

Titre : Etude Avancée par Microscopie Électronique en Transmission des Matériaux Fonctionnels FePO_4 et $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$

Mots clés : Microscopie Électronique en Transmission, Batteries Sodium-ion, Isolants de Mott

Résumé : Deux types de matériaux fonctionnels, FePO_4 et $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, ont été étudiés dans cette thèse au moyen de techniques avancées de microscopie électronique en transmission. FePO_4 est un matériau de cathode prometteur pour les batteries Na-ion. Dans ce travail, nous avons développé des méthodes de filtrage d'énergie qui permettent de distinguer la phase vierge du FePO_4 de la phase lithiée (ou sodiée). Ces méthodes sont particulièrement avantageuses pour la cartographie de phase *operando*. En outre, nous avons conçu un dispositif expérimental *operando* qui ouvre la voie à une étude plus approfondie de ce matériau de cathode en temps réel.

Les matériaux de Mott $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ présentent trois phases, à savoir un métal paramagnétique, un isolant paramagnétique et un isolant anti-ferromagnétique.

Les phases isolantes de ce matériau peuvent subir une transition isolant-métal par l'application d'impulsions électriques, et par conséquent une commutation résistive via la formation d'un filament métallique. Nous avons étudié les trois phases de ce composé en exploitant la spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Nous avons développé une nouvelle méthode pour distinguer la phase métallique des phases isolantes basée sur l'analyse de la résonance plasmonique de volume. Cette méthode permet de cartographier les phases métalliques et isolantes à une échelle nanométrique. Ce travail ouvre la voie à de futures études MET *in-situ* de la commutation résistive induite par des impulsions électriques dans ce composé visant à clarifier la nature du filament métallique.

Title: Advanced Transmission Electron Microscopy study of the Functional Materials FePO_4 and $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$

Keywords: Transmission Electron Microscopy, Sodium-ion Batteries, Mott Insulators

Abstract: Two types of functional materials, namely FePO_4 and $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, were studied in this thesis by means of advanced transmission electron microscopy techniques. FePO_4 is a promising cathode material for Na-ion batteries. In this work, we developed energy-filtering methods that enabled us to distinguish between the pristine phase of FePO_4 and the lithiated (or sodiated) phase. These methods are particularly advantageous for *operando* phase mapping. Furthermore, we designed an *operando* experimental setup that opens a way to further study this cathode material in real time. $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ Mott materials exhibit three phases, including a paramagnetic metal, a paramagnetic insulator, and an anti-ferromagnetic insulator phases.

The insulating phases of this material can undergo an insulator to metal transition by the application of electric pulses, and consequently resistive switching via the formation of a metallic filament. We investigated the three phases of this compound by exploiting electron energy loss spectroscopy. We developed a method able to distinguish the metallic phase from the insulating phases based on the analysis of the volume plasmon resonance. Our method is capable of mapping the metallic and the insulating phases at the nanometric scale. This work paves the way for further *in-situ* TEM studies of electric pulse-induced resistive switching in this compound, aiming at clarifying the nature of the metallic filament.