? <https://www.geo.fr/environnement/les-mots-verts/definition-terres-rares-scandium-yttrium-et-lanthanides-124433>. 1.1
- [12] KENYON, A.J. : Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 26(4):225 – 284, 2002. 1.2
- [13] L'USINE NOUVELLE : <https://www.usinenouvelle.com/>. 1.3.3
- [14] Nicolas MIFSUD : Un instrument et des hommes, l'aventure de la sonde atomique à rouen. [http://videotheque.cnrs.fr/index.php?urlaction=doc&id\\_doc=4381](http://videotheque.cnrs.fr/index.php?urlaction=doc&id_doc=4381), 2014. Vidéo, 29 min. 2.1
- [15] Yoshikazu OKINO, Hisamitsu SHIZUNO, Shinya KUSUMI et Hiroshi KISHI : Dielectric properties of rare-earth-oxide-doped b a t i o 3 ceramics fired in reducing atmosphere. *Japanese Journal of Applied Physics*, 33(9S):5393, 1994. 1.2
- [16] SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE : <http://www.societechimiquedefrance.fr/>. 1.3.1, 1.3.2
- [17] WIKIPÉDIA : Terre rare. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Terre\\_rare](https://fr.wikipedia.org/wiki/Terre_rare). 1.1
- [18] Hidenori YAHIRO, Koichi EGUCHI et Hiromichi ARAI : Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics*, 36(1):71 – 75, 1989. 1.2