

Croissance en solution de cristaux d' α -GeO₂ et d'Herbertsmithite ZnxCu_{4-x}(OH)₆Cl₂ : vers l'identification des mécanismes de croissance et de formation des défauts

Vijaya Shanthi PAUL RAJ

Sous la direction de Matias Velazquez et Alexandra Peña-Revellez (Institut Néel)

Mardi 31 janvier 2023 à 10h00

Salle séminaire ECOMARCH (SIMaP)

Jury :

Joan JOSEP CARVAJAL, Associate Professor, Universitat Rovira i Virgili, Taragona, Spain (Reviewer)

Nathalie MANGELINCK- Noël, CNRS Director of research, IM2NP, Marseille, France (Reviewer)

Elisabeth DJURADO, Professor, Grenoble INP, UGA, Grenoble, France (Examiner)

Claudia DECORSE, Lecturer, Paris-Saclay University, France (Examiner) Marc BERNACKI, Professeur,

Résumé : Les mécanismes de croissance de deux monocristaux fonctionnels crû à partir de solution, Herbertsmithite (ZnxCu_{4-x}(OH)₆Cl₂) et l'oxyde de germanium, ont été étudiées afin de déterminer les conditions de croissance conduisant à des cristaux de bonne qualité. Les cristaux de ZnCu₃(OH)₆Cl₂ sont nécessaires pour étudier la physique des liquides de spin quantique et le β -GeO₂ sont des cristaux piézoélectriques prometteurs pour être utilisés à des températures élevées et aussi dans des sources paramétriques optiques. Au cours de ce travail, les cristaux ZnxCu_{4-x}(OH)₆Cl₂ ont été crû dans modifiant les conditions expérimentales telles que la température de croissance, le pH et la concentration initiale de ZnCl₂ de la solution. Une sélection des cristaux obtenus, a été caractérisées pour déterminer leur composition chimique, leur structure, la topographie de surface et les propriétés magnétiques. Deux techniques, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) et micro-X-Ray Fluorescence spectroscopie (μ -XRF), ont été utilisées pour cartographier les concentrations de Cu et de Zn afin de déterminer la valeur x des cristaux obtenus dans différentes conditions de croissance. La technique LIBS permet de cartographier les concentrations de Cu et Zn avec de très bonnes statistiques et à plusieurs profondeurs depuis la surface du cristal. Une mesure quantitative de la valeur x a été possible en utilisant des échantillons de référence bien définis. Des valeurs x précises ont également été obtenues en cartographiant les teneurs en Cu et en Zn par des expériences μ -XRF. Grâce à l'utilisation d'un multi-outil de diffraction sur la ligne BM32 de l'ESRF, nous avons pu établir une distinction entre les monticules triangulaires intrinsèques et les microcrystallites extrinsèques à la surface des cristaux. La μ -XRF est couplé à une cartographie μ -Laue qui a permis d'orienter les marches de croissance distribuées sur la surface des cristaux. Les solutions de croissance ont également été étudiées afin d'identifier les espèces de Cu et de Zn présentes. Des calculs thermochimiques basés sur une base de données actualisée ont été effectués en fonction des différentes conditions expérimentales utilisés pour les croissances (T, pH et concentration de Zn, Cu, Cl et O). Les résultats obtenus, concernant les espèces Zn, ont été comparés à des expériences de spectroscopie Raman in situ qui nous ont permis de suivre la réaction de formation de ZnxCu_{4-x}(OH)₆Cl₂. En outre, une analyse

systematique de la fonction de corrélation hauteur des images de AFM de grandes terrasses et de macro marches présentes dans les surfaces cristallines est effectuée afin de déterminer les mécanismes de croissance. Dans les monocristaux de α -GeO₂ crû par Top Seeded Solution Growth-Slow Cooling (TSSG-SC) on a observé la présence de macles optiques. Dans ce travail, une étude approfondie de leur propagation, du début jusqu'à la fin du processus de croissance, et l'orientation des limites de macles ont été effectuées par topographie à rayons X. Une lame {110} et plusieurs lames minces {001} ont été étudiées à l'aide de la «technique de Lang». Les topographies obtenues montrent, en fonction de l'orientation de la lame et du vecteur de réseau réciproque utilisé g , soit un contraste seulement le long des limites des macles soit un contraste entre les différentes régions maclées. En dehors des macles, aucun autre défaut structurel n'a été observé par topographie aux rayons X, ce qui atteste la haute qualité cristalline des cristaux crû par TSSG-SC. Cette technique de rayons X ainsi qu'un procédé d'attaque chimique nous ont permis de déterminer l'orientation des limites de macles ainsi que de déterminer l'extension des zones maclés. De plus, la surface des faces naturelles, {010} et {101}, a été étudiée par l'AFM afin de déterminer le mécanisme de croissance. Des études de microscopie in situ sont en cours de développement pour élucider l'origine de la formation de macles pendant la croissance.