

Contrôle des défauts et propriétés: l'expérience d'un physicien dans un laboratoire de chimie du solide

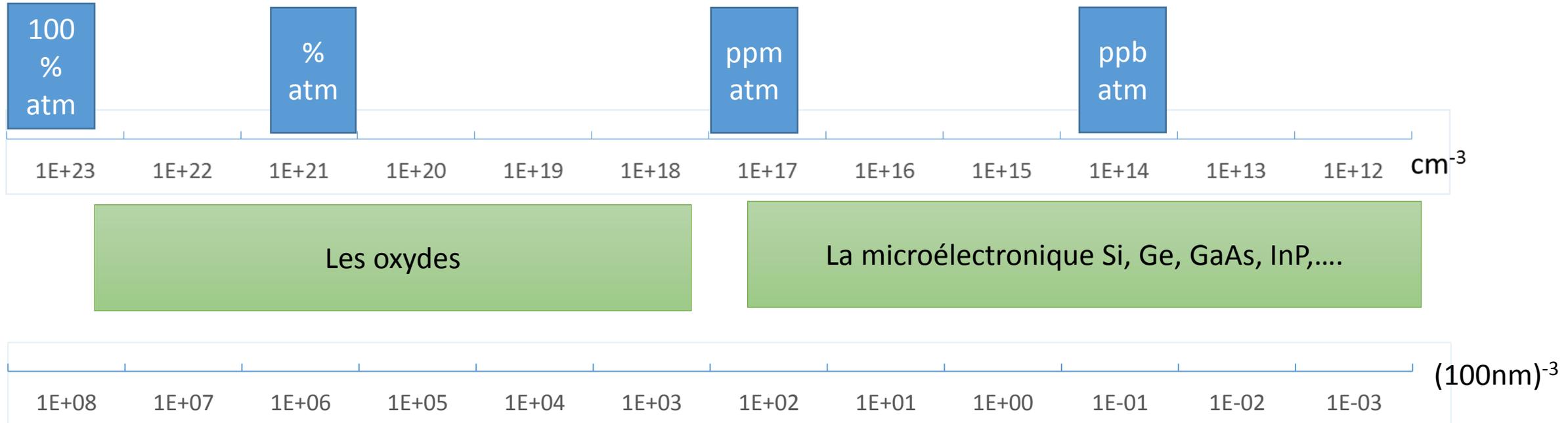
Mario Maglione

ICMCB-CNRS

Plan

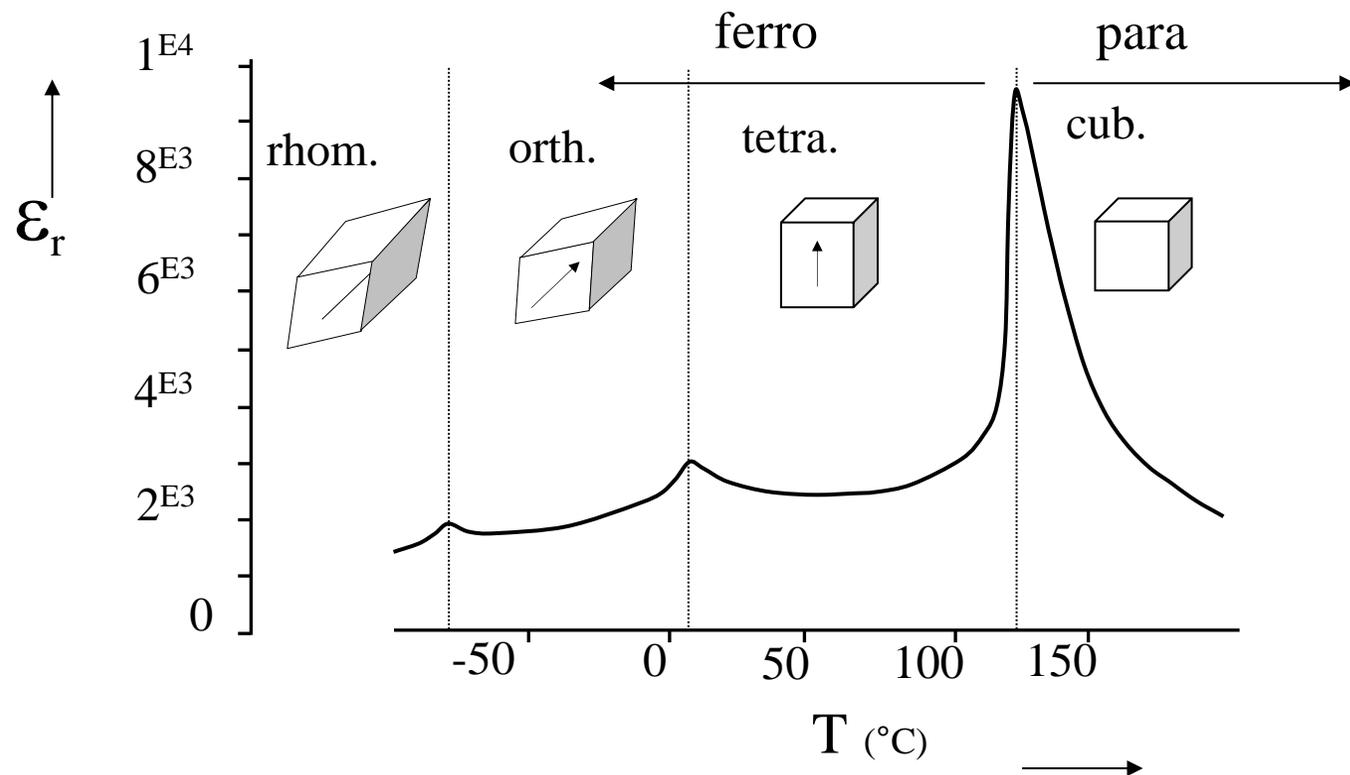
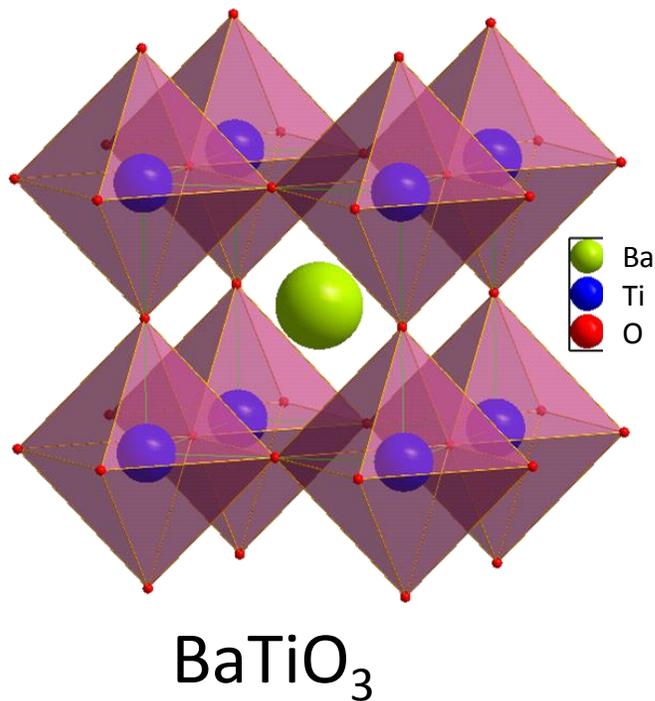
- **Pourquoi la non-stoechiométrie intéresse-t-elle les physiciens et les chimistes du solide?**
- Isolant/conducteur: la frontière est floue
- Couche mince/matériau massif : la frontière doit disparaître
- Lettre au Père Noël

Non stoechiométrie ?



Plan

- Pourquoi la non-stoechiométrie intéresse-t-elle les physiciens et les chimistes du solide?
- **Isolant/conducteur: la frontière est floue**
- Couche mince/matériau massif : la frontière doit disparaître
- Lettre au Père Noël

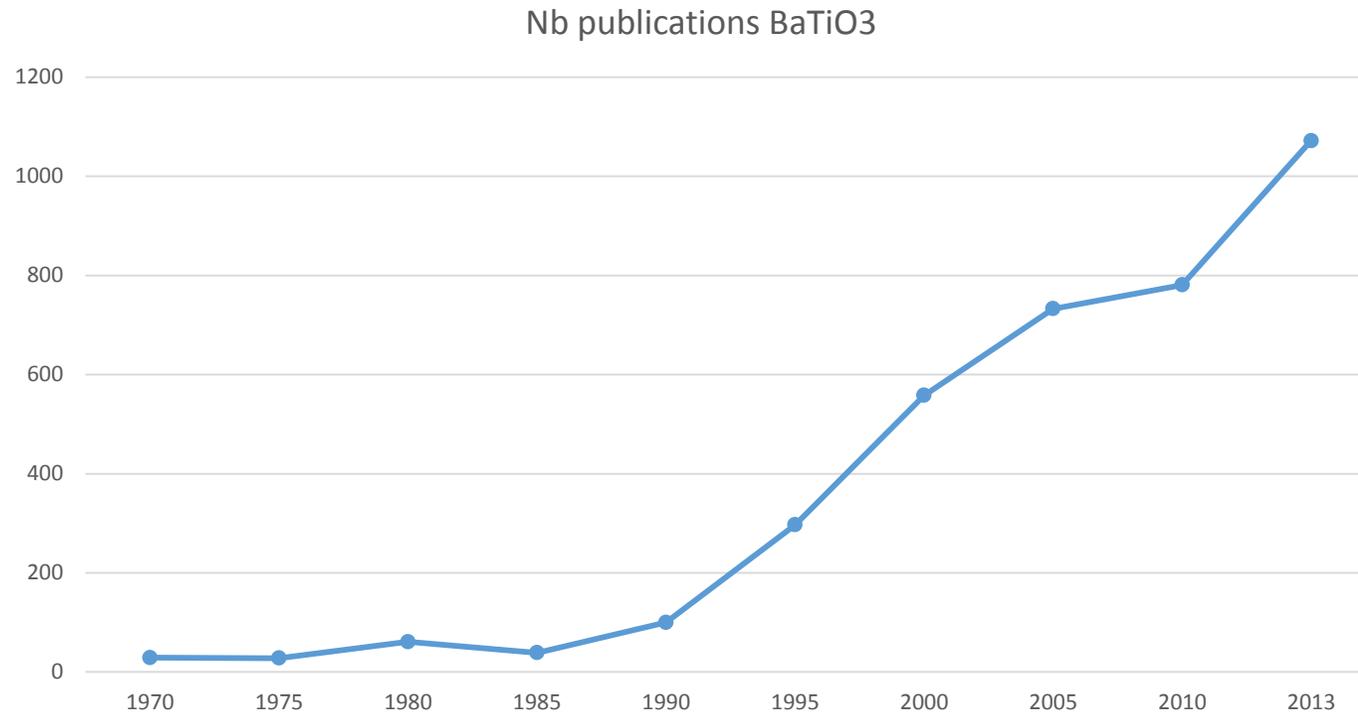


Est-ce que c'est un bon diélectrique?

Oui car il a une grande constante diélectrique

Non car il a des pertes diélectriques élevées $\text{tg}(\delta) > 1\%$

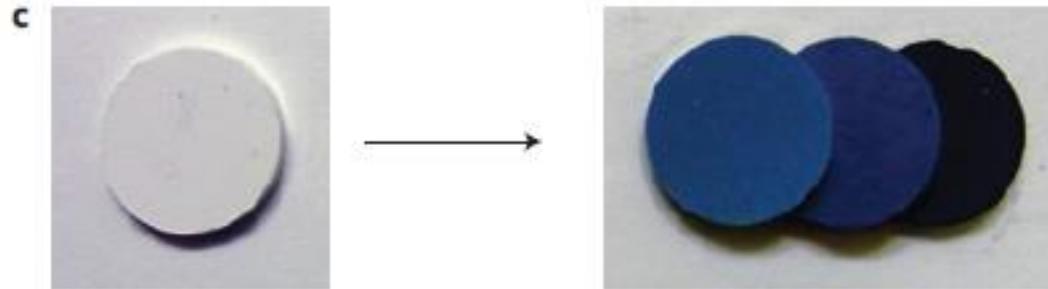
BaTiO₃ ?



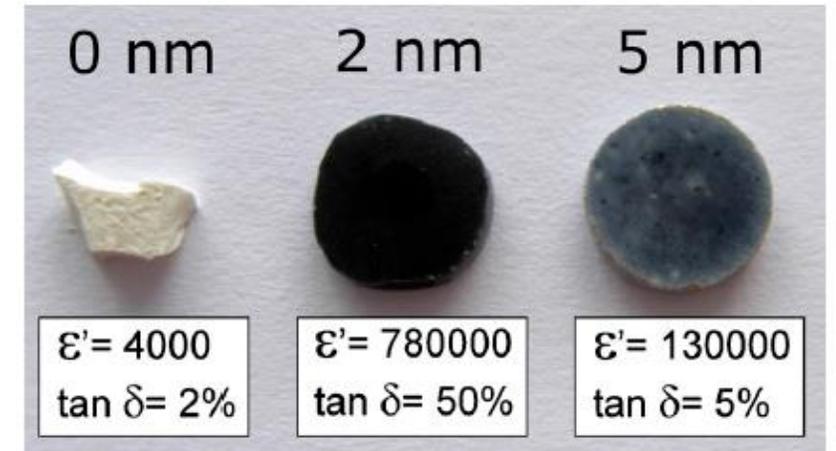
Total : plus de 22000 publications

Contrôler le taux de lacunes d'oxygène dans BaTiO_3 à température ambiante

- Très complexe dans le cas de BaTiO_3
- Deux voies récentes
 - Substitution d' H^- en site O^{2-}
 - Contrôle de la densité de lacunes par SPS



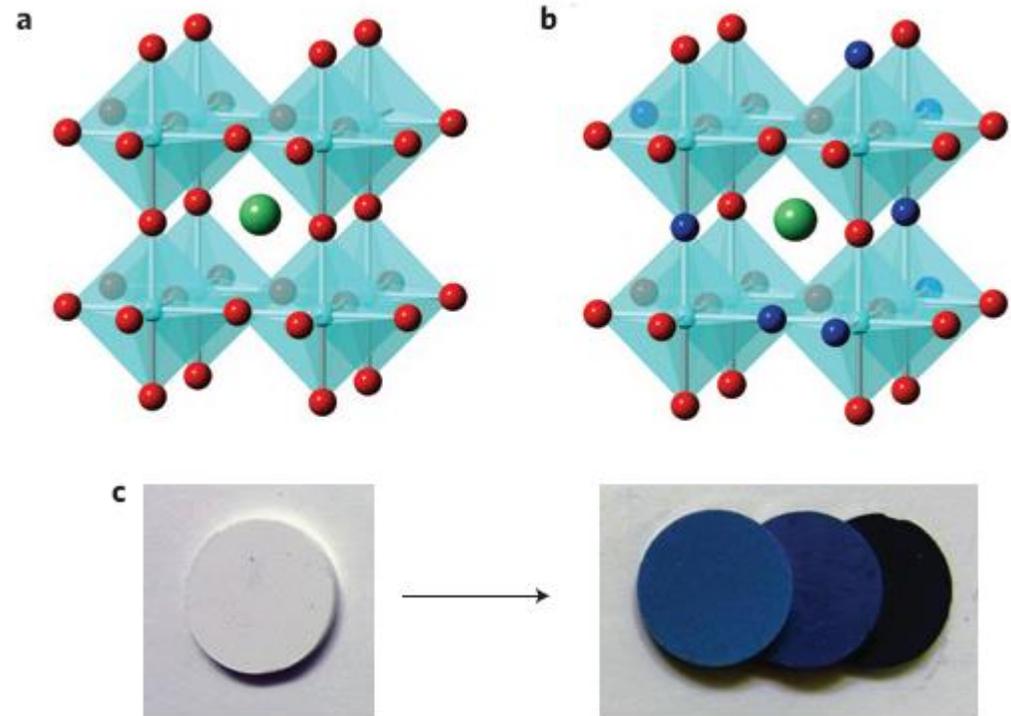
Yoji Kobayashi¹, Olivier J. Hernandez², Tatsunori Sakaguchi¹, Takeshi Yajima¹, **Thierry Roisnel**, Yoshihiro Tsujimoto¹, Masaki Morita³, Yasuto Noda³, Yuuki Mogami³, Atsushi Kitada¹, Masatoshi Ohkura¹, Saburo Hosokawa¹, Zhaofei Li⁴, Katsuro Hayashi⁵, Yoshihiro Kusano⁶, Jung eun Kim⁷, Naruki Tsuji⁷, Akihiko Fujiwara⁷, Yoshitaka Matsushita⁸, Kazuyoshi Yoshimura³, Kiyonori Takegoshi³, Masashi Inoue¹, **Mikio Takano and Hiroshi Kageyama**
 Nature Materials 11, 507-511 (2012)



A.Artemenko, C. Elissalde, U-C. Chung, C. Estournès, S. Mornet and M.Maglione
 Applied Physics Letters 97, 132901 (2010)

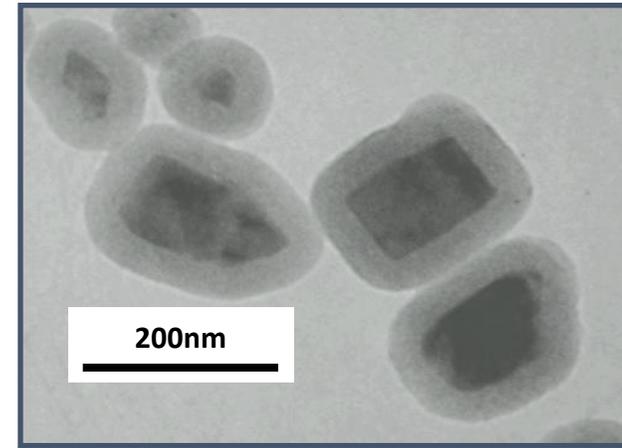
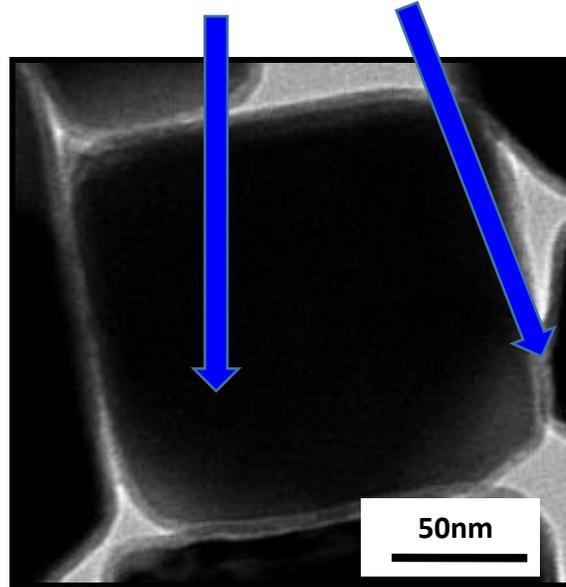
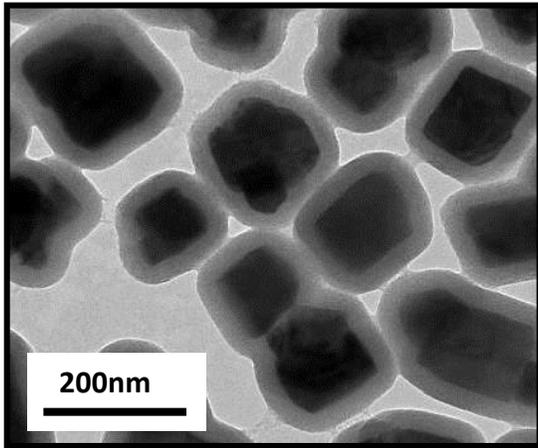
Coloration de céramiques BaTiO₃ réduites

Mécano-synthèse de BaTiO_{1-x}H_x par co-broyage prolongé de poudres de BaTiO₃ (diam moyen 170nm) avec des poudres de CaH₂. Céramiques poreuses obtenues par frittage à basse température (500°C) Jusqu'à 20% d'hydrogène
H⁻ compensé par Ti³⁺ → couleur bleue



Yoji Kobayashi et al NATURE MATERIALS 11, 507-511 (2012)

Architectures coeur-écorce $BaTiO_3@SiO_2$

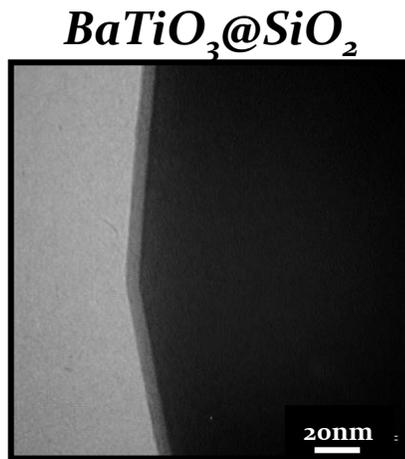


Chen, R. Z. and coll., *Mater. Lett.*, 2002, 54, 314

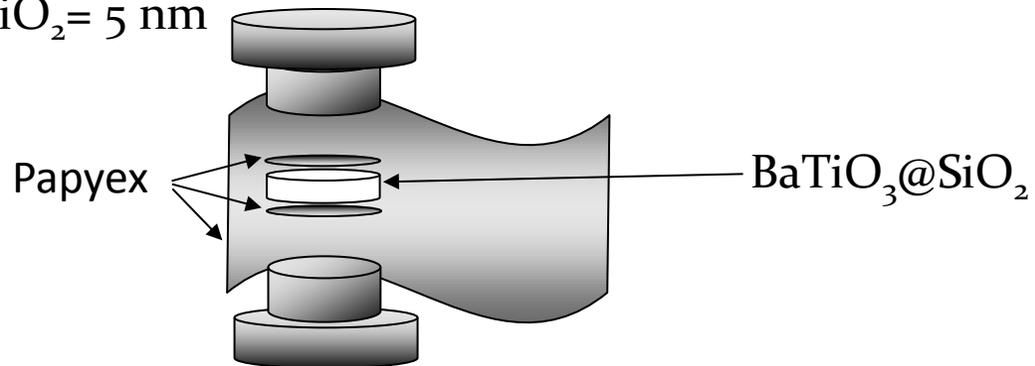
Hubert, C. and coll., *Ceram. Int.* 2004, 30, 1241

**Mornet, S. and coll.,
Chem. Mater. 2005, 17, 4530**

Contrôle de l'état de réduction de $BaTiO_3$



$BaTiO_3 = 500 \text{ nm}$
 $SiO_2 = 5 \text{ nm}$



Sintering

Reducing
Conditions

Spark Plasma Sintering (SPS)

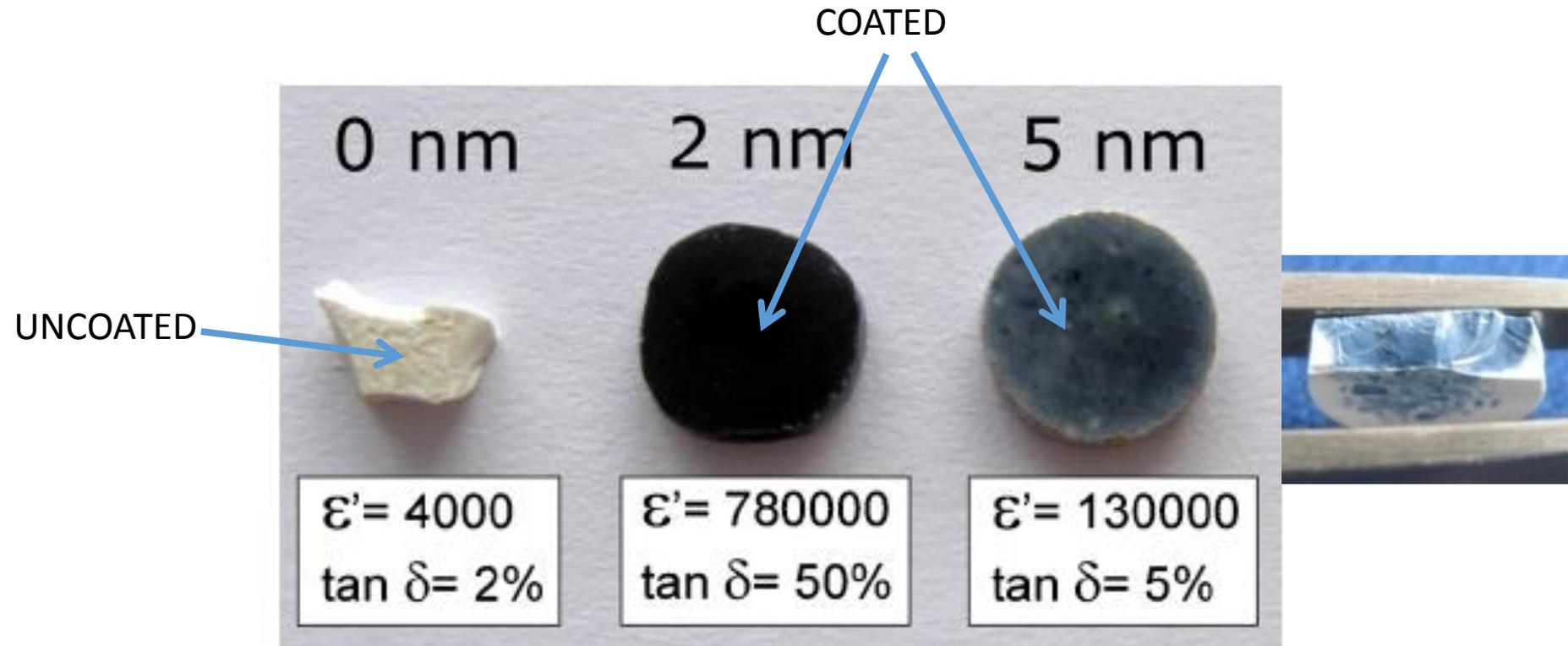


$T = 1100^\circ\text{C}$; $t = 3'$; Atm.: Vacuum ; $P = 50 \text{ MPa}$

Post Annealing

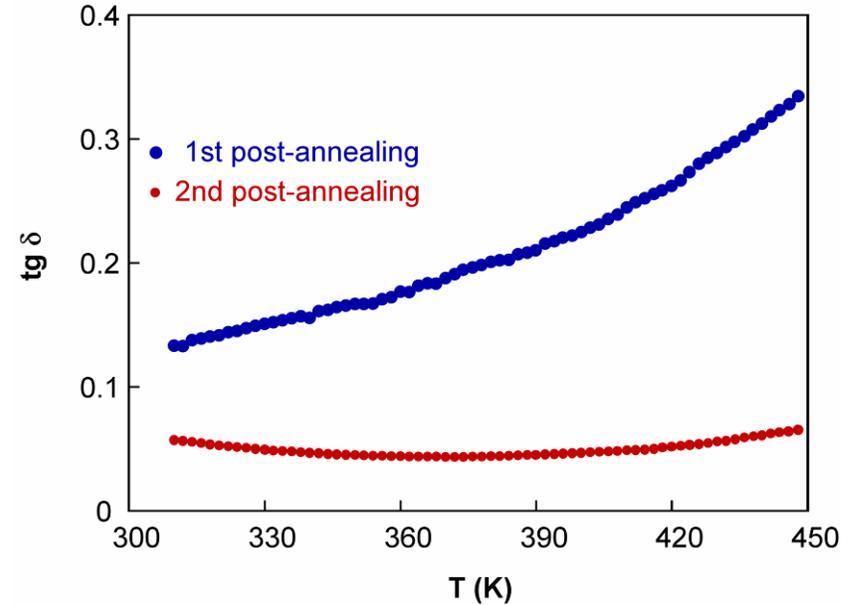
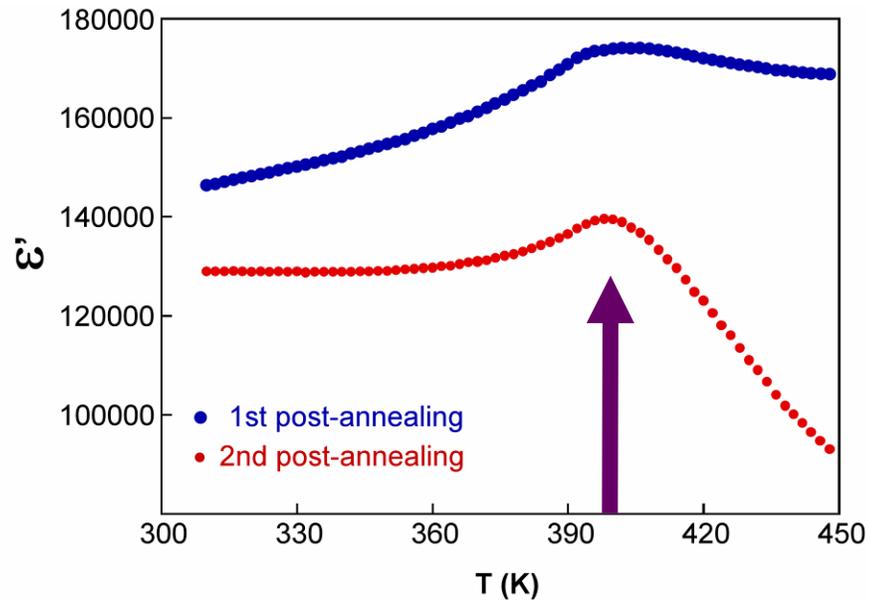
$T = 800^\circ\text{C}$; $t = 10\text{h}$; Atm.: Air

La couleur bleue est due à la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+}



A.Artemenko, C. Elissalde, U-C. Chung, C. Estournès, S. Mornet and M.Maglione
Applied Physics Letters 97, 132901 (2010)

Permittivité “géante”

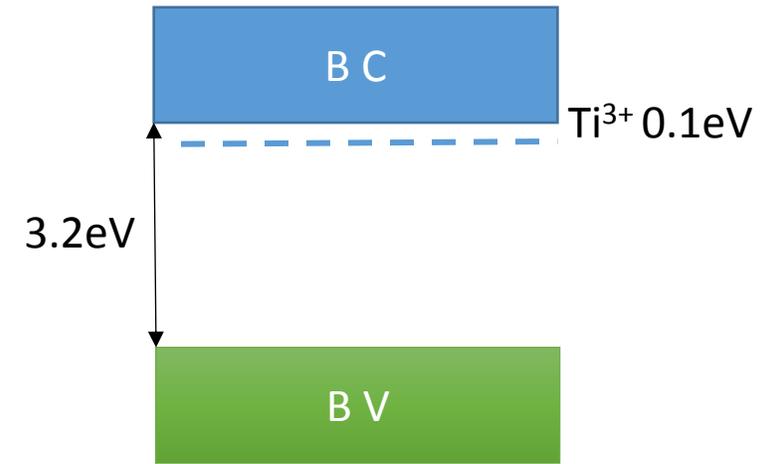
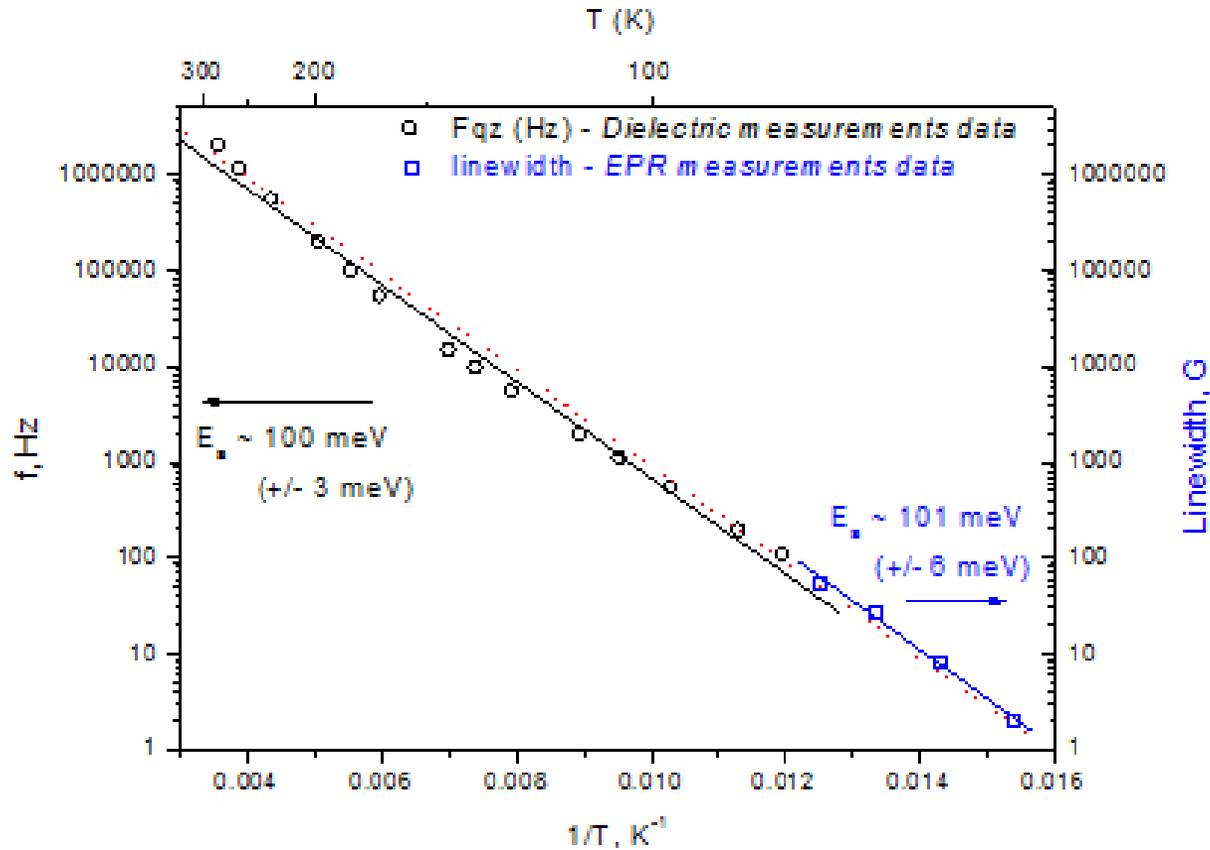


Chung et al.
APL 2009, 94, 072903

-Permittivité géante: $\epsilon' = 120000 - 140000$
-Pertes modérées et stables: $\tan \delta = 5\%$
-Ferroélectricité préservée: $T_c = 400$ K

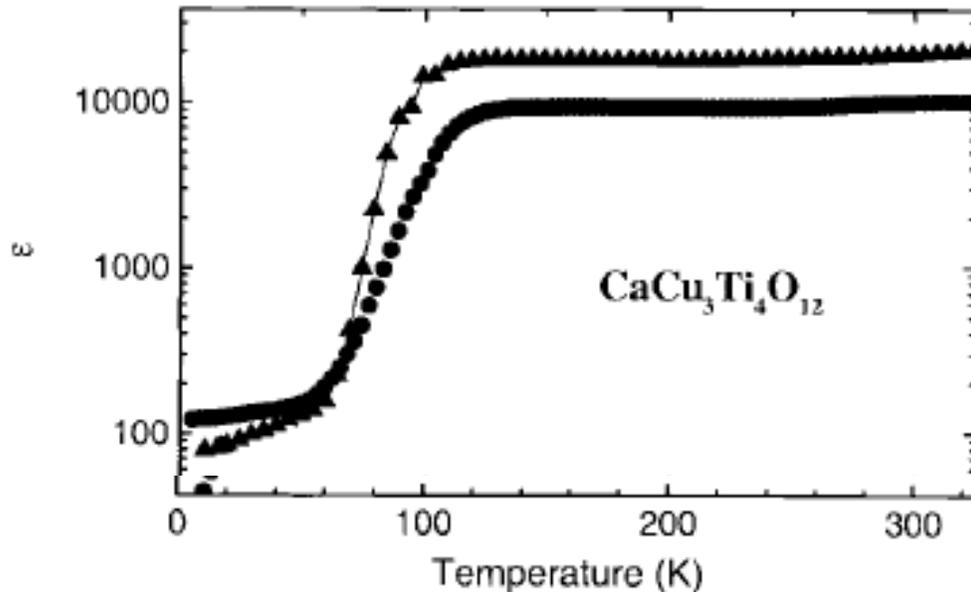
S. Guillemet et al.
Adv. Mater. 20, 551 2008

Accord entre relaxation diélectrique et RPE



Artemenko et al Appl. Phys. Lett. 97, 132901 (2010)

Il y a des cas où ça ne saute pas aux yeux



**Giant dielectric constant response
in a copper-titanate $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**
Solid State Com. 115,217 (2000)

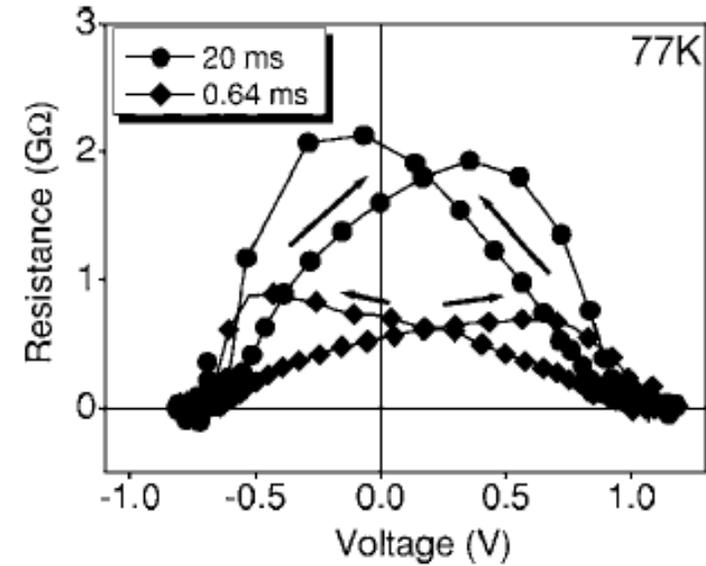
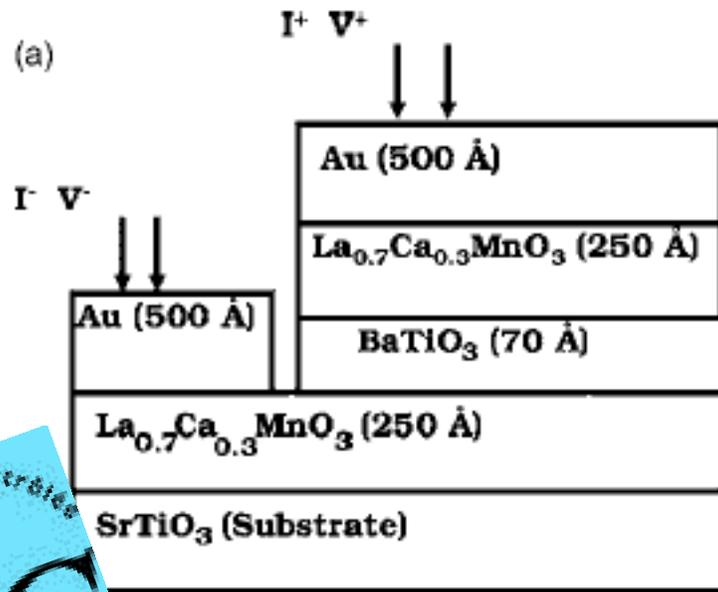
- 1000 publications depuis 2000
- Nombreux projets (Europe, industrie,...)
- Le problème aurait pu être abordé différemment si les physiciens et chimistes du solide s'étaient vraiment entendus

Peut-on utiliser cette frontière floue?

- Conducteurs ioniques à l'hydrogène
- Mémoires résistives continues (neuromorphisme)
- Condensateurs de très haute densité
- Effet voltaïque exacerbé (les nouvelles perovskites hybrides sont aussi ferroélectriques)

-à condition de bien contrôler la stoechiométrie et la structure dans des environnements contraints (taille nanométrique, couches mince, composites)

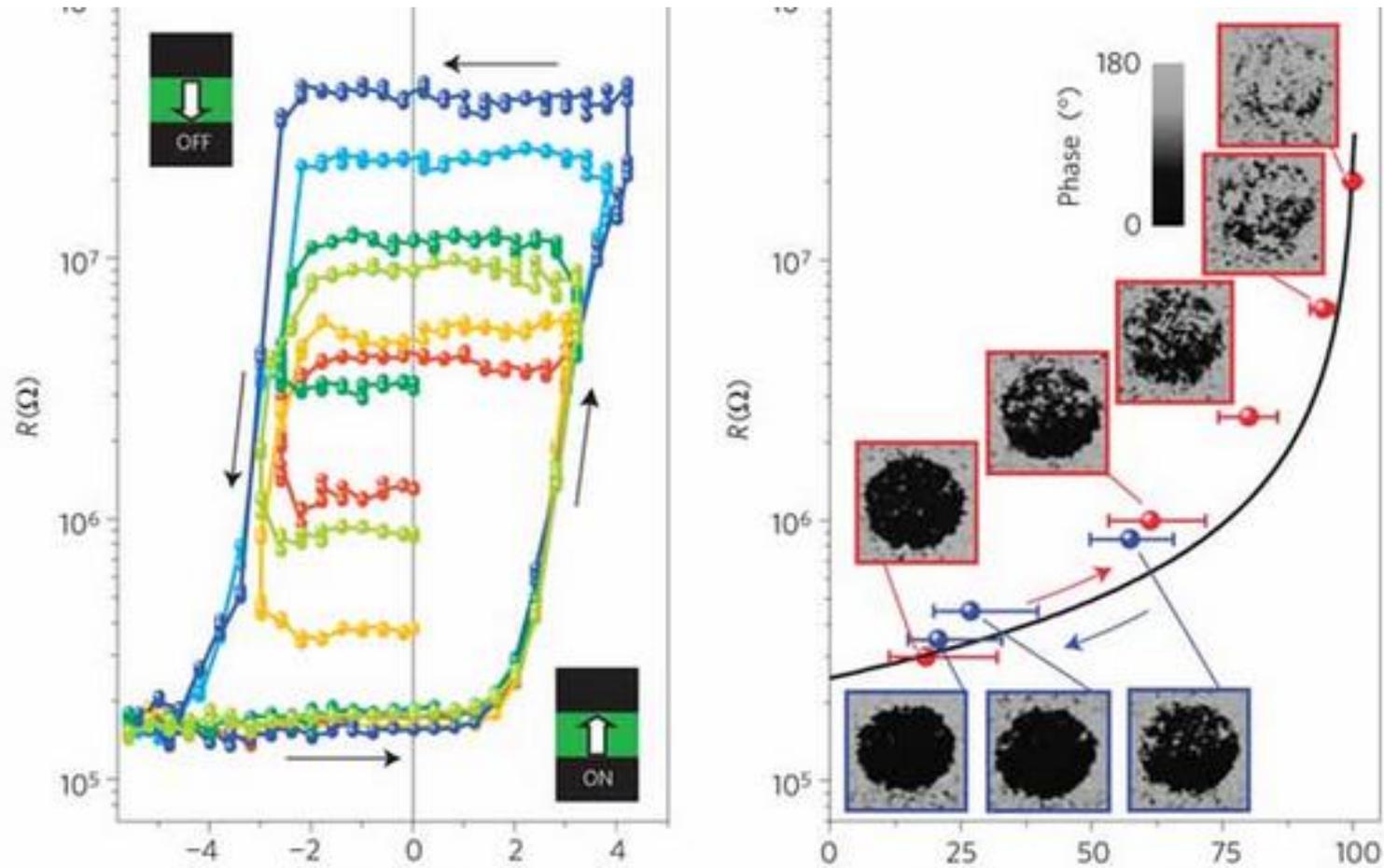
Mémoires résistives



Singh et al APPLIED PHYSICS LETTERS **89**, 202906 2006



Chanthbouala et al Nature Materials 11,860–864 (2012)



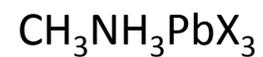
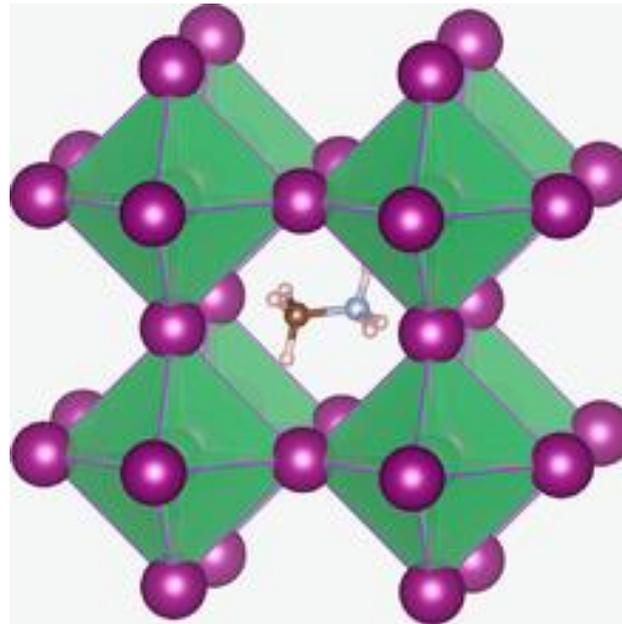
Peut-on utiliser cette frontière floue?

- Conducteurs ioniques à l'hydrogène
- Mémoires résistives continues (neuromorphisme)
- Condensateurs de très haute densité
- Effet voltaïque exacerbé (les nouvelles perovskites hybrides sont aussi ferroélectriques)

-à condition de bien contrôler la stoechiométrie et la structure dans des environnements contraints (taille nanométrique, couches mince, composites)

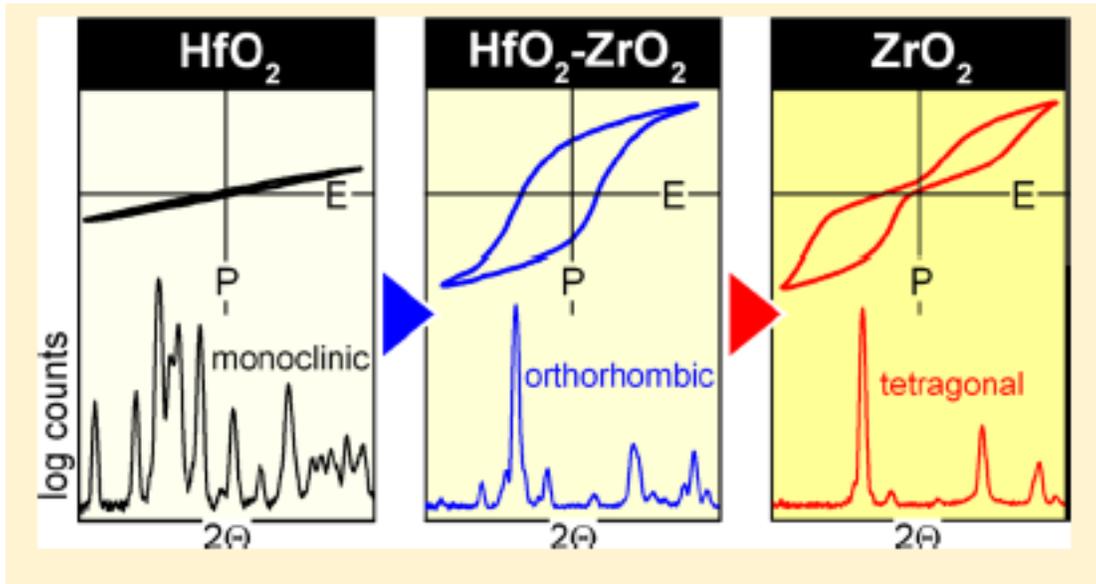
Polarisation résultant de l'orientation de la molécule CH_3NH_3

Photo-ferroélectrique?

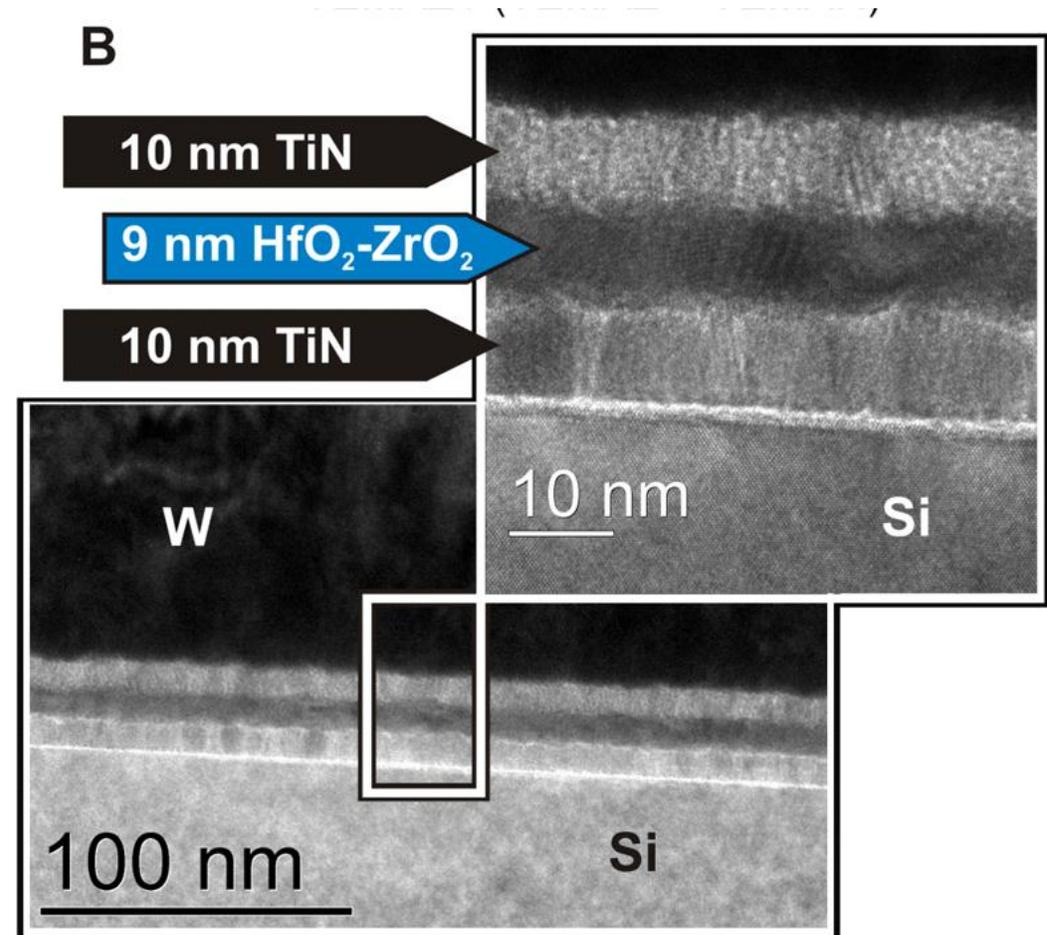


Plan

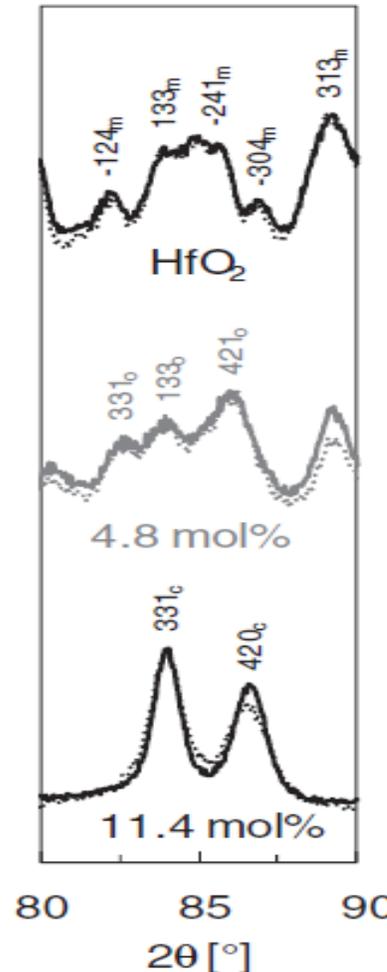
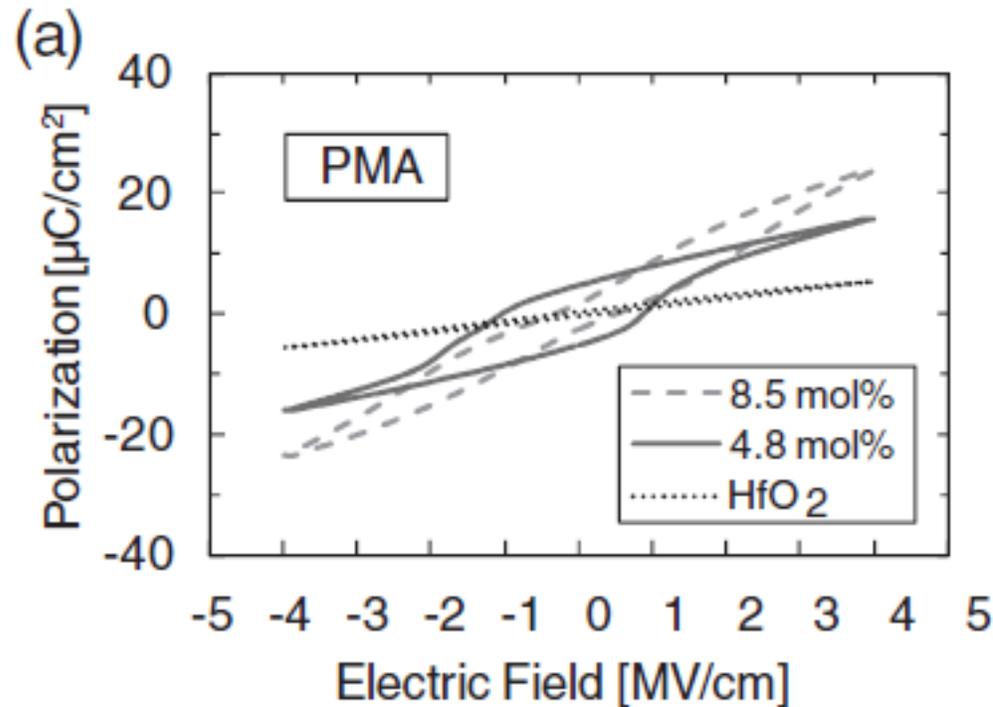
- Pourquoi la non-stoechiométrie intéresse-t-elle les physiciens et les chimistes du solide?
- Isolant/conducteur: la frontière est floue
- **Couche mince/matériau massif : la frontière doit disparaître**
- Lettre au Père Noël



Mueller et al Nano Lett. 2012, 12, 4318–4323



Ferroélectricité induite dans les couches ultraminces (<20nm) HfO_2 par substitution Al/Hf

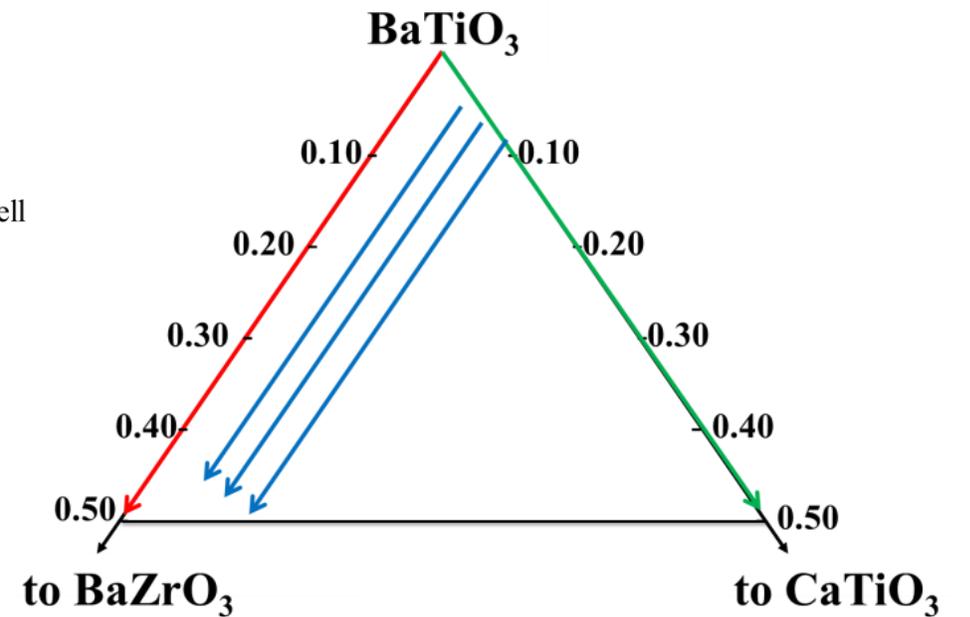
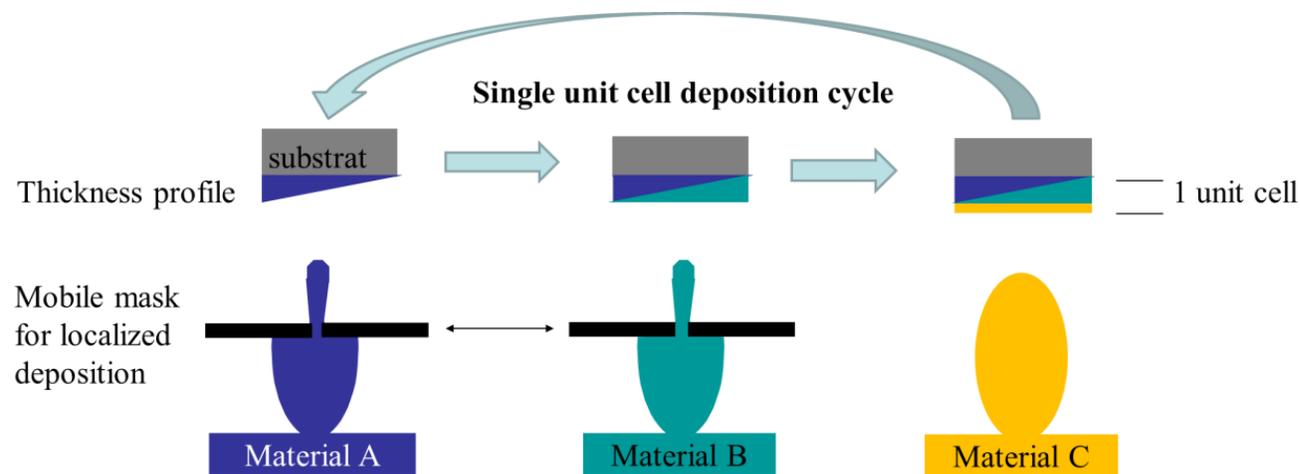


Substitution Al ↗

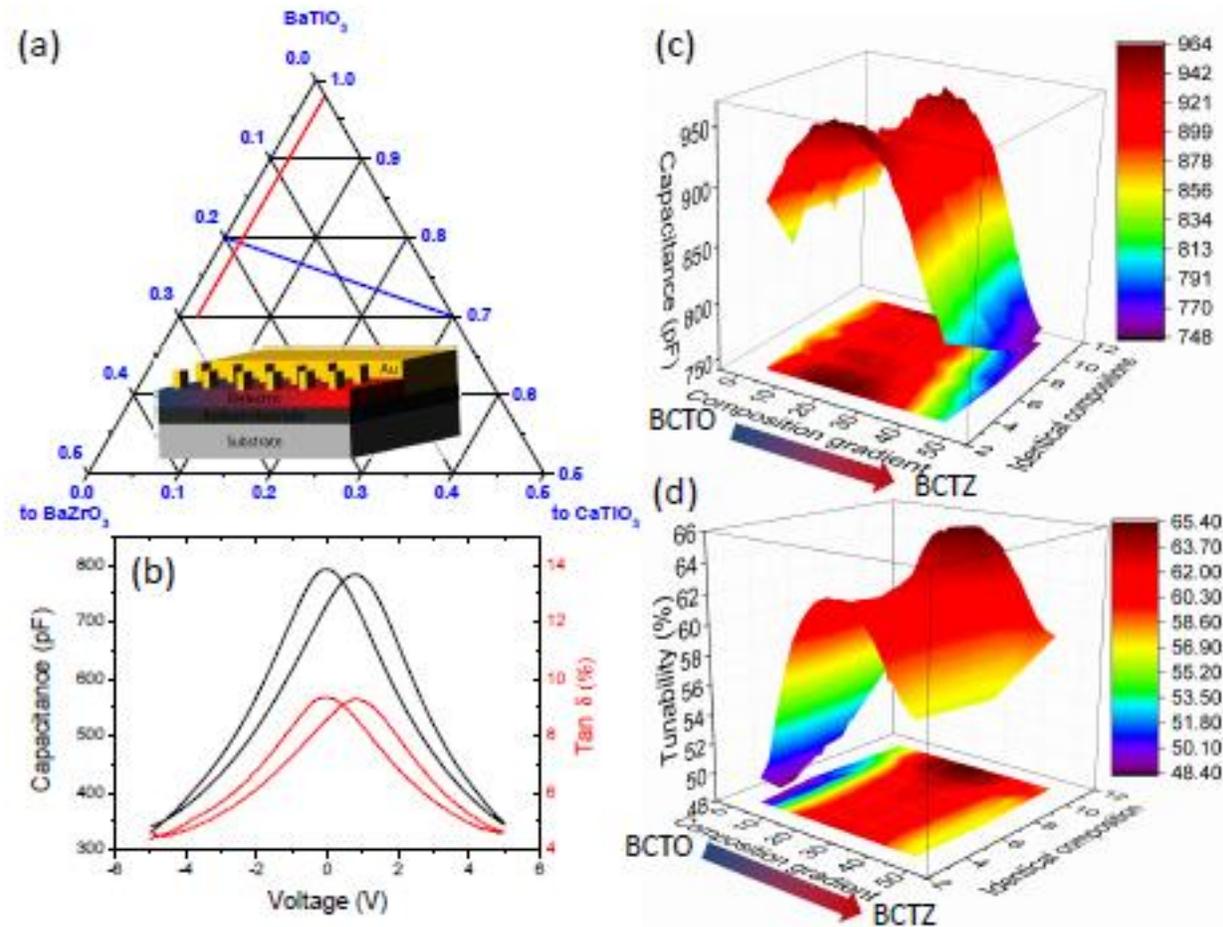
S. Mueller et al
Adv. Funct. Mater. **2012**, 22,
2412–2417

Chimie combinatoire par ablation laser

(J.Wolfman, GREMAN TOURS)



Chimie combinatoire par ablation laser



C Daumont et al
à paraître

Plan

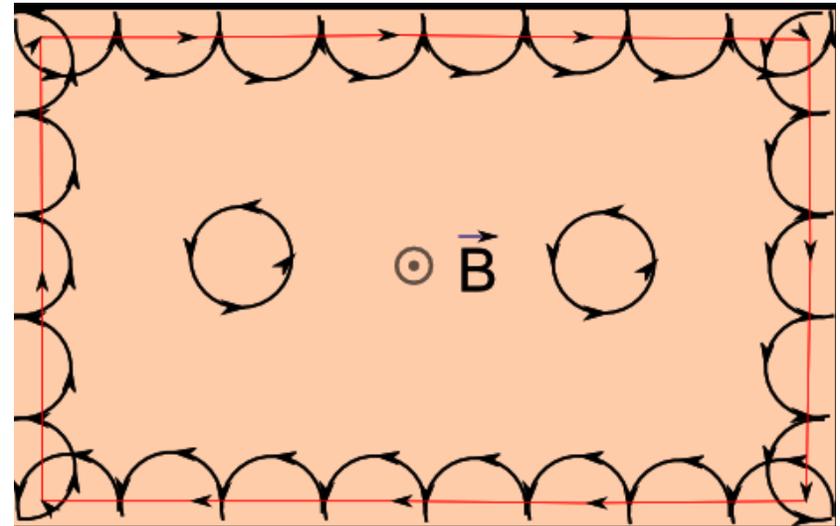
- Pourquoi la non-stoechiométrie intéresse-t-elle les physiciens et les chimistes du solide?
- Isolant/conducteur: la frontière est floue
- Couche mince/matériau massif : la frontière doit disparaître
- **Lettre au Père Noël**

Lettre au Père Noël

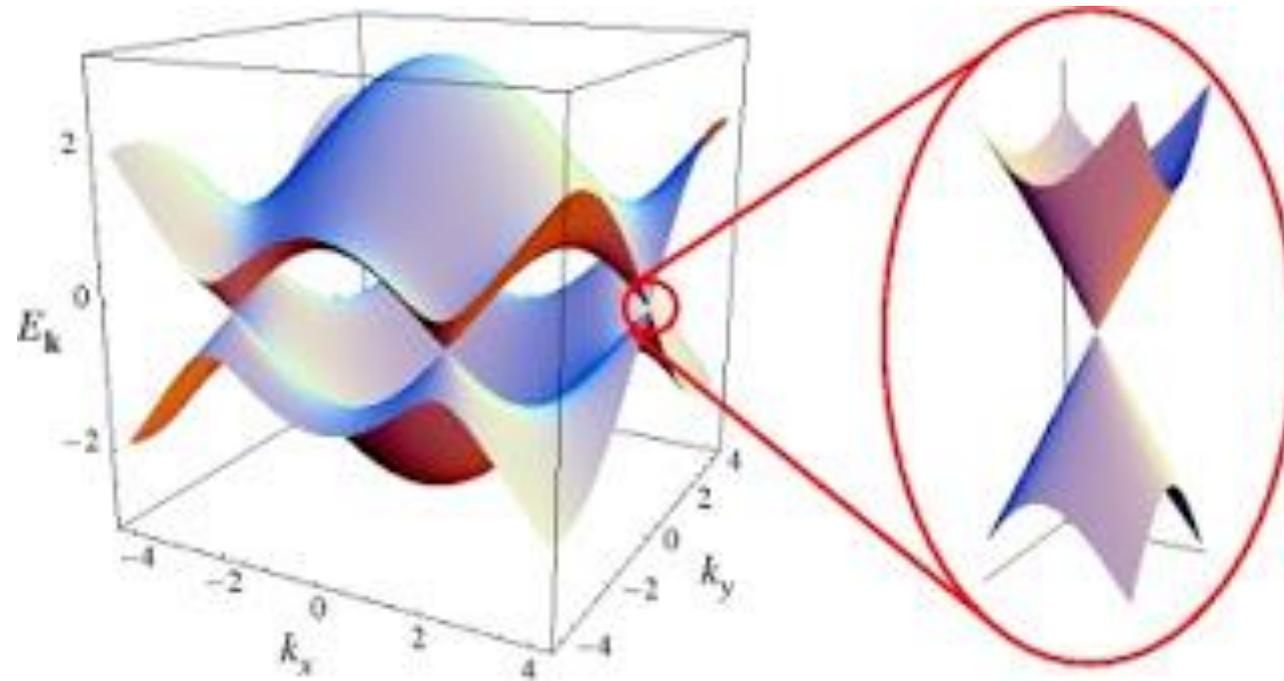
- Contrôle de stoechiométrie en site O^{2-} (lacunes, H^- , O^- , $-OH$,...)
- Générer des pressions internes dans les composés tridimensionnels (abaissement de symétrie comme dans les couches minces nanométriques de HfO_2-ZrO_2)
- Isolants topologiques

Isolants topologiques

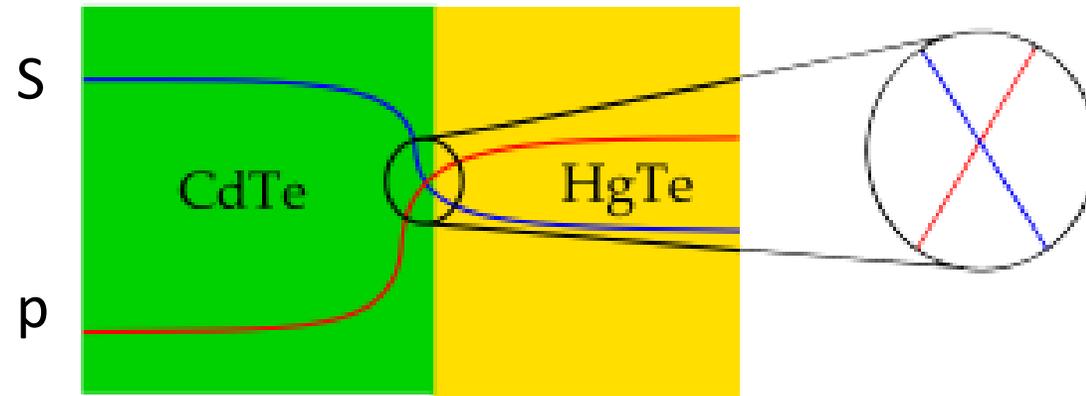
- Graphène (2005-2010)
- HgTe/CdTe (2011)
- Cd_3As_2
- SrTiO_3 (2015)
- SrIrO_3 (ArXiv 4105830v1 2014)



Cône de Dirac dans la structure de bande du graphène



Interfaces

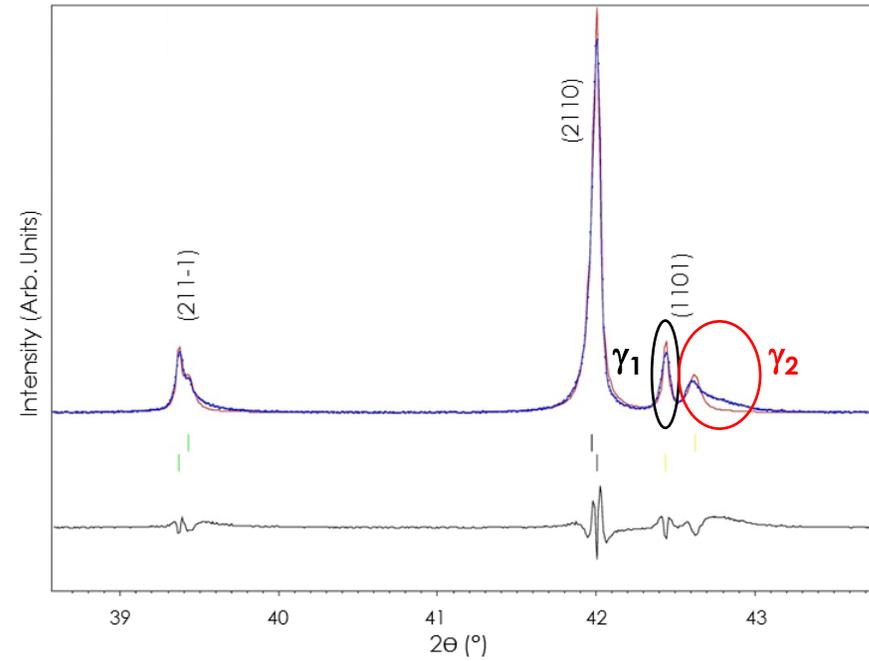
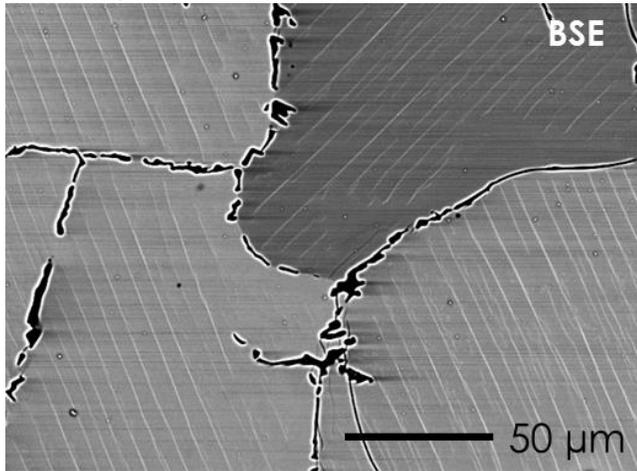


Pistes pour d'autres isolants topologiques

- Surface des quasicristaux
- Phases modulées dans les siliciures
- Phases 3D avec plans de conduction 2D (analogues CuO dans les cuprates)

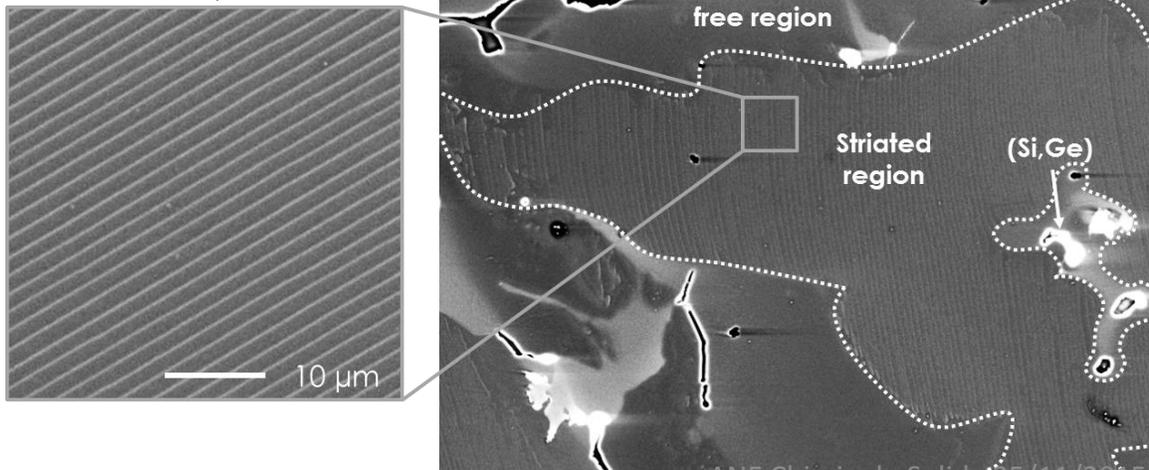
Effects of composition – $\text{Mn}(\text{Si},\text{Ge})_\gamma$

MnSi_γ



+Ge

$\text{Mn}(\text{Si},\text{Ge})_\gamma$



S.Gorsse, S.Vivès (à paraître)

Lettre au Père Noël

- Contrôle de stoechiométrie en site O^{2-} (lacunes, H^- , O^- , $-OH$,...)
- Générer des pressions internes dans les composés tridimensionnels (abaissement de symétrie comme dans les couches minces nanométriques de ZrO_2)
- Isolants topologiques

GDR MEETICC Matériaux, Etats Electroniques et Couplages non-Conventionnels

Le fer dans tous ses états

CNRS Campus Mérieux

2 et 4 décembre
2015

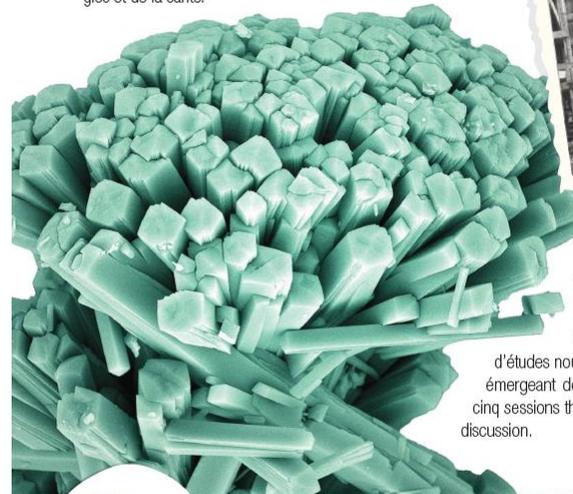
Voir A. Demourgues

Le Fer

dans tous ses états passé, présent, futur...



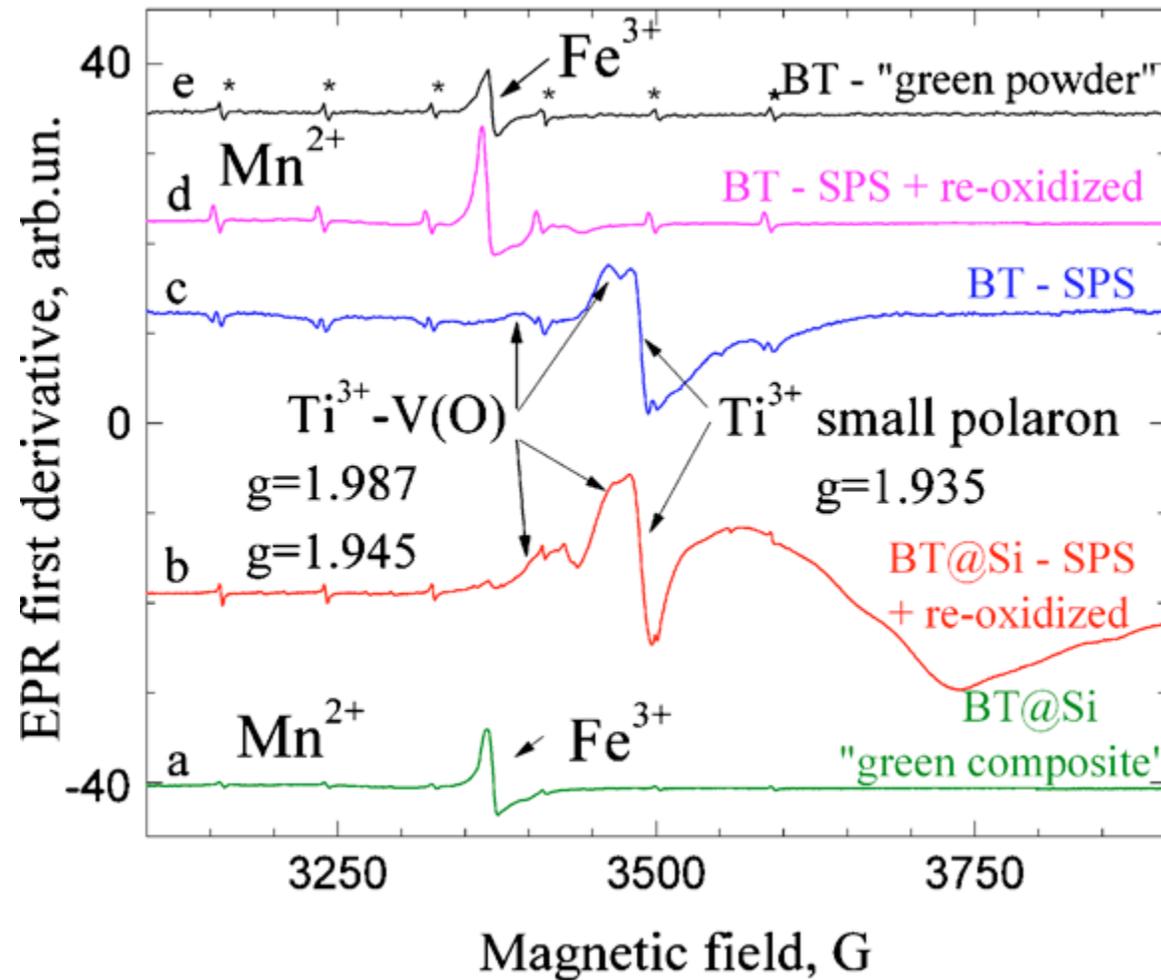
Le fer est le métal le plus abondant dans le noyau de la terre ; c'est aussi le plus utilisé par les sociétés humaines, notamment sous forme d'aciers ou d'alliages. De par ses propriétés physico-chimiques qui découlent de ses états électroniques divers, l'élément Fe connaît un renouveau dans de nouvelles applications dans les domaines de l'énergie, des nanotechnologies et de la santé.



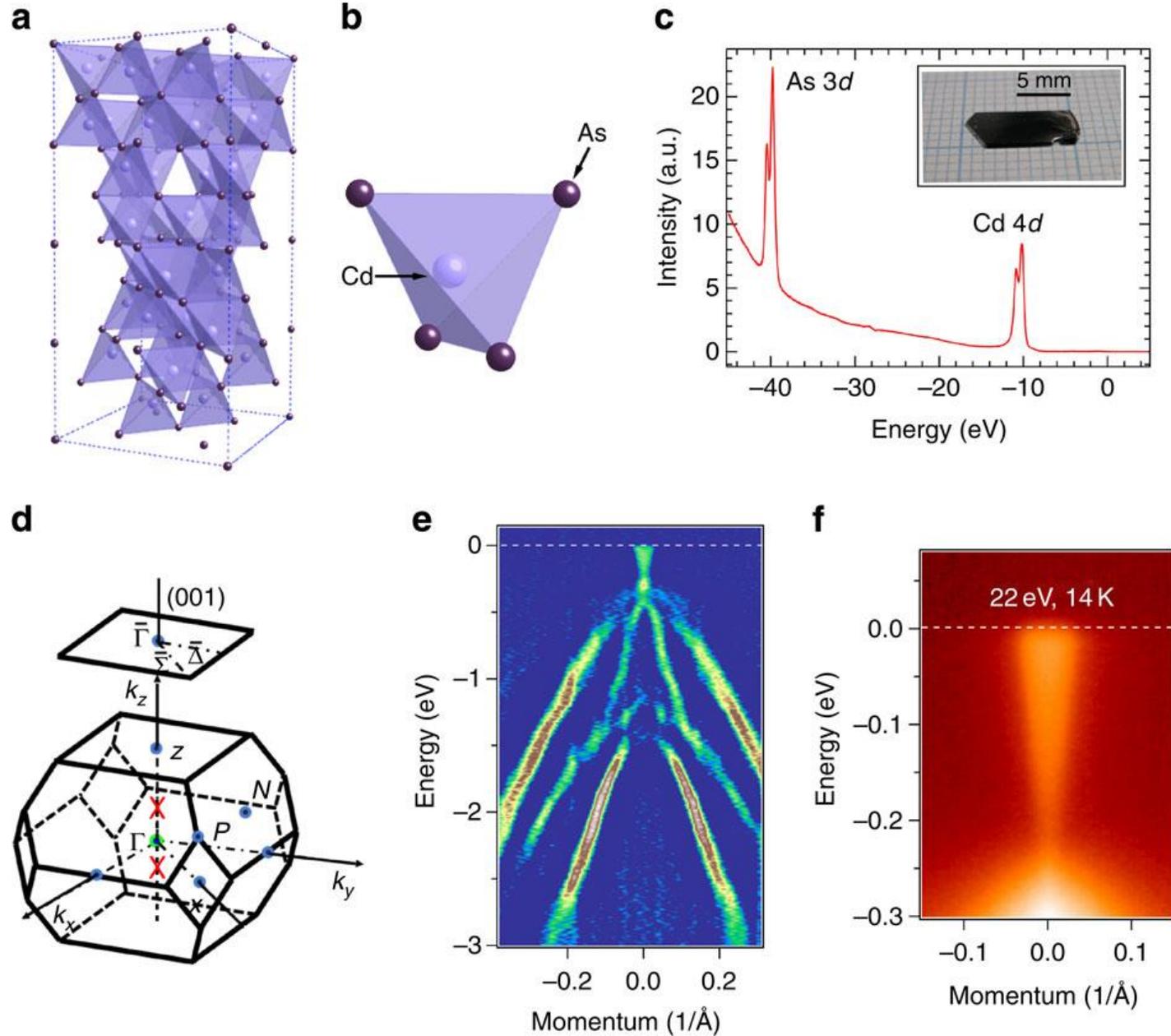
Afin de favoriser des échanges autour de cet élément particulièrement fédérateur, ce colloque réunira des spécialistes issus de différents horizons disciplinaires. En faisant croiser les questionnements, en comparant les différentes approches, ce colloque vise à susciter des discussions, à faire émerger des sujets d'études nouveaux et interdisciplinaires. Vingt-cinq communications émergeant de différentes disciplines sont attendues ; articulées en cinq sessions thématiques, elles seront ponctuées par des espaces de discussion.



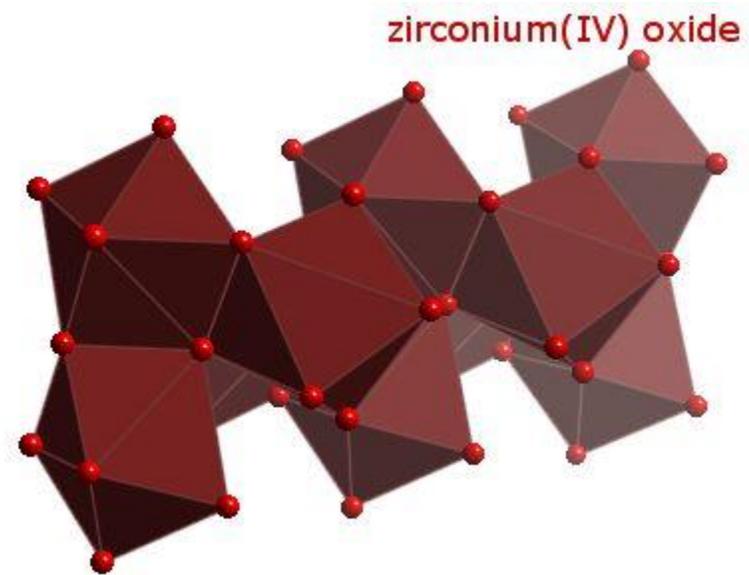
Microscopic evidence for free charges trapping : EPR

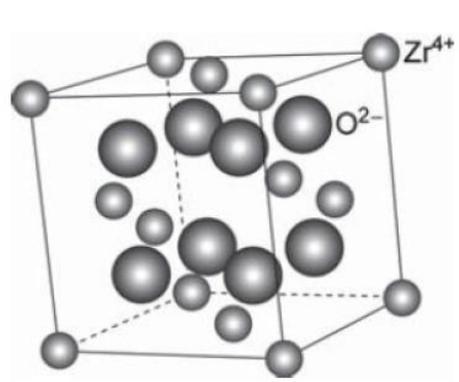


Cône de Dirac dans Cd_3As_2

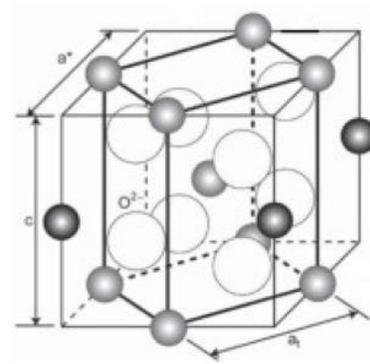


ZrO₂

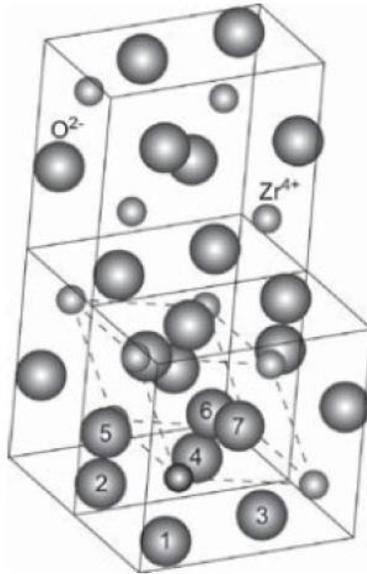




A



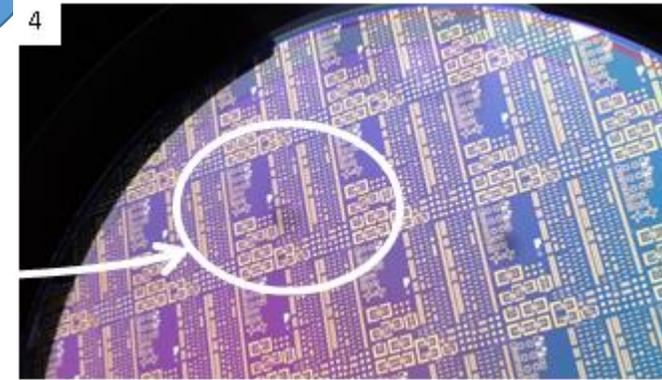
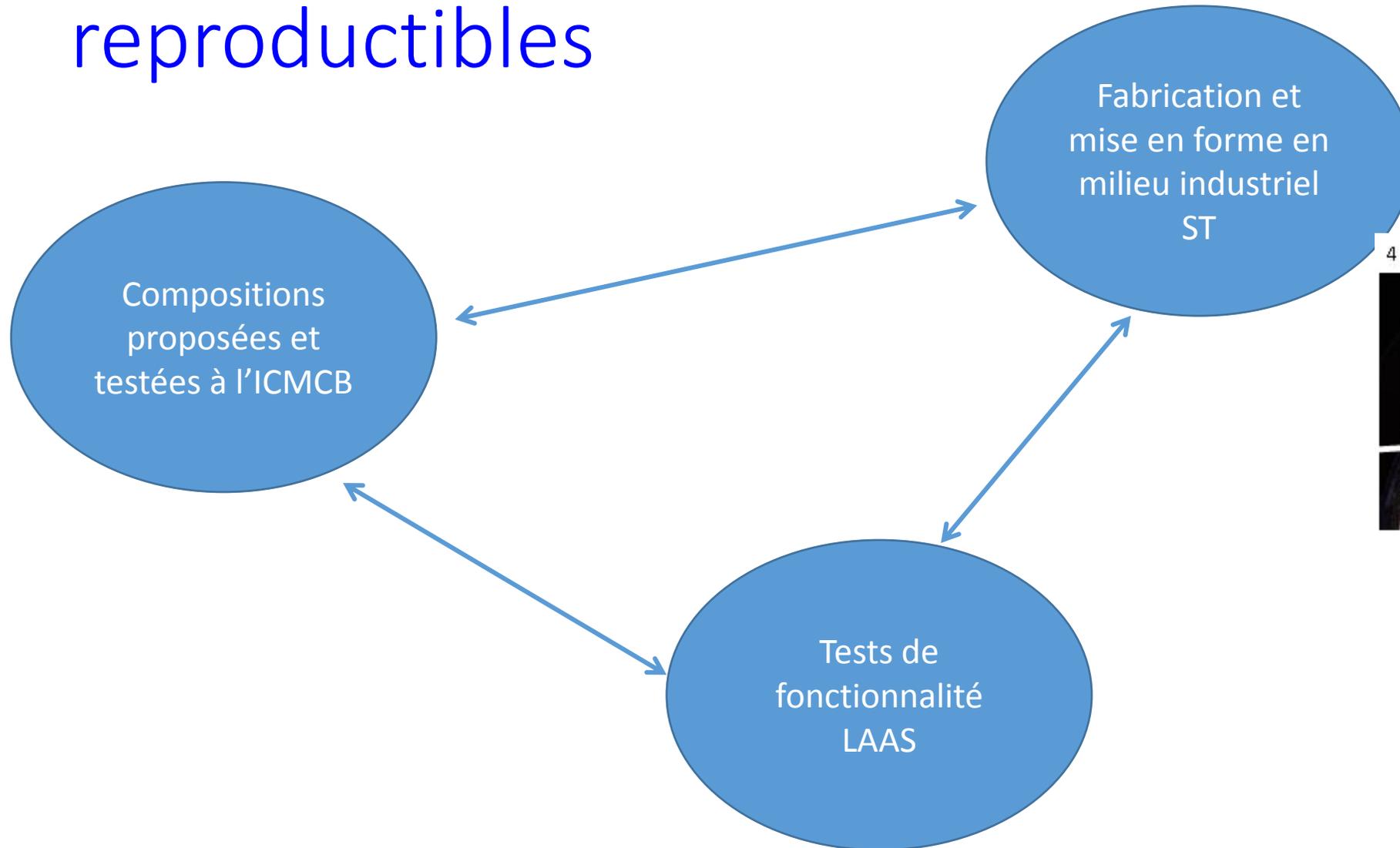
B



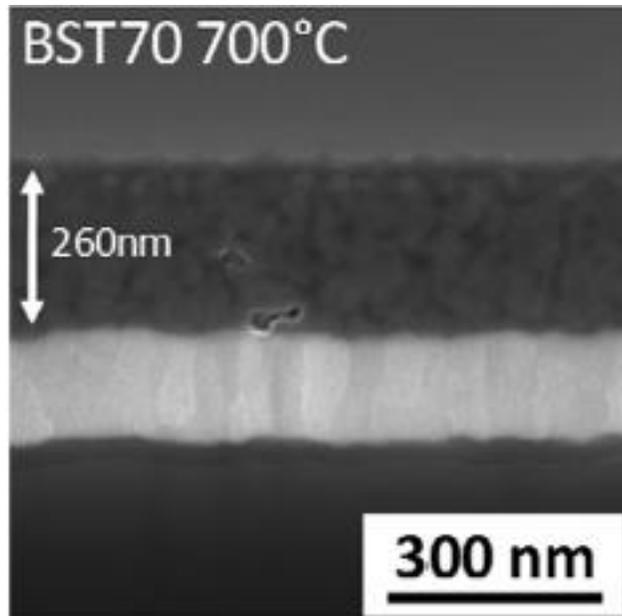
C

Figure 1-3 Les structures de mailles
de ZrO_2
(A : cubique, B : tétragonale,
C : monoclinique).

Des couches minces contrôlées et reproductibles



Projet ANR ABSYS2
S.Payan

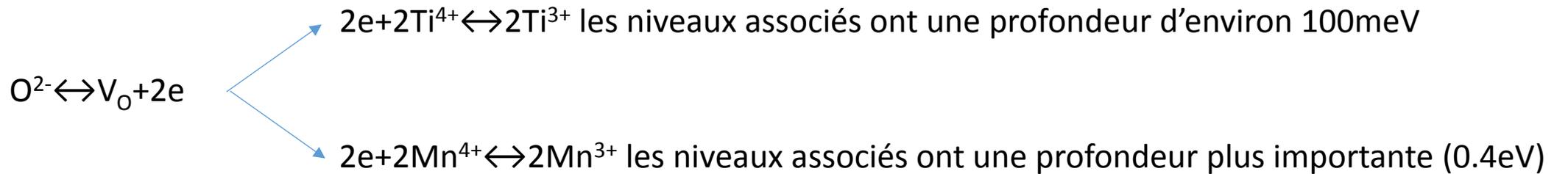
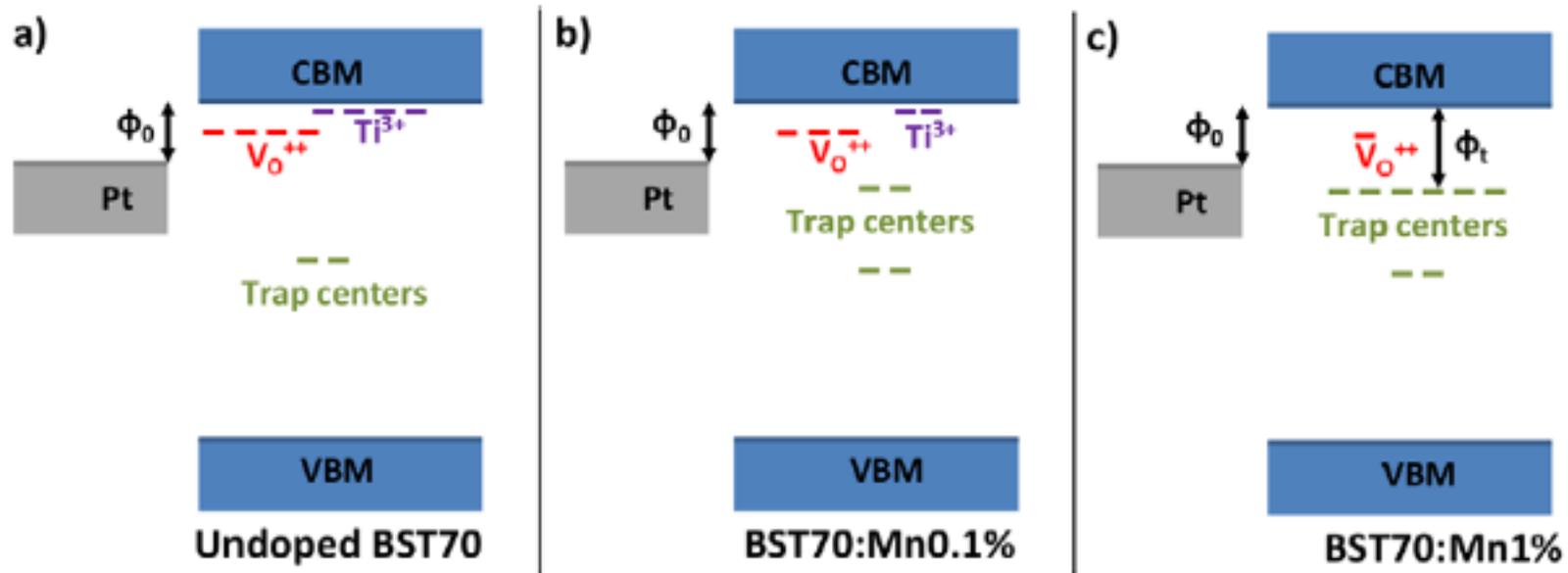


Substitution de Mn^{4+}/Ti^{4+}
Jusqu'à 2% atm

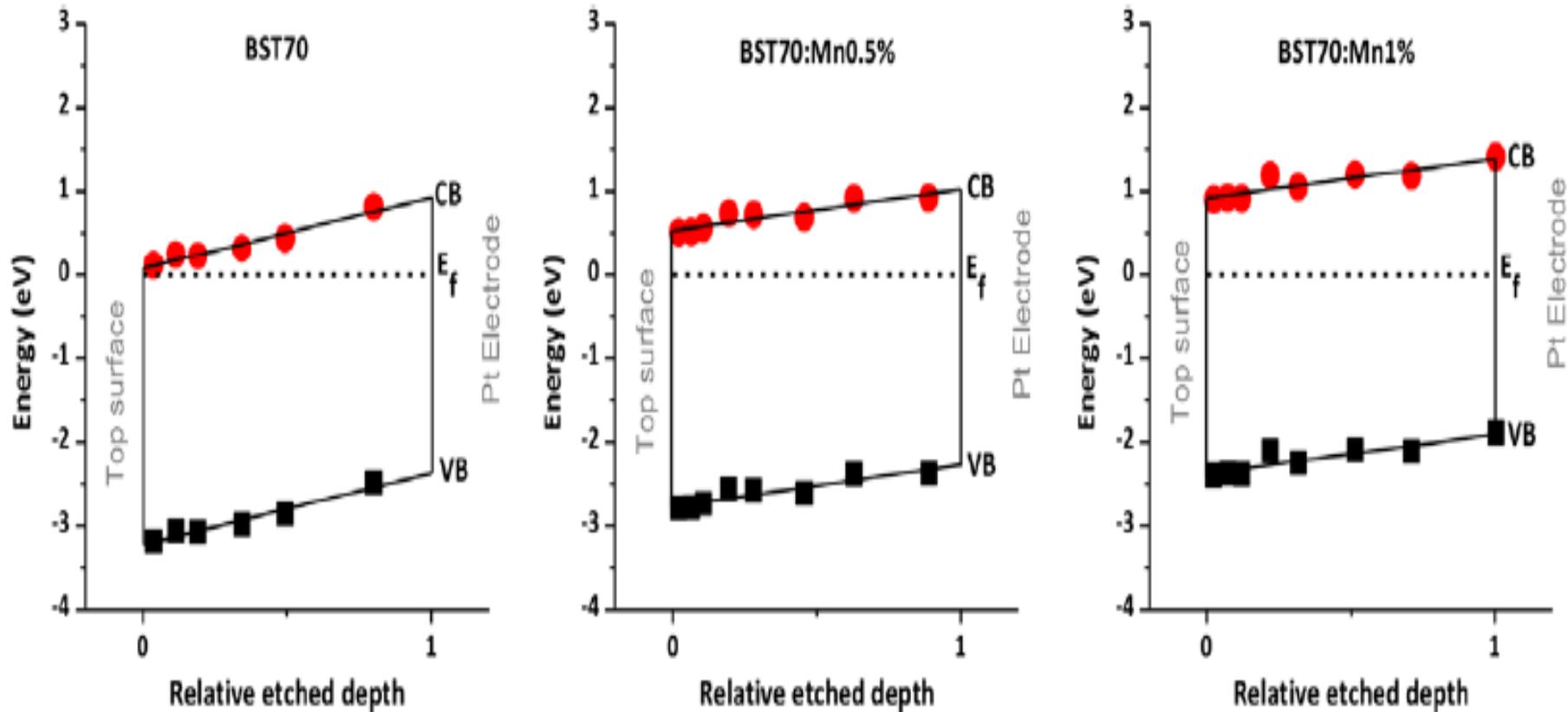
Levasseur, D; El-Shaarawi, HB; Pacchini, S; Rousseau, A; Payan, S;
Guegan, G; Maglione, M

Systematic investigation of the annealing temperature and composition effects on the dielectric properties of sol-gel $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films
Journal of The European Ceramic Society 33, 139-146, (2013)

Compensation des lacunes d'oxygène



Conséquences sur la conduction

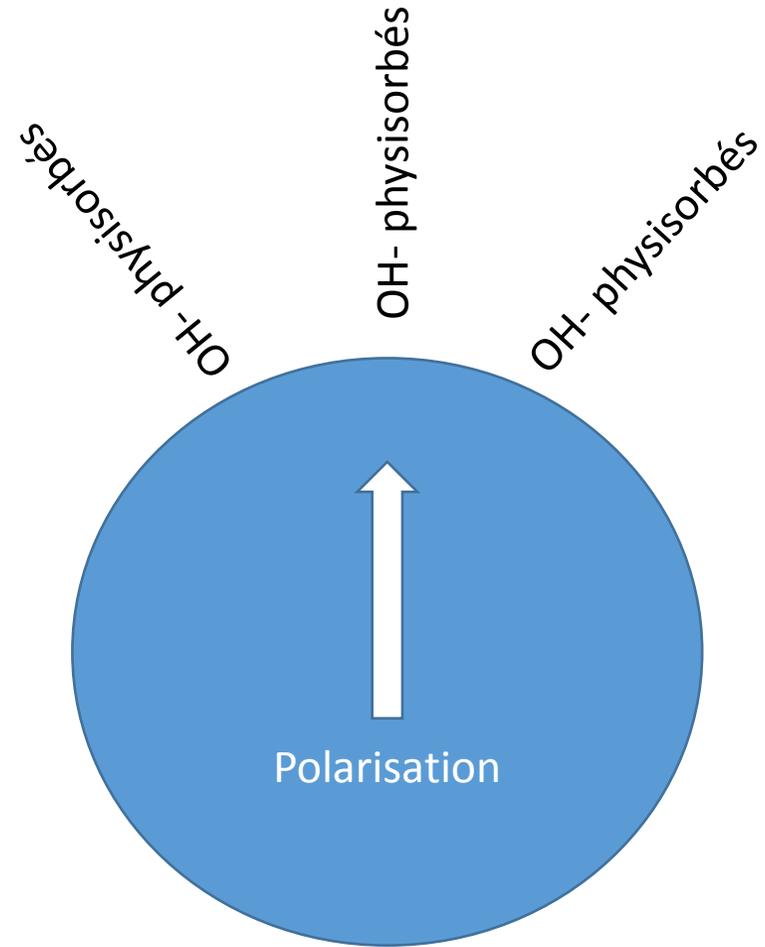
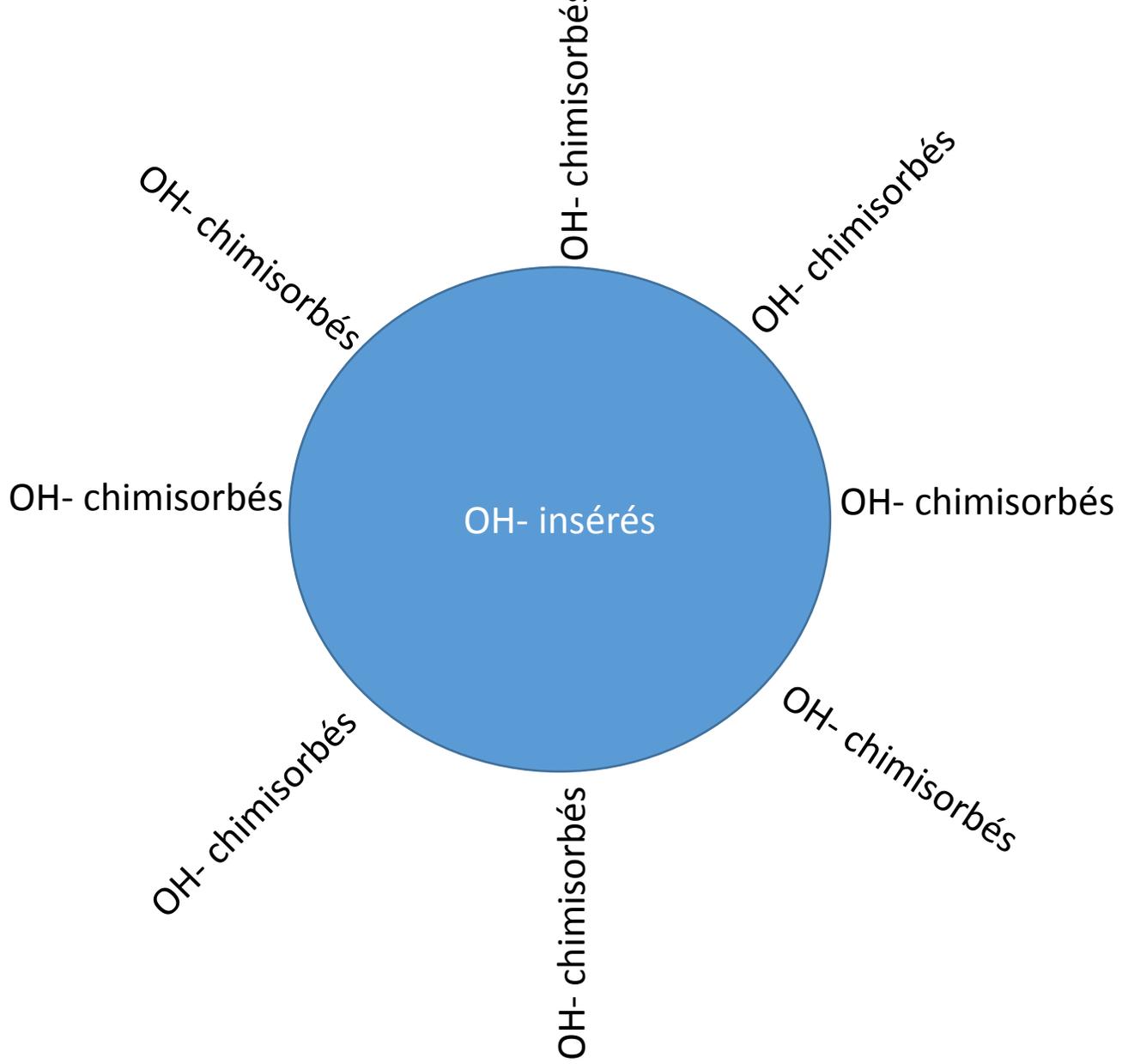


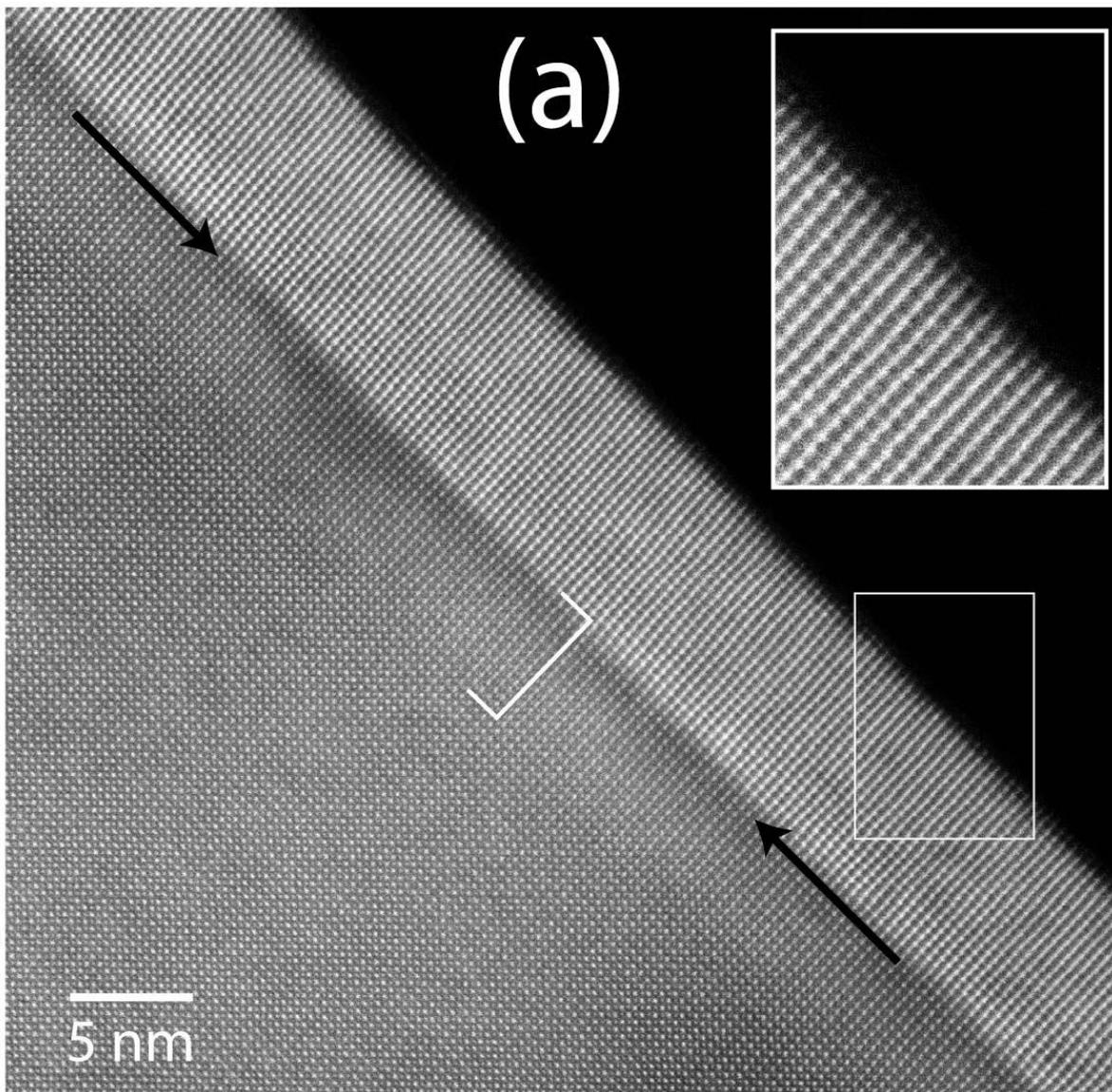
Levasseur, D; Bouyssou, E; De Paolis, R; Rousseau, A; Coccetti, F; Guegan, G; Payan, S; Maglione, M
Systematic tuning of the conduction mechanisms in ferroelectric thin films
Journal of Physics-Condensed Matter 25,495901, (2013)

Résumé et questions ouvertes

- La stoechiométrie des oxydes ferroélectriques permet de moduler les pertes et la permittivité diélectrique
- Voies de synthèse récentes (mécanosynthèse, SPS, fluides supercritiques, couches minces) → meilleur contrôle de stoechiométrie

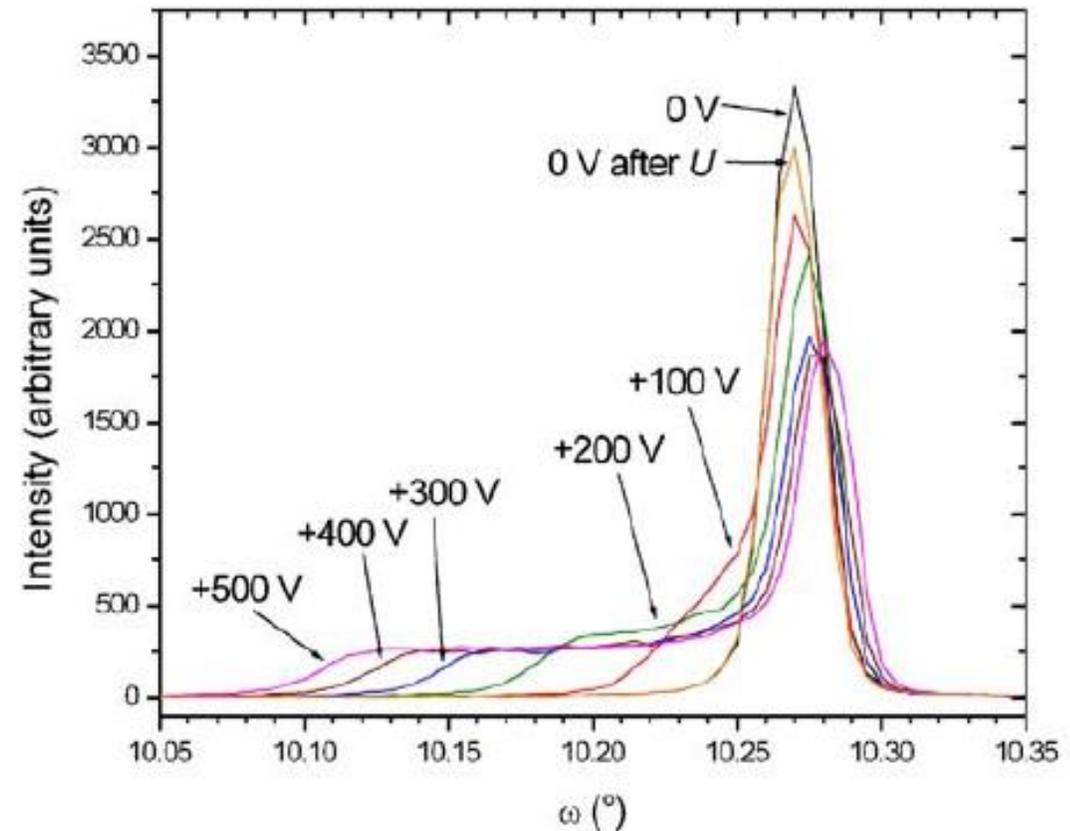
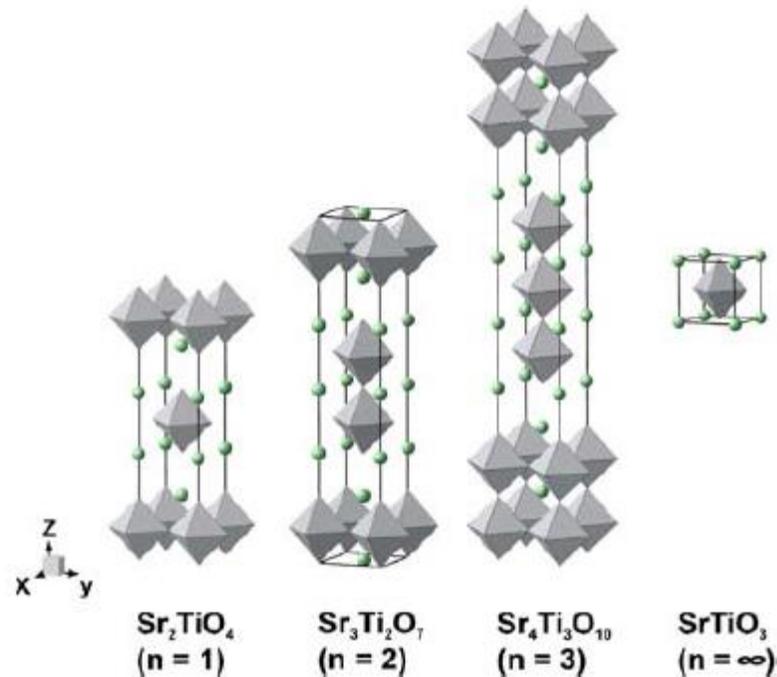
- Questions ouvertes : les OH^-
les interfaces
les phases insérées



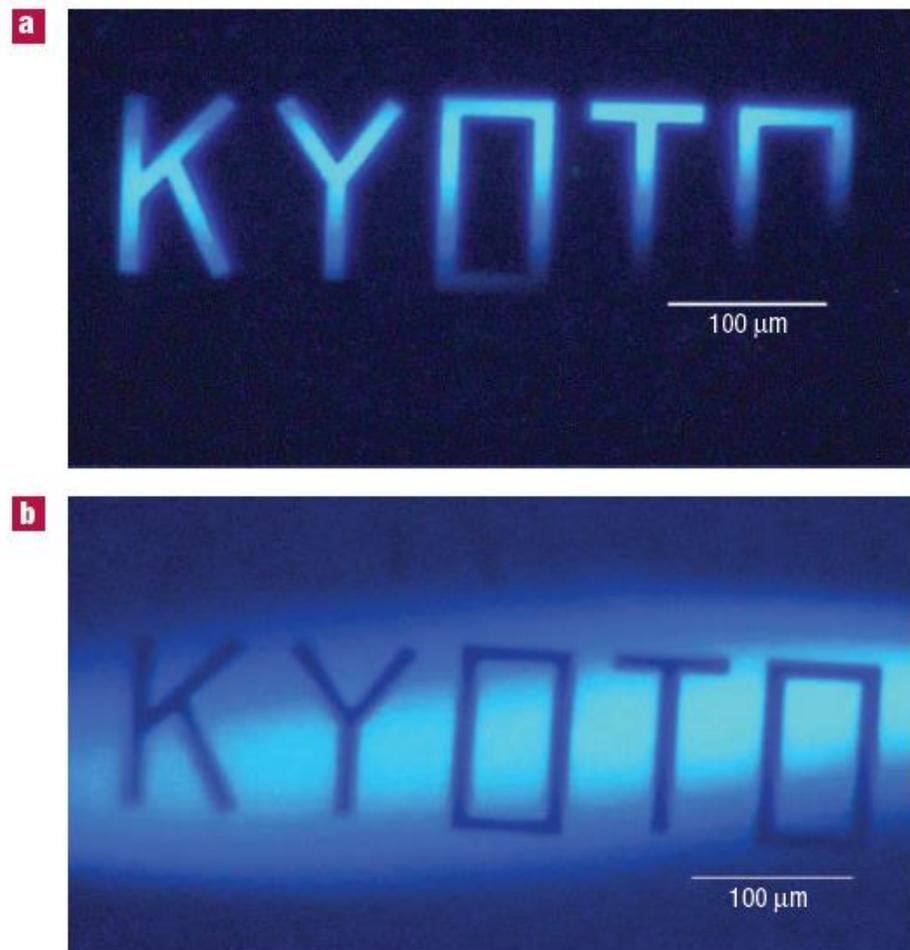
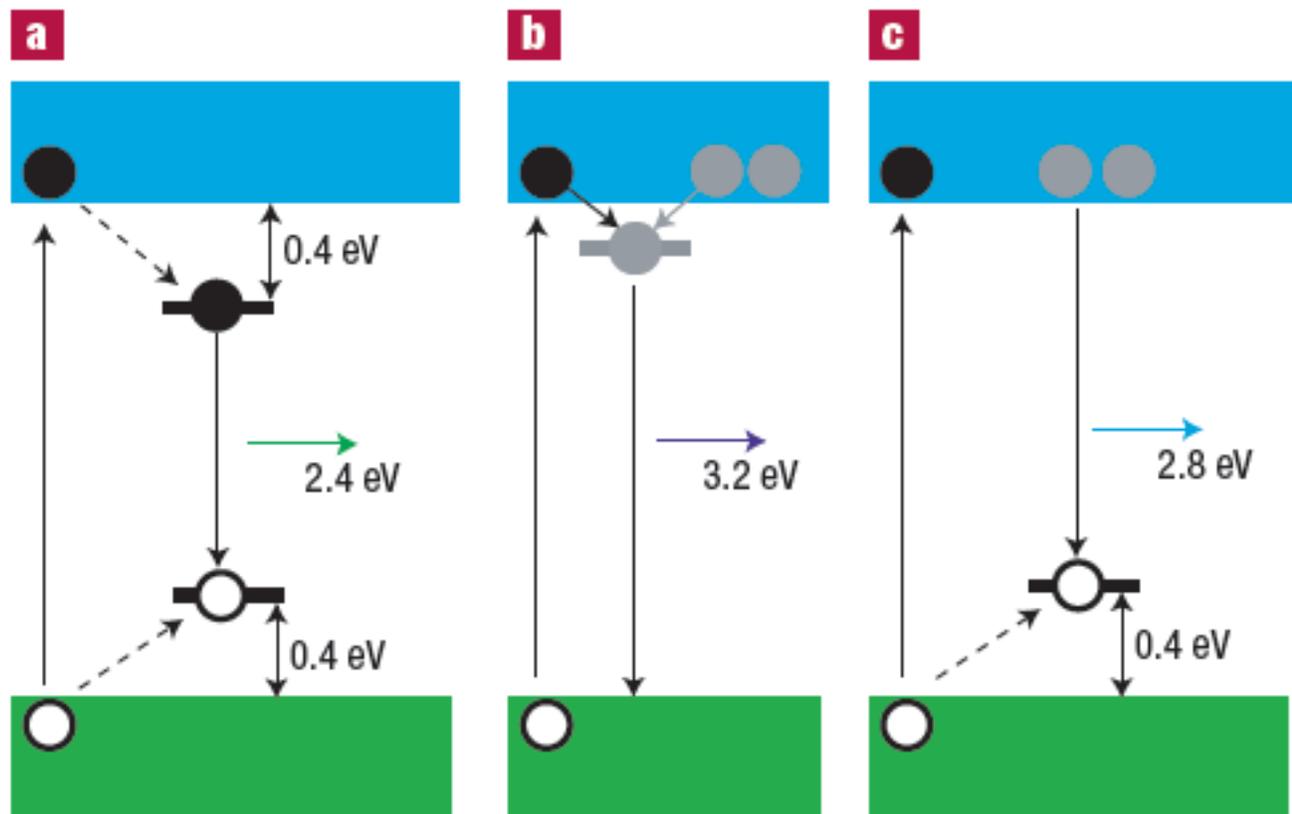


Interface $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$
Supraconductivité dans le plan de
l'interface
Moins de 0.1% atomique de
défauts ponctuels (lacunes
Oxygène, substitutions $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$)

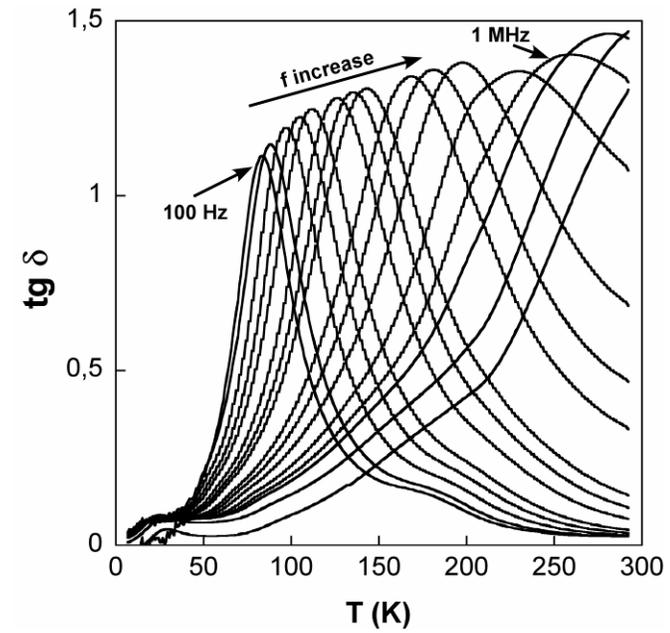
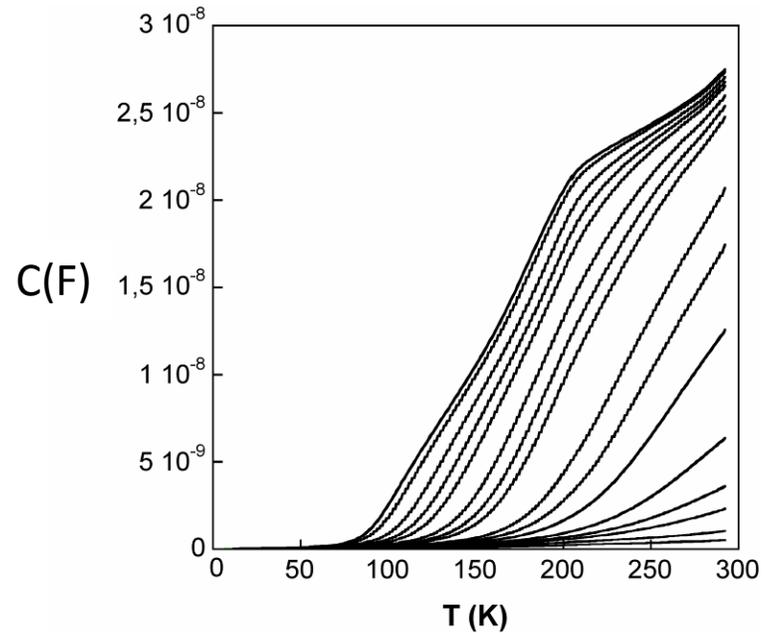
Insertion/désinsertion contrôlée de phases RP à la surface d'un monocristal de SrTiO_3



D.C.Meyer, A.A.Levin, T. Leisegang, E.Gutmann, P.Paufler, M.Reibold, W. Pompe Reversible tuning of a series of intergrowth phases of the Ruddlesden–Popper type $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ in an (001) SrTiO_3 single-crystalline plate by an external electric field and its potential use for adaptive X-ray optics Appl. Phys. A 84, 31–35 (2006)



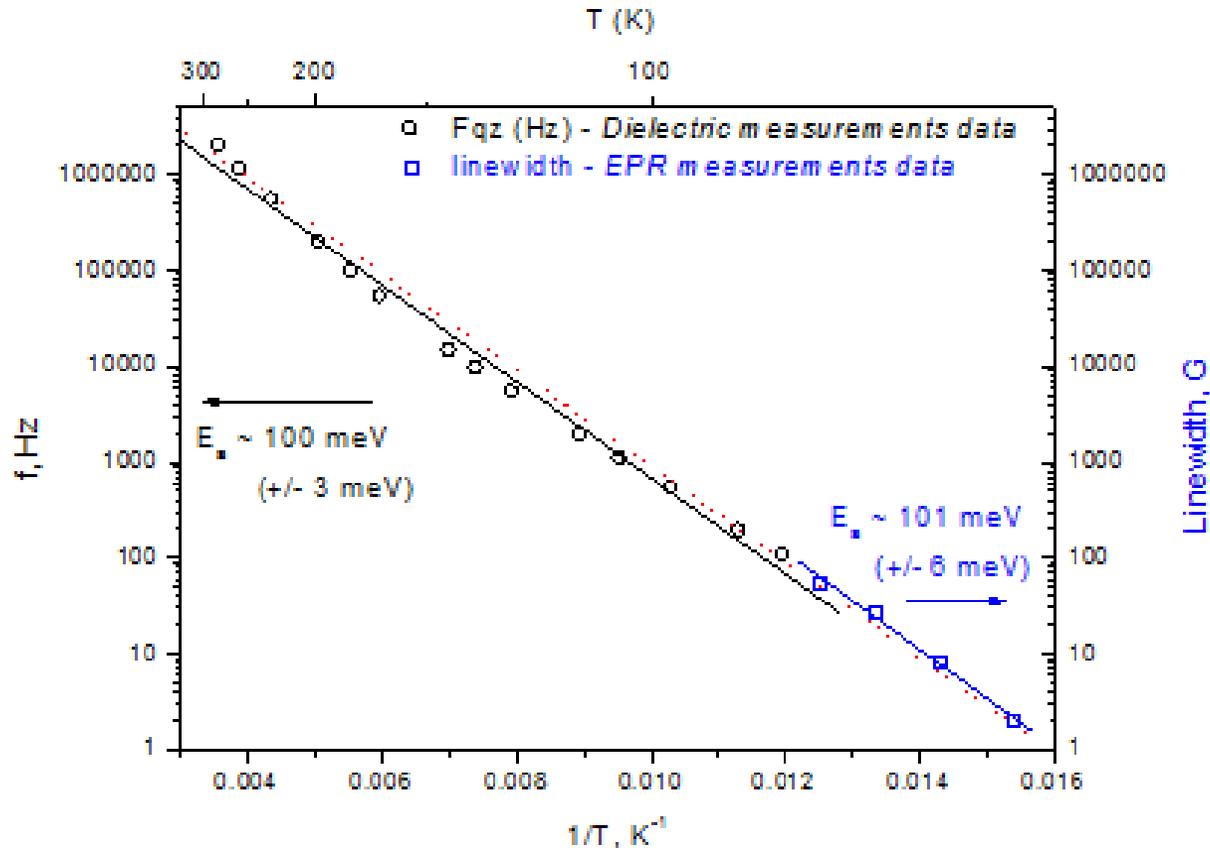
Relaxation à basses températures



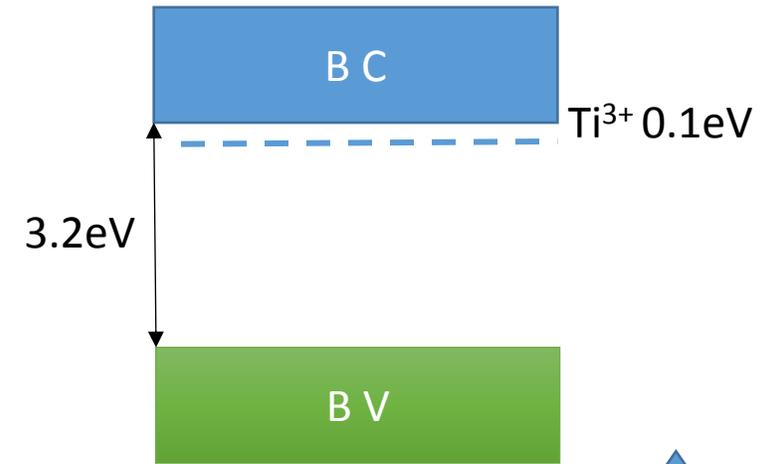
Activation energy $E = 0.1$ eV

Applied Physics Letters 2009, 94, 072903

Accord entre relaxation diélectrique et RPE



Artemenko et al Appl. Phys. Lett. 97, 132901 (2010)

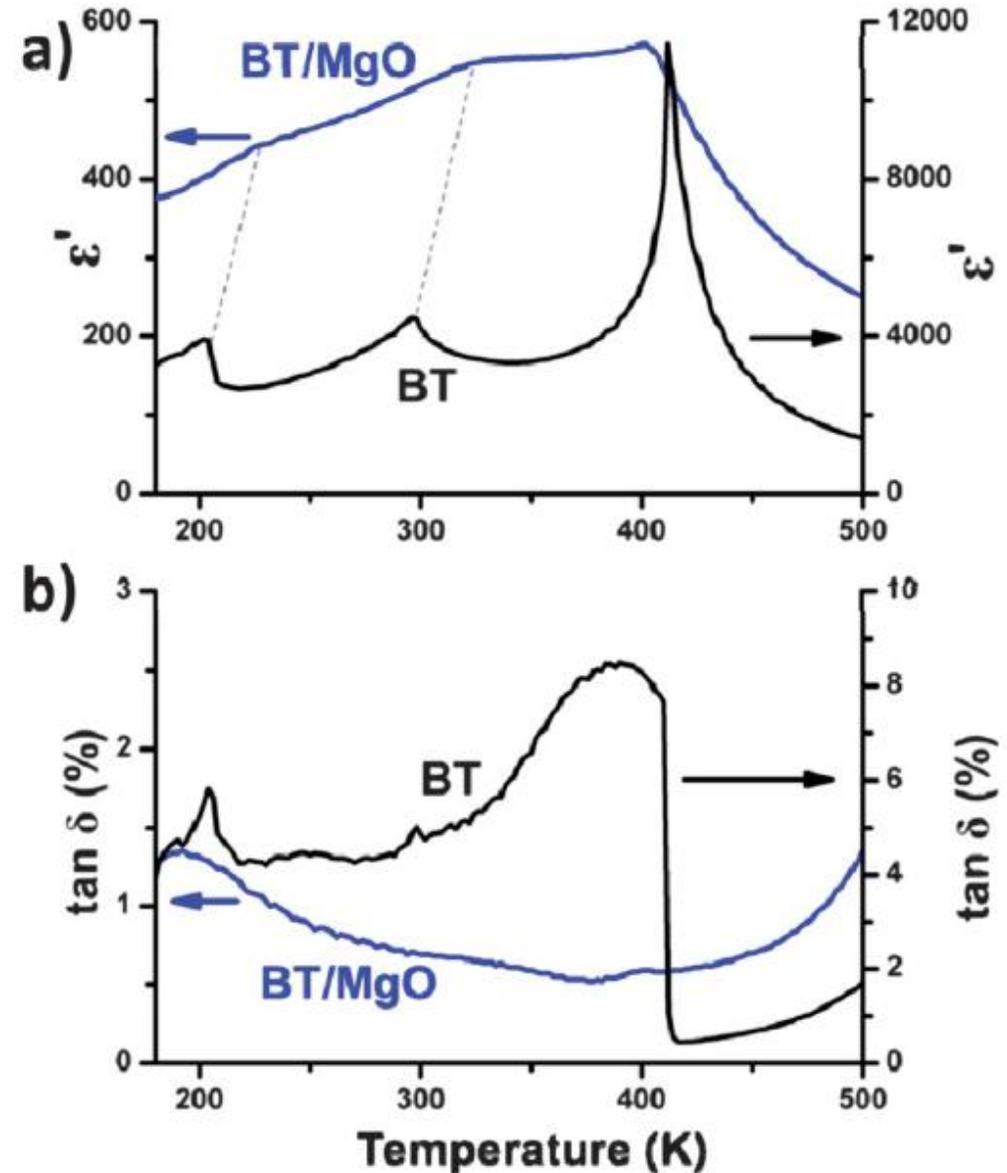


Autres pistes pour stabiliser Ti^{3+} ?

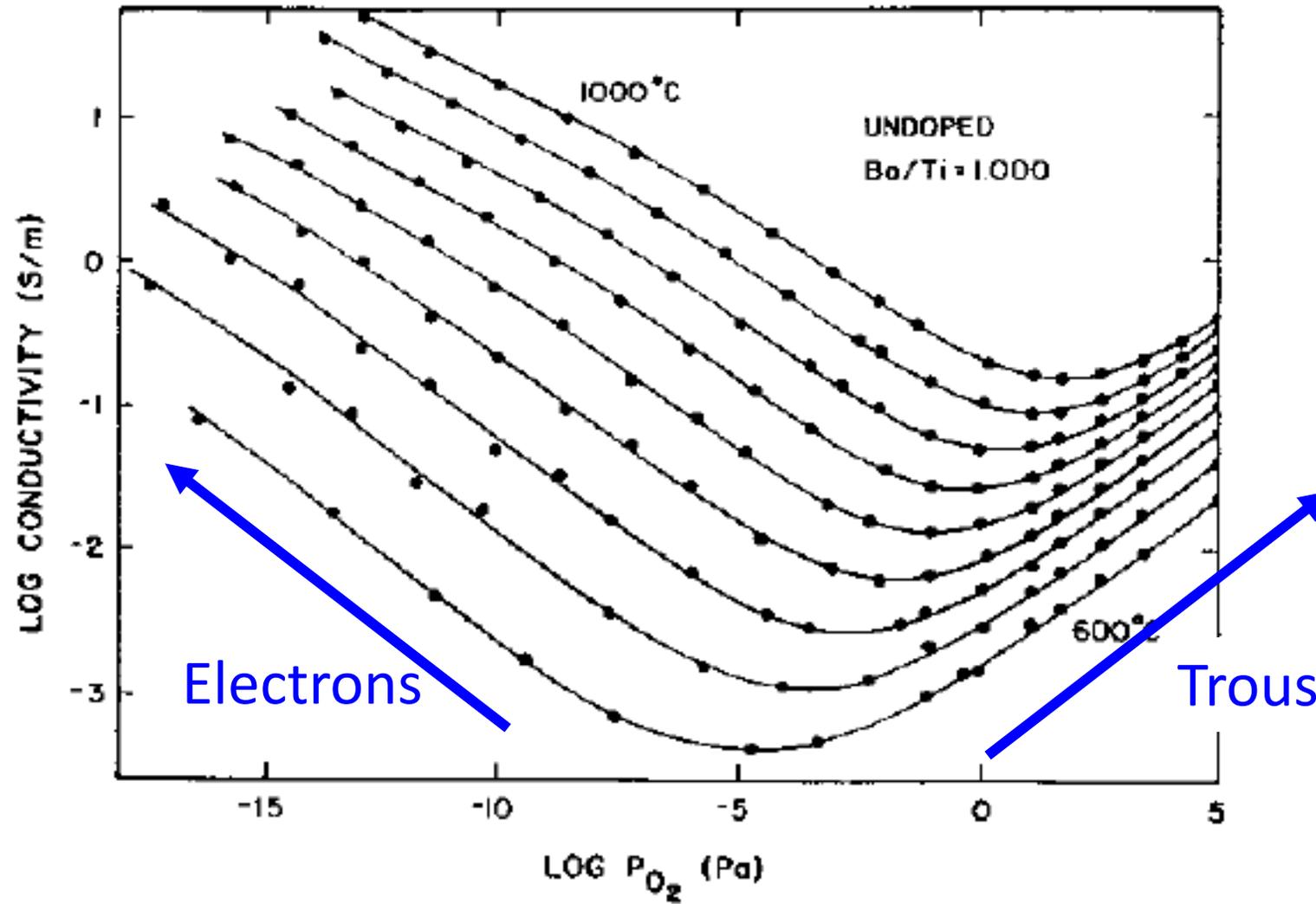
La quadrature du cercle:
Diminuer les pertes entraine une diminution
de la permittivité diélectrique

Berthelot, R; Basly, B; Buffiere, S ; Majimel, J
; Chevallier, G ; Weibel, A ; Veillere, A;
Etienne, L ; Chung, UC ; Goglio, G; Maglione,
M; Estournes, C; Mornet, S; Elissalde, C
From core-shell BaTiO₃@MgO to
nanostructured low dielectric loss ceramics
by spark plasma sintering
Journal of Materials Chemistry C 2, 683-690,
(2014)

Stoéchiométrie et pertes diélectriques

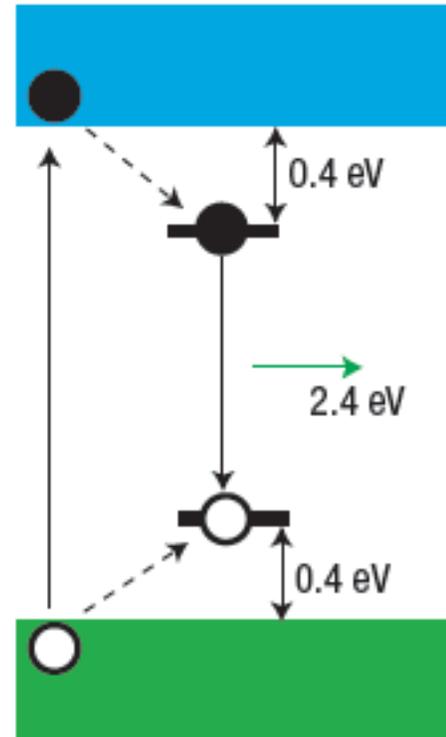
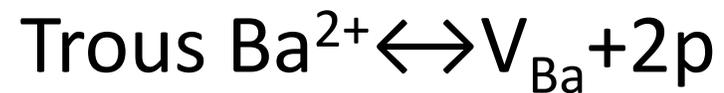


BaTiO₃ : Conductivité et PO₂



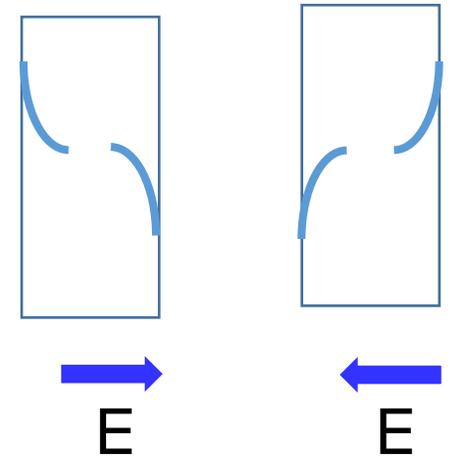
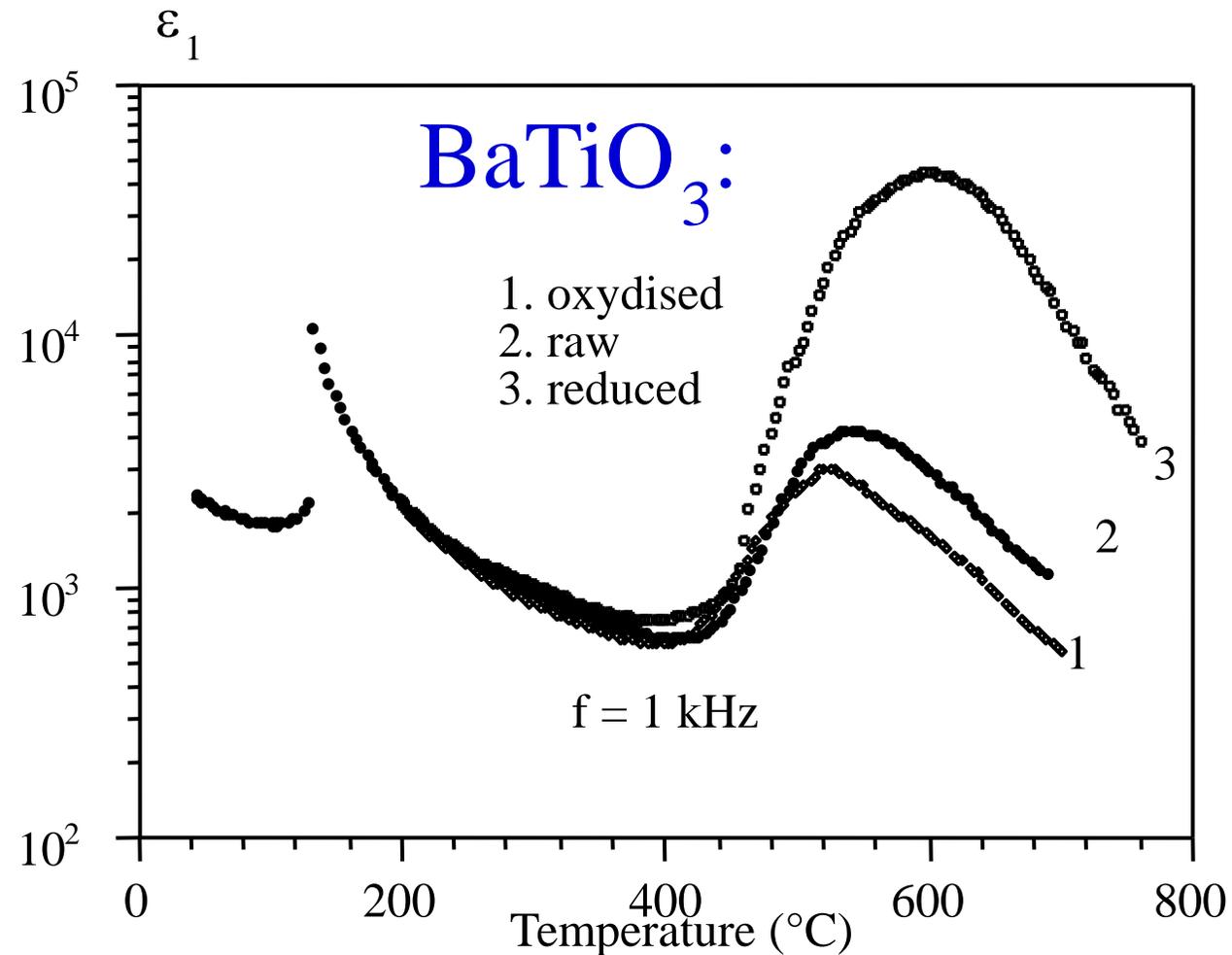
Chan N H, Sharma R K, Smyth D M (1981), *J. Am. Ceram.Soc.* 64, 556-562.

Origine des charges libres



Compensation des lacunes d'oxygène par des lacunes de Titane???

Accumulation de charges d'espace dans les cristaux de BaTiO_3



Peut-on complètement supprimer les lacunes d'oxygène?

- Non, donc on aura toujours des électrons et des pertes
- Solution : capturer les électrons sur des niveaux profonds