

**Nathalie VIART**

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

viart@unistra.fr

---

# Méthodes d'élaboration de matériaux

---

- 
- 
- 
- 
- 

GdR MICO, *ILL Grenoble* 26-31 mai 2014



# Elaboration d'un matériau

---

## **Composition chimique**

identification des réactifs      disponibilité, pureté, coût  
envisager la dissociation des réactifs

## **Formation du composé - Nature de la phase cristalline / composé amorphe**

transport des espèces réactives  
réactivité : cinétique, thermodynamique

## **Mise en forme**

massif polycristallin  
                                 monocristallin  
couche mince  
nanoparticules

# Sommaire

---

**Les bases**

**Réactions à l'état solide**

**Réactions en solution**

Méthode céramique

Synthèses en solution : Chimie douce

précipitations de précurseurs mixtes

méthode sol-gel

**Particularités :**

**Conditions expérimentales**

Méthode hydrothermale

Mécanosynthèse

Synthèse micro-onde

Synthèse par combustion

**Particularités :**

**Mises en forme**

Synthèse de monocristaux

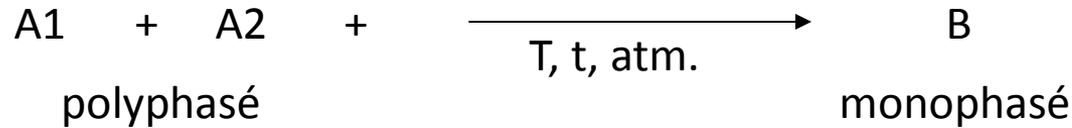
Dépôts de couches minces

voies chimiques

voies physiques

# Réactions à l'état solide : Méthode céramique

Obtenir, à partir d'un mélange de composés solides en poudres, en proportions stoechiométriques, un nouveau produit par un traitement thermique approprié.



Paramètres : Nature des réactifs  
Traitement thermique

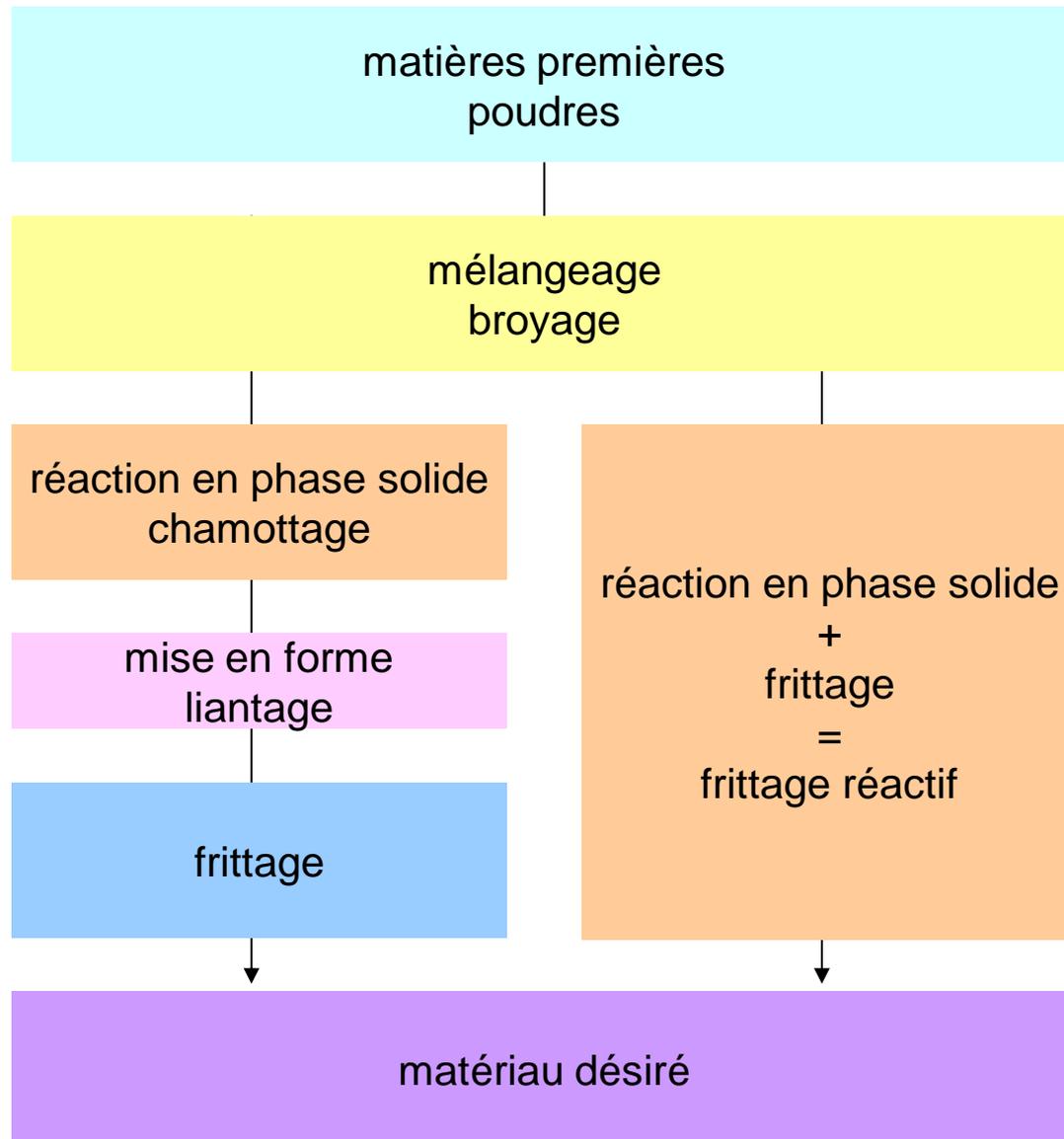
homogénéité  
taille des grains  
température  
durée

**mobilité**

En général :

- Cycle thermique de quelques heures à quelques jours
- Températures de chauffe de l'ordre du millier de °C

## Les étapes



## Les réactifs

des oxydes simples :  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgO}$ , ...

des fluorures :  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , ...

des carbonates :  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , ...

des sulfates :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ...

des nitrates :  $\text{CuNO}_3$ , ...

des oxalates :  $\text{Fe}(\text{COO})_2$ , ...

choix fonction de :

propriétés thermiques (temp. fusion, décomposition, sublimation...)

propriétés chimiques : pureté, comportement vis à vis de l'humidité, etc...

disponibilité

toxicité (sulfates et nitrates peuvent donner lieu à des dégagements de vapeurs toxiques)

morphologie de la poudre de départ

## Mélangeage / Broyage

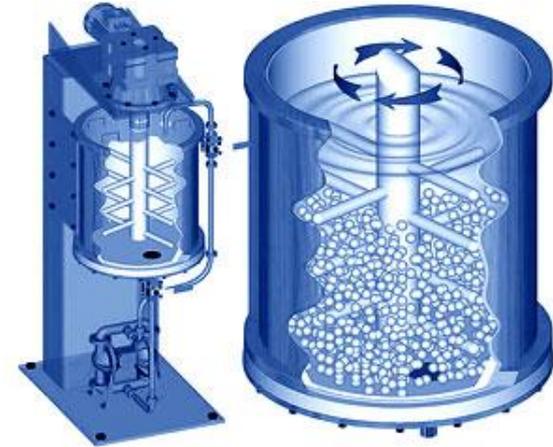
Moyens de laboratoire :



*mortier en agate*



*broyeur planétaire*



*attriteur de laboratoire*

Paramètres de travail :

- Milieu dispersif: éthanol, eau...
- pH du milieu dispersif
- Viscosité du milieu dispersif
- Durée du broyage

Paramètre de sortie : granulométrie / homogénéité de la poudre

# Mélangeage / Broyage

Détermination des conditions de broyage

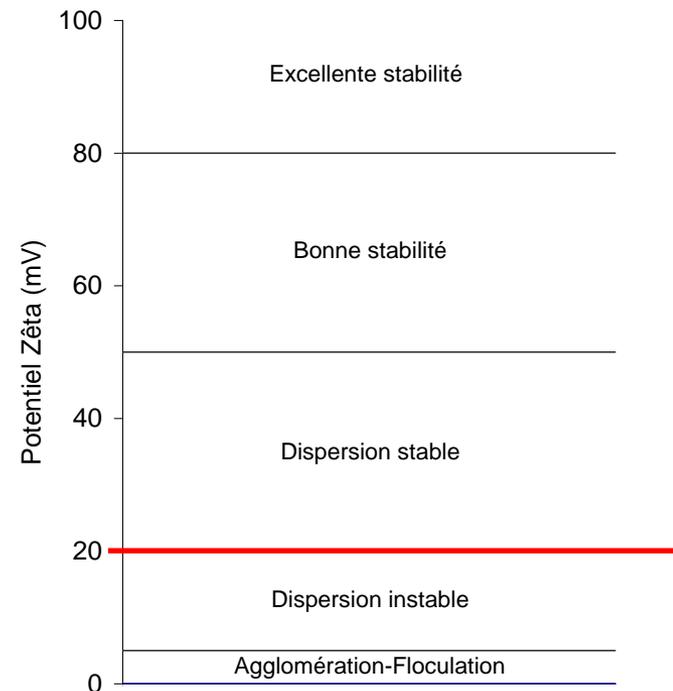
## Stabilité de la barbotine

Potentiel Zéta ( $\zeta$ )

$\zeta$  est le potentiel électrique des grains de poudres. On étudie la variation de  $\zeta$  avec le pH du milieu.

Bonne stabilité:

$\zeta$  de même signe et supérieur à 20 mV en valeur absolue pour chaque poudre.



Mesures souvent complétées par des études rhéologiques (température, vitesse de broyage) pour vérifier la stabilité de la barbotine au cours du broyage

(F. Roulland, IPCMS)

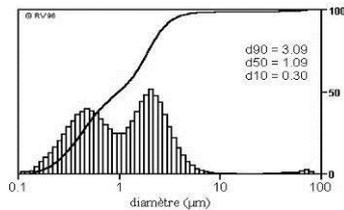
# Mélangeage / Broyage

Détermination des conditions de broyage

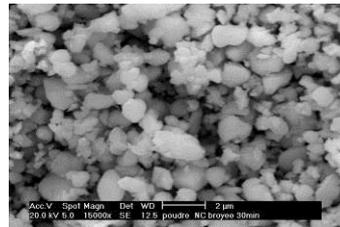
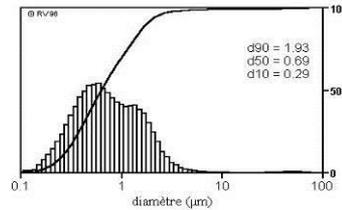
## Granulométrie de la poudre

L'évolution de la taille des grains de poudres est étudiée en fonction du temps de broyage.

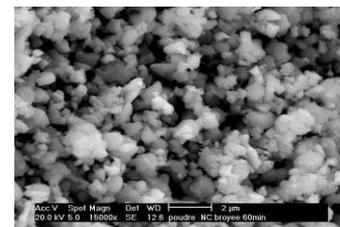
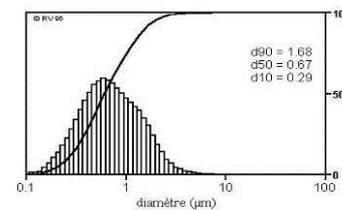
Granulométrie laser



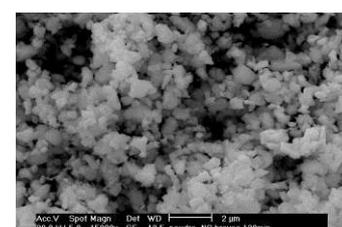
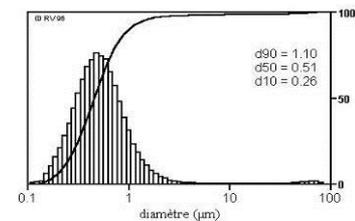
15 min



30 min



60 min



120 min

Microscopie électronique à balayage

(F. Roulland, IPCMS)

## Séchage de la barbotine

Etuve ventilée



## Traitement thermique

provoque transformation physico-chimiques qui vont modifier :

- nature des phases en présence (formation de la phase désirée)
- micro-structure du matériau

paramètres (à ajuster selon réactions)

atmosphère

température

vitesse de montée en température

durée de palier

vitesse de descente en température

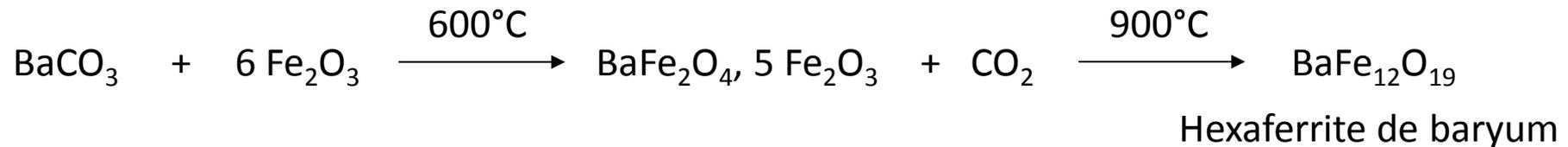
pour ces choix, s'aider de des techniques d'analyse suivantes :

- Analyse Thermogravimétrique-Thermodifférentielle (ATG-ATD)
- Diffraction des rayons X

## Traitement thermique

### Température du traitement thermique

étudier la réaction (ATG, RX) avant de déterminer le traitement thermique adéquat



e.g. ici : ne pas faire de palier à 600°C

### Atmosphère contrôlée



car  $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{5+}$  à l'air

$\text{WO}_3$  se sublime à ces températures et disparaîtrait

## Enceintes réactionnelles

### **céramiques réfractaires**

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$   $T_f > 2000^\circ\text{C}$

$\text{SiO}_2$   $T_f = 1700^\circ\text{C}$  mais flue à  $1100^\circ\text{C}$

**graphite**  $T_f \gg \gg 2000^\circ\text{C}$  (attention aux carbures)

### **métaux**

Ag  $T_f = 965^\circ\text{C}$

Au  $T_f = 1063^\circ\text{C}$

Pt  $T_f = 1750^\circ\text{C}$

**BN (nitrure de bore)**  $T_f > 2000^\circ\text{C}$

**AlN (nitrure d'aluminium)**  $T_f > 2000^\circ\text{C}$



creusets en céramiques réfractaires



creusets en platine

## Fours

travaillant de 200 à 1500 °C, plus rarement jusqu'à 2000°C  
électriques (effet Joule, induction)  
formes diverses : tubes horizontaux, moufles...)



*four à moufles*



*four tubulaire*

conducteurs utilisés : métalliques jusqu'à 1000°C, à base de SiC jusqu'à 1500°C  
mesure de la température : par thermocouples jusqu'à 1400°C, pyrométrie optique au-delà

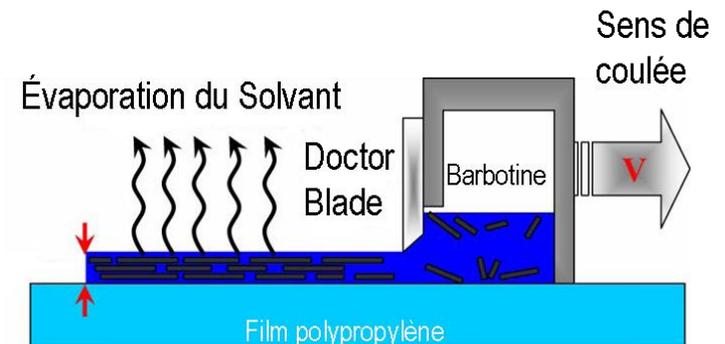
## Mise en forme par pressage uniaxial



- Nécessité d'ajouter un liant organique à la poudre pour améliorer la tenue mécanique
- Préparation d'un seul échantillon à la fois, très fragile après pressage
- Forces appliquées élevées (de l'ordre de la Tonne pour un diamètre de 10 mm)

## Mise en forme par coulage en bandes

- Applications possibles: production de bandes céramiques pour condensateurs multicouches
- L'épaisseur de la bande est réglée par la vitesse de coulée et la hauteur du couteau
- La viscosité et la composition (plastifiant, liant...) de la barbotine sont très importantes!



# Frittage

## Définition

Processus physico-chimique par lequel une poudre de fines particules est consolidée en dessous de sa température de fusion (entre 0,6 et 0,8  $T_f$ ) en un matériau massif, résistant, plus ou moins compact.

## Force motrice du frittage

Surface spécifique des poudres fines très grande



Energie de surface très grande

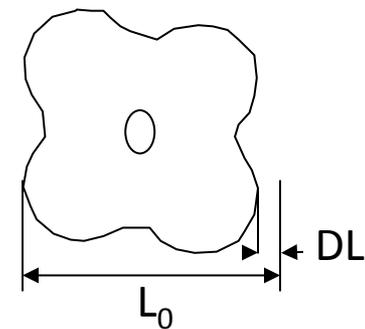
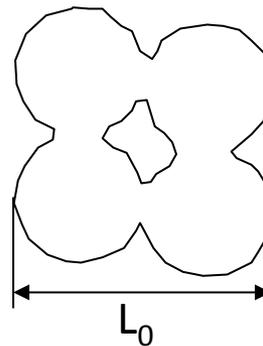
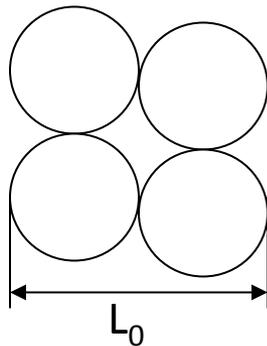
Exemple :

100 cm<sup>3</sup> d'une poudre d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formée de grains de 1 μm développe une surface de 1000 m<sup>2</sup>  
 Energie de surface de l'alumine : 1 J/m<sup>2</sup>, donc 1 kJ pour les 100 cm<sup>3</sup>

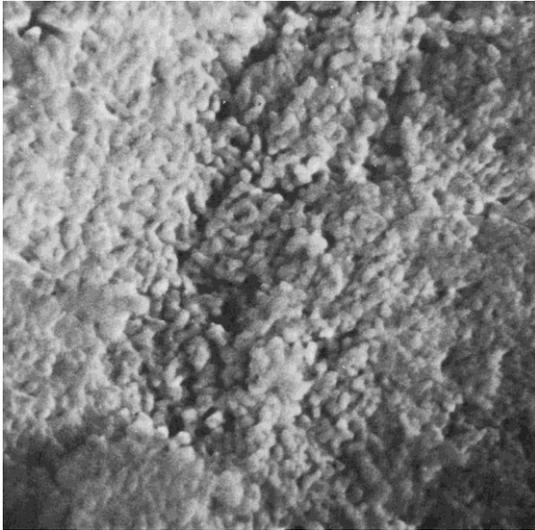
Poudre compactée et portée à une température à laquelle la diffusion devient importante ( $T > 400 - 500$  °C)



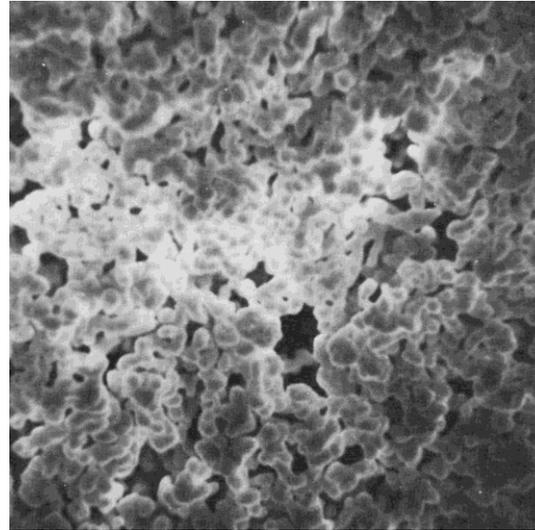
Les particules se soudent entre elles en formant des petits cols qui s'élargissent peu à peu, réduisant ainsi l'énergie de surface



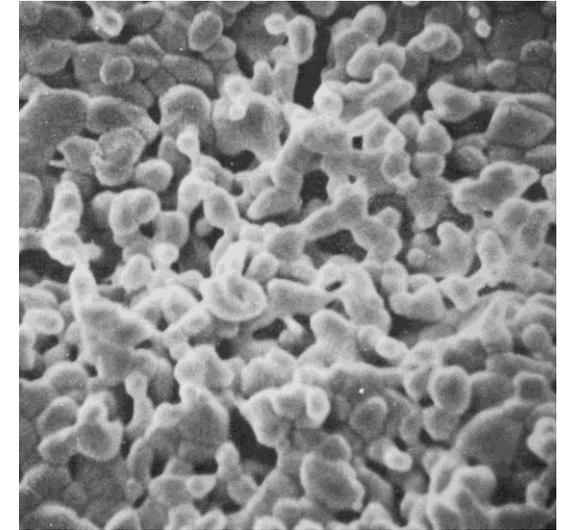
(x 5000)



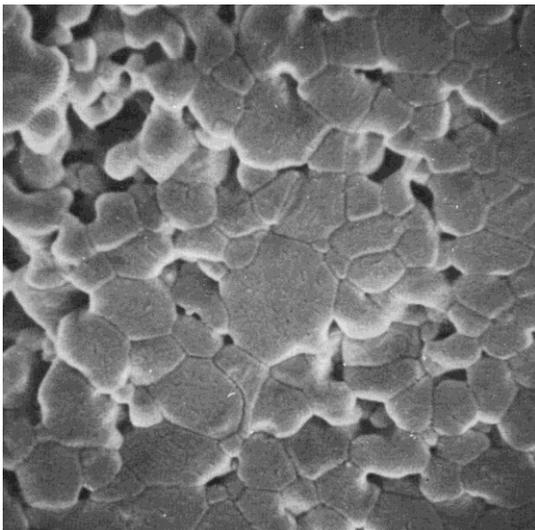
pastille avant frittage



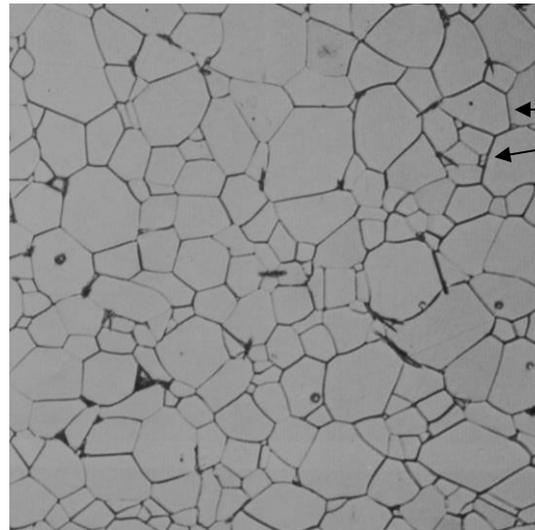
1700°C - 1 min



1700°C - 2 1/2 min



1700°C - 6 min



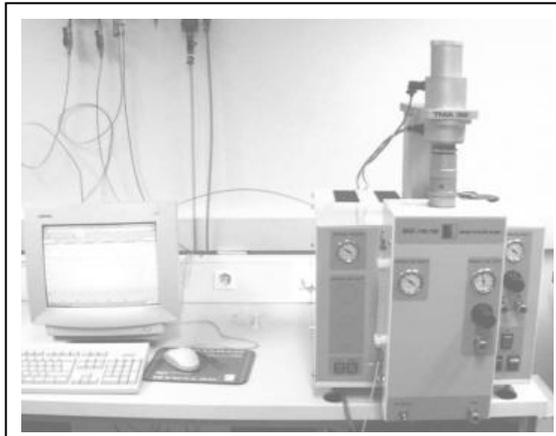
pastille après frittage

→ joints de grains

→ porosité résiduelle

C. Greskovich, K.W. Lay in *Introduction to Ceramics*, Kingery, Bowen and Uhlmann

## Détermination de la température de frittage

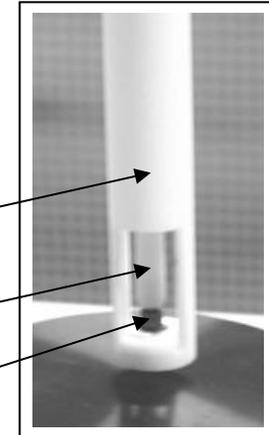


Utilisation d'un **dilatmètre** qui mesure la variation de la taille de l'échantillon avec la température.

Canne en alumine

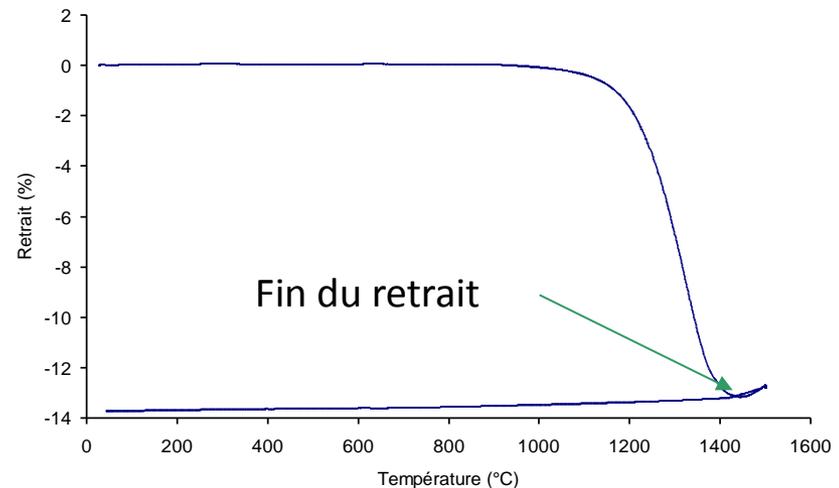
Palpeur

Echantillon



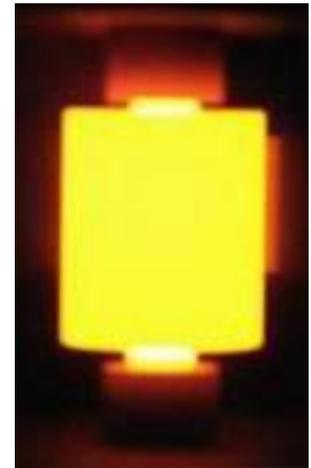
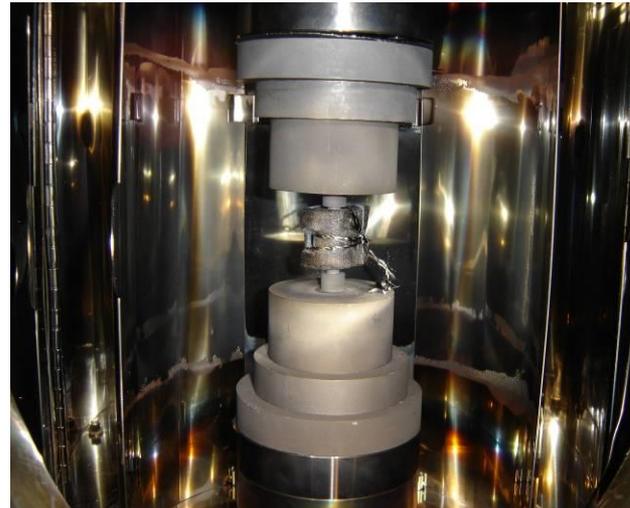
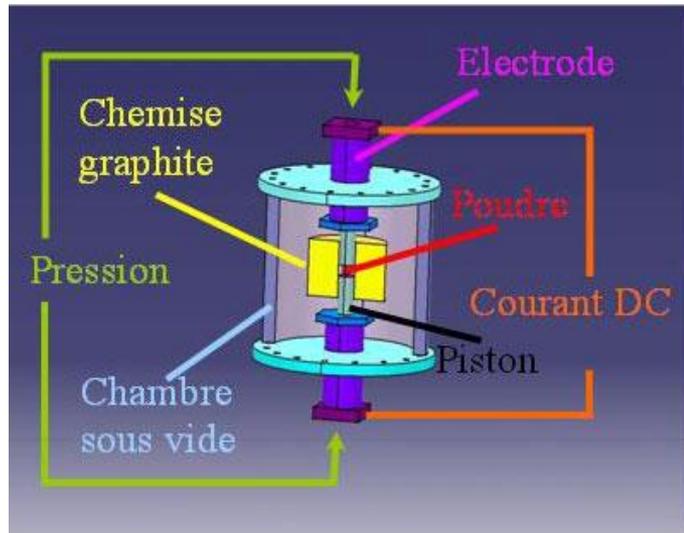
Exemple de courbe de retrait obtenue:  
le retrait est rapide entre 1200 et 1400°C.

Ici, frittage possible à 1400°C.



(F. Roulland, IPCMS)

## Le frittage flash – SPS : Spark Plasma Sintering



<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210>

- Contrôle de la température par la valeur du courant traversant le dispositif (*ca.* 1000 A)
- Montées en température quasi-instantanées ( $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ): frittage en qq minutes
- Pressage et frittage simultanés
- Possibilité d'effectuer des frittages sous différentes atmosphères
- Suivant la nature du matériau: chauffage direct ou indirect
- Nombreux paramètres à maîtriser, technique très complexe
- Possibilité de frittage de « nanomatériaux » et de matériaux métastables
- Accès à des valeurs de densités approchant 100% de la densité théorique
- Pas de fluage puisque les pièces sont maintenues sous pression
- Préparation longue de l'échantillon et nécessité d'un post-traitement: pastille chemisée de Papyex

## Applications de la méthode céramique

une technique ancienne

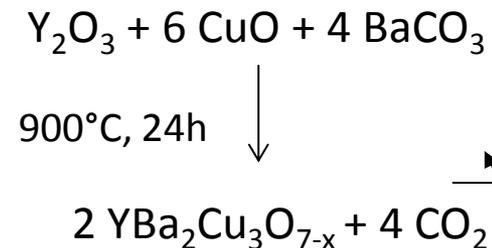
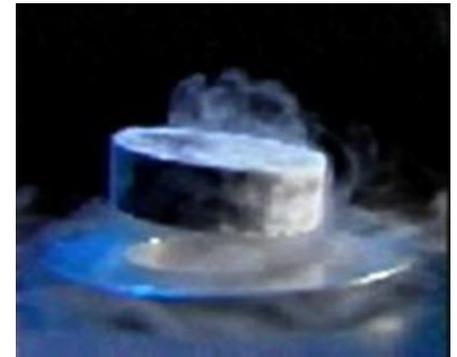


**Venus de Dolní Věstonice**  
(*Věstonická Venuše* en Tchèque)  
statue de femme nue datant de  
29000 à 25000 avant J.C.  
**La plus ancienne céramique du  
monde**

toujours d'actualité

La méthode céramique a permis la fabrication des premiers supraconducteurs à haute température :

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ,  $x=0.2$   
Bednorz et Müller  
(1986, prix Nobel 1987)  
Chu :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  93K



Utilisée extrêmement classiquement dans tous les laboratoires de chimie du solide

## Inconvénients de la méthode céramique

### ★ Hautes températures

- grandes dépenses d'énergie
- composé désiré peut être instable à haute T

### ★ Lenteur des réactions

- car réaction à l'état solide
- broyage minutieux pour avoir très fines particules réactives

### ★ Possible hétérogénéité de composition du produit

### Remédier à ces inconvénients

Améliorer la mobilité des espèces réactives : **voies en solution**

permet d'opérer à des températures plus basses

# Réactions en solution :

## Les méthodes de « chimie douce »

---

### ★ températures plus basses que méthode céramique

- intérêt économique

### ★ définition

- transforment une solution minérale ou organo-métallique en un matériau solide en passant *progressivement* par une série d '*intermédiaires plus ou moins condensés*

*plus ou moins condensés : sols, solutions colloïdales, gels, aérogels, xérogels, céramiques, verres...*

### ★ 3 grands types de méthodes

- co-précipitation d'hydroxydes
- décomposition de complexes mixtes
- méthode sol-gel

On regroupe parfois abusivement toutes ces méthodes sous le terme « sol-gel »

## Co-précipitation d'hydroxydes

---

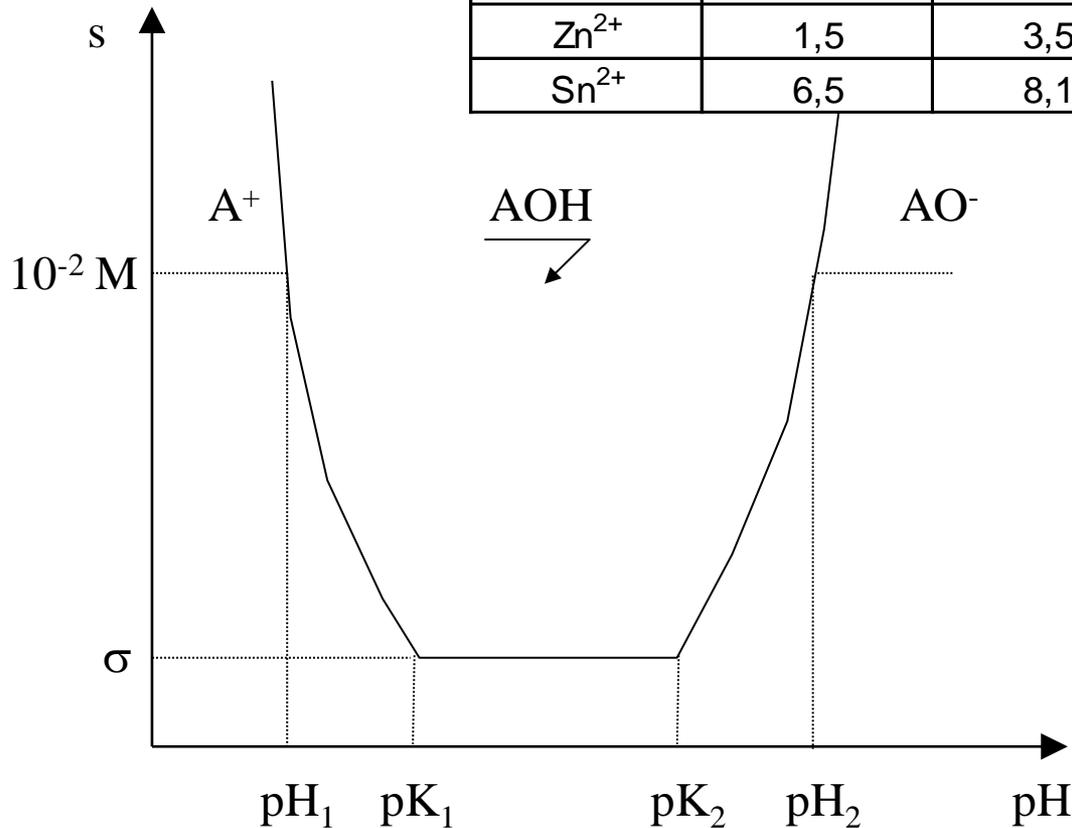
co-précipitation de sels métalliques par une base

formation de précipités de formule générale  $M M' (OH)_x, z H_2O$   
où les cations sont intimement "mélangés"

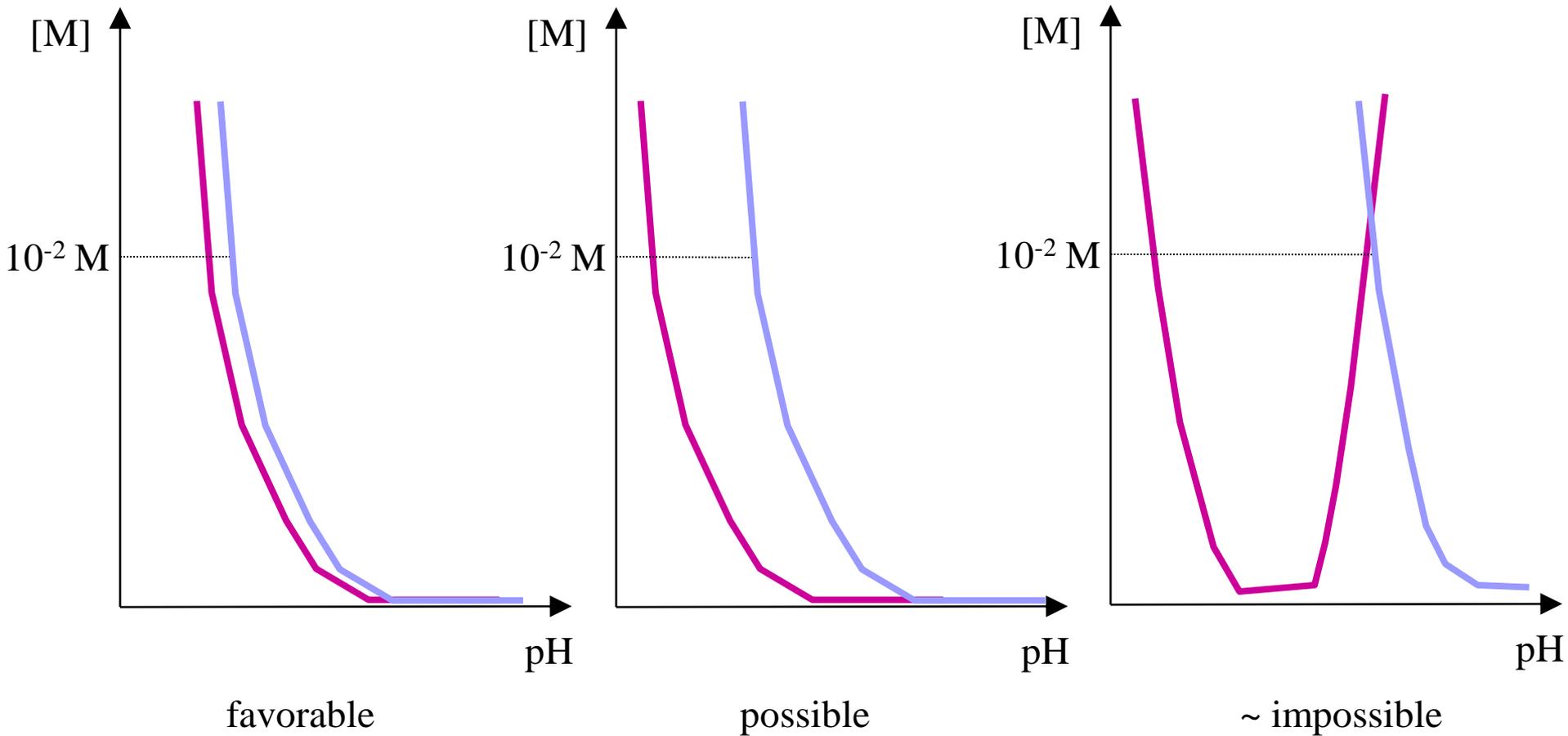
le travail de diffusion nécessaire est bien moindre que pour la méthode céramique  
d'où des températures et des durées de traitements thermiques plus faibles

contrôle possible de la taille, morphologie des poudres formées

$M^{x+}(OH)_x$	pH <sub>1</sub>	pK <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	pK <sub>2</sub>	ions formés
Al <sup>3+</sup>	4,1	5,1	7,5	10,5	AlO <sup>2-</sup>
Fe <sup>2+</sup>	7,8	9,3	---	---	---
Fe <sup>3+</sup>	2,3	6	12	15	FeO <sup>2-</sup>
Cr <sup>3+</sup>	5	6	12	14	CrO <sup>2-</sup>
Ni <sup>2+</sup>	6,8	8,3	---	---	---
Pb <sup>2+</sup>	6	7,5	10	13	PbO <sup>2-</sup>
Zn <sup>2+</sup>	1,5	3,5	10	12	SnO <sup>2-</sup>
Sn <sup>2+</sup>	6,5	8,1	10,5	12,8	ZnO <sup>2-</sup>

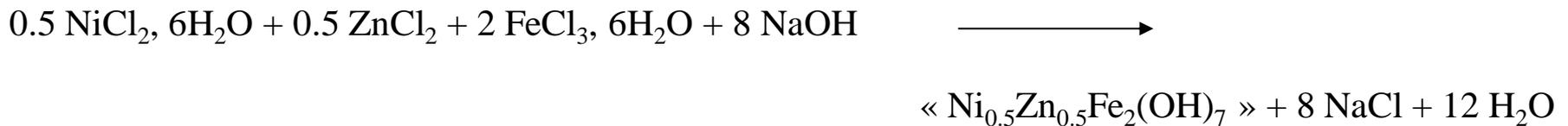


Co-précipitation de 2 cations :

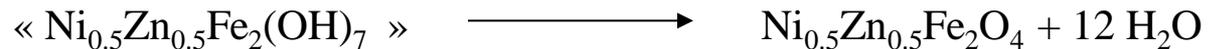


**Exemple** : Préparation du ferrite spinelle mixte  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

**co-précipitation de chlorures par une base :**



**traitement thermique 700°C (vs. 1200°C méthode céramique)**



**domaines d'existence des précipités**

$\text{Fe}^{3+}$		$\text{Fe}(\text{OH})_3$	
	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	
	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{ZnO}_2^{2-}$
0	7		14 pH

## Décomposition de complexes

---

préparation de complexes organiques mixtes qui sont ensuite détruits par pyrolyse

de même que pour la méthode de co-précipitation d'hydroxydes :

mélange au **niveau atomique**

par formation d'un **précurseur**

dans lequel les **éléments métalliques** du composé désiré

sont présents dans la **stoechiométrie correcte**

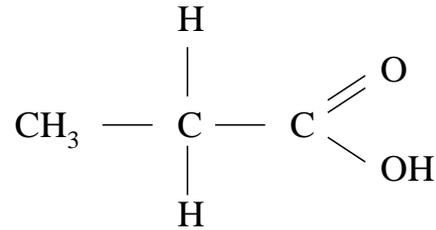
conduit (ainsi que la méthode de co-précipitation d'hydroxydes) à :

★ solides cristallisés

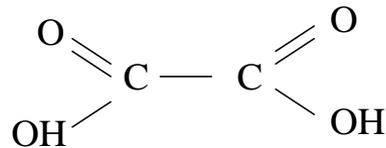
★ petits grains      frittage facilité

grande surface spécifique : avantage pour catalyse

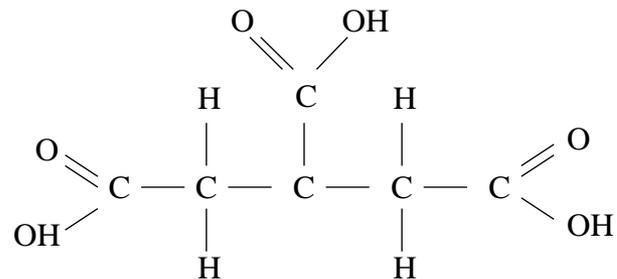
- complexes mixtes de propionates - précipitation par acide propionique



- complexes mixtes d'oxalates - précipitation par acide oxalique  $\text{H}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$



- complexes mixtes de citrates - précipitation par acide citrique



## Exemple : BaTiO<sub>3</sub>

### ★ propriétés

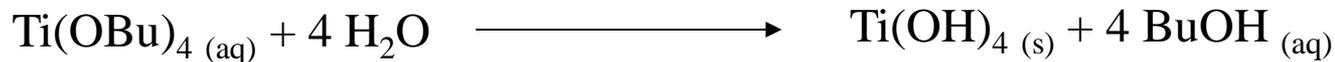
diélectrique (condensateurs)     $\epsilon=10000$  (eau  $\epsilon=78$ )  
ferroélectrique

### ★ voie céramique



problème : taille des grains

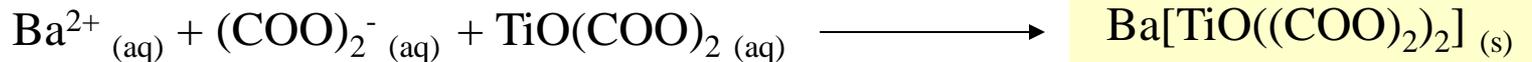
### ★ par co-précipitation des oxalates



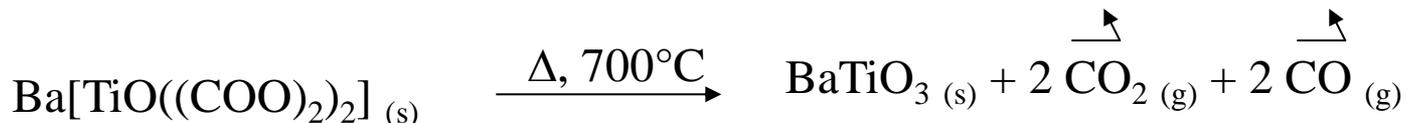
dissolution du précipité d'hydroxyde de Ti dans un excès d'acide oxalique :



addition de chlorure de baryum :



oxalate mixte de Ba et Ti



## Une variante : La méthode Pechini

Méthode dite “des résines”

M.P. Pechini, U.S. Pat. No 3330697, July 11, 1967.

Formation d'une résine polymérique entre un précurseur métallique acide et un polyalcool par polyestérification

Exemple :

Pechini Synthesis and Microstructure of Nickel-Doped Copper Chromites

Patrícia Mendonça Pimentel, Antonio Eduardo Martinelli\*, Dulce Maria de Araújo Melo,

Anne Michelle Garrido Pedrosa, Jardel Dantas Cunha, Carlos Neco da Silva Júnior

Chromite de Cu dopé au Ni :  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

Materials Research, Vol. 8, No. 2, 221-224, 2005

Solution de nitrates

acide citrique

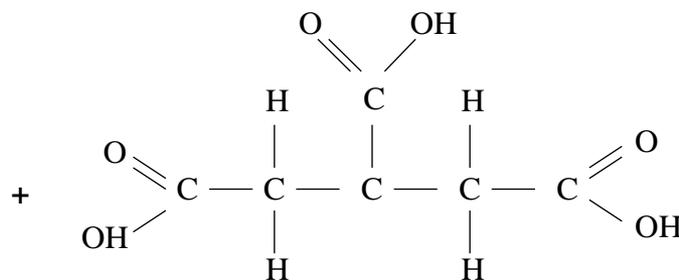
90°C

+ éthylène glycol  
( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )  
40:60 (masse vs.  
acide citrique)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, x \text{H}_2\text{O}$

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}$



300°C  
résine → polymérisation

poudre de précurseur

calcination  
500-900°C  
4h

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

en proportions stoechiométriques  
mélange, 70°C

## Procédé sol-gel

Formation de matériaux minéraux à partir de **solutions** et via un **gel**

définitions

- Sol : suspension de particules colloïdales dans un liquide  
particules 1 à 1000 nm - gravitation < forces de dispersion (charges de surface)
- Gel : solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être *colloïdal* (sol concentré) ou *polymérique*

**Gels physiques**

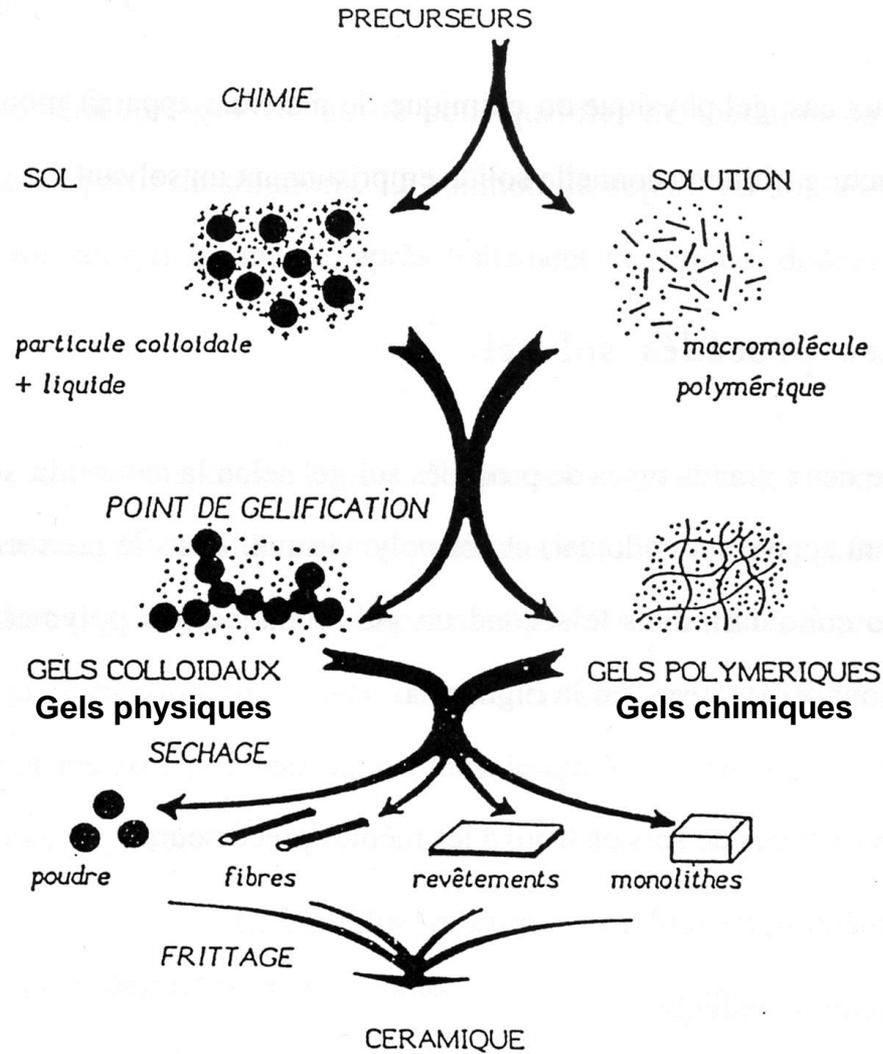
**Gels chimiques**

**Versatilité**

**Composition ajustable**

**Chimie contrôlable**

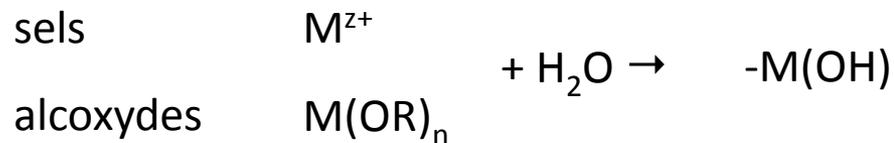
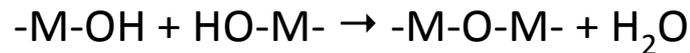
**Variété de mises en forme**



[A.C. Pierre, Introduction aux procédés sol-gel, (Septima, Paris, 1992)]

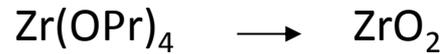
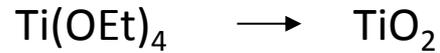
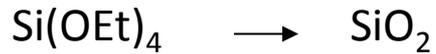
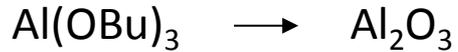
**Précurseurs :**

- des **sels métalliques** : chlorures, nitrates, sulfates, ...
- des **alcoxydes métalliques** :  $M(OR)_n$

**Réactions** (très schématiquement) :**hydrolyse** du précurseur métallique**condensation** des espèces hydrolysées selon**paramètres**

pH  
température  
concentrations

## Cas des alcoxydes métalliques



la réactivité dépend de la charge partielle portée par M

alcoxydes à base de Ti, Zr beaucoup plus réactifs que ceux à base de Si

## Un exemple important : la silice sol-gel

pH < 2      polymérisation en bouts de chaîne, croissance de chaînes faiblement connectées  
**gels de type polymériques**

2 < pH < 7      polymérisation en milieu de chaîne, puis agrégation des espèces condensées  
**gels particuliers**

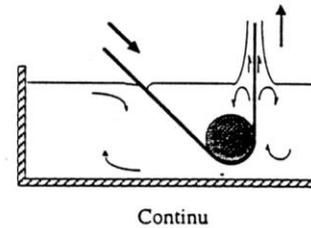
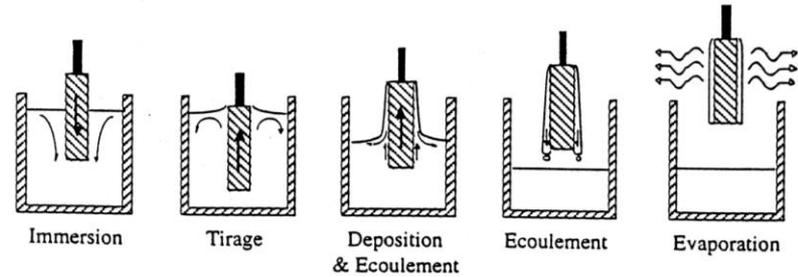
pH > 7      solubilité de la silice importante  
 croissance / redissolution et dépôt sur particules plus grosses  
 les espèces condensées ont tendance à être ionisées, donc à se repousser mutuellement  
 sols stables de grosses particules 5-200 nm

**silice Stöber**

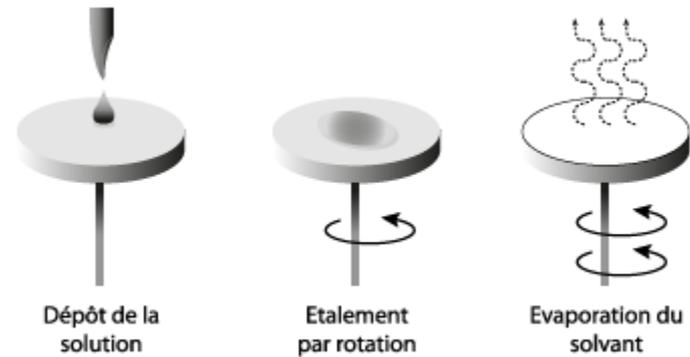
## Diversité des matériaux obtenus

**couches minces**

"dip-coating"



"spin-coating"



## Diversité des matériaux obtenus

polymère 3D massif

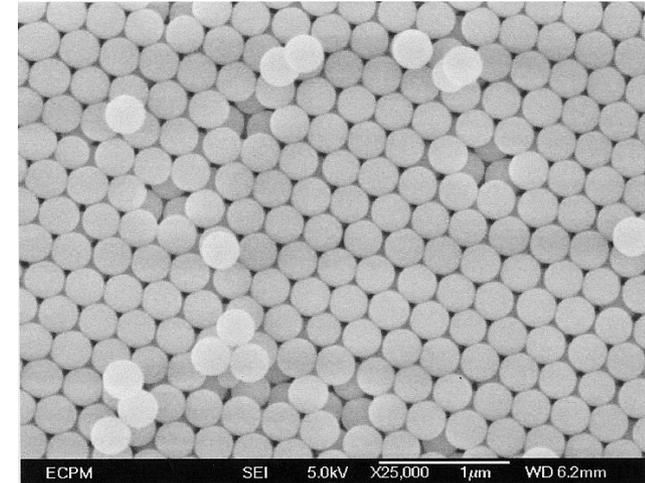
verre



particules colloïdales

*silice Stöber*

opales artificielles



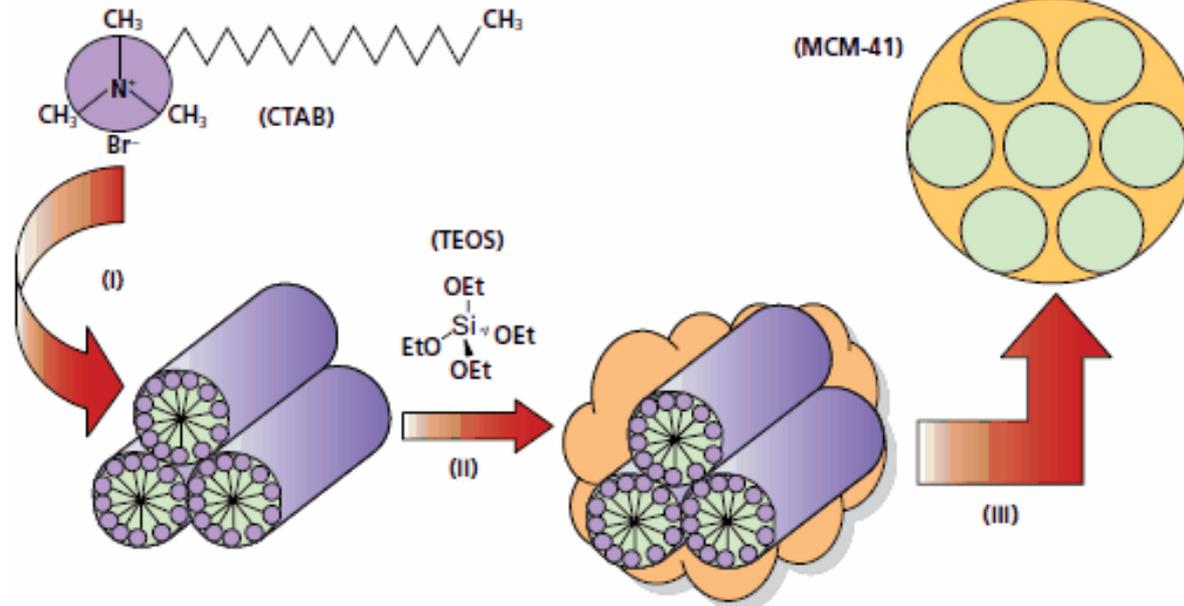
*J.L. Rehspringer - IPCMS Strasbourg*



opale naturelle

## Utilisation d'un agent structurant

## Matériaux poreux



*Synthesis of Mesoporous Materials  
Material Matters 2008, 3.1, 17.*

## Synthèse de la silice mésoporeuse MCM-41

*Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J., Vartuli, J.C.; Beck,  
J.S. Nature. 1992, 359, 710*

Un surfactant, le bromure d'hexadécyltriméthylammonium ( $C_{16}TMABr : [CH_3(CH_2)_n(CH_3)_3N^+]Br^-]$ ) (CTAB), est utilisé pour former des micelles dans l'eau

Un précurseur de silice, le tétraéthylorthosilicate (TEOS), est ajouté à cette solution afin de former après hydrolyse et condensation un réseau de silice autour des micelles

L'agent structurant (template) organique est éliminé par calcination.

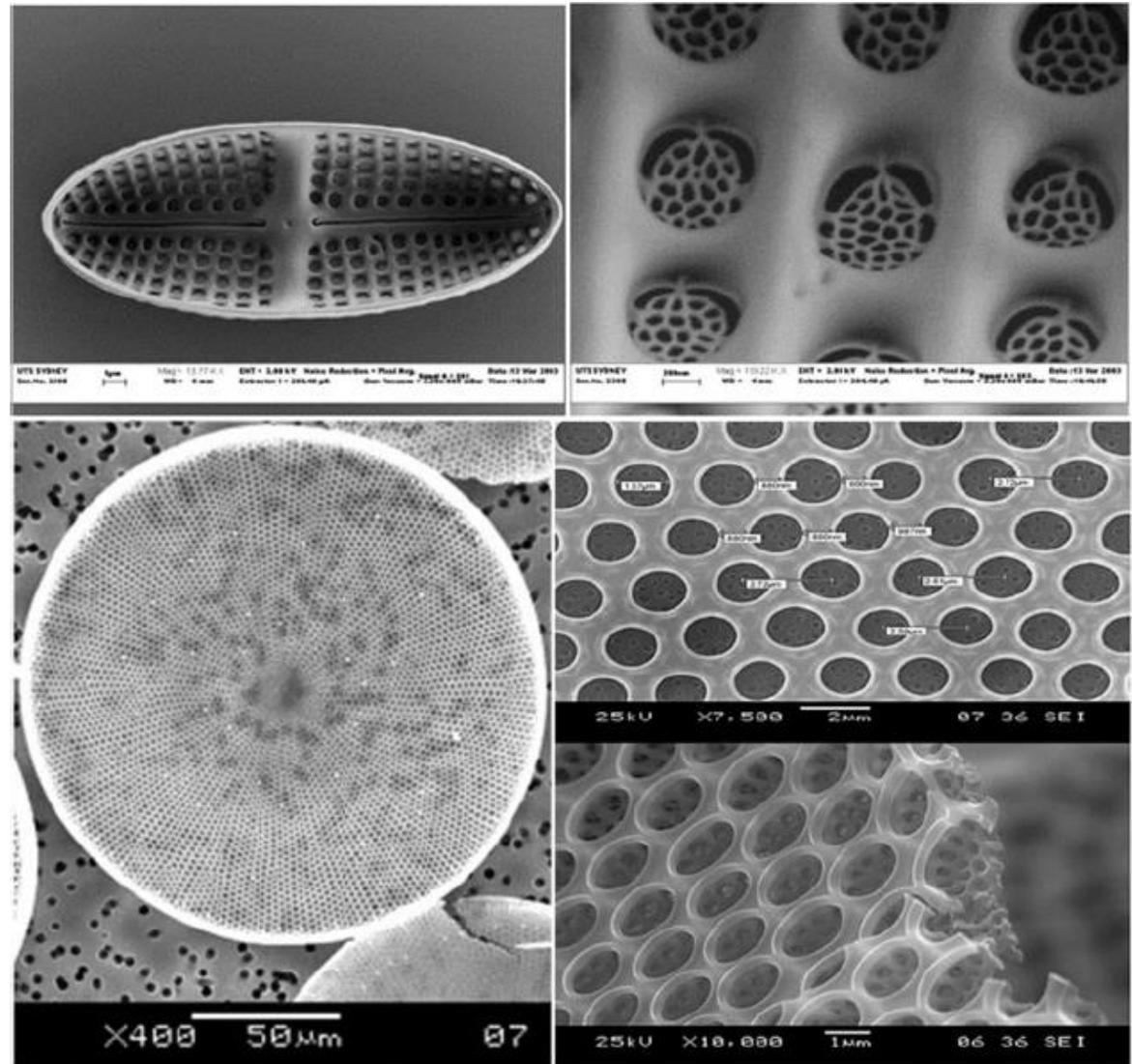
taille des pores :

n=11 : 300 nm

n=15 : 380 nm

## Synthèses bio-inspirées

Les diatomées :  
des sources  
d'inspiration  
pour la synthèse de  
nanomatériaux à  
base de silice



*Nadine Nassif and Jacques Livage,  
Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 849–859*

## Avantages et Inconvénients du procédé sol-gel

---

### Avantages :

- pureté des précurseurs,
- bonne homogénéité de la distribution des précurseurs,
- basses températures de préparation,
- accès à de nouvelles compositions, dopage aisé,
- possibilité d'obtenir un matériau "sur mesure" par le contrôle de la chimie du procédé,
- mises en formes particulières (fibres, films, monolithes et poudres) aisées.

### Inconvénients :

- coût élevé des alcoxydes,
- séchage délicat
- changement volumique important durant l'élaboration du matériau,
- grande porosité résiduelle,
- carbone résiduel,
- procédés longs et complexes.

## Exemples

LiNbO<sub>3</sub>

★ propriétés

ferroélectrique

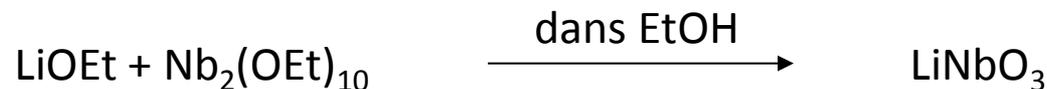
propriétés en optique non linéaire : doublage de fréquence IR → visible (applications militaires)

★ difficile à obtenir par méthode céramique

mauvaise stoechiométrie

mélange de phases

★ voie sol-gel



## Exemples

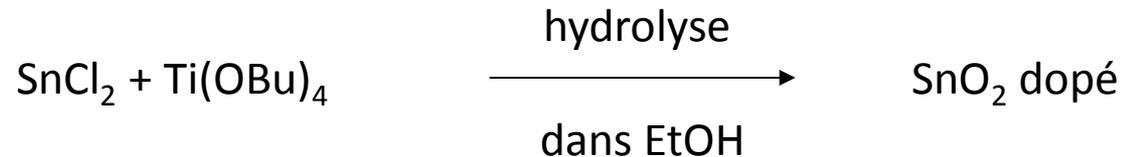
SnO<sub>2</sub> dopé Indium (ITO - Indium Tin Oxide)

### ★ propriétés

SnO<sub>2</sub> : semi conducteur de type n déficient en oxygène

on le dope avec Ti<sup>4+</sup> ou In<sup>3+</sup> : ITO pour former des **électrodes transparentes (CTO)**

### ★ voie chimie douce



spin coating → films minces (électrodes conductrices transparentes)

## Méthode hydrothermale

**définition originale** : chauffer réactifs en présence d'eau dans un récipient clos appelé autoclave

*P augmente et l'eau reste liquide au-dessus de son point d'ébullition normal*

$T > 100^{\circ}\text{C}$ ,  $P > 1 \text{ bar}$

réaction par transport chimique

**intérêt** : réactifs non solubles dans eau à P atm peuvent le devenir dans une eau surchauffée

**extension de la définition** :

- autres solvants que l'eau : Méthode "solvothermale"
- pression modérément augmentée et température plus basse que dans les méthodes céramiques et sol-gel

**variante** : gradient de température

**remarques** :

La méthode hydrothermale donne structures thermodynamiques plutôt que cinétiques

Conditions remplies dans la nature : zéolithes naturelles

## Avantages de la méthode hydrothermale (solvothermale)

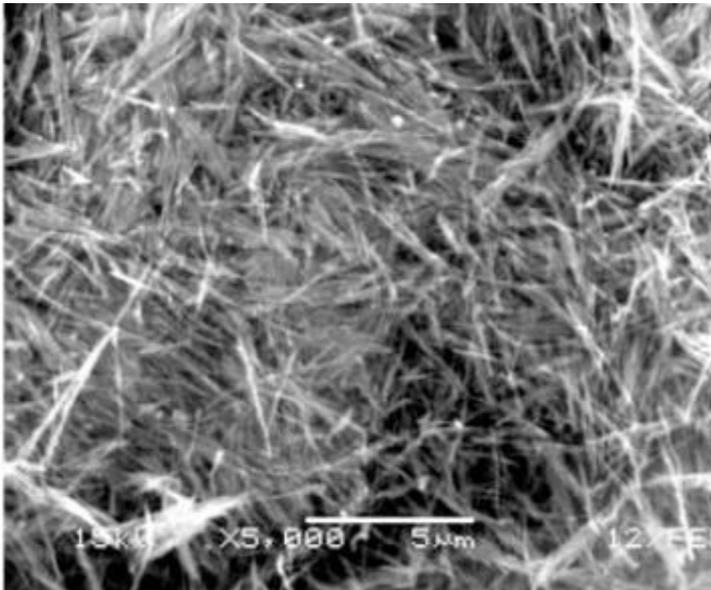
- réactions rapides, temps de synthèse abaissés  
Augmentation de la vitesse de réaction grâce à une mobilité accrue  
importante sursaturation qui abaisse la solubilité des produits
- pureté
- permet choix de la **morphologie et taille des particules**
- faible dispersion de taille des particules
- cristallinité – possibilité d’obtenir des **monocristaux**
- facilement transposable vers de grandes échelles (industrie)

## Inconvénients de la méthode hydrothermale (solvothermale)

- nécessité d’autoclaves assez coûteux, recouverts de teflon
- difficulté des études *in situ*

## Exemple

### Fibres



### Potassium hexatitanate (KTO)

Longues fibres comparé aux fibres épaisses obtenues par réaction à l'état solide

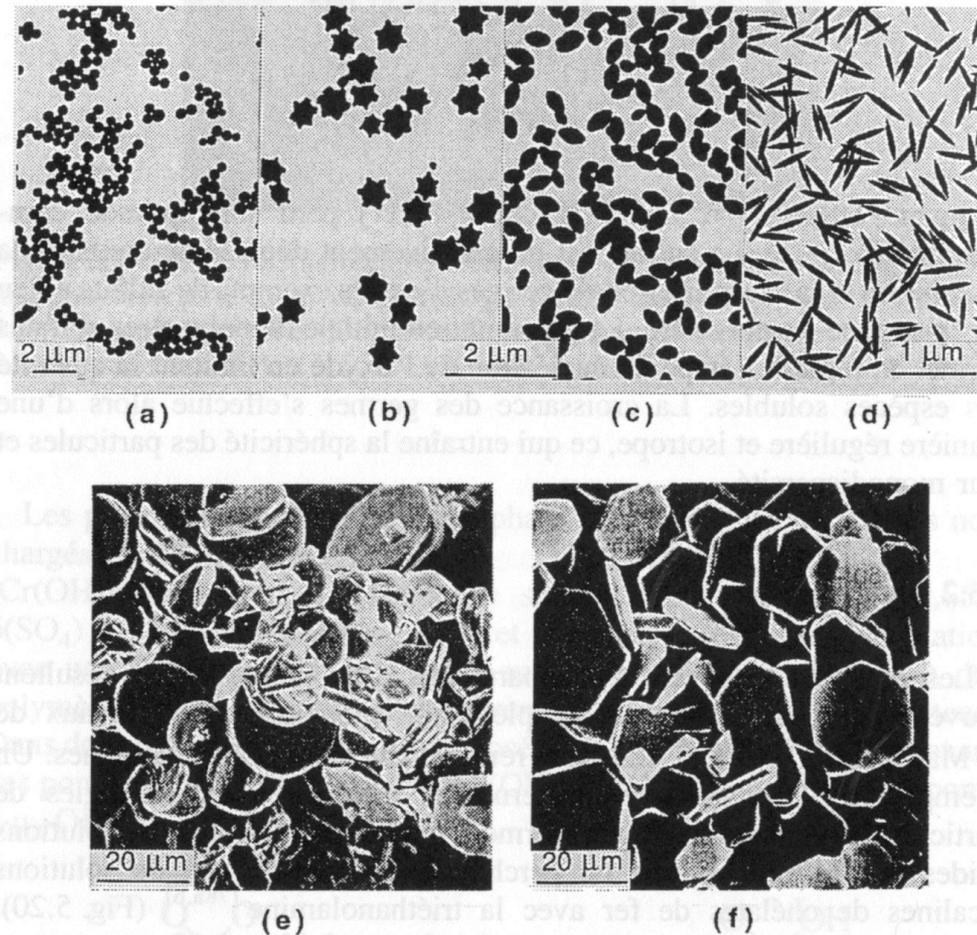
Activité photocatalytique accrue pour la décomposition de l'eau sur  $\text{RuO}_2 / \text{KTO}$

H. Hayashi, and Y. Hakuta, *Materials* **2010**, 3, 3794-3817

## Contrôle de la morphologie et taille des particules

### Particules d'oxyde de fer

Influence de l'anion  
Complexation

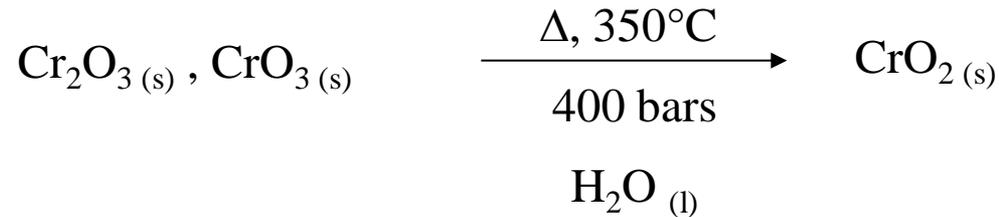


**Figure 5.20** Particules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formées par thermohydrolyse de solutions acides de Fe(III) (100 °C, pH 0,5-2,5) en présence d'ions (a) Cl<sup>-</sup>, (b) ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, (c) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (d) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>; par thermohydrolyse de solutions alcalines de chélates Fe(III)-triéthanolamine (250 °C, NaOH 1,2 mol l<sup>-1</sup>) en milieu (e) ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (f) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (reproduit avec l'autorisation de E. Matijevic).

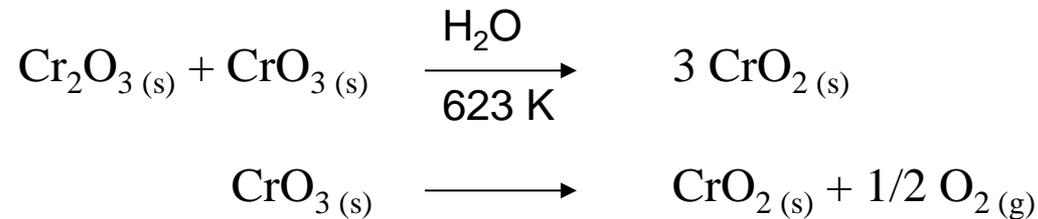
**Obtention de matériaux à nombre d'oxydation difficile à obtenir**Synthèse de  $\text{CrO}_2$ 

## ★ propriétés

seul oxyde de Cr magnétique - contient Cr à l'état d'oxydation assez inhabituel +IV



## ★ synthèse hydrothermale



P atteint 440 bars

## Dispositif expérimental

Paramètres :

- température
- pression
- vitesse d'agitation
- vitesse d'injection de la solution

Capacité totale: 3,75 litres

Pression max. : 130 bar

Chauffage par four enveloppant : Tmax: 350 °C

Contrôle du pH pendant la synthèse par un échantillonnage de la solution et un ajout d'acide ou de base avec une pompe haute pression

Capacité de production: 1 à 100 g /jour  
(dépendant de la concentration)



(IPCMS, Strasbourg)

## Monocristaux

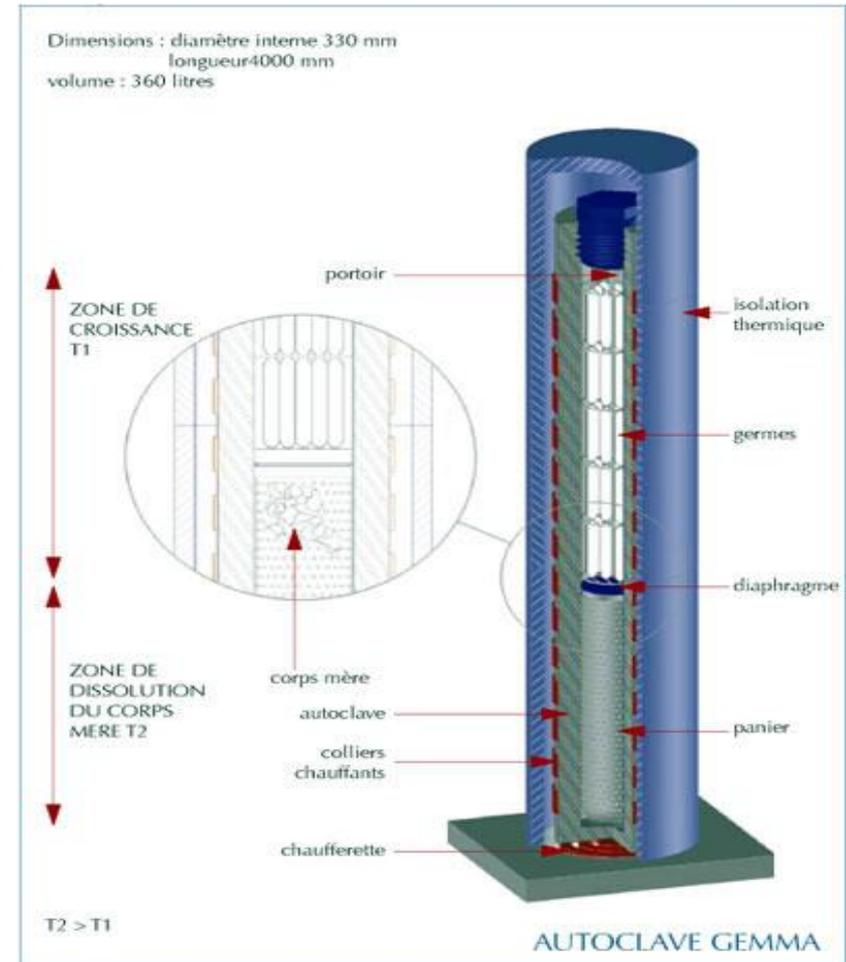
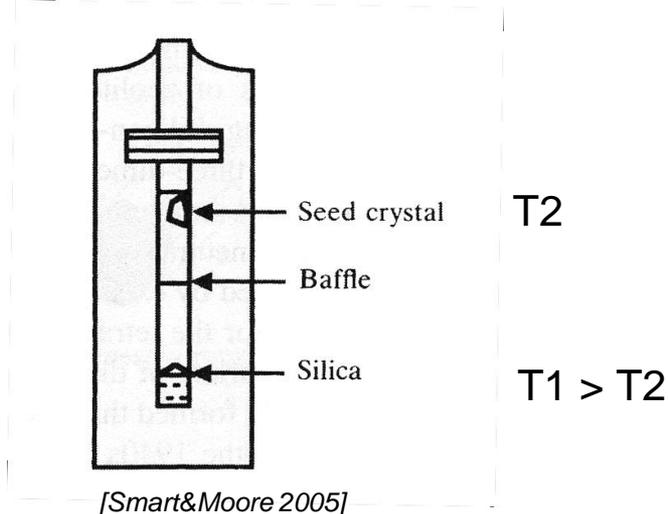
Quartz  $\text{SiO}_2$

gradient de température

silice + solution alcaline

transport de  $\text{SiO}_2$  par la solution alcaline (dissolution) vers la zone de cristallisation (plus froide) puis retour de la solution alcaline dans zone chaude pour dissoudre plus de  $\text{SiO}_2$

autoclave protégé par chemise en téflon



## Monocristaux



Emeraude produite par voie hydrothermale

<http://www.geolite.com/emerald.htm>

## Matériaux à forte porosité : les zéolithes (aluminosilicates)

Zéolithe A :  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$

dissolution de  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans NaOH concentrée

+

$\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dans NaOH concentrée



Zéolithe A :  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$

*c'est la phase zéolithe qui est favorisée en conditions hydrothermales par rapport aux autres phases d'aluminosilicates possibles*

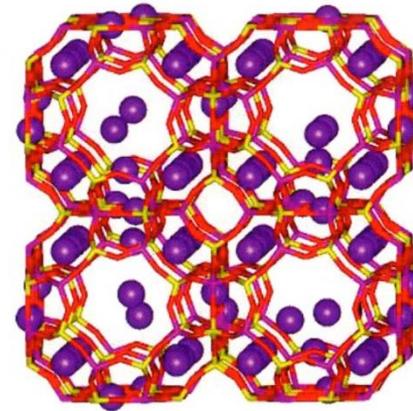


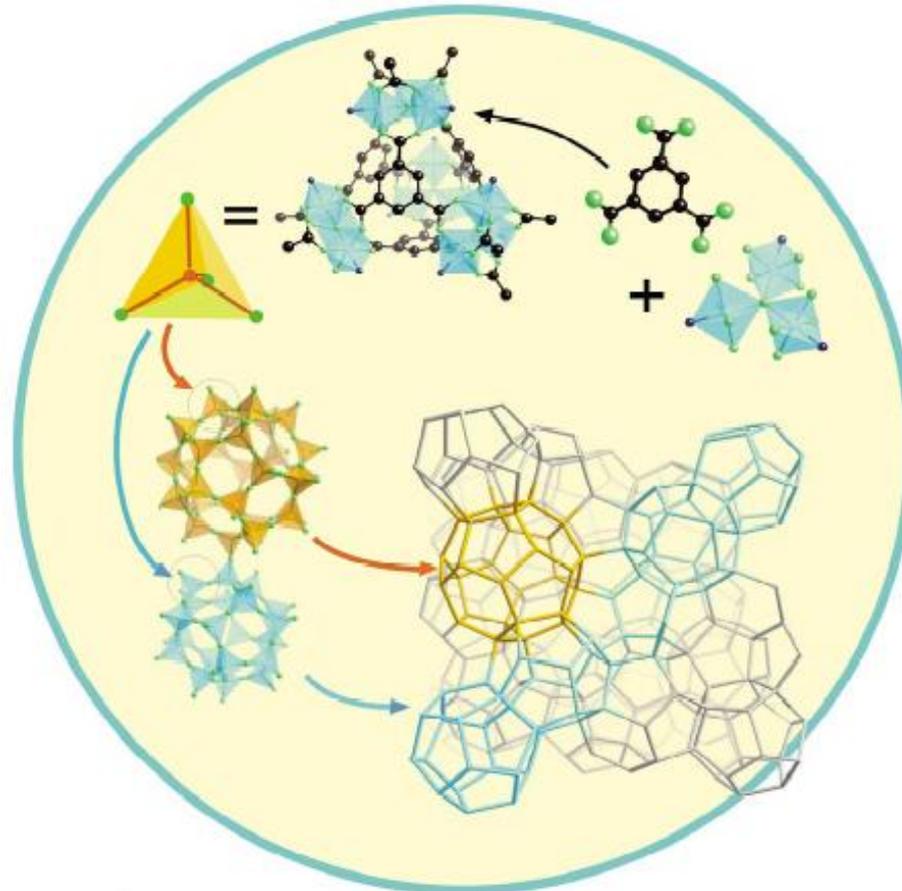
FIGURE 7.8 Framework and cation sites in the  $\text{Na}^+$  form of zeolite A (LTA). (Courtesy of Dr. Robert Bell, Royal Institution of Great Britain, London.) [Smart&Moore 2005]

**Applications** : Agents deshydratants, échangeurs d'ions adoucisseurs d'eau, adsorbants, catalyse

## Des matériaux poreux à base de C

permettre la chimie du C de s'exprimer (éantiosélectivité)

Stratégie de la Secondary Building Unit (SBU) : G. Ferey *et al.*



# A Route to the Synthesis of Trivalent Transition-Metal Porous Carboxylates with Trimeric Secondary Building Units\*\*

## Metal Organic Frameworks

Christian Serre,\* Franck Millange, Suzy Surblé, and Gérard Férey

Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6285

Building Unit : espèces inorganiques trimères : **acétates de métaux de transition**  
3 octaèdres métalliques -Fe, Cr, V, Ru, Mn, Co- reliés par un  $\mu_3$ -O

+  
**acide dicarboxylique**

augmenter T  
présence d'une base (NaOH)  
MeOH

100°C dans « bombe »  
recouverte de téflon  
3 jours

échange entre les  
entités mono-(acétates)  
et di-carboxyliques

↓

solide orangé

réseau 3D dans lequel  
les entités trimères  
restent intactes

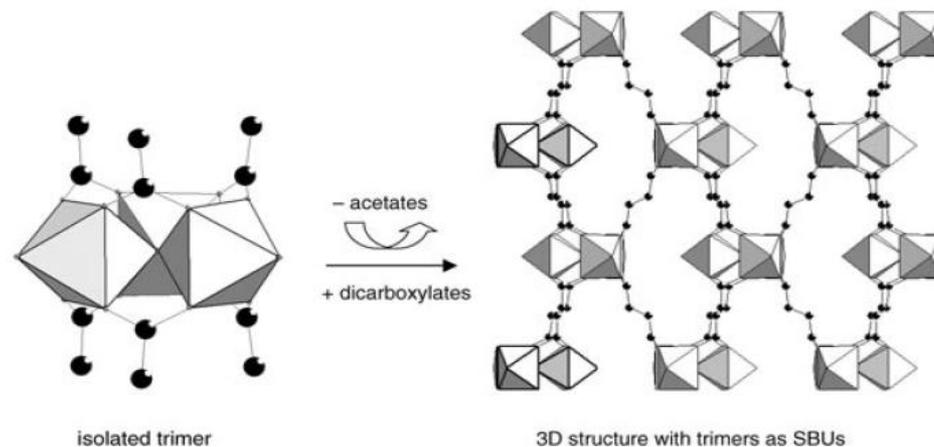
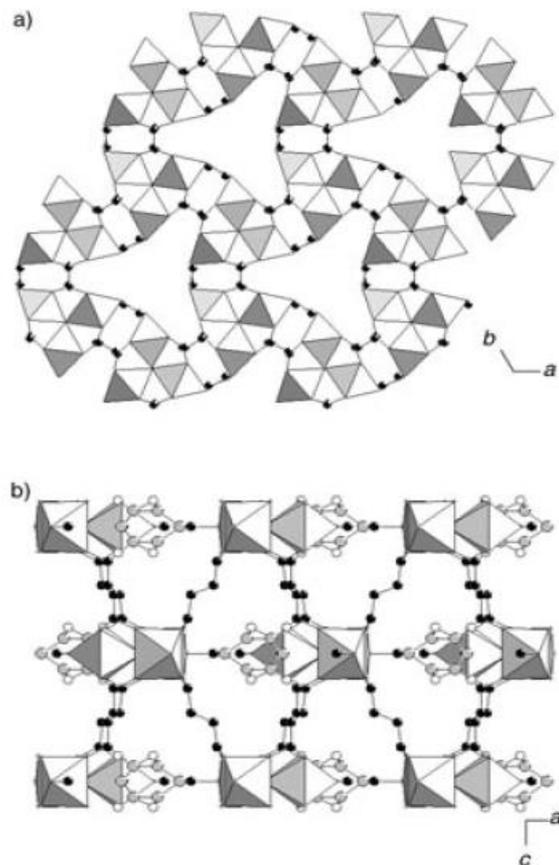
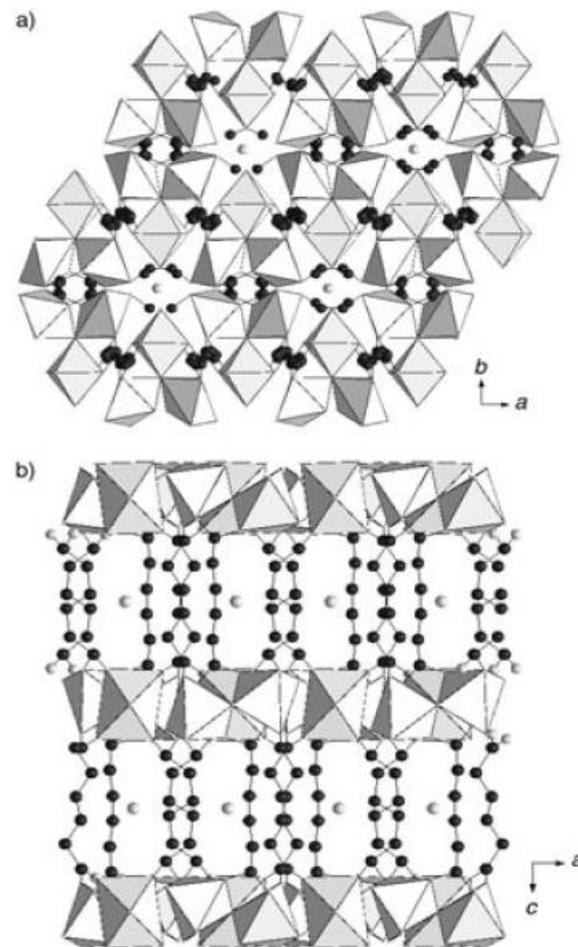


Figure 1. Schematic representation of the synthetic route involving trimeric SBUs with MIL-88 given as an example.

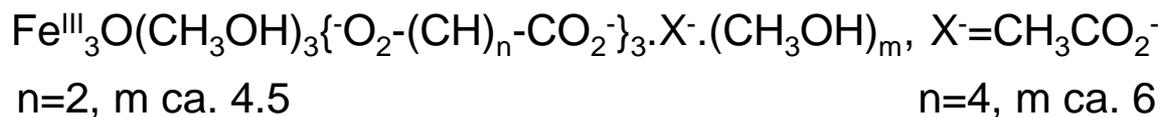
avec dianions fumarate  
 $^{-}\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2^{-}$



**Figure 2.** View of the structure of MIL-88: a) along the  $c$  axis; b) along the  $b$  axis. Iron octahedra, oxygen and carbon atoms are represented in white, white and black respectively. For a better understanding, free methanol molecules and acetate groups have been removed from (a) whereas carbon atoms from the acetate are in gray in (b).



**Figure 3.** View of the structure of MIL-89ht: a) along the  $c$  axis; b) along the  $b$  axis. Key: Fe octahedra white; O atoms white; C atoms black; Cl atoms gray.



# A Chromium Terephthalate–Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area

G. Férey,<sup>1,2\*</sup> C. Mellot-Draznieks,<sup>3</sup> C. Serre,<sup>1</sup> F. Millange,<sup>1</sup>  
J. Dutour,<sup>1</sup> S. Surblé,<sup>1</sup> I. Margiolaki<sup>4</sup>

2040

23 SEPTEMBER 2005 VOL 309 SCIENCE

MIL-101 (Matériaux de l'Institut Lavoisier)

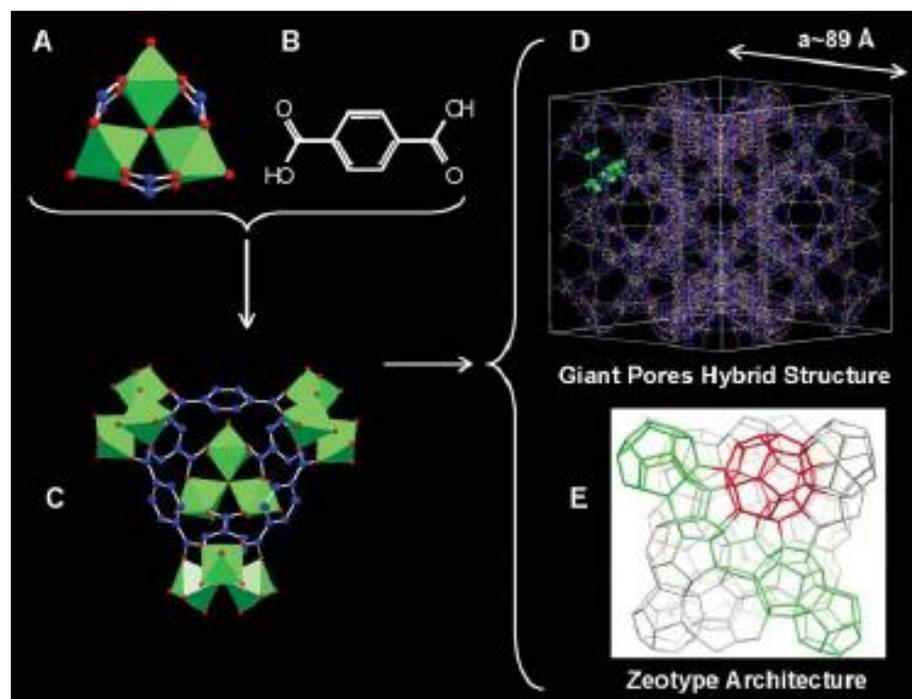
702 000 Å<sup>3</sup>

taille des pores : de 29 à 34 Å

90% espace vide !

5900 m<sup>2</sup>/g

une cuillère à soupe de MIL-101 possède  
une surface spécifique équivalente à 6  
terrains de foot, environ 7 fois celle des  
zéolithes les plus efficaces en catalyse



Caractérisations *in situ*

RX ***In-situ* X-ray powder diffraction studies of hydrothermal and thermal decomposition reactions of basic bismuth(III) nitrates in the temperature range 20–650 °C †**

Axel Nørlund Christensen,<sup>a</sup> Torben René Jensen,<sup>b</sup> Nicola V. Y. Scarlett,<sup>c</sup> Ian C. Madsen,<sup>c</sup> Jonathan C. Hanson<sup>d</sup> and Angela Altomare<sup>e</sup>

3278

Dalton Trans., 2003, 3278–3282

synchrotron

RMN

*J. Chim. Phys.* (1998) **95**, 302-309  
© EDP Sciences, Les Ulis

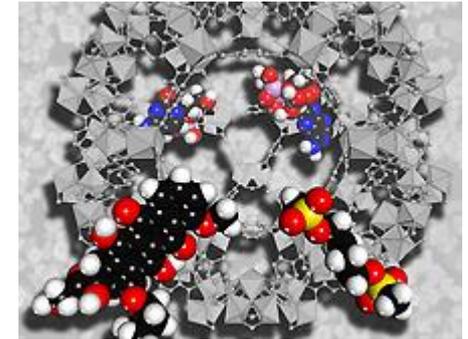
***In situ* NMR study of hydrothermal synthesis of a template-mediated microporous aluminophosphate material: AlPO<sub>4</sub>-CJ2**

M. Haouas<sup>1</sup>, C. Gérardin<sup>1,\*</sup>, F. Taulelle<sup>1</sup>, C. Estournes<sup>2</sup>,  
T. Loiseau<sup>3</sup> and G. Ferey<sup>3</sup>

## Applications Matériaux de l'Institut Lavoisier (MIL)

### Les MILs à base de fer

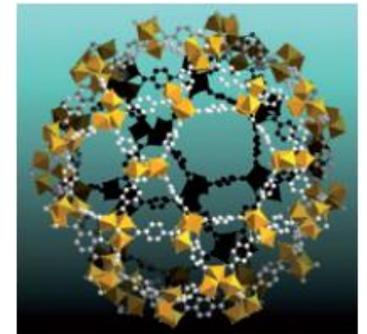
et leurs larges pores comme nanovecteurs pour répondre au défi de la restitution efficace dans le corps humain de médicaments grâce à de nouveaux nano-vecteurs non toxiques susceptibles d'un adressage ciblé dans l'organisme.



### Aluminium metal organic framework Al-MOFs pour le stockage plus sûr de gaz



Février 2013, Ludwigshafen, Gérard Férey et Stefan Marx



MIL 101

Des voitures sont équipées de réservoirs remplis de MOFs sur le site de production de BASF, à Ludwigshafen (Allemagne).

# Mécanosynthèse (Mechanical Alloying)

---

Naissance aux Etats-Unis - Années 70

procédé de synthèse de matériaux (composés, alliages, etc...) par cobroyage à sec ou en présence d'un agent de contrôle du procédé, d'un mélange de poudres d'éléments purs ou pré - alliés dans un broyeur à haute énergie

**Amorphisation par Mécanosynthèse**

**Nanocristaux par Mécanosynthèse**

Broyeurs :

broyeur planétaire à billes



## Paramètres influençant la nature du produit obtenu par mécanosynthèse

### i) durée de broyage

### ii) matériaux constituant les containers ainsi que les billes

- la dureté, cela va implicitement affecter la puissance de chocs par un facteur d'efficacité. Il faut toutefois noter qu'un matériau très dur - du type CW - est efficace en terme de critère d'efficacité de transfert de chocs, mais s'abrase très rapidement. Ce phénomène peut entraîner une contamination très importante.
- rapport (nombre de billes/masse de poudre) - fréquence de choc
- masse de billes - puissance de choc

### iii) nature de la poudre

- la dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du container va affecter la taille finale des cristallites

### iv) nature des gaz

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

Ceramics International 35 (2009) 173–176

CERAMICS  
INTERNATIONAL[www.elsevier.com/locate/ceramint](http://www.elsevier.com/locate/ceramint)

## Effect of vibro-milling time on phase formation and particle size of barium titanate nanopowders

W. Chaisan\*, R. Yimnirun, S. Ananta

*Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand*

Accepted 1 October 2007

Available online 26 February 2008

### Abstract

Barium titanate (BT) nanopowder was synthesized by a solid state reaction via a rapid vibro-milling technique. The effect of milling time on phase formation and particle size of BT powder was investigated. Powder samples were characterized using XRD (X-ray diffraction) and SEM techniques. It was found that the resulting BT powders have a range of particle size depending on milling times. Production of a single-phase BT nanopowder can be successfully achieved by employing a combination of 30 h milling time and calcination conditions of 1200 °C for 2 h.

© 2008 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

*Keywords:* A. Milling; Powders; solid state reaction; D. BaTiO<sub>3</sub>

BaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> (anatase) dans isopropanol  
séchage 2h 120°C  
calcination nécessaire pour obtention de BaTiO<sub>3</sub> (700°C au moins)

# La synthèse micro-onde

## Principe

### ★ Absorption de l'énergie par l'intérieur du matériau

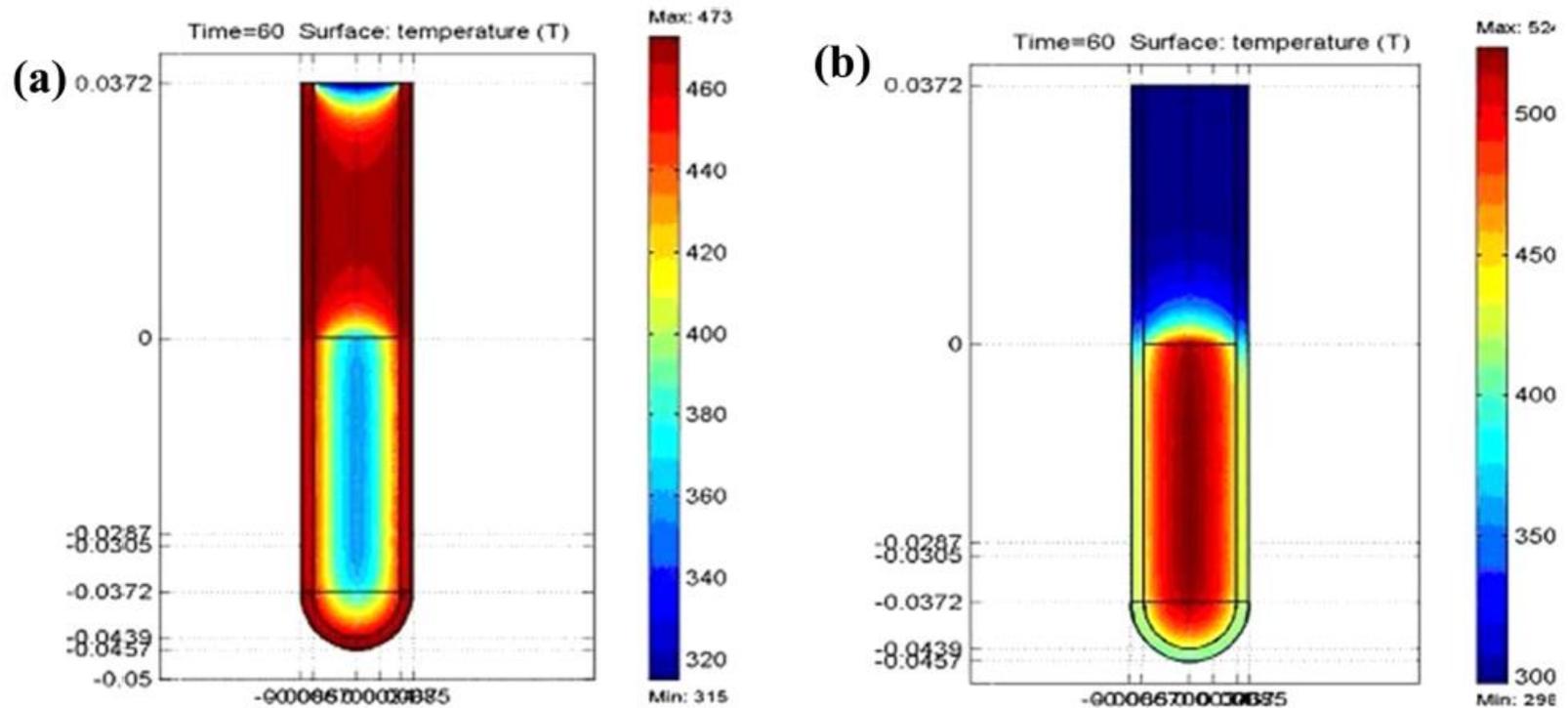


Figure 1. Difference in the temperature profile of (a) conventional and (b) microwave heating. The image shows a slice through a tube showing temperature gradients after 60 s of heating in (a) a water bath and (b) an CEM Discover MW system.<sup>24</sup> Copyright 2003. Reprinted from ref<sup>24</sup> with kind permission from Springer Science and Business Media.

Helen J. Kitchen et al. *Chem. Rev.* 2014, 114, 1170–1206

## Principe

---

### ★ Absorption de l'énergie par l'intérieur du matériau

action du champ électrique micro-onde sur

- particules chargées : chauffage par conduction (résistance)
- moments dipolaires : chauffage diélectrique (alignement des moments) ( $H_2O$ )

résistance du matériau à l'alignement rapide imposé par l'oscillation du champ électrique

Rem. : pas d'absorption au sens spectroscopique (rotations  $\leftrightarrow$  gaz)

il faut que  $t$  (constante de temps caractéristique nécessaire au changement d'orientation des dipôles du matériau) soit du même ordre de grandeur que la fréquence des radiations micro-ondes

### ★ Grandeurs gouvernant le processus

- constante diélectrique : détermine alignement des dipôles
- perte diélectrique : régit conversion de l'absorption en chaleur

Appareillage



*Helen J. Kitchen et al. Chem. Rev. 2014, 114, 1170–1206*



*IPCMS, Strasbourg*

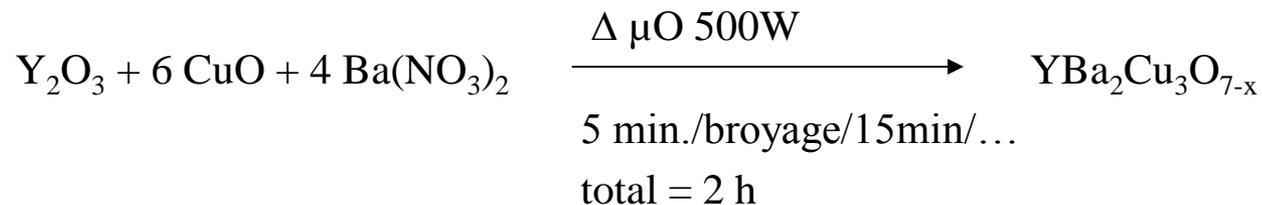
## Applications

**Il faut qu 'au moins un des réactifs absorbe le rayonnement**

### ★ Composés absorbant fortement les micro-ondes

CuO, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, WO<sub>3</sub>, C, SnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>

- d 'où une méthode alternative de synthèse des supraconducteurs YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>



### ★ Oxydes n'absorbant pas fortement les micro-ondes

CaO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## ★ les apports de la synthèse micro-onde

- temps
- chauffage par l'intérieur : moins de fissuration

## ★ les problèmes sont résolus par la synthèse micro-onde

- hétérogénéité
- températures de réaction

# Synthèse par combustion

---

alternative à la méthode céramique

utilise réactions hautement exothermiques ( $\Delta H < -170$  kJ/mol)

voire explosives

utilisée pour synthèse de matériaux réfractaires : borures, nitrures, oxydes, ...

réactifs mélangés, pastillés puis « mis à feu » par laser, arc électrique ou résistance chauffante

en très peu de temps : élévation de température  $10^6$  °C.s<sup>-1</sup>

températures très élevées : jusqu'à 2000°C

temps de réaction très courts : quelques secondes

front de réaction très rapide : 0.1-10 cm.s<sup>-1</sup>

avec gradient de température :  $10^3$  °C.s<sup>-1</sup>

propagation selon une  
**vague de synthèse**  
au travers de la pastille

convertit le mélange hétérogène des réactifs en produit

## Combustion synthesis of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+\delta}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ): tuning catalytic properties for methane deep oxidation

Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2013,  
3, 1002

Hend Najjar,<sup>ab</sup> Jean-François Lamonier,<sup>a</sup> Olivier Mentré,<sup>a</sup> Jean-Marc Giraudon<sup>\*a</sup>  
and Habib Batis<sup>bc</sup>

comburant

combustible

solution aqueuse de  
 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$   
+  
Glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )

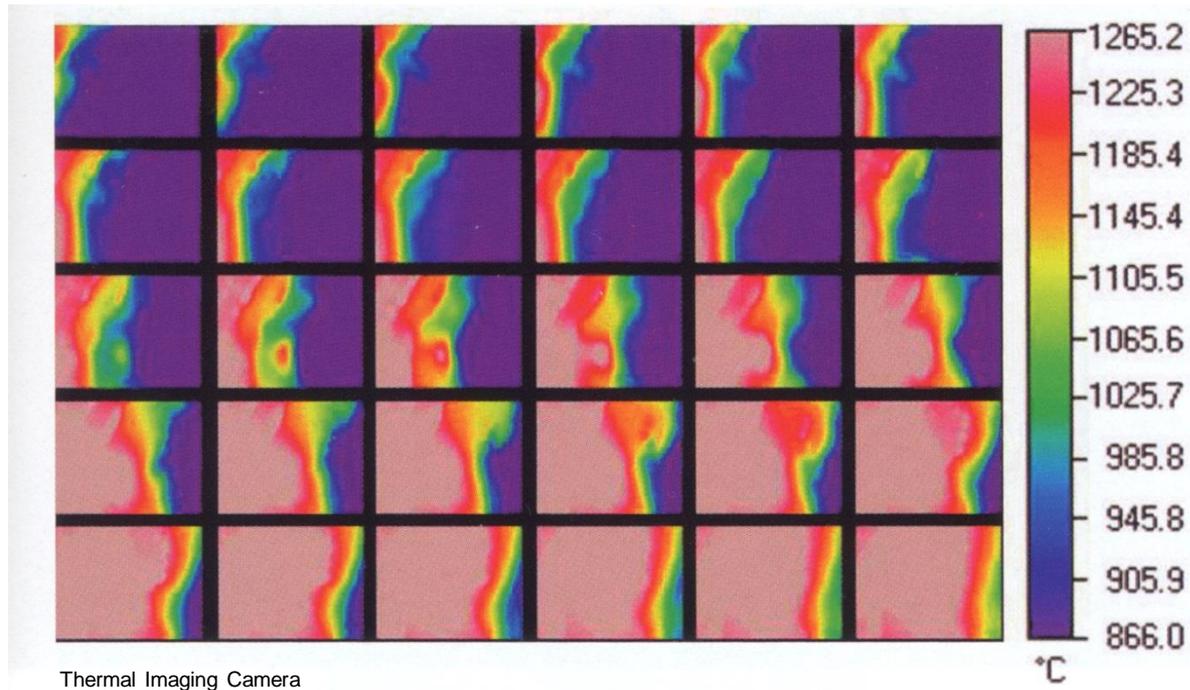
700°C dans un four



$\text{LaMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$

progression du front de combustion

MgO, Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>



**FIGURE 3.4** Thermal images of the synthesis wave moving through a pellet of MgO, Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and NaClO<sub>4</sub>. Each image is of dimension 3 × 2 mm. Images were captured at 0.06 s intervals. The first image is top left and the last is bottom right. (Courtesy of Professor Ivan Parkin, University College, London.)

[Smart&Moore, 2005]

# Synthèse de monocristaux

---

nécessaire pour : connaissance de la structure cristalline

étude des propriétés anisotropes (magnétiques, optiques, électriques)

peut avoir lieu au sein d'une phase

solide

liquide

vapeur sursaturée

à partir de l'état fondu

à partir de solvants

par transport physique ou sublimation

par transport chimique

## Croissance de monocristaux à partir de l'état fondu

nécessite            fusion congruente dans la plupart des cas  
                          tension de vapeur raisonnable

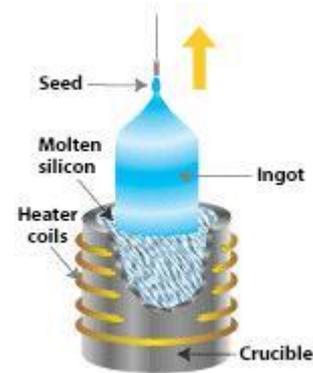
déplacement de l'interface solide-liquide grâce à un gradient thermique

point de départ = germe monocristallin

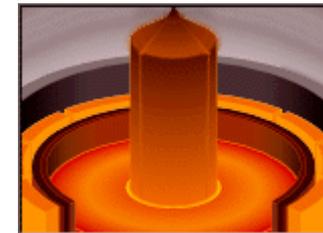
## méthode de Czochralski - méthode de tirage

germe monocristallin en rotation à la surface du matériau fondu (T proche de  $T_f$  pour que le germe ne se dissolve pas)

utilisé pour semi-conducteurs (Si, Ge, etc...)



[www.newmars.com](http://www.newmars.com)



<http://www.energycontrolsystems.net/>

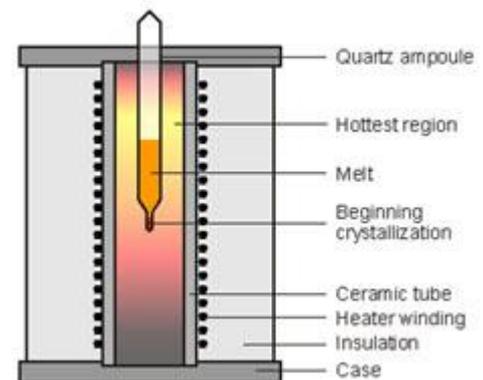
## méthode de Kyropoulos

idem mais germe fortement refroidi et immobile

permet des diamètres importants  
(prismes, lentilles, et autres composants optiques en petites séries)

## méthode de Bridgman-Stockbarger

matériau dans une ampoule scellée déplacée lentement dans un gradient thermique

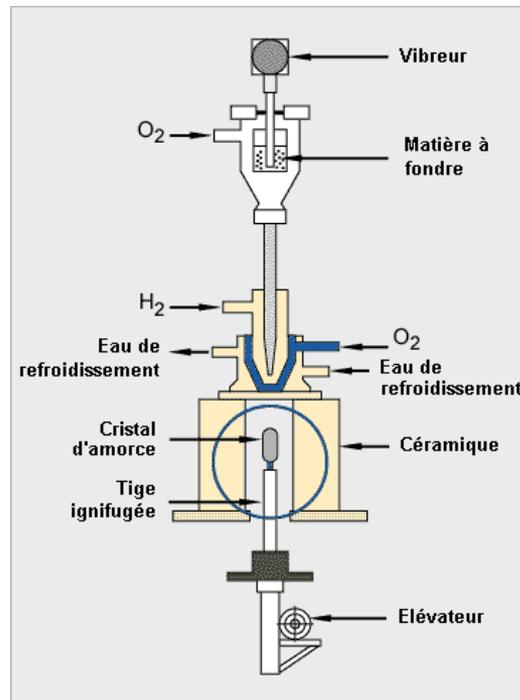


<http://www.stanford.edu/group/scintillators/scintillators.html>

## Méthode Verneuil

faire tomber à intervalles réguliers le solide pulvérulent dans la flamme d'un chalumeau ou d'un four à plasma, provoquant ainsi la fusion de fines particules recueillies en bas de l'appareillage sur un germe fixé sur une embase métallique refroidie et animée de mouvements de rotation et translation

croissance de monocristaux alumine (rubis, saphirs) et spinelles



<http://www.gemmes-infos.com/>



rubis

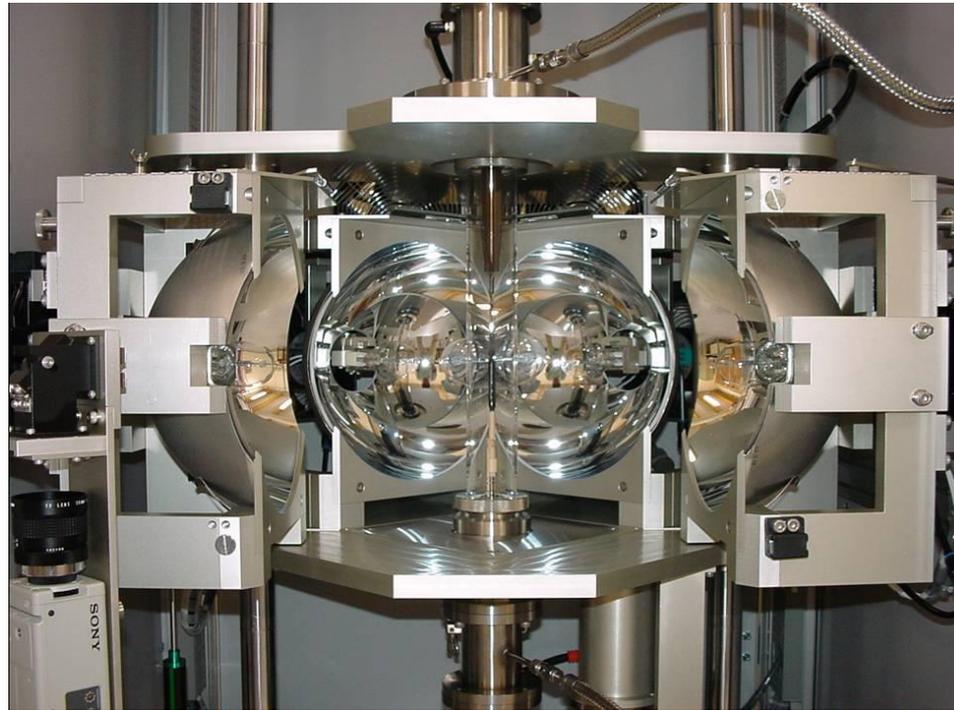
<http://www.geminterest.com/>

## Fusion de zone verticale

zone fondue de très faible épaisseur entre un germe monocristallin et un barreau polycristallin fritté

mouvement de la source de chaleur (source HF, four à image)

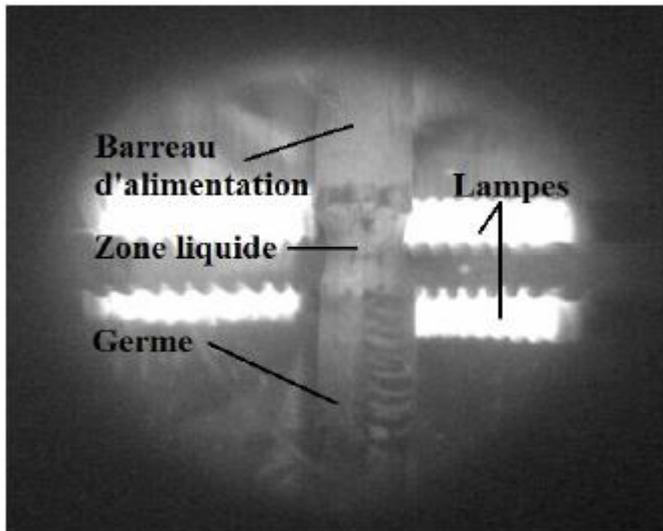
permet croissance dans les cas de fusion non congruente



Four optique Crystal System pour fusion de zone verticale ( $T_{\max} \sim 2200^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\max} = 10$  bars)

<http://www-drifmc.cea.fr>

## Fusion de zone verticale

**Exemple** : le magnétoélectrique  $\text{GaFeO}_3$ 

Eur. Phys. J. Special Topics **213**, 69–76 (2012)  
 © EDP Sciences, Springer-Verlag 2012  
 DOI: [10.1140/epjst/e2012-01664-5](https://doi.org/10.1140/epjst/e2012-01664-5)

THE EUROPEAN  
 PHYSICAL JOURNAL  
 SPECIAL TOPICS

Regular Article

## Neutron scattering study of the magnetoelectric compound $\text{GaFeO}_3$

M. Hatnean<sup>1,2,a</sup>, J. Robert<sup>2</sup>, M.T. Fernandez Diaz<sup>2</sup>, E. Ressouche<sup>4</sup>, A. Cousson<sup>2</sup>, L. Pinsard-Gaudart<sup>1</sup>, and S. Petit<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ICMMO - UMR 8182, Paris XI University, 91405 Orsay Cedex, France

<sup>2</sup> LLB, CEA-CNRS UMR12, CE-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>3</sup> ILL, 6 rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble Cedex 9, France

<sup>4</sup> INAC, CEA-Grenoble, DRFMC-SPSMS-MDN, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

## Croissance de monocristaux à partir de solvants (cristallisation en solution)

dissoudre dans un solvant approprié le matériau considéré  
sursaturation de la solution provoque nucléation et précipitation lente du solide sous forme monocristalline

sursaturation peut-être provoquée par gradient thermique ou évaporation du solvant

solvant                      sous pression : synthèse hydrothermale

sel fondu : méthode du flux

inconvénients :            vitesse de croissance lente

inclusions de solvant

avantages :                température modérée, faible gradient thermique

## Méthode du flux

sel ou mélange de sels ayant un point de fusion aussi bas que possible susceptible de dissoudre la phase que l'on veut préparer

puis refroidissement lent : germination / croissance

après solidification totale on lave le mélange dans un solvant approprié qui dissout les sels et seulement eux

choix du flux : apte à dissoudre le produit, chimiquement inerte vis-à-vis du produit, Tf relativement basse, tension de vapeur faible, non toxique, solubilité dans l'eau ou réactif aqueux acide par exemple.

flux	T de fusion	solvant du flux
NaCl	801 °C	eau
KCl	775 °C	"
KF	860 °C	"
PbF <sub>2</sub>	840 °C	HNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH
<b>PbO/PbF<sub>2</sub></b>	<b>490 °C</b>	
PbCl <sub>2</sub>	500 °C	eau à 100 °C
Na <sub>2</sub> O, MoO <sub>3</sub>	499 °C	eau
K <sub>2</sub> O, WO <sub>3</sub>	550 °C	"
BaO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	870 °C	acide
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	650 °C	acide

exemple : BaTiO<sub>3</sub>

choix du flux difficile :

PbO/PbF<sub>2</sub> mal adapté car distances cations-oxygènes proches

(Ba<sup>2+</sup>-O)<sub>12</sub> = 2.886 Å

(Pb<sup>2+</sup>-O)<sub>12</sub> = 2.830 Å

KF convient mieux

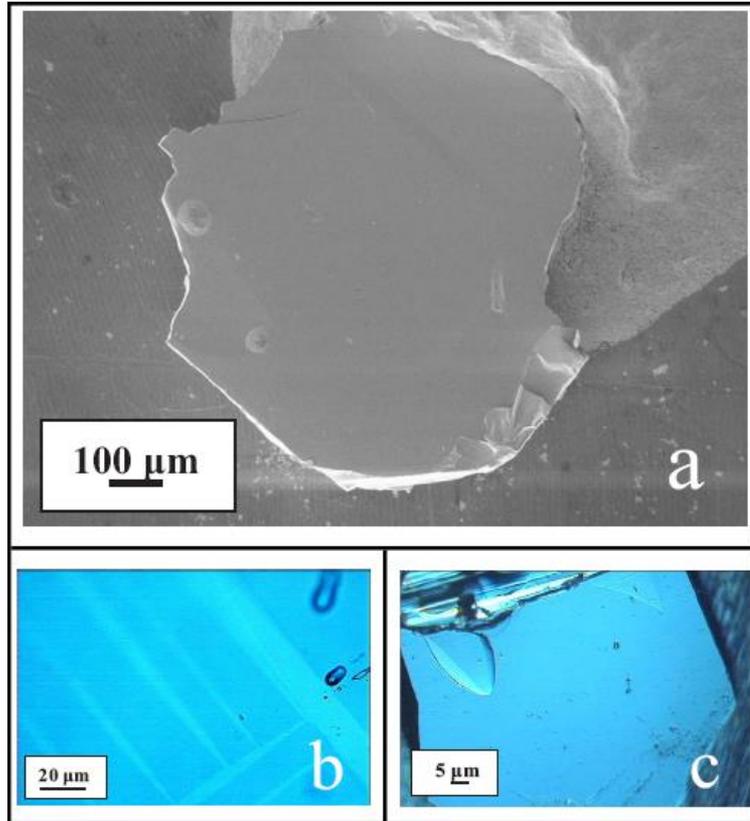
**Exemple : le multiferroïque  $\text{BiFeO}_3$** 

FIG. 2. (Color online) (a) SEM image of a  $\text{BiFeO}_3$  single crystal platelet grown by slow cooling from a  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  flux. The crystal size is about  $1.4 \times 1.6 \times 0.04 \text{ mm}^3$ . (b) A photograph of one part of a  $\text{BiFeO}_3$  single crystal examined under a polarizing microscope with a polychromatic light. The contrast between bright and dark regions is due to positive and negative orientations of the spontaneous polarization. (c) A photograph of another  $\text{BiFeO}_3$  single crystal examined under a polarizing microscope with a polychromatic light. Only one single ferroelectric domain is visible.

[Lebeugle *et al.*

PHYSICAL REVIEW B 76, 024116 (2007) ]

# Elaboration de couches minces

---

## Voies chimiques

(Trempage, Centrifugation Sol-gel)

Spray pyrolysis

Dépôts chimiques en phase vapeur

- CVD, ALD

## Voies physiques

Dépôts physiques en phase vapeur

- pulvérisation cathodique

- ablation laser

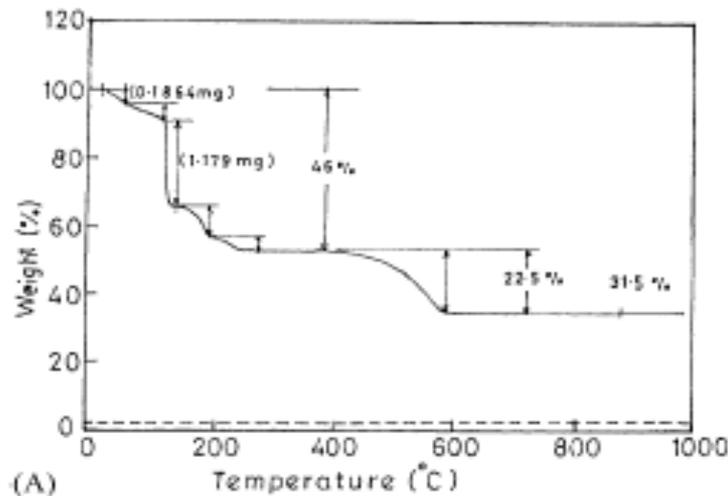
- épitaxie par jet moléculaire

# Spray pyrolysis

Dépôt de NiO

Précurseur : Solution aqueuse de sels de nickel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )

Etude préliminaire de la décomposition du sel par ATG/ATD [0-1000°C]



d'où le choix d'une température de décomposition > 280°C

Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films

P.S. Patil\*, L.D. Kadam

*Department of Physics, Thin Film Physics Laboratory, Shivaji University, Kolhapur 416 004, India*

*Applied Surface Science 199 (2002) 211–221*

Pulvérisation de la solution de chlorures sur substrats de verre chauffés 350°C  
évaporation - précipitation du soluté - décomposition pyrolytique :



## Dépôt de MgO

Précurseur : Acétate de Mg  $\text{MgC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$

dans ethylene glycol monomethyl ether = 2-Metoxyethanol  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

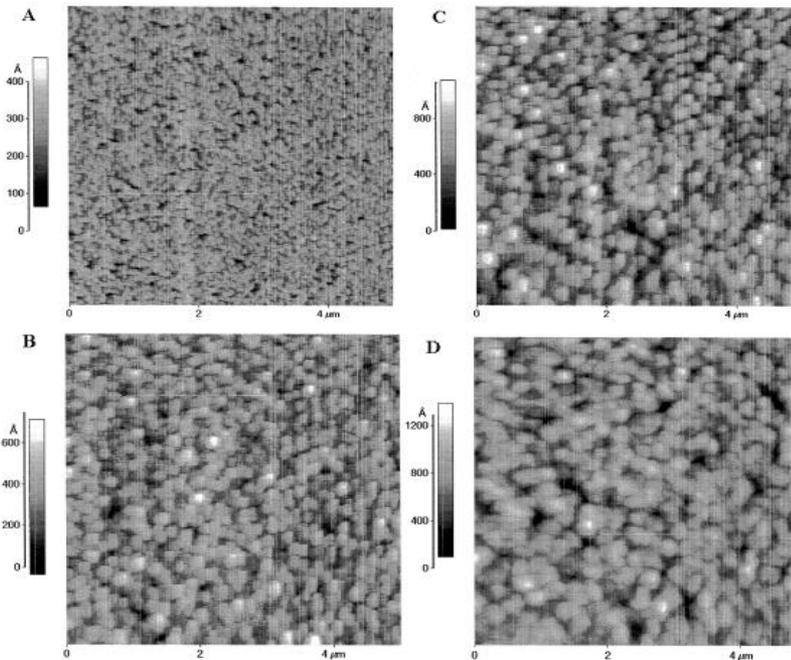
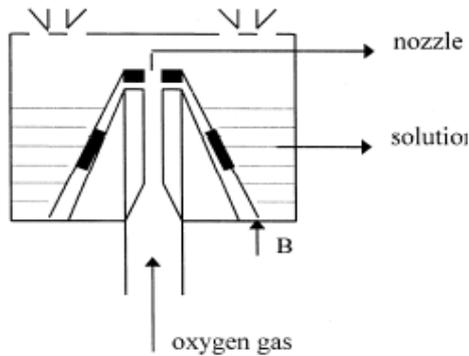
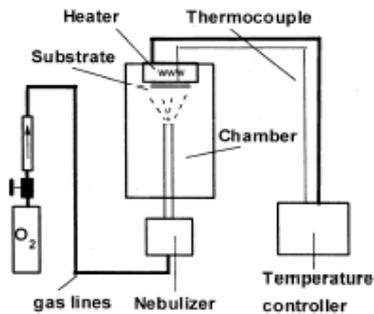


Fig. 4. AFM plain-views of the MgO films deposited at (A) 380°C, (B) 470°C (C), 540°C, (D) 600°C.

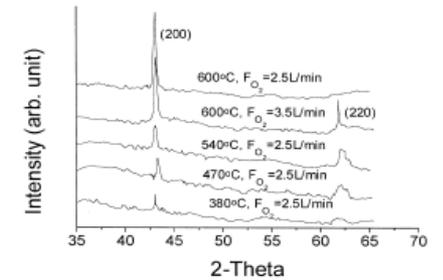
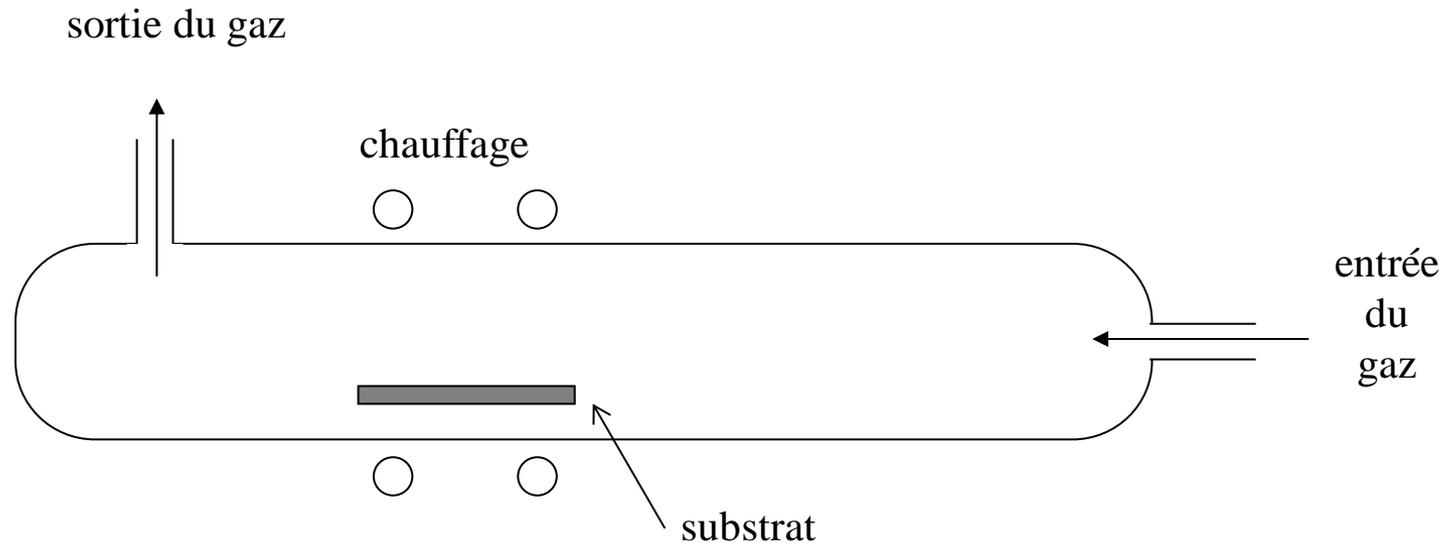


Fig. 2. X-ray diffraction patterns obtained from MgO films deposited at different substrate temperatures.

# Chemical Vapor Deposition (CVD)

## Dépôt Chimique en phase Vapeur

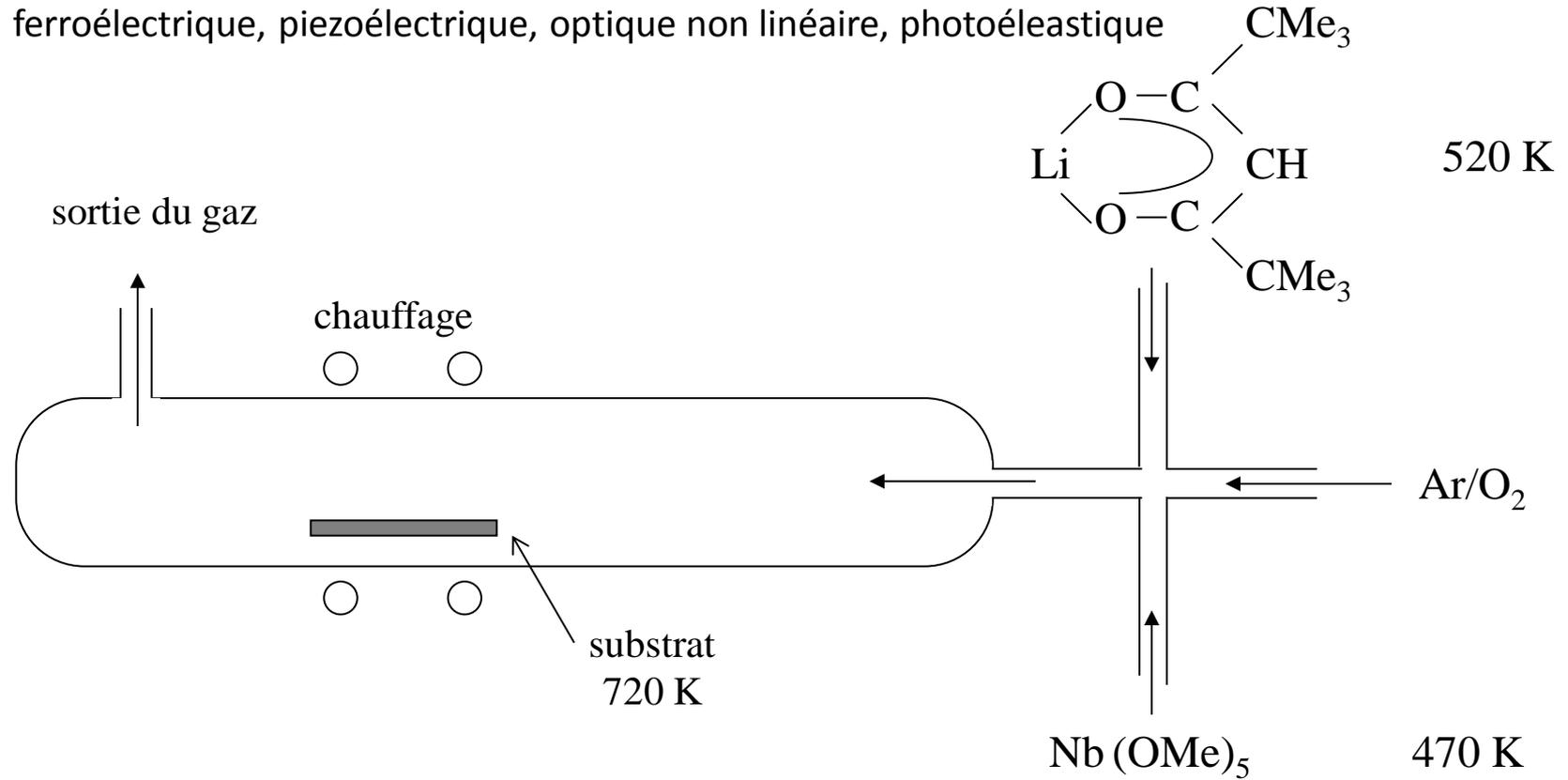


- réactifs **volatils** (hydrures, halogénures, certains organo-métalliques) mélangés à température convenable parfois utilisation d'un **gaz vecteur**
- **chauffage** fournit énergie nécessaire pour initier réaction → dépôt, solidification

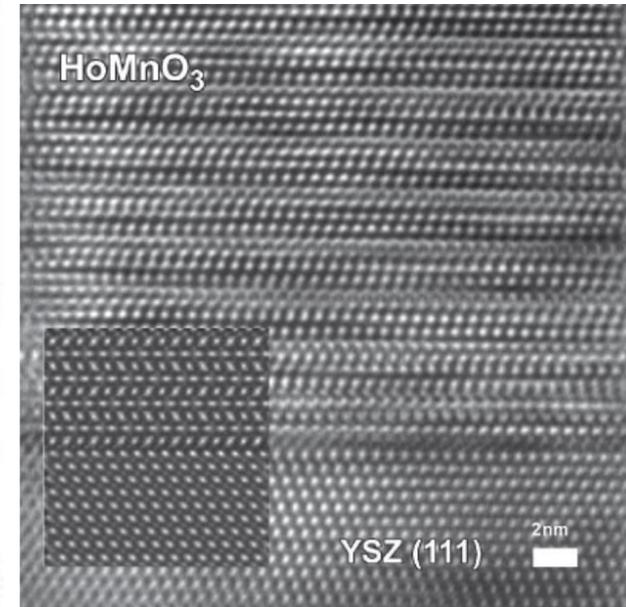
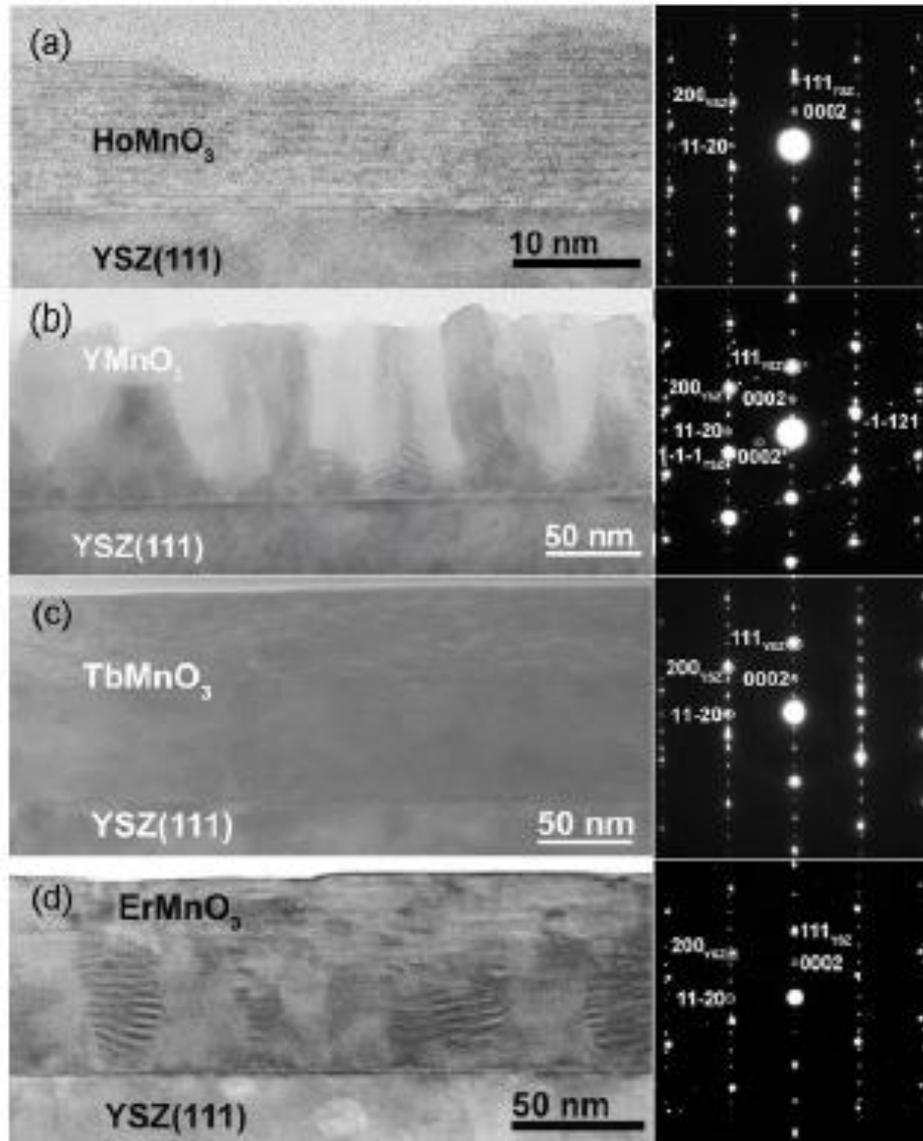
**Exemple**



ferroélectrique, piezoélectrique, optique non linéaire, photoélastique



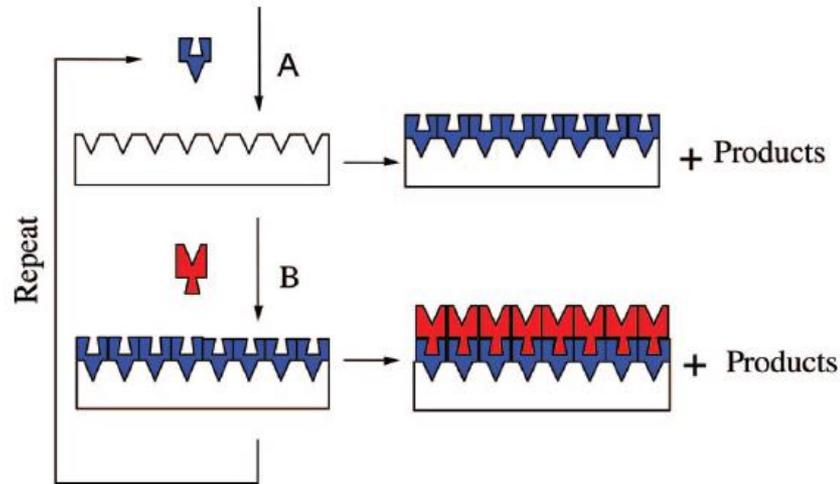
Autre exemple :  
multiferroïques



*N Jehanathan et al*  
*Nanotechnology* **21** (2010) 075705

## Atomic Layer Deposition

Chimisorption successive de précurseurs volatils (hydrures, halogénures, ...)  
 Purge entre chaque couche



Steven M. George, *Chemical Reviews*, 2010, Vol. 110, No. 1

Faibles taux de dépôt : contrôle précis des épaisseurs

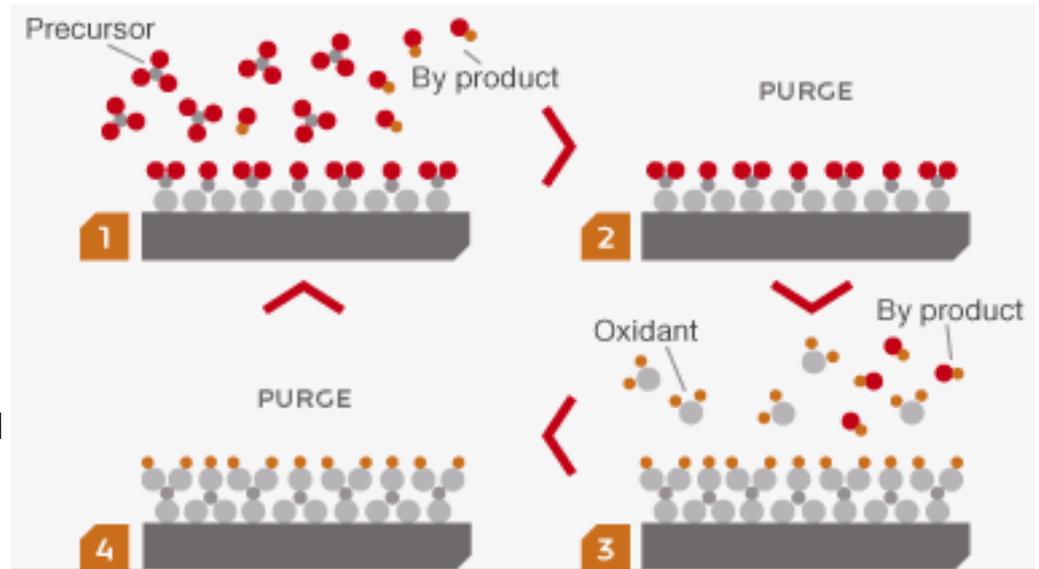
Méthode adaptée aux exigences de la *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS)

application :  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Précurseur :  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$

Oxydant :  $\text{H}_2\text{O}$

en surface du substrat : des groupements OH



<http://www.asm.com>

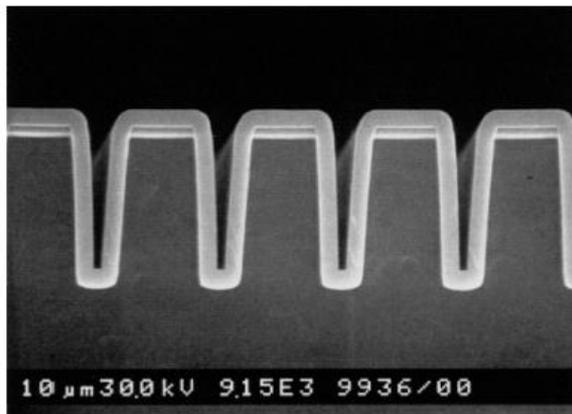


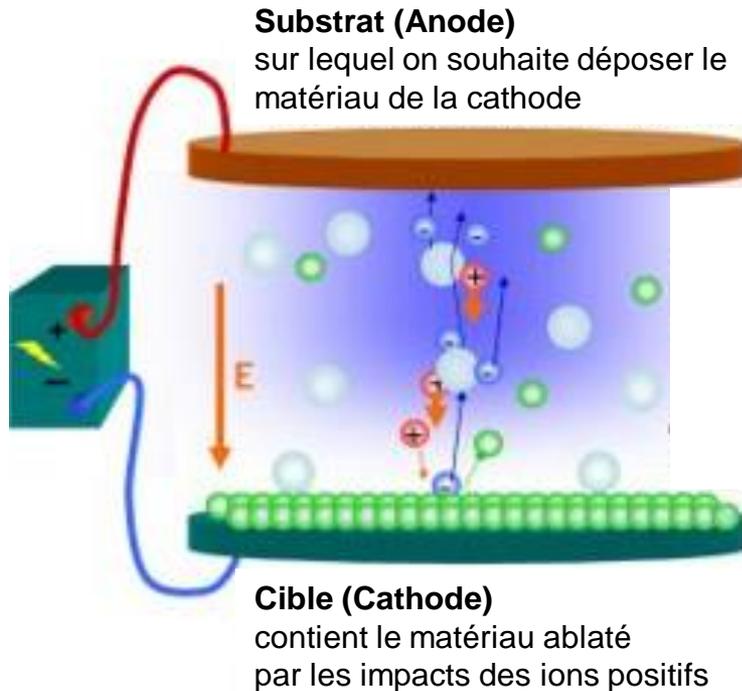
Figure 3. Cross-sectional SEM image of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD film with a thickness of 300 nm on a Si wafer with a trench structure. (Reprinted with permission from ref 42. Copyright 1999 John Wiley & Sons.)

Steven M.  
George,  
*Chemical  
Reviews*, 2010,  
Vol. 110, No. 1

# Pulvérisation cathodique

Mode DC

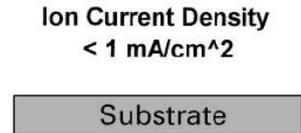
(DC sputtering)



[http://www.etafilm.com.tw/PVD\\_Sputtering\\_Deposition.html](http://www.etafilm.com.tw/PVD_Sputtering_Deposition.html)

Mode RF (radiofréquence)

lorsque problèmes de charge sur la cible (oxydes)



- gaz neutre (Ar)
- atome de la cible (neutre)
- électron
- atome ionisé

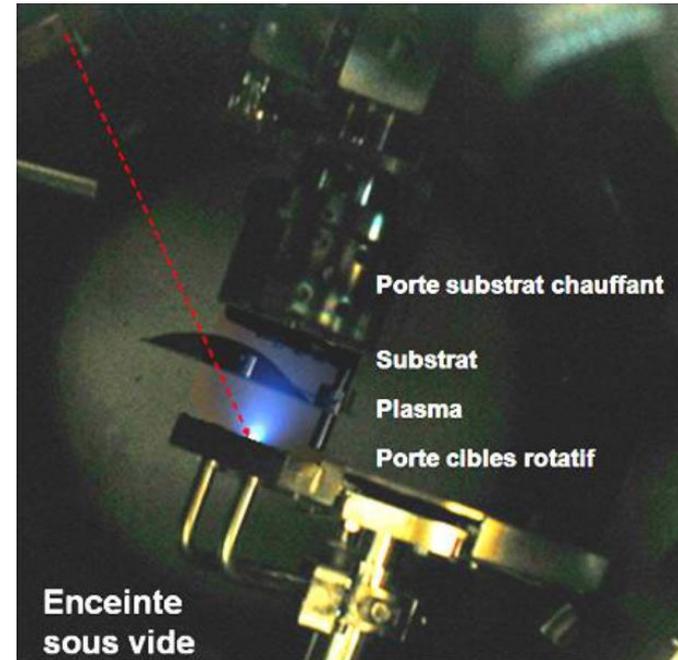
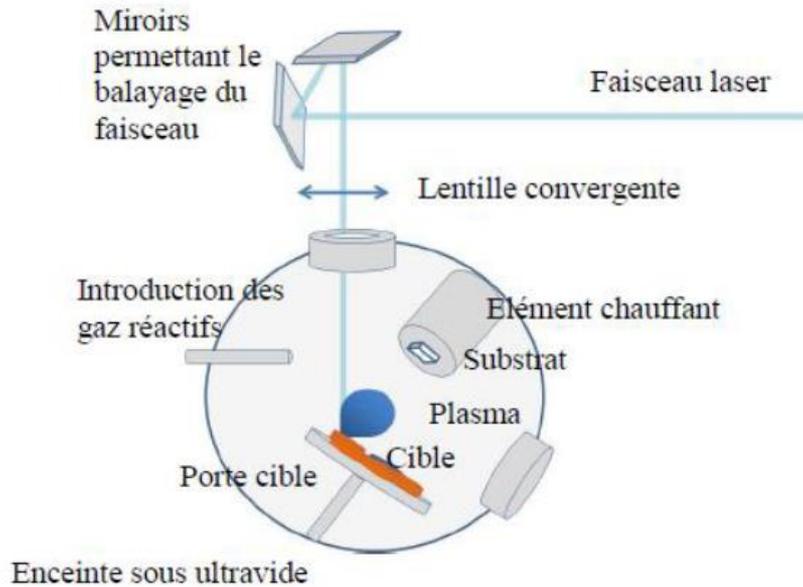


- simple à mettre en oeuvre
- taux de dépôt élevés
- obtention de couches minces de métaux ou oxydes simples de bonne qualité cristalline
- difficultés de contrôler la stoechiométrie d'oxydes complexes
- stabilité plasma

peut avoir lieu  
en atmosphère  
réactive :  
 $O_2$ ,  $N_2$



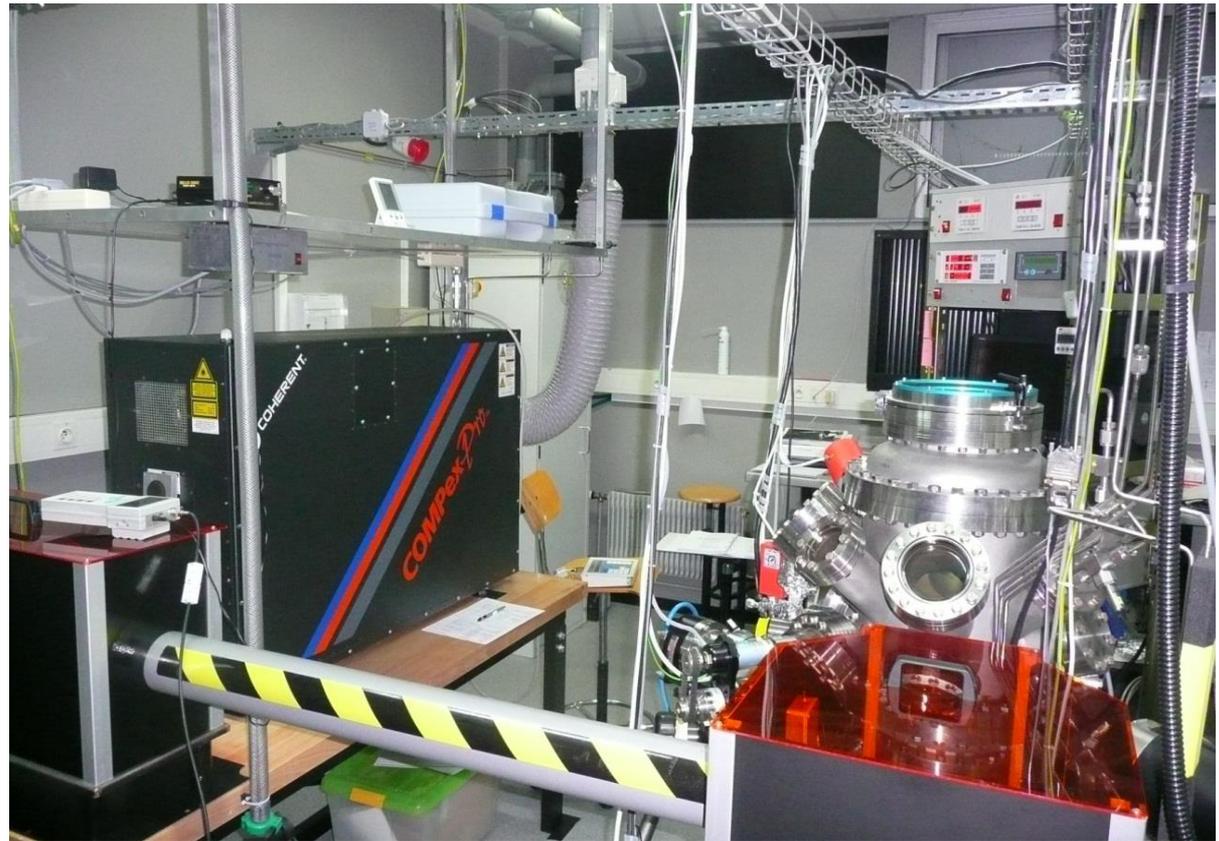
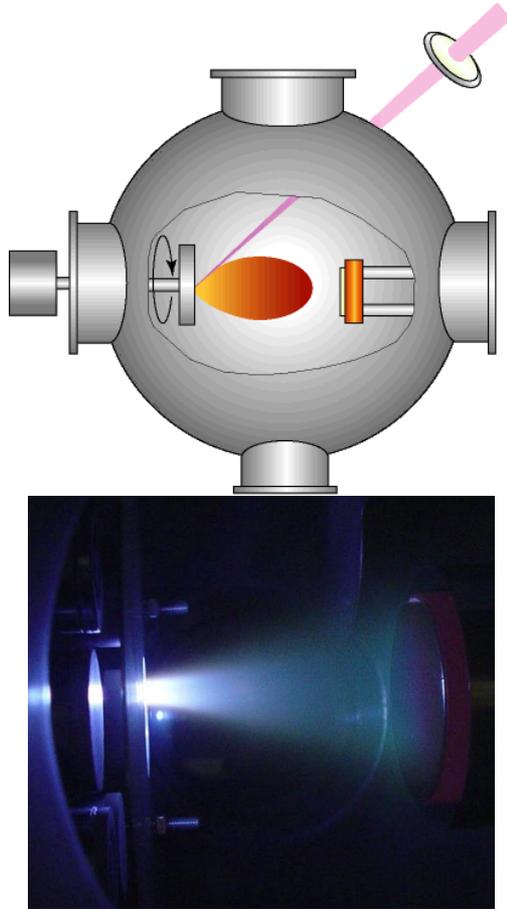
*(IPCMS-Strasbourg)*



Thèse A. Thomasson, IPCMS 2009 Strasbourg

- interaction laser-cible
- transport des espèces réactives (10-100 eV)
- condensation – croissance du film

## Ablation laser



(IPCMS-Strasbourg)

## **Grande versatilité**

sous atmosphère – vaste choix de gaz

hautes températures possibles

petite taille des cibles : faible coût pour compositions multiples

possibilité de travailler en multicibles

Transfert stoechiométrique des espèces

La méthode par excellence pour le dépôts des oxydes complexes

## **Inconvénients**

dépôt sur une petite zone (difficilement transposable en industrie)

phénomène des gouttelettes (splashing)

## **Applications notables**

les supra conducteurs

les hétérostructures d'oxydes

les multiferroïques

**application** : multiferroïque

## Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic

YING-HAO CHU<sup>1,2,3\*</sup>, LANE W. MARTIN<sup>1,3\*†</sup>, MIKEL B. HOLCOMB<sup>2,3</sup>, MARTIN GAJEK<sup>2</sup>, SHU-JEN HAN<sup>4</sup>, QING HE<sup>2</sup>, NINA BALKE<sup>2</sup>, CHAN-HO YANG<sup>2</sup>, DONKOUN LEE<sup>4</sup>, WEI HU<sup>4</sup>, QIAN ZHAN<sup>1,2</sup>, PEI-LING YANG<sup>1,2</sup>, ARANTXA FRAILE-RODRÍGUEZ<sup>5</sup>, ANDREAS SCHOLL<sup>6</sup>, SHAN X. WANG<sup>4</sup> AND R. RAMESH<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley, Berkeley, California 94720, USA

<sup>2</sup>Department of Physics, University of California, Berkeley, Berkeley, California 94720, USA

<sup>3</sup>Materials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA

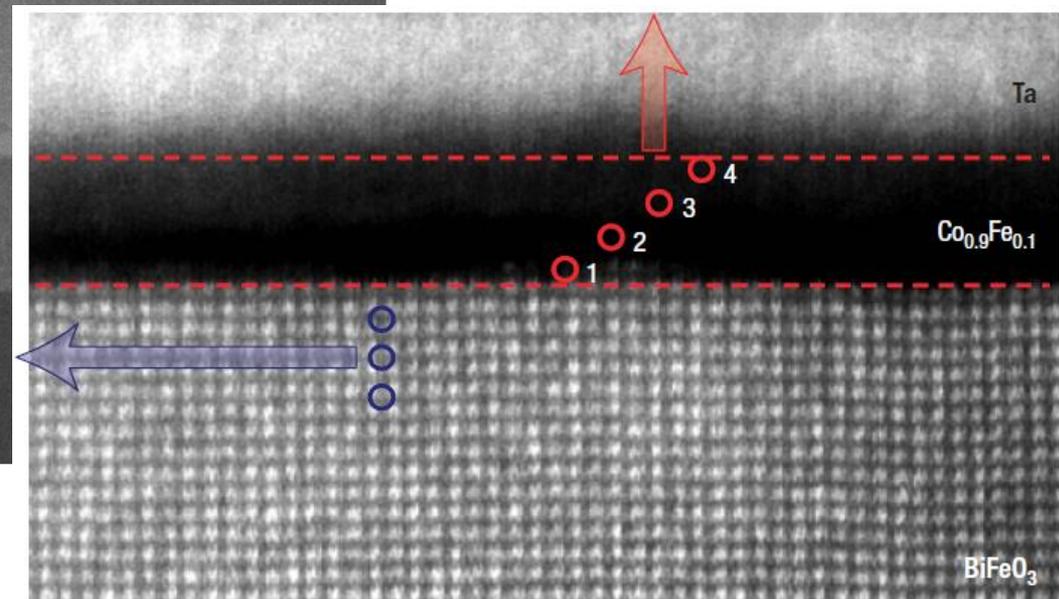
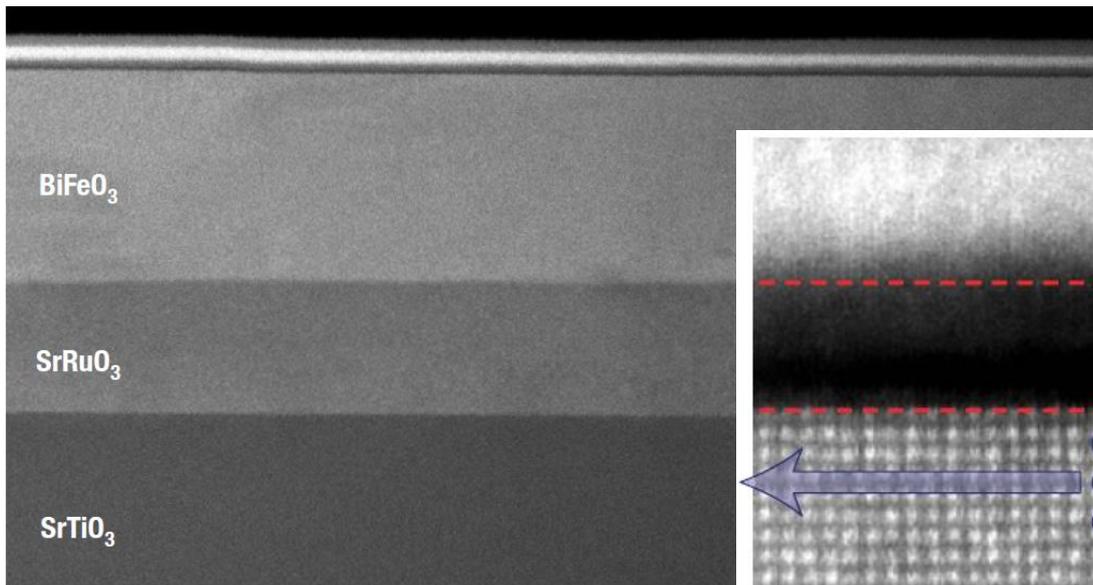
<sup>4</sup>Department of Materials Science and Engineering, Stanford University, Palo Alto, California 94305, USA

<sup>5</sup>Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, Villigen PSI, CH-5232, Switzerland

<sup>6</sup>Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA

\*These authors contributed equally to this work

†e-mail: lwmartin@berkeley.edu



## BiFeO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> heterostructures for strong ferroelectric modulation of superconductivity

A. Crassous,<sup>1</sup> R. Bernard,<sup>1</sup> S. Fusil,<sup>1,2</sup> K. Bouzehouane,<sup>1</sup> J. Briatico,<sup>1</sup> M. Bibes,<sup>1</sup>  
A. Barthélémy,<sup>1</sup> and Javier E. Villegas<sup>1,a)</sup>

<sup>1</sup>*Unité Mixte de Physique CNRS/Thales, 1 Ave. A. Fresnel, 91767 Palaiseau, and Université Paris Sud 11, 91405 Orsay, France*

<sup>2</sup>*Université d'Evry-Val d'Essonne, Boulevard François Mitterrand, 91025 Evry, France*

(Received 27 July 2012; accepted 17 December 2012; published online 11 January 2013)

We describe the growth, structural, and functional characterization of BiFeO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> ferroelectric/superconductor heterostructures. High-structural-quality bilayers are obtained, which display good ferroelectric and superconducting properties. We demonstrate that an unusually strong field-effect modulation of the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> superconducting critical temperature can be produced upon ferroelectric switching of the BiFeO<sub>3</sub> overlayer, and we show that this effect is non-volatile and reversible. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4774248>]

# Mapping the spatial distribution of charge carriers in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures

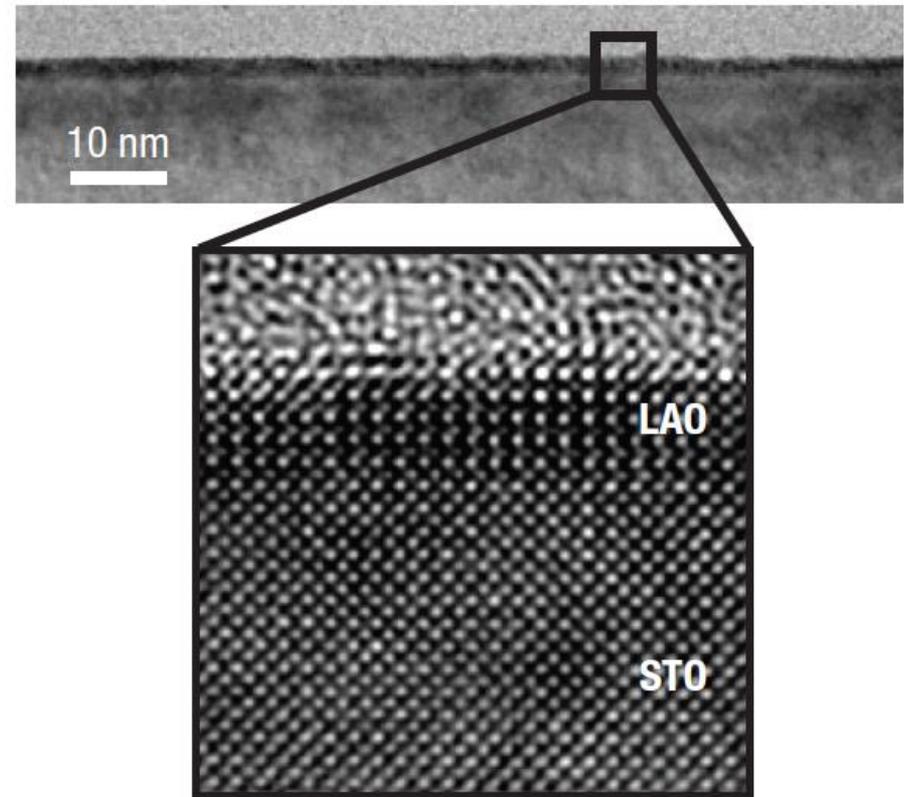
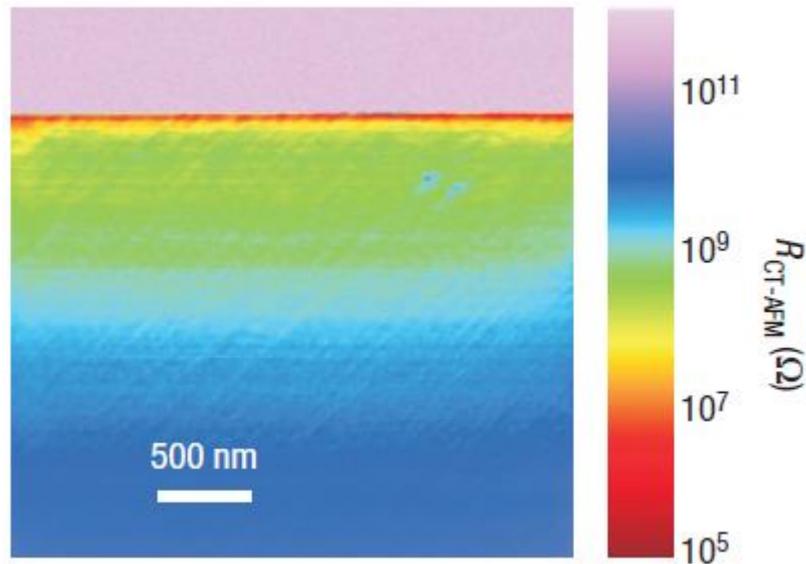
M. BASLETIC\*, J.-L. MAURICE, C. CARRÉTERO, G. HERRANZ\*†, O. COPIE, M. BIBES, É. JACQUET, K. BOUZEHOUANE, S. FUSIL AND A. BARTHÉLÉMY†

Unité Mixte de Physique CNRS/Thales, Associée à l'Université Paris-Sud, Route départementale 128, 91767 Palaiseau Cedex, France

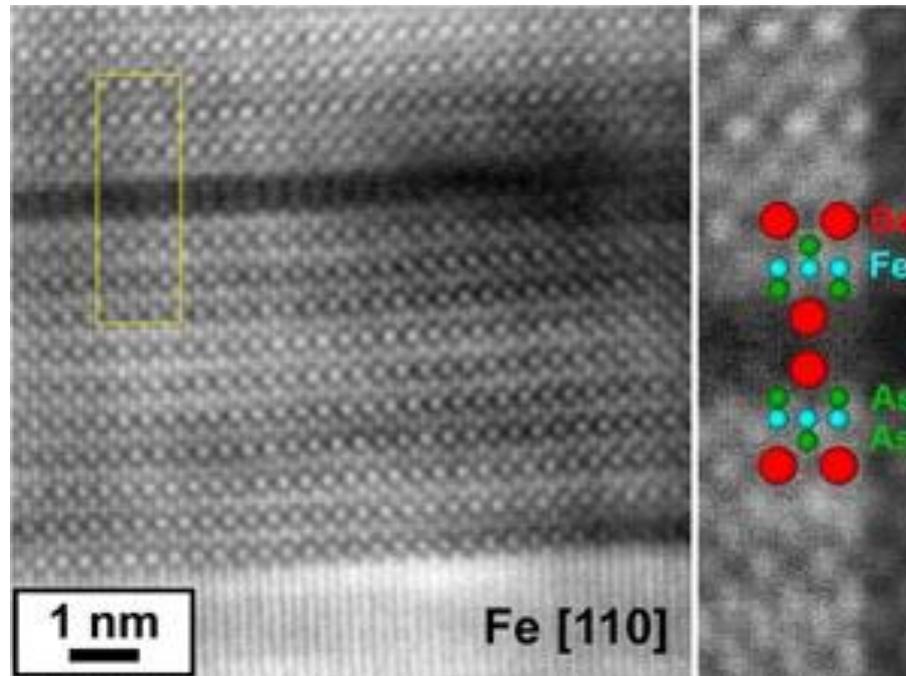
\*Current address: Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb, HR-10002 Zagreb, Croatia (M.B.); Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus de la UAB, Bellaterra 08193, Catalonia, Spain (G.H.)

†e-mail: gherranz@icmab.es; agnes.barthelemy@thalesgroup.com

**application : 2D electron gas**



**application** : supraconducteurs à base de Fe



Co-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  thin film grown by PLD on a Fe-buffered MgO substrate

*S Haindl et al 2014 Rep. Prog. Phys. 77 046502*

## Epitaxie par jet moléculaire

(Molecular Beam Epitaxy)

Dépôt sous ultraviolet

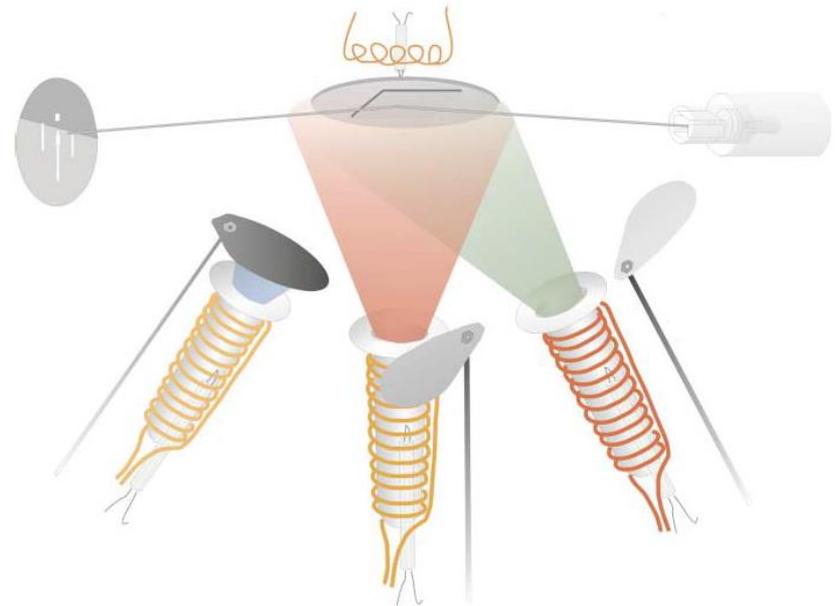
Vitesse de croissance très lente (1 monocouche par s)

Excellente qualité cristalline

Surfaces très peu rugueuses

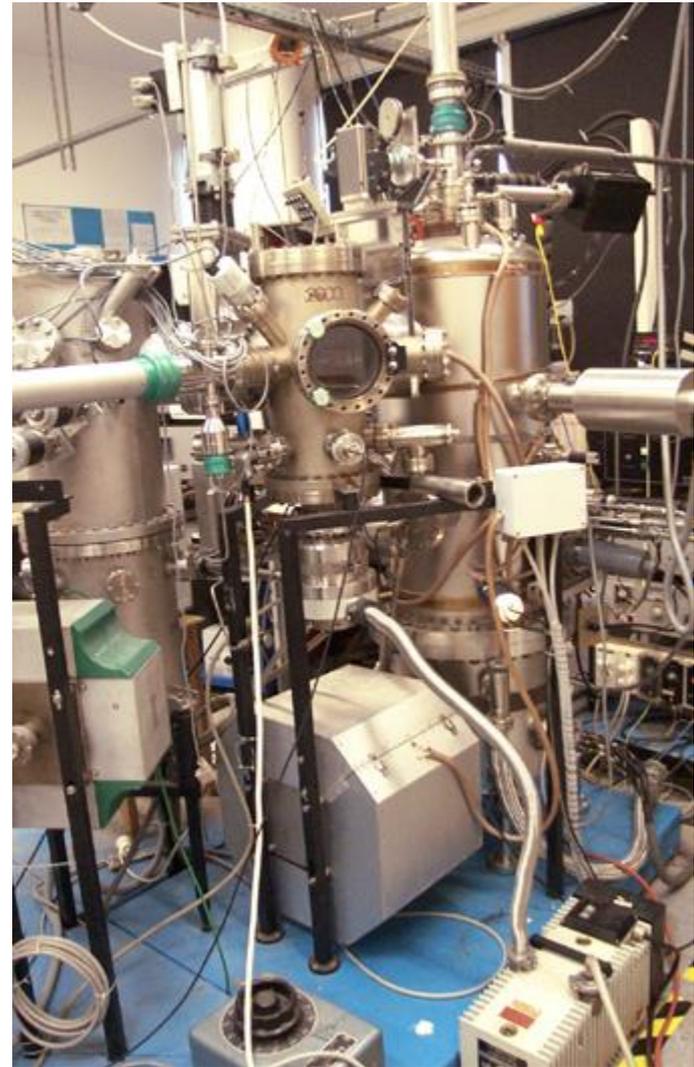
Variation abrupte de la composition aux interfaces

Délicat pour oxydes complexes



*Klaus Ploog  
Paul Drude Institut*

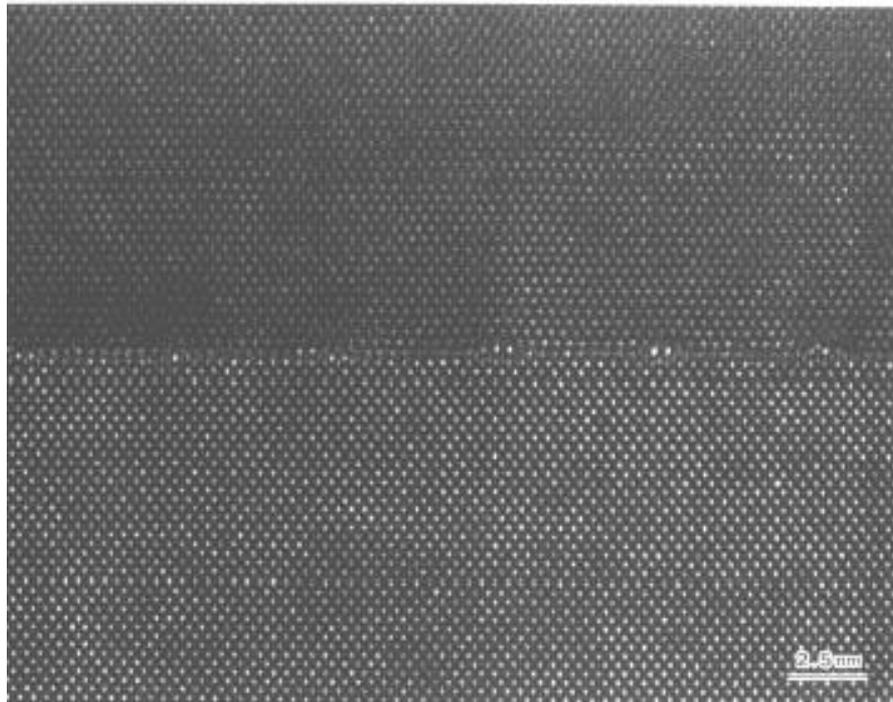
Cellules de Knudsen



(IPCMS-Strasbourg)

**Parfaitement adaptée à la croissance des semiconducteurs**

Ferromagnet (MnAs)/III-V semiconductor hybrid structures



MnAs

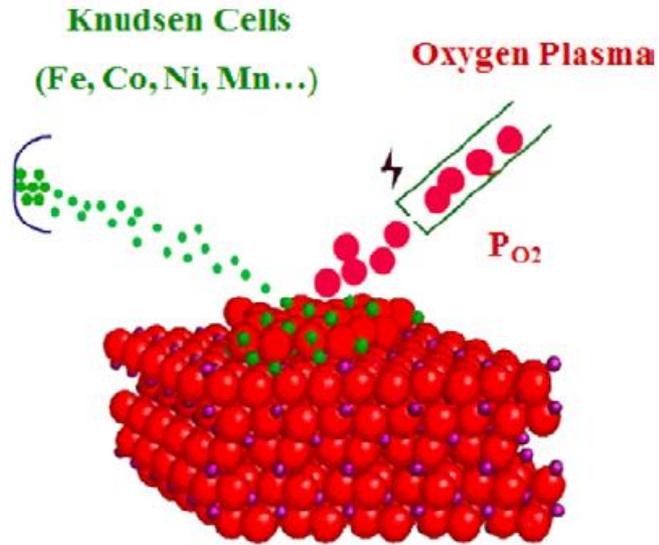
GaAs(001)

Masaaki Tanaka, Semicond.  
Sci. Technol. **17** No 4 (April  
2002) 327-341

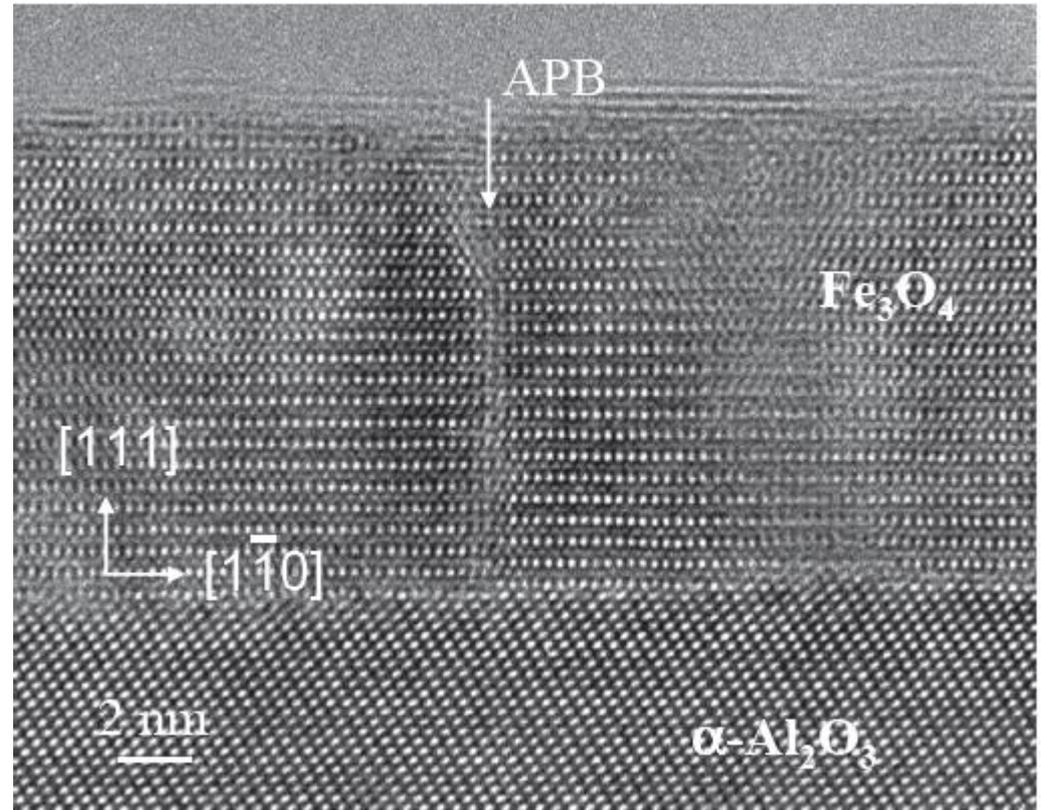
## Egalement envisageable à présent pour des oxydes simples

Oxygen plasma-assisted MBE

**Application** : électronique de spin



*J.-B. Moussy, J. Phys. D: Appl. Phys.*  
**46** (2013) 143001



*Thèse A. Bataille, U Paris Sud, 2005*

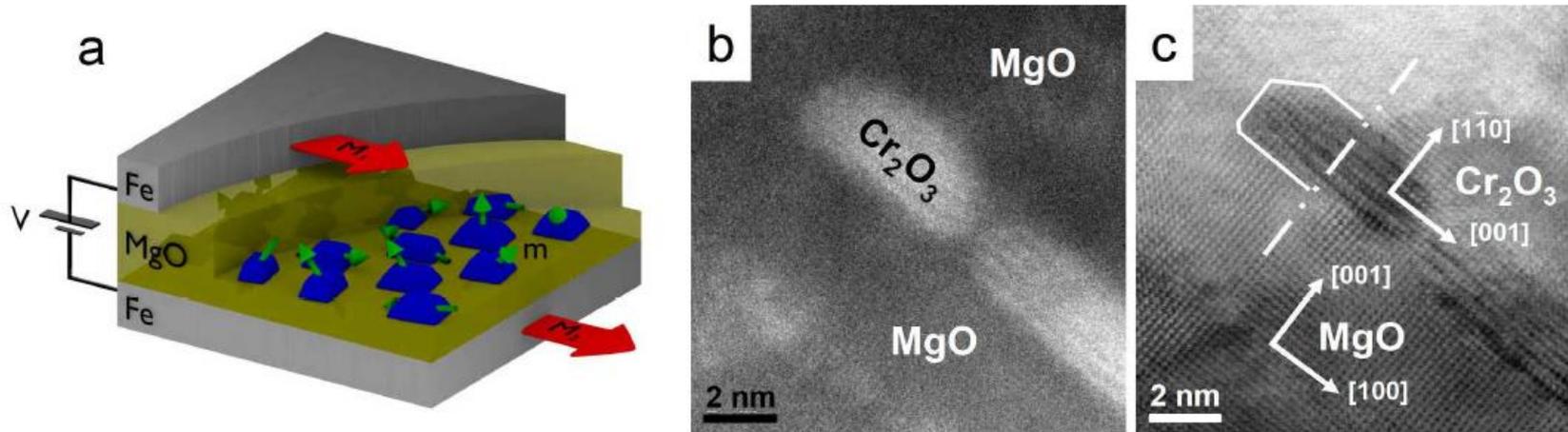
# Stress-induced giant magnetoelectric effect and multiferroicity in chromium oxide nanoclusters

Authors: D. Halley,<sup>1,\*</sup> N. Najjari,<sup>1</sup> H. Majjad,<sup>1</sup> L. Joly,<sup>1</sup> P. Ohresser,<sup>2</sup>

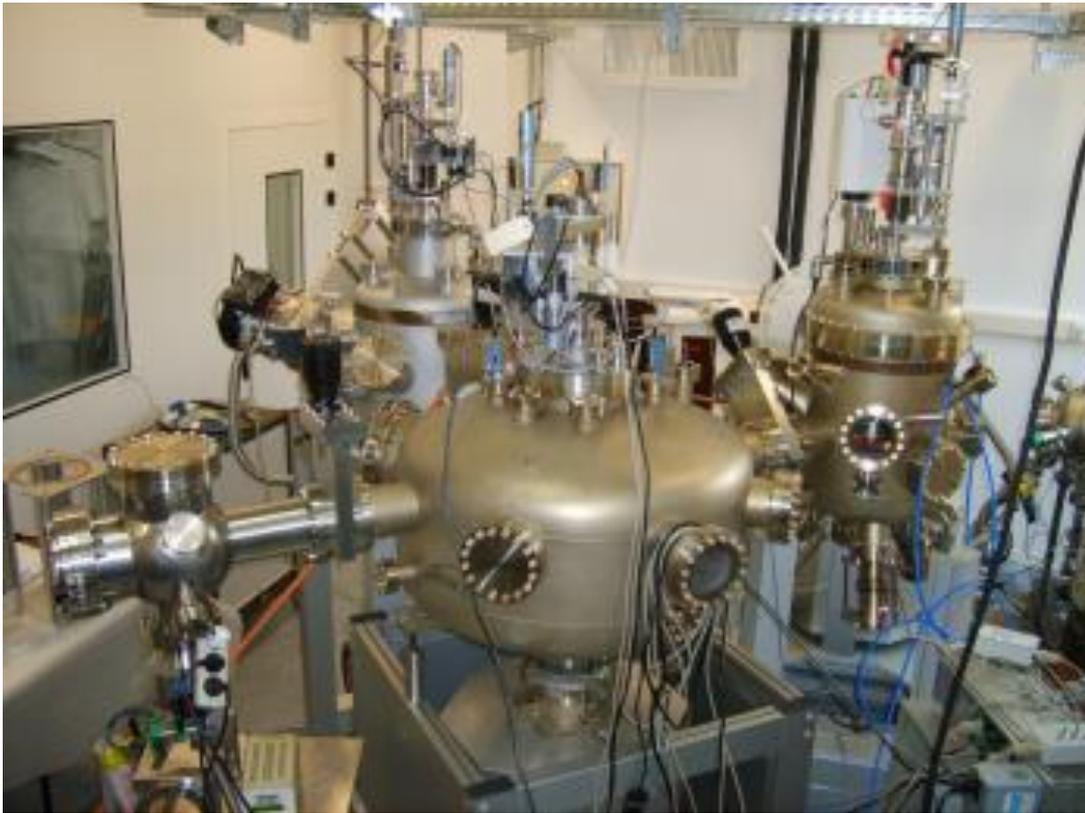
F. Scheurer,<sup>1</sup> B. Doudin,<sup>1</sup> C. Ulhaq-Bouillet,<sup>1</sup> and Y. Henry<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>*Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg,  
Université de Strasbourg, CNRS UMR 7504,  
23 rue du Loess, BP 43, F-67034 Strasbourg Cedex 2, France*

<sup>2</sup>*Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers,  
Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette, France*



Vers des clusters pour bénéficier de la technique la mieux adaptée à chaque matériau pour déposer des multicouches hybrides



évaporateur  
pulvérisation cathodique  
organic MBE

(IPCMS Strasbourg)