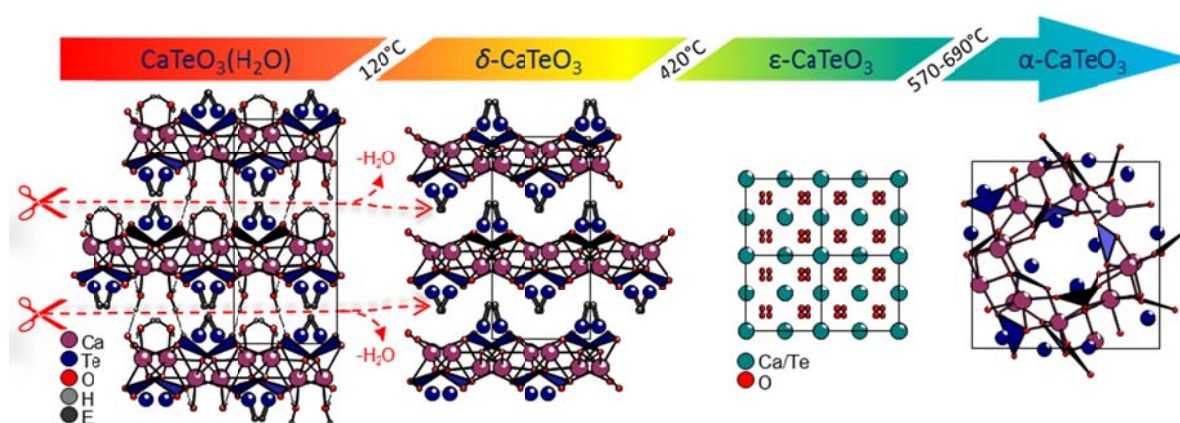


Diélectriques, ferroélectriques et photoluminescents

Cet axe de recherche de l'équipe HOPE se décline autour des propriétés électroniques des solides isolants ou semi-conducteurs. L'approche de notre équipe est de constituer des nouvelles structures propices à la propriété recherchée, ou de doper des structures existantes. Des caractérisations structurales fines sont réalisées en vue de comprendre les relations structure/microstructure/propriété dans ces matériaux.

Nouveaux oxydes d'éléments à doublet non-liant (contacts : N. Barrier, P. Boullay, S. Petit)

Notre groupe s'est intéressé depuis 2010 à la recherche de nouveaux oxydes non centrosymétriques à base d'éléments présentant une paire d'électrons non-liants. Ces études ont bénéficié de la mise en place d'approches originales en termes de synthèse et de caractérisation structurale.

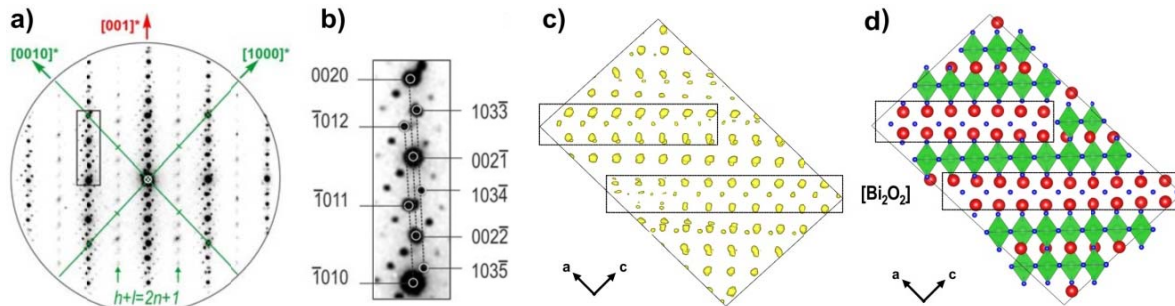


Phases obtenues par déshydratation de la phase α - $\text{CaTeO}_3(\text{H}_2\text{O})$.

De nouveaux composés de formulation ATeO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}$ et $M = \text{Se}, \text{Te}$) ont pu être synthétisés via la formation initiale de composés hydratés $\text{ATeO}_3(\text{H}_2\text{O})$. $\text{SrTeO}_3(\text{H}_2\text{O})$ [Dalton Trans. 40 (2011) 5538], isostructural de $\text{BaTeO}_3(\text{H}_2\text{O})$ [Acta. Chem. Scand. 25 (1971) 3037], et deux nouveaux polymorphes de $\text{CaTeO}_3(\text{H}_2\text{O})$ ont pu être obtenus par voie hydrothermale, par chauffage par convection ou micro-onde. α - $\text{CaTeO}_3(\text{H}_2\text{O})$ [Inorg. Chem. (2015) accepté] est non centro-symétrique et polaire et β - $\text{CaTeO}_3(\text{H}_2\text{O})$ présente une structure désordonnée. Ces phases hydratées, à structures lamellaires, peuvent être déshydratées par chauffage classique au-dessus de 150°C . La déshydratation de $\text{SrTeO}_3(\text{H}_2\text{O})$ est topotactique et conduit à la formation d'un nouveau polymorphe ϵ - SrTeO_3 . La déshydratation de la phase α - $\text{CaTeO}_3(\text{H}_2\text{O})$ s'apparente également à une réaction topotactique et permet d'obtenir une phase polymorphe δ - CaTeO_3 métastable, non centrosymétrique et polaire. Au-dessus de 450°C δ - CaTeO_3 se transforme en une nouvelle phase ϵ - CaTeO_3 qui présente une structure semi-cristalline de type fluorine désordonnée et déficiente en oxygène. Un processus de recristallisation de la phase ϵ - CaTeO_3 peut être suivi par chauffage entre 570 et 800°C et permet d'obtenir la phase α - CaTeO_3 [Acta Crystallogr. B65 (2009) 167]. Nos travaux ont montré que celle-ci pouvait alors être décrite comme une structure de type fluorine ordonnée et déficiente en oxygène. Nous avons également pu synthétiser par voie hydrothermale une nouvelle forme η - CaTeO_3 dont la structure s'apparente également à celle d'une fluorine ordonnée et déficiente en oxygène. Enfin la déshydratation de la phase désordonnée β - $\text{CaTeO}_3(\text{H}_2\text{O})$ permet d'obtenir directement la phase polymorphe ϵ - CaTeO_3 .

Nous nous sommes également intéressés à la recherche de nouvelles phases non centrosymétriques en utilisant le composé $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ [Inorg. Chem. 52 (2013) 6127] comme unité

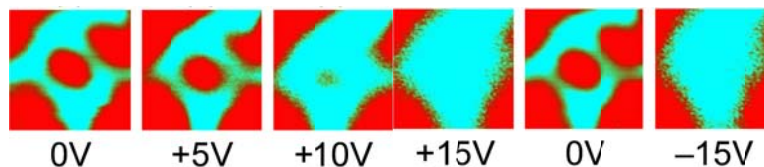
structurale propice à la formation d'intercroissances. L'étude du pseudo-binaire $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}-\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (A=Pb, Sr, Ca et Ba) a conforté notre intuition avec l'obtention de nouveaux composés dont les premiers termes ont pour formulation $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$. Proche des phases d'Aurivillius, de par la présence de motifs structuraux Bi_2O_2 et perovskite, cette famille est constituée de structures en couches, où l'existence de plans de cisaillements périodiques conduit à la formation de terrasses de longueur variable suivant le cation A. Ces composés, pour la plupart ferroélectriques à température ambiante, présentent un domaine d'existence relativement large. Leur structure modulée incommensurable a pu être résolue par précession des électrons (PED) puis affinée par DRX/DN sur poudre.



SrBi₇Nb₅O₂₄ : a) cliché DE (aire sélectionnée) , b) zone élargie avec l'indexation (3+1)D, c) carte de densité électronique obtenue par l'analyse des données obtenues par PED en mode « tomographique » et d) modèle structural associé.

Films ferroélectriques et dispositifs magnétoélectriques (contacts : G. Poullain, R. Bouregba, C. Cibert)

Depuis 1996, notre groupe travaille sur l'élaboration et les caractérisations électriques de films de PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) sur substrat silicium (Pt/TiO₂/SiO₂/Si). A partir de 2010, nous avons développé des modèles électriques s'appliquant à la fatigue des films ferroélectriques ou à l'évolution de leur champ coercitif [JAP 107 (2010) 104102]. En parallèle, l'activité s'est orientée vers l'élaboration de dispositifs comprenant un film ferroélectrique et un film magnétique. L'objectif est d'obtenir un couplage magnétoélectrique (ME) entre les deux films via leur propriété respective de piézoélectricité (PZT) et de magnétostriction (Terfenol-D : $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$) [APL 102 (2013) 022906]. La détermination du coefficient ME direct s'est révélée très délicate, en raison de parasites électriques du même ordre de grandeur que l'effet à mesurer. La modélisation de l'effet montre que les coefficients ME pour des dispositifs en couches minces sont largement surestimés si cette contribution parasite n'est pas corrigée. Les coefficients obtenus avec nos dispositifs (jusqu'à 10 V/cm.Oe) sont très supérieurs à ceux publiés jusqu'à présent pour des films non gravés sous forme de poutre. L'effet ME inverse a été observé par microscopie à force magnétique (en collaboration avec l'Université de Lens) [JAP 115 (2014) 214102].



Orientation des domaines magnétiques du Terfenol-D observés par MFM (Bleu/Blanc : ↑ et Rouge/Noir : ↓) en fonction de la tension appliquée sur le PZT. Carrés de 2 μm x 2 μm.

Matériaux de haute constante diélectrique à base d'oxydes binaires (contact : U. Lüders)

Dans le cadre de deux contrats industriels (PRIIM 2010-2013 et Medilight 2013-2017), le groupe développe depuis 2009 de nouvelles approches pour l'élaboration de matériaux à

haute constante diélectrique en étroite collaboration avec la société normande IPDiA (microélectronique) et le CEA-Leti. Se basant sur des contraintes industrielles, nous nous intéressons aux laminés d'oxydes binaires amorphes afin d'augmenter leur constante diélectrique. Plus précisément, nous avons choisi des laminés sous-nanométriques, pour lesquels nous avons montré que l'effet Maxwell-Wagner, lié aux charges mobiles confinés dans le laminé, peut être contrôlé. Ceci mène à une augmentation de la constante diélectrique de l'ordre de 10^3 [JAP 115 (2014) 094103]. A ce jour, le travail a essentiellement porté sur la synthèse par l'ablation par laser pulsé de laminés sous-nanométriques, qui sont formés par une trentaine de couches ayant une épaisseur individuelle de quelques Angströms. Plus récemment, nous nous sommes orientés vers une caractérisation diélectrique avancée de ces matériaux.

Matériaux photoluminescents (contact : S. Boudin)

Les matériaux photoluminescents peuvent être utilisés pour l'affichage ou l'éclairage. Parmi eux, ceux qui présentent une émission blanche sous excitation UV sont particulièrement recherchés car ils peuvent être employés, combinés à des diodes UV. Pour élaborer un matériau avec une photoluminescence blanche, on peut (i) soit utiliser un matériau avec une émission bleue et le doper avec des ions Dy^{3+} , présentant une émission jaune (ii) soit utiliser un matériau avec une émission bleue et le codoper avec des ions Tb^{3+} et Eu^{3+} , présentant respectivement une émission verte et rouge. Les matériaux à émission bleue (i) peuvent être sélectionnés parmi des oxydes de niobium, de tungstène, de molybdène ou d'indium, qui présentent une photoluminescence bleue intrinsèque (ii) ou peuvent être générés à partir de matrices non photoluminescentes mais dopées avec des ions Ce^{3+} , Eu^{2+} ou Tm^{3+} , présentant une émission bleue. En se basant sur ces stratégies et en collaboration avec l'équipe du professeur U.V. Varadaju de l'IITM de Chennai en Inde, plusieurs phosphores blancs présentant une forte émission ont pu être élaborés. Citons les matériaux : $La_{0,96}Dy_{0,04}NbO_4$ et $Ca_{0,94}Dy_{0,04}Nb_2O_6$ [J. Mat. Chem. 22 (2012) 1088], $LiIn_{0,97}Dy_{0,03}W_2O_8$ [J. Solid State Chem., 184 (2011) 2566] qui combinent l'émission bleue de la matrice et l'émission jaune des ions Dy^{3+} ; $Sr_{1,9175}Dy_{0,03}Ce_{0,01}Eu_{0,0025}Li_{0,04}SiO_4$ [Materials Letters 117 (2014) 302] qui combine l'émission bleue des ions Ce^{3+} et Eu^{2+} et l'émission jaune des ions Dy^{3+} ; $MB_2Si_2O_8 : 0,01 (Eu^{3+}/Eu^{2+}) : 0,01 Tb^{3+}$ (M = Sr, Ba) [J. solid State Chem., 183 (2010) 2496] qui combine l'émission bleue des ions Eu^{2+} , l'émission verte des ions Tb^{3+} et l'émission rouge des ions Eu^{3+} . Ce dernier matériau à base d'ions Eu^{2+} est intéressant dans la mesure où il a pu être synthétisé à l'air à $850^\circ C$ et n'a pas nécessité d'atmosphère réductrice.



Luminescence de $LaNbO_4$ (a) et $La_{0,96}Dy_{0,04}NbO_4$ (b) sous excitation UV.