

# MATÉRIAUX

# 2014

24-28 nov.

Montpellier



**RECUEIL DES RÉSUMÉS**  
**Colloques 10**

# Sommaire

- [10 - Matériaux fonctionnels](#) (n=122)
- [Index des auteurs](#)

## 10 - Matériaux fonctionnels

### AF-10-7

# Elaboration et étude structurale et magnétique de manganite de double pérovskite $\text{Sm}_{1.5}\text{SrBa}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$

## 10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-7

M. Oubla <sup>1</sup>, M. Lamire <sup>1</sup>, H. Lassri <sup>2</sup>, S. Benmokhtar <sup>3</sup>, E.K. Hlil <sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques ( LPCMI), Faculté des Sciences Aïn-Chock, - Casablanca (Maroc), <sup>2</sup>Laboratoire de Physique des Matériaux, Micro-électronique, Automatique et Thermique, Faculté des Sciences Aïn-Chock, - Casablanca (Maroc), <sup>3</sup>Laboratory of chemistry and Physics of Materials, Department of chemistry, Faculty of Sciences, Ben Msik, - Casablanca (Maroc), <sup>4</sup>Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble cedex 9, France - Grenoble (France).

Récemment, les manganites bicouches  $\text{Ln}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  des phases Ruddlesden-Popper ( $n = 2$ ) [1] ont attiré une grande attention scientifique et technologique [2-4] en raison de leurs propriétés électriques et magnétiques extraordinaires, en particulier le phénomène de magnétorésistance colossale [5,6] qui a rendu ces matériaux potentiellement utiles dans une infinité d'applications technologiques. Dans ce cadre nous présentons les études structurale et magnétique d'une nouvelle phase de formule  $\text{Sm}_{1.5}\text{SrBa}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . L'échantillon a été préparé par la méthode de Co-précipitation et caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre. Ces résultats suggèrent que l'échantillon est monophasé et indexé dans un système quadratique de l'iso-type de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  de groupe d'espace  $I4/mmm$ .

Les mesures du moment magnétique au champ faible (0.05 Tesla) en fonction de la température ont été réalisées. Ces résultats montrent la présence de fortes interactions antiferromagnétiques en dessous de la température de Néel  $T_N = 25$  K, et que l'ion manganèse est présent au sein de cette phase dans des états de valence mixtes  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ . La variation de magnétisation en fonction du champ

magnétique à une température de 5K a été également étudiée. Cette étude a révélé l'absence de la saturation même avec des champs magnétiques intenses de 10 Tesla.

Référence :

**[1]** Ruddlesden, S.N., Popper, P.: Acta Crystallogr. 10, 538–539 (1957)

**[2]** Mahendiran, R., Tiwary, S.K., Raychaudhuri, A.K., Ramakrishnan, T.V., Mahesh, R., Rangavittal, N., Rao, C.N.R.: Phys. Rev. B 53, 3348 (1996)

**[3]** Tiwari, A., Rajeev, K.P.: Phys. Rev. B 60, 10591 (1999)

**[4]** Tiwari, A., Chugh, A., Jin, C., Kumar, D., Narayan, J.: Solid State Commun. 121, 679 (2002)

**[5]** Rao, C.N.R., Raveau, B. (eds.): Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides. World Scientific, Singapore (1998)

**[6]** Haghiri-Gosnet, A.-M., Renard, J.-P.: J. Phys. D, Appl. Phys. 36, R127 (2003)

# **AF-10-37**

## **Optical characterization of ITO films prepared in different atmospheres using Spectroscopic Ellipsometry**

### **10 - Matériaux fonctionnels**

## **#AF-10-37**

**C. Eypert, J.P. Gaston.**

**Horiba Scientific - Palaiseau (France).**

Indium tin oxide (ITO) thin films have attracted interest because of their unique characteristics of good conductivity, high optical transmittance over the visible wavelength region, excellent adhesion to the substrate and easy patterning ability.

ITO is often used to make transparent conductive coatings for displays such as liquid crystal displays, flat panel displays, plasma displays, touch panels, and electronic ink applications, but also used in organic light-emitting diodes, solar cells.

In this work, we will present the effect of the heat treatment conditions in various atmospheres on optical properties of ITO films, by spectroscopic ellipsometry over the spectral range 190-2100nm. Spectroscopic Ellipsometry is a very powerful technique used to measure thin films thickness, optical constants, band gap energy, interface and surface roughness, etc. It can be applied in situ or ex situ and it is ideally suited for the control of thin film structures.

These ITO films were made on silicon substrate, by DC sputtering in a partial pressure of argon of  $7 \cdot 10^{-3}$  Bar. After the deposition, the films were annealed at 500°C during 4 hours with a slow cooling in various atmospheres, such as air, vacuum (0.6bar) and N<sub>2</sub> (1Bar).

# AF-10-40

## Étude de $MnFe_2O_4$ élaboré à partir de réactifs non standards extraits de minerais marocains

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-40

Y. Redouany <sup>1</sup>, Y. Mouhib <sup>1</sup>, B. Samir <sup>2</sup>, B. Mohammed <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>doctorant - Rabat (Maroc), <sup>2</sup>chercheur - Rabat (Maroc), <sup>3</sup>professeur - Rabat (Maroc).

La valorisation des ressources naturelles est une thématique qui prend de plus en plus ample de l'ampleur, car les ressources minérales sont un élément clé du développement des économies industrialisées. Depuis peu, l'envolée du cours des matières premières et des métaux provoque une recherche de nouveaux gisements, et le développement de nouvelles techniques ou méthodes de valorisation. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un projet de collaboration ambitieux entre la fondation MASCIR et le groupe MANAGEM dont l'objectif est d'adapter différents procédés de synthèse aux spécificités de la matière première fournie par MANAGEM (des réactifs non standards extraits de minerais marocains) afin de produire des ferrites.

En effet les ferrites sont des matériaux à structure spinelle de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  et de formule chimique  $MFe_2O_4$  où  $M$  est un ion métallique divalent ( $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ...etc.). Dans cet arrangement les anions oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées définissant des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques et selon la répartition des ions divalents et trivalents dans les deux sites, la ferrite peut être directe, inverse ou partiellement inverse. La formule générique est  $(M_{1-\lambda}Fe_{\lambda})A(M_{\lambda}Fe_{2-\lambda})BO_4$ . Où  $\lambda$  représente le degré d'inversion.

Dans cette étude expérimentale, nous nous sommes intéressés à la matrice ferrite de manganèse  $MnFe_2O_4$ . Durant ces deux dernières décennies la recherche s'est orientée vers le développement de nouvelles méthodes pour élaborer des nanoparticules de  $MnFe_2O_4$  sous forme de poudre ou couches minces à bas coût.

**Dans ce travail, nous allons présenter la méthode de synthèse adoptée pour élaborer des poudres de ferrites de manganèse. Celle-ci a donné des résultats reproductibles à des températures de calcination relativement basses comparativement à la voie solide conventionnelle. On présentera l'influence des paramètres expérimentaux mis en œuvre dans l'élaboration de la poudre de ferrite. Les caractérisations physico-chimiques (ATG, DRX, IRTF, EDX), morphologiques (MEB) et magnétiques sont étudiées en liaison avec les températures des traitements thermiques et le temps d'élaboration.**

# AF-10-43

## Étude de ferrite de Zinc élaboré à partir de réactifs non standards extraits de minerais marocains

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-43

Y. Mouhib <sup>1</sup>, Y. Redouany <sup>1</sup>, S. Briche <sup>2</sup>, M. Belaiche <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Doctorant - Rabat (Maroc), <sup>2</sup>Chercheur - Rabat (Maroc), <sup>3</sup>Professeur - Rabat (Maroc).

Les nanoferrites de zinc sont des oxydes magnétiques ayant comme formule structurale  $ZnFe_2O_4$ . Ces nanomatériaux présentent des propriétés électriques et magnétiques très intéressantes, qui les rendent plus attractif dans divers domaines d'application tels que les fluides magnétiques, les absorbants magnétiques, la micro-électronique, la biotechnologie (hyperthermie, drug-Delivery).

Généralement le ferrite de zinc est préparé par la méthode céramique. Toutefois, cette méthode nécessite des températures de frittage très élevées qui peuvent provoquer l'évaporation du zinc dans le ferrite, induisant ainsi une modification de la stœchiométrie souhaitée ce qui affecte les propriétés électriques et magnétiques.

Dans cette étude, les nanoferrites de zinc ont été synthétisées par la méthode de coprécipitation à partir de réactifs non standards (non commerciales) extraits de minerais marocains. Une préparation préliminaire des réactifs a été effectuée afin de les rendre compatibles avec la synthèse en milieu humide. On étudie l'influence des traitements thermiques sur la cristallinité de la phase et la microstructure des particules. Les températures de calcination choisies sont inférieures à  $907^\circ\text{C}$ , laquelle conduit à l'évaporation du zinc. L'étude structurale a montrée que la phase cristallise à basse température. L'évolution de la taille des particules et le paramètre de maille a été étudiée en fonction de la température de calcination. L'étude morphologique a révélée la formation de particules microniques très dense sous forme de bloc rectangulaire.



# CM-10-112

## Pigments thermochromes et piézochromes irréversibles pour détection de températures et de chocs.

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-112

**M. Gaudon, A. Demourgues, V. Blanco-Gutierrez.**

**ICMCB-UPR9048 - Bordeaux (France).**

Sans présumer du caractère réversible ou irréversible du phénomène, les matériaux aux propriétés X-chromes peuvent être définis comme des composés dont la couleur change avec un stimulus externe. Par exemple, la « thermochromie » et la « piézochromie » se réfèrent à la capacité d'un matériau à changer de couleur en fonction de la température ou de la pression extérieure.

L'accent sera ici mis sur deux familles d'oxydes d'éléments de transition :  $\text{CuMoO}_4$  [1-5] et  $\text{CoMoO}_4$  [6,7]. Ces molybdates présentent une brusque modification de couleur due à un réarrangement structural sévère. Cette transition de phases de premier ordre peut être provoquée par la pression, la température ou même par une protonation de surface [8]. Pour les deux familles d'oxydes, la forme allotropique haute température / basse pression présente des tétraèdres  $[\text{MoO}_4]$  tandis que la forme basse température / haute pression présente des octaèdres  $[\text{MoO}_6]$ .

Deux leviers différents agissant sur le contrôle de la température de transition thermochromique et/ou de la pression de transition piézochromique ont été étudiés : (i) le dopage des oxydes  $(\text{Cu/Co})\text{MoO}_4$  avec divers métaux de transition [1, 4, 5, 7], (ii) le contrôle de la morphologie de l'oxyde, en particulier de la taille des cristallites [6]. De plus, pour le phénomène de piézochromie, le mode d'application de la pression (isostatique, uniaxiale) affecte de manière significative la réponse de ces matériaux [5,6]. L'impact des modifications chimiques ou morphologiques sur les paramètres de transition est étudié par diffraction des neutrons/rayons X, par spectroscopies optiques, mesures calorimétriques et microscopie électronique... Ces matériaux reçoivent actuellement une attention particulière en raison de leurs applications potentielles comme indicateurs de température/pression conviviale, notamment dans les domaines de l'amélioration de la sûreté/sécurité, gadgets, emballage, motorisation, autoclaves, peinture et vernis de détection de chocs....

Il a par ailleurs été montré que ces matériaux présentent un effet « thermosalient », c'est-à-dire que la transition de phase peut être associée à un fort déplacement, voire des sauts des cristallites concernés (effet « pop corn »). Cette dernière observation ouvre une nouvelle fenêtre pour des applications comme « actionneurs » ou convertisseurs d'énergie (thermique à mécanique).

#### Références

1. M. Gaudon et al. *Advanced Materials*, 19, 3517-3519, 2007.
2. M. Gaudon et al. *Inorganic Chemistry*, 48, 2136-2139, 2009.
3. A.-E. Thiry et al. *Chemistry of Materials*, 20, 2075-2077, 2008.
4. M. Gaudon et al. *Inorganic Chemistry*, 46, 10200-10207, 2007.
5. M. Gaudon et al. *Inorganic Chemistry*, 47, 2404-2410, 2008.
6. L. Righetti et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 1319-1324, 2011.
7. L. Robertson et al. *Inorganic Chemistry*, 50, 2878-2884, 2011.
8. M. Gaudon et al. *Chemistry of Materials*, 22, 5905-5911, 2010.

# CM-10-118

## Etudes microstructurales et propriétés piézoélectriques de couches minces à structure pérovskite en feuillets ou pyrochlore frustrée

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-118

A. Bayart <sup>1</sup>, S. Saitzek <sup>1</sup>, A. Ferri <sup>1</sup>, M. Huvé <sup>2</sup>, P. Roussel <sup>2</sup>, R. Desfeux <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>UArtois, UCCS - Lens (France), <sup>2</sup>ENSCL, UCCS - Lille (France).

Les oxydes complexes de structures  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (avec Ln=Lanthanide et B=Ti ou Zr) présentent aujourd'hui une forte attractivité dans la communauté scientifique du fait de leur fort potentiel multifonctionnel. Cette famille de composés possède des propriétés catalytiques, optiques et piézo-/ferroélectriques. A titre d'exemple, ces derniers sont utilisés pour la dégradation de polluants de type COV en photo-catalyse. En optique, ils peuvent être employés comme matrice d'insertion pour des terres rares et permettre ainsi l'élaboration de nouveaux luminophores. Dans leur structure monoclinique, ces matériaux présentent également des propriétés piézo-/ferro- et pyro-électriques, avec une température de Curie significativement élevée ( $T_c \sim 1500^\circ\text{C}$ ). Cette caractéristique permet d'envisager des utilisations en milieux extrêmes, telles que la réalisation de systèmes Micro-/Nano-électromécaniques (M/NEMs) ou d'injecteurs piézoélectriques pour l'industrie automobile ou aérospatiale (fonctionnement à très hautes températures).

Dans ce travail, nous présenterons la synthèse de films minces  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  par la technique d'ablation laser pulsé ou la méthode sol-gel en s'intéressant à la limite de stabilité des structures pérovskites en feuillets et/ou pyrochlores en fonction de la nature du substrat <sup>[1]</sup>. Nous montrerons la possibilité de synthétiser de nouvelles phases métastables  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (avec Ln=Sm, Gd, Eu) présentant des propriétés ferroélectriques lorsqu'elles sont déposées sur des substrats à faible désaccord de maille par rapport à la structure des pérovskites en feuillets. Les résultats des caractérisations structurales réalisées par Diffraction de Rayons X Haute-Résolution (cartographies de l'espace réciproque et figures de pôles) et microscopie électronique à transmission seront présentés et discutés afin d'établir les relations d'épitaxies. Les propriétés ferroélectriques seront également présentées au travers d'études conduites

à l'échelle locale par Microscopie à Force Piézoélectrique (PFM). Dans une dernière partie, nous présenterons également une étude sur les propriétés ferroélectriques de films minces de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  déposés sur  $\text{SrTiO}_3$  orienté (110) présentant une structure de type pyrochlore frustrée <sup>[2]</sup>.

[1] Z. Shao, S. Saitzek, P. Roussel, R. Desfeux, J. Mater. Chem., 2012, 22 (47), 24894 – 24901.

[2] S. Saitzek, Z. Shao, A. Bayart, A. Ferri, M. Huvé, P. Roussel, R. Desfeux, Journal of Materials Chemistry C, 2014 (Sous presse) - doi: 10.1039/C4TC00207E.

# CM-10-122

## Assemblages de tétraèdres $O(\text{Bi},\text{M})_4$ : diversités structurales et propriétés

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-122

M. Colmont, A. Aliev, J. Olchowka, M. Huvé, M. Lû, O. Mentré.

Université Lille Nord de France, UMR 8181 CNRS, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS USTL) - Villeneuve D'ascq (France).

Les matériaux inorganiques contenant des anions oxo-centrés  $\text{XA}_4$  ( $X$  = anion,  $A$  = cation métallique) attirent l'attention des chimistes du solide depuis de nombreuses années de par leurs propriétés physiques intéressantes dans les domaines du magnétisme, de la conductivité ionique, de la luminescence...<sup>1</sup> En particulier, les composés à base de bismuth associés à des groupes anioniques ( $\text{XO}_4$ ,  $X = \text{P}, \text{V}, \text{As}...$ <sup>2</sup> or  $\text{TO}_6$ ,  $T = \text{W}, \text{Mo}...$ ,  $A = \text{Cl}^3, \dots$ ) indépendants constituent une grande famille de matériaux aux filiations structurales notables<sup>1</sup>. Ils présentent des tétraèdres  $O(\text{Bi},\text{M})_4$  ( $M =$  un métal de transition) reliés par les arêtes ou les sommets pour former des polycations de forme et de géométrie variables. Ainsi, la diversité des arrangements obtenus est impressionnante, formant des structures de dimensionnalité allant de 0D jusque 3D. Les tétraèdres  $\text{XO}_4$  permettent de façonner l'entité inorganique  $\text{Bi}/\text{M}/\text{O}$  en partie à l'origine des propriétés observées. Les propriétés résultantes proviennent à la fois de la variation :

1) de la charpente inorganique  $\text{Bi}/\text{M}/\text{O}$  par l'intermédiaire de deux paramètres :

**-L'effet du cation :** la ségrégation des cations  $M$  ( $M =$  métal de transition) influe les propriétés magnétiques de certaines topologies particulières (ex des rubans 1D ( $\text{BiCu}_2\text{PO}_6$ ,  $\text{BiCOPO}_5$ ) ou des feuillets infinis ( $\text{Bi}_2\text{CoO}_3\text{SO}_4$ )).

**-L'effet du Bismuth :** cet élément modifie le sous réseau cationique pouvant entraîner i) un caractère non centrosymétrique étudié au cas par cas ou ii) des propriétés optiques intéressantes<sup>4</sup>.

2) de l'espace inter-feuillet. Dans certains cas (ex  $\text{BiMeVOx}$ ) c'est le groupe perovskite inter-feuillets qui porte la fonction et ramène, ici, la propriété de conductivité ionique<sup>5</sup>.

Quelques architectures typiques à cette famille seront présentées puis l'accent sera mis sur les propriétés mesurées.

1- S.V. Krivovichev, O. Mentré, O.I. Siidra, M. Colmont, S.K. Filatov, Chem. Rev., 113, (2013) 6459

2- M. Colmont, M. Huvé, O. Mentré, Inorganic Chemistry, 45, (2006), 6612

3- M. Lü, A. Aliev, J. Olchowka, M. Colmont, M. Huvé, C. Wickleder, and O. Mentré, Inorganic Chemistry, 53 (2014), 528

4- A. Aliev, J. Olchowka, M. Colmont, E. Capoen, C. Wickleder and O. Mentré, Inorganic Chemistry, 52 (2014), 8427

5- P. Fuierer, P., R. Maier, U. Röder-Roith, R. Moos, Journal of Materials Science, 46 (2011) 5447

# AF-10-124

## Études structurales et propriétés de luminescence pour les solutions solides $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$ avec $Ln=Pr, Sm, Eu, Tb$ et $Er$

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-124

A. Bayart, S. Saitzek, J.F. Blach, R. Desfeux.

UArtois, UCCS - Lens (France).

Les titanates de lanthanide ( $Ln_2Ti_2O_7$ ) sont largement étudiés depuis ces dernières années pour leur fort potentiel multifonctionnel. Ces matériaux possèdent généralement une structure pyrochlore/cubique pour des ions  $Ln^{3+}$  à faible rayon ionique ( $Sm^{3+}$  à  $Lu^{3+}$ ), tandis qu'avec de plus grands rayons ioniques ( $La^{3+}$  à  $Nd^{3+}$ ) ceux-ci adoptent plutôt une structure pérovskite en feuillets/monoclinique.

Les composés présentant une structure pérovskite en feuillets sont utilisés comme matériaux piézoélectriques et ferroélectriques pour des applications à hautes températures du fait de leur température de Curie généralement élevée ( $1500^\circ C$ ) [1]. Les composés présentant une structure pyrochlore présentent quant à eux des propriétés de pigments à hautes températures, de photo-catalyseurs et de matériaux hôtes pour la gestion des déchets nucléaires. Plus récemment, il a été montré que  $La_2Ti_2O_7$  pouvait être une excellente matrice pour l'insertion d'ion lanthanide afin de développer des matériaux luminescents émettant dans une large gamme de longueurs d'onde [2].

Dans ce travail, nous proposons dans un premier temps de synthétiser des solutions solides de type  $(La_{1-x}Ln_x)_2Ti_2O_7$  avec  $Ln=Pr, Sm, Eu, Tb$  et  $Er$ . Puis d'étudier, la limite de solubilité des ions  $Ln^{3+}$  dans la structure pérovskite en feuillets du  $La_2Ti_2O_7$ . Les études ont montré qu'elle peut être totale ou partielle suivant la taille du rayon ionique  $Ln^{3+}$ . Ainsi, une solution solide complète est obtenue pour la substitution au  $Pr^{3+}$  et des solutions solides partielles pour les autres ions de rayon ionique plus petit (la limite de solubilité diminuant proportionnellement à la taille de rayon ionique  $Ln^{3+}$ ). L'insertion d'ions  $Ln^{3+}$  induit des propriétés de luminescence sous excitation UV dont les caractéristiques ont été analysées par spectrofluométrie et spectrométrie Raman. Les spectres d'émissions obtenus en fonction du  $Ln^{3+}$  permettent de balayer une large

gamme spectrale. A ce titre, ces matériaux peuvent donc être employés comme de nouvelles sources de lumière colorée <sup>[3]</sup>, comme matériaux actifs dans des afficheurs photoluminescents ou comme capteurs UV.

[1] A. Sayir, S. C. Farmer, F. Dynys, *Ceram. Trans.* 179 (2006) 57.

[2] H. H. Yang and al., *Journal of American Ceramic Society* 92 4 (2009) 931.

[3] Z. Shao, S. Saitzek, J-F. Blach, A. Sayede, P. Roussel, R. Desfeux, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011 24 (2011) 3569.



**AF-10-135**

# **Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles obtained by the sol–gel method from Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#AF-10-135**

**M. Akkari, A. Ben Haj Amara, H. Ben Rhaïem.**

**UR05/13-01; PMLNMH - Bizerte (Tunisie).**

This study aims at synthesizing zinc oxide nanopowders according to the sol–gel method from a methanol solution of zinc acetate dehydrate and methanol solution of KOH. Detailed structural and microstructural investigations were carried out using X-Ray Diffraction (XRD), High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and Infrared spectroscopy (FTIR). XRD patterns examination indicates that the obtained nanoparticles are homogenous with (100), (002) and (101) reflections of hexagonal ZnO crystal structure. The ZnO particle sizes determined from HRTEM observations are situated in the 7 nm - 15 nm scale.

# CM-10-141

## Élaboration et Caractérisation de Nouvelles Couches Sensibles pour la Réalisation de Capteurs de CO<sub>2</sub>

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-141

I. El Younsi, A. Barnabe, L. Presmanes.

CIRIMAT - Toulouse (France).

La mesure du taux de CO<sub>2</sub> est un besoin relativement récent. Actuellement, la mesure et le contrôle du taux de CO<sub>2</sub> peuvent être mis en œuvre à l'aide de deux solutions différentes : les capteurs électrochimiques et les capteurs à infrarouge. Les premiers sont peu onéreux mais ont un coût de maintenance élevé et une faible durée de vie. Les seconds, bien que très performants, posent un problème majeur concernant leur coût d'achat qui est très élevé. En revanche, aucun capteur à semi-conducteur n'est actuellement sur le marché alors que cette technologie a un fort potentiel pour produire des capteurs miniatures à bas coût. La raison principale est le manque de matériaux semi-conducteur pouvant modifier leurs propriétés électriques en présence d'un gaz neutre tel que le CO<sub>2</sub> [1]. Parmi les quelques rares matériaux sensibles, les nanocomposites à base d'oxyde de cuivre et d'une phase ferrite spinelle sous forme de film mince sont étudiés depuis quelques années au CIRIMAT [2, 3, 4].

Pour optimiser les performances de ce type de matériau, des couches minces de CuFeO<sub>2</sub> ont été déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence (PVD), sur des substrats de quartz inertes chimiquement pour éviter toute diffusion de contaminants lors du traitement thermique, en jouant sur les paramètres de dépôt afin d'obtenir la porosité et la microstructure voulues. Les couches obtenues ont été traitées sous air pour une oxydation des phases permettant ainsi l'obtention d'une structure en bicouche de deux semi-conducteurs : CuO (type p) en surface et CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (type n). Ensuite, elles ont été testées sous air comportant 0.05% de CO<sub>2</sub> afin de déceler leurs capacités de détection. Les premiers résultats obtenus sur ces couches sont très prometteurs, ils montrent une réponse proche de 52% avec des épaisseurs faibles (50 nm) et des températures de mesure relativement basses (275°C).

Enfin, le dépôt des couches optimisées sur des micro-heaters permettra de réaliser des cycles de mesures rapides entre la température de mesure et la température de dégazage de la couche.

[1] F. Oudrhiri-Hassani, Doctorat de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III (2009)

[2] A. Chapelle, Doctorat de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III (2012)

[3] A. Chapelle, F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades, Appl. Surf. Sci., 256, (2010) 4715-4719

[4] A. Chapelle, M.D. Yaacob, I. Pasquet, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades, J. Du Plessis, K. Kalantar-Zadeh, Sens.Actuators B, 153, (2011) 117-124

# CM-10-147

## Synthèse, structure et propriétés magnéto-électriques de la solution solide $\text{Mn}(1-x)\text{Cu}_x\text{WO}_4$

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-147

P. Patureau <sup>1</sup>, P. Deniard <sup>1</sup>, M. Josse <sup>2</sup>, R. Dessapt <sup>1</sup>, J.Y. Mevellec <sup>1</sup>, F. Porcher <sup>3</sup>, M. Maglione <sup>2</sup>, C. Payen <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Institut des matériaux Jean Rouxel - Nantes (France), <sup>2</sup>Institut de chimie de la matière condensée - Bordeaux (France), <sup>3</sup>Laboratoire Léon Brillouin - Saclay (France).

$\text{MnWO}_4$  est considéré par la communauté scientifique comme un exemple type de matériau multiferroïque de type II<sup>1</sup> à hélice de spins. Ce matériau est composé d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  qui, reliés par les arêtes, forment des chaînes en zigzag espacées par des ions  $\text{W}^{6+}$  ( $S = 0$ ). Cet agencement particulier permet des interactions magnétiques importantes entre les centres  $\text{Mn}^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) seconds voisins et induit une frustration magnétique. Trois différents ordres de spin sont observés entre  $T_N = 13.5$  K et  $T_2 = 12.3$  K, entre  $T_2$  et  $T_1 = 8$  K, et pour  $T < T_1$ . Entre  $T_2$  et  $T_1$ , l'arrangement des spins sous forme d'hélice rend la structure magnétique non-centrosymétrique et  $\text{MnWO}_4$  devient ferroélectrique<sup>2</sup>.

Le mécanisme de couplage magnéto-électrique est encore sujet à investigation. De nombreuses études ont montré que la substitution chimique des cations métalliques est un outil privilégié pour comprendre ce mécanisme et moduler le domaine d'existence multiferroïque de  $\text{MnWO}_4$ <sup>3-5</sup>. Nous nous sommes donc intéressés à la substitution de  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) car la configuration  $d^9$  de  $\text{Cu}^{2+}$  induit un fort effet Jahn-Teller, et son comportement magnétique est décrit par un hamiltonien de spin sans terme d'anisotropie ionique, contrairement aux autres cations de transition ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ). Le matériau  $\text{CuWO}_4$  cristallise dans une maille de symétrie plus basse que celle de  $\text{MnWO}_4$  et ne présente pas de propriétés multiferroïques. Cette substitution nous permet donc d'étudier à la fois l'importance de la structure cristallographique et de la symétrie magnétique dans l'apparition du couplage magnéto-électrique.

Des échantillons de la solution solide  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$  ont été synthétisés par voie solide pour  $x \leq 0.25$  et caractérisés par différentes méthodes. Nous discuterons la structure

cristalline de ces nouveaux matériaux déterminée par diffraction des rayons X et des neutrons et par spectroscopie Raman. Nous détaillerons également l'influence de la substitution sur les propriétés magnétiques et diélectriques et sur les domaines de température dans lesquels les ordres magnétiques et diélectriques s'établissent.

#### Références

- 1 D. Khomskii, *Physics*, **2** (2009) 20
- 2 K. Taniguchi et al., *Phys. Rev. Lett*, **97** (2006) 097203
- 3 L. Meddar et al., *Chem. Mater*, **21** (2009) 5203
- 4 M. Maczka et al., *Phys. Rev.B*, **83** (2011) 174439
- 5 M. Josse et al., *Ferroelectrics*, **428** (2012) 94

# AF-10-157

## Traitement des effluents par adsorption sur des matériaux de type Zéolithe MFI synthétisées avec différents rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-157

S. Khemaissia.

Centre de Recherche Nucléaire de Draria - Alger (Algérie).

Compte tenu des impacts sur l'environnement et sur la santé humaine, la gestion des déchets radioactifs est devenue l'un des enjeux majeurs de notre institution. Ces déchets sont générés lors de chacune des étapes du cycle du combustible. Le procédé d'adsorption représente une option intéressante pour le traitement de ces types d'effluents et l'utilisation des adsorbants microporeux de type zéolithes a prouvée un grand succès en ce domaine. Les zéolithes MFI avec différents rapports silicium-aluminium ont été élaborés par voie hydrothermale à partir d'un gel dont la composition est la suivante 0.1 Na<sub>2</sub>O 0.01Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1SiO<sub>2</sub> 0.15 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> NBr 40 H<sub>2</sub>O. L'identification de ces matériaux a été réalisée par: DRX, MEB, ATD/TG, FTIR et le calcul de la surface spécifique par la méthode BET. L'adsorption de l'uranium sur ces matériaux synthétisés avec deux rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70 et 100 a été réalisée en batch. L'effet des paramètres opératoires sur l'adsorption a été étudié. Les conditions optimales ont été déterminées pour une concentration initiale en UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> de 50 mg/L: pH 5.0 ±0.5, temps de contact 60 min, température 293.15 K et un rapport S/L=1/100 g/mL pour la NaZSM-5 synthétisée avec un rapport de 70. Tandis que pour l'autre zéolithe, les paramètres optimaux sont: pH 5.0 ±0.5, temps de contact 60 min, rapport S/L=1/200g/mL et température 293.15K. Différents modèles ont été utilisés pour représenter les isothermes d'équilibre. L'adsorption de l'uranium sur la NaZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=70) correspond bien au modèle de Langmuir et au modèle de Dubinin-Radushkevich. Pour la deuxième zéolithe, le modèle de Langmuir est le plus convenable. L'adsorption de l'uranium sur les deux matériaux est de type chimique. La capacité d'adsorption maximale, trouvée, est de l'ordre de 6 mg/g. Il a été trouvé que l'adsorption de l'uranium sur les deux matériaux est du deuxième ordre. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'uranium sur la zéolithe (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=70) sont: ΔH°= -21.19 KJ/mole, ΔS°=-24.55 J/mole.K, ΔG°(298.15)=-13.87 KJ/mole. Alors pour le deuxième matériau, nous avons obtenus les valeurs

suivantes:  $\Delta H^\circ = -13.87$  KJ/mole,  $\Delta S^\circ = -0.28$  J/mole.K,  $\Delta G^\circ(298.15) = -13.79$  KJ/mole. Les paramètres thermodynamiques, trouvées pour les deux matériaux, montrent la spontanéité et l'exothermicité de l'adsorption.

# CM-10-191

## Cellule solaire à bande intermédiaire à base de sols-gels photosensibles d'oxyde de titane

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-191

**S. Béchu <sup>1</sup>, A. Goullet <sup>1</sup>, L. Cattin-Guenadez <sup>1</sup>, M. Girtan <sup>2</sup>, L. Brohan <sup>1</sup>, M. Richard-Plouet <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>IMN CNRS-Université de Nantes - Nantes (France), <sup>2</sup>L phi A, Université d'Angers - Angers (France).**

Les cellules photovoltaïques de troisième génération visent à accroître le rendement de conversion en améliorant la capture du spectre solaire. Selon Marti et Luque[1], le concept de bandes intermédiaires permettrait de dépasser la limite théorique de conversion des cellules photovoltaïques à simple jonction de 31%, établie par Shockley et Queisser[2] en 1961.

Depuis plusieurs années, le groupe CESES de L'Institut de Matériaux Jean Rouxel de Nantes travaille sur des sols-gels hybrides à base d'oxyde de titane présentant des propriétés opto-électroniques intéressantes. Après illumination UV, ces sols-gels photosensibles présentent une bande intermédiaire et donc une absorption qui s'étend du visible au proche infrarouge. Ils peuvent alors servir de matériau absorbant pour des cellules solaires à bandes intermédiaires.

Afin d'optimiser les propriétés d'absorption de la couche de sol-gel, des études de mise en forme et des propriétés optiques ont été menées. Une gamme d'épaisseur allant de 150 nm à 10 µm a ainsi été obtenue. Des mesures réalisées par ellipsométrie ont également permis de déterminer l'épaisseur optimale de la couche de sol-gel.

Cette couche aux propriétés innovantes peut constituer le matériau actif d'une cellule solaire hybride, dans une géométrie similaire à celle mise en œuvre dans les cellules organiques à hétérojonction volumique. En se basant sur le travail déjà effectué au sein du groupe CESES, des semi-conducteurs de type p et n ont été choisis et un travail sur la mise en forme et la compatibilité chimique et électronique des couches sera présenté.



[1] Luque, A., Marti, A., Phys. Rev. Lett., 78, pp 5014-5017 (1997)

[2] Shockley, W., Queisser, H.J., J. Appl. Phys., 32, pp 510-519 (1961)

# CM-10-203

## Elaboration de composites céramique-métal à gradient de propriétés pour la gestion de flux thermiques

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-203

Y. Lorgouilloux <sup>1</sup>, R. Dubois <sup>1</sup>, S. Hocquet <sup>2</sup>, M. Cambier <sup>2</sup>, O. Rigo <sup>3</sup>, N. Ferguen <sup>4</sup>, W. Leclerc <sup>4</sup>, C. Pelegris <sup>4</sup>, G. Capon <sup>5</sup>, C. Courtois <sup>1</sup>, V. Lardot <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>LMCPA - UVHC - Maubeuge (France), <sup>2</sup>INISMa - BCRC - Mons (Belgique),  
<sup>3</sup>SIRRIS - Seraing (Belgique), <sup>4</sup>LTI - IUT de l'Aisne - Saint-Quentin (France),  
<sup>5</sup>CREPIM - Bruay-La-Buissière (France).

Le but de ce projet (Pristimat<sup>2</sup> - INTERREG IV) est d'élaborer des matériaux fonctionnels à gradient de propriétés ou (en anglais) Functionally Graded Materials (FGMs) pour la gestion des flux thermiques, en particulier au voisinage des blocs moteurs automobiles. Les FGMs ont l'avantage de présenter une structure anisotrope, dont les propriétés varient graduellement. Les matériaux étudiés sont des composites céramique-métal (cermets). Leur préparation se fait en trois étapes : tout d'abord, un édifice de billes polymériques est formé afin d'être employé comme porogène ; ensuite, une réplique en alumine poreuse est mise en forme à partir de cet édifice ; pour finir, le cermet est obtenu en infiltrant la céramique macroporeuse par un alliage métallique.

La première étape du projet a donc consisté à préparer de façon reproductible des céramiques à porosité contrôlée. La méthode employée nécessite l'utilisation d'acétone pour créer un édifice en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) par chimie-formage, à partir d'un empilement de billes de PMMA. Cette méthode permet de contrôler à la fois la taille des pores, en sélectionnant les gammes de tailles de billes, et les proportions des deux phases dans le composite final, en jouant sur les interconnexions entre les billes de PMMA. Il a ainsi été possible d'élaborer des matériaux isotropes et des cermets à gradient de propriétés, à partir de céramiques avec des tailles de pores allant de 200 à 650  $\mu\text{m}$ .

L'édifice de billes est ensuite imprégné par une suspension d'alumine. L'alumine poreuse est obtenue après élimination du PMMA par déliantage, suivie d'un frittage. La qualité de l'imprégnation est vérifiée au MEB et par pesée hydrostatique.

Finalement, l'étape d'infiltration de l'alumine poreuse par un alliage d'aluminium mène au composite.

Les principales caractérisations ont concerné les propriétés de conduction thermique et la résistance au cyclage thermique des matériaux préparés.

Au début du projet, les procédés ont été mis au point sur des échantillons de géométrie simple (cylindres ou plaques). L'objectif final étant d'élaborer des matériaux présentant une anisotropie de conductivité thermique capables de gérer les transferts thermiques dans des blocs moteurs, la seconde partie du projet concerne la préparation d'un prototype à l'échelle 1 :1 et sa caractérisation sur banc-moteur.

Cette communication reprendra les principaux développements sur les procédés d'élaboration, et quelques résultats de caractérisation.

# CM-10-217

## Mg Doped Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>1.4</sub>O<sub>3</sub> ceramics towards magnetoelectric applications

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-217

F. Roulland, C. Lefevre, A. Demchenko, B. Kundys, N. Viart.

IPCMS - Strasbourg (France).

Magnetoelectric materials are experiencing a renewal of interest in the recent years. This kind of materials can find some applications such as new generation of RAMs. The MeRAMs (Magnetoelectric Random Access Memories), used as data storage applications, can combine the advantages of the magnetic random access memories (MRAMs) in terms of access time and endurance with those of the ferroelectric random access memories (FeRAMs) in terms of writing energy.

Ga<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (GFO) represents a good alternative to the perovskites usually studied for most of the magnetoelectric materials. Bulk GFO is known to be polar, ferrimagnetic above room temperature for  $x \geq 1.4$ , and magnetoelectric. However electrical properties are overshadowed by strong leakage currents. This can be attributed to the presence of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> cations into the structure which are responsible for electron hopping phenomena.

We present on this study the elaboration of Mg doped GFO ceramics. Magnesium is considered to allow a significant decrease of the leakage current and tuning the carriers' nature. Mg amount was investigated to determine the limit of the solid solution obtained with Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>1.4</sub>O<sub>3</sub>, the GFO composition chosen due to its applicative interest owing to its Neel temperature higher than room temperature.

It has been shown that a substitution rate higher than 1% leads to the formation of a secondary phase which has been identified by X-Ray diffraction as MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The different ceramics were then observed by SEM coupled with EDX analyses and the wished Mg values were highlighted. Moreover, some MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> inclusions have been evidenced in the highest Mg doped GFO samples. The magnetic properties of the doped ceramics didn't exhibit any significant changes of the Neel temperature with the Mg content, and TN for all compositions are higher than room temperature. Finally, a maximum in the temperature dependent permittivity has been clearly evidenced on Mg doped samples, whereas the dielectric loss has been strongly decreased when compared to the undoped Ga<sub>0.6</sub>Fe<sub>1.4</sub>O<sub>3</sub>.



# **AF-10-228**

## **Analyse par diffraction X et calcul théorique des propriétés électrostatiques d'un composé Organique à propriétés Optiques Non linéaires**

### **10 - Matériaux fonctionnels**

## **#AF-10-228**

**Y. Megrous, A. Chouaih, F. Hamzaoui.**

**Université de Mostaganem - Mostaganem (Algérie).**

Au cours de cette dernière décennie d'énormes efforts ont été focalisés pour le développement de nouveaux matériaux organiques à propriétés optiques non-linéaires. Ces composés trouvent leurs applications spécialement dans le domaine des télécommunications et la génération des seconds harmoniques.

Nous avons réalisé l'analyse structurale et thermique détaillée de la molécule à partir des données de diffraction X ainsi que le calcul des propriétés électrostatiques du système moléculaire.

Les résultats expérimentaux ont été obtenus grâce au logiciel MOPRO utilisant le modèle multipolaire de Hansen-Coppens donnant la répartition de la densité électronique en forme d'harmoniques sphériques. Les calculs théoriques ont été réalisés par le programme Gaussian 03 en utilisant les deux méthodes D'Hartree Fock et le modèle de la DFT avec la base B3LYP/6-31G.

La confrontation des résultats montre un bon accord entre les grandeurs expérimentales témoignant ainsi de la bonne qualité des données de la diffraction X. L'étude réalisée a mis en évidence la nature du transfert de charge intramoléculaire existant au sein de cette molécule.

Les résultats détaillés relatifs au calcul du moment dipolaire (voir figure) et le Laplacien de la densité de charge dans le cristal seront présentés lors de la rencontre.

## References

[1] J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials and Devices*, Academic Press, New York, 1994.

[2] K. Clays, B.J. Coe, *Chem. Mater.* 15, 642 (2003).

[3] Jelsch, C., Guillot B., Lagoutte, A. & Lecomte C. *J. Applied Crystallography* 38, 38-54 (2005).

Advances in protein and small-molecules charge-density refinement methods using MoPro.

[5] Hamzaoui, F.; Drissi, M.; Chouaih, A.; Lagant, P.; Vergoten, G. *Electron Charge Density*

Distribution from X-ray diffraction Study . *Int. J. Mol. Sci.* 2006, 7,103-115.

# **AF-10-238**

## **Ionogel chimique de chitosane: interaction cation / matrice hôte et ses effets sur les propriétés du matériau**

### **10 - Matériaux fonctionnels**

## **#AF-10-238**

**A. Guyomard-Lack, N. Buchtova, B. Humbert, J. Le Bideau.**

**Institut des Matériaux Jean Rouxel – CNRS - Université de Nantes - Nantes  
(France).**

Des propriétés remarquables de liquides ioniques (LI) comme leur haute conductivité, leur inflammabilité rare, leur bonne stabilité chimique et thermique, leur pression de vapeur négligeable, leurs donnent des perspectives intéressantes en sciences des matériaux. De plus, ils peuvent être mis sous forme de solides tout en conservant leurs propriétés avantageuses de l'état liquide. Nos travaux s'intéressent donc à les immobiliser au sein de diverses matrices, comme ici des biopolymères, afin d'élaborer des ionogels.

Nous présenterons ici la synthèse directe d'un ionogel biosourcé par la réticulation du chitosane avec le glutaraldehyde en milieu liquide ionique. Ce matériau a été caractérisé par différentes techniques comme l'ATG et la DSC et a montré de bonnes propriétés. De plus, une étude par spectroscopie infra-rouge sur ce ionogel a montré que tous les cations sont en interactions avec la matrice de chitosane. Ce confinement de liquide ionique par une matrice chitosane semble contre-balancer les interactions anions-cations du liquide ionique non confiné. Nous avons de même étudié l'influence de ces interactions sur la conductivité ionique du liquide ionique confiné ou non. Au vu de toutes ces propriétés, ce ionogel à base de biopolymère nous semble donc prometteur comme biocapteurs par exemple dans le domaine du biomédical, que comme électrolyte dans le domaine de l'énergie.



# **CM-10-256**

## **MODELISATION ET CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMIQUES DE COMPOSITES CERAMIQUES-METAL POUR LA GESTION DES FLUX THERMIQUES**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#CM-10-256**

**S. Hocquet <sup>1</sup>, Y. Lorgouilloux <sup>2</sup>, R. Dubois <sup>2</sup>, C. Courtois <sup>2</sup>, C. Pellegris <sup>3</sup>, N. Ferguen <sup>3</sup>, W. Leclerc <sup>3</sup>, O. Rigo <sup>4</sup>, G. Capon <sup>5</sup>, M. Cambier <sup>1</sup>, V. Lardot <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>INISMa-CRIBC (membre de EMRA) - Mons (Belgique), <sup>2</sup>LMCPA, UVHC, Pôle Universitaire de Maubeuge - Maubeuge (France), <sup>3</sup>LTI, IUT de l'Aisne - Saint Quentin (France), <sup>4</sup>SIRRIS - Seraing (Belgique), <sup>5</sup>CREPIM - Mons (France).**

Le projet PRISTIMAT2 (Partenariat en Recherches, Innovations et Supports Techniques Interrégionaux en MATériaux et Thermique) s'inscrit dans le programme INTERREGIV « Coopération territoriale européenne » France-Wallonie-Vlaanderen et regroupe quatre institutions partenaires apportant chacun leurs compétences spécifiques. L'objectif est de fabriquer des matériaux composites céramique–métal pour la gestion des flux thermiques, en particulier au voisinage des blocs moteurs automobiles.

Les matériaux composites visés sont obtenus à partir d'une structure poreuse en céramique imprégnée par un alliage d'aluminium. La céramique macroporeuse est élaborée à partir d'un édifice de billes de PMMA (PolyMéthyl Métacrylate), utilisées en tant que porogène, et par coulage en moule d'une suspension aqueuse de poudre d'alumine. Le porogène est éliminé lors du traitement thermique à haute température qui consolide la structure céramique. L'infiltration sous vide par l'alliage métallique en fusion de l'échantillon, préalablement enchâssé dans un moule en plâtre, est réalisée à 750°C grâce à un imprégneur prévu à cet effet.

Les propriétés thermiques et élastiques des matériaux composites ont été étudiées en fonction de plusieurs paramètres de fabrication (taille des billes de PMMA, nature de l'alliage, etc.) dans le but de déterminer quels paramètres permettent de moduler

la conductivité thermique et, dans l'optique de fabrication de pièces plus complexes, de diriger les flux de chaleur.

Des outils numériques ont été développés pour modéliser le procédé d'élaboration des composites biphasés et calculer de manière comparative et prédictive les propriétés thermiques effectives. Des abaques de conductivité thermique ont été établis en fonction de la fraction volumique de la phase métallique dans le composite. Les résultats expérimentaux concordent avec les valeurs obtenues par calcul numérique. Une optimisation des modèles a pu être réalisée en tenant compte des propriétés des phases céramique et métallique, mesurées individuellement, et des paramètres d'élaboration tels que la vibration des empilements de billes de PMMA avant l'étape de chimie-formage pour une meilleure répartition dans le moule.

# CM-10-263

## Synthèse et micromagnétisme de nanofils magnétique cylindrique modulés.

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-263

R. Afid, S. Da-Col, S. Jamet, L. Cagnon, J.C. Toussaint, O. Fruchart.

institut Néel - Grenoble (France).

Les progrès de l'enregistrement magnétique dans les disques durs sont exponentiels. Aujourd'hui un bit d'information a une taille de 20x100nm, proche des limites fondamentales. Pour poursuivre le gain en capacité de stockage une solution élégante consisterait à stocker de l'information selon l'épaisseur. IBM a récemment proposé un nouveau concept utilisant des parois de domaines dans des fils magnétiques verticaux pour stocker des bits. La fabrication d'un tel système reste cependant un défi technologique, non encore résolu à l'heure actuelle.

Dans notre groupe, la synthèse de nanofils est réalisée par une méthode de gabarit, dans la catégorie bottom-up. Ces derniers sont des membranes d'aluminium anodisé. En général, l'anodisation classique de l'aluminium est basée sur le principe de l'électrolyse dans un milieu acide. Lors de l'électrolyse il y a d'une part la formation de d'une couche d'oxyde coté aluminium et d'autre part la dissolution de l'oxyde coté acide. La compétition entre ces deux effets conduit à la formation d'un réseau régulier de pores, dont la géométrie peut être ajustée par le choix de la solution d'acide et la tension d'anodisation. Notre groupe a abordé une nouvelle technique d'anodisation à tension modulée. Cette technique permet d'obtenir des modulations de diamètre des pores fig1. Le diamètre des pores des membranes issues de cette anodisation peut ensuite être ajusté par ALD (atomic layer deposition) pour aller plus loin que ce que permet l'anodisation seule. Nous obtenons ainsi des réseaux de période une à quelques centaines nanomètres, et des diamètres de pores de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Ces pores sont ensuite remplis par un matériau magnétique doux (Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>). L'intérêt de ces modulations est de créer des sites de piégeage des parois magnétique dans les fils pour étudier leur dynamique sous champ magnétique.

# AF-10-302

## Formulation and characterization of new pH dependent [Alizarin-Poly(4-vinylpyridine)-Mica] Pigments

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-302

F. Dergal <sup>1</sup>, A. Mansri <sup>2</sup>, L. Billon <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Centre de Recherche scientifique et Technique en Analyses Physicochimique (C.R.A.P.C) - Tlemcen (Algérie), <sup>2</sup>Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) - Tlemcen (Algérie), <sup>3</sup>Laboratoire de physique et de chimie des polymères- Institut Pluridisciplinaire de Recherche en Environnement et Matériaux, IPREM-EPCP - Pau (France).

#### Abstract

A great number of hybrid organic/inorganic composites have been developed these last year using many procedures based on polymers chemistry. [1-3]

We formulate for the first time new [Alizarin/Poly(4-vinylpyridine)/Mica], inorganic/organic pH dependent pigmentary materials. The present formulation is carried out via two steps:

i-The preparation by adsorption of poly(4-vinylpyridine) [P4VP] on mica particles, of two hybrid composite materials [P4VP/Mica], with respectively ratios  $R=0.2$  and  $R=0.5$ .

ii-The formulation of new pigmentary materials by fixation of Alizarin dyes on [P4VP/Mica] composite materials.

The composite materials [P4VP/Mica] present good stability in a wide range of pH. These materials were characterized using, Thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transformed infrared (IRTF), Scanning Electron Microscopy coupled with Energy dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX) and UV-visible. The adsorbed polymers on the inorganic surface have a potential interest for the modification of the interfacial properties of the MICA. These new pigmentary materials can either differ by their colors, or to present interferential effects.

**Figure 1.** Concept of fixation of Alizarin dye on hybrid material [P4VP/Mica]

**Référence:**

[1] A.Mansri, F.Dergal, Stability of hybrid inorganic-organic particles based on Poly(4-Vinylpyridine) adsorption on micron-sized mica platelets. *J. Mater. Environ. Sci*, 2013, 4 (2), 257-262.

[2] L. Ghannam, H.Garay, J. Francois, M.E.R. Shanahan, L. Billon, A new pigment type: Colored diblock copolymer-mica composites. *Chem. of. Mater.* 2005, 17, 3837.

[3] L.Ghannam, J. Parvole, G. Laruelle, J. Francois, L. Billon, Surface-initiated nitroxide-mediated polymerization: a tool for hybrid inorganic/organic nanocomposites "in situ" synthesis, *Polym. Inter. (Review)*. 2006, 55, 1199.

# **CM-10-306**

## **Metamatériaux élastiques fonctionnels**

### **10 - Matériaux fonctionnels**

## **#CM-10-306**

**C. Coulais, M. Van Hecke, B. Florijn, K. De Reus.**

**Leiden University - Leiden (Pays-bas).**

Nous concevons, fabriquons et étudions des matériaux, dont la mécanique, la dynamique et la fonctionnalité sont encodées dans la micro-structure. En particulier, nous mettons à profit les instabilités élastiques au sein de matériaux architectures élastiques pour créer des metamatériaux élastiques aux propriétés mécaniques programmables.

Nous utilisons simulations en éléments finis ainsi qu'impression 3D, test mécaniques et imagerie haute resolution pour optimiser, fabriquer et étudier leur réponse mécanique. Je présenterais plusieurs exemples de matériaux 2D ("holey-sheets"), 3D ("buckli-cube"), poutres élancées ("meta-poutres") qui ont une phénoménologie incroyablement riche : comportement auxétique, raideurs négatives, mémoire élastique.

Je montrerais que les symétries de la microstructure et la présence de non-linéarités élastiques sont des ingrédients essentiels pour comprendre et exploiter la mécanique originale de tels systèmes.

# CM-10-315

## Elaboration des nanoparticules monodisperses de zircone par voie sol-gel et sa fonctionnalisation pour la synthèse biodiesel

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-315

S. Labidi, F. Volle, M. Ben Amar, J.P. Passarello, A. Kanaev.

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, UPR 3407 CNRS, Institut Galilée, Université Paris13, Sorbonne Paris Cité - Villetaneuse (France).

La zircone a suscité l'intérêt de maintes opérations de recherches sur les nanomatériaux de haute technologie et possède un éventail d'applications très large allant des composantes électrochimiques, les céramiques de structures jusqu'aux systèmes catalytiques[1]. Parmi ces applications, la catalyse hétérogène de la réaction de synthèse de biodiesel par estérification des acides gras. La zircone pure amorphe et cristalline et la zircone sulfatée (à des pourcentages massiques différents en  $SO_4^{2-}$ ) montrent des activités catalytiques différentes[2]. Ce résumé rapporte les travaux d'élaboration et de fonctionnalisation des nanoparticules (NP) de  $ZrO_2$  pour la synthèse de biodiesel. Les NP de zircone ont été élaborées par une méthode nouvelle conduisant à l'obtention des particules monodisperses d'oxo-alcoxy de zirconium (ZOA) préparées par voie sol-gel. Un réacteur à micro-mélange rapide a été utilisé pour cet effet et permet de mélanger deux fluides réactifs contenant le n-propoxyde de zirconium d'une part et l'eau d'une autre part dissouts respectivement dans le n-propanol à  $20^\circ C$  et à pression atmosphérique. Les mesures granulométriques ont été réalisées in situ par la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) via une sonde optique. La cinétique de nucléation-croissance des NP de ZOA a été étudiée pour des taux d'hydrolyse  $H$  ( $H=[Zr]/[H_2O]$ ) entre 1.5 et 2.7 et des concentrations en n-propoxyde de zirconium  $C_{Zr}$  entre 0.100 et 0.150 mol/L. Les mesures qualitatives et quantitatives par DLS ont permis de confirmer la quasi-monodispersité des nanoparticules de ZOA et de déterminer le rayon de nucléation étant de  $3.6 \pm 0.2$  nm. Les NP de ZOA ont été déposées en monocouche par dip-coating sur des supports en verre borosilicaté, séchées en boîte à gants puis traitées thermiquement à  $600^\circ C$  et traités dans des solutions aqueuses à des concentrations différentes en acide sulfurique. L'activité catalytique de synthèse de biodiesel a été étudiée.[1] Hsiao-Lan Chang, Phil Shady and Wei-Heng

Shih, 'The Effects of Containers of Precursors on the Properties of Zirconia Powders', *Microporous and Mesoporous Materials*, 59 (2003), 29–34  
<[http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00272-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00272-5)>.[2] Anjali Patel, Varsha Brahmkhatri and Namita Singh, 'Biodiesel Production by Esterification of Free Fatty Acid over Sulfated Zirconia', *Renewable Energy*, 51 (2013), 227–33  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2012.09.040>>.



# CM-10-342

## Above room temperature multifunctional molecular ferroelectrics

10 - Matériaux fonctionnels

### #CM-10-342

J. Long <sup>1</sup>, J.M. Thibaud <sup>1</sup>, J. Rouquette <sup>1</sup>, L. Chibotaru <sup>2</sup>, R. Ferreira <sup>3</sup>,  
L.D. Carlos <sup>3</sup>, B. Donnadieu <sup>4</sup>, J. Haines <sup>1</sup>, Y. Guari <sup>1</sup>, J. Larionova <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Institut Charles Gerhardt, Université Montpellier 2 - Montpellier (France),

<sup>2</sup>Université Catholique Louvain - Louvain (Belgique), <sup>3</sup>CICECO - Aveiro  
(Portugal), <sup>4</sup>Fédération Recherche Balard - Montpellier (France).

Multifunctional materials combining several physical properties that can either acting separately or synergistically are able to display different physical responses under various external stimuli such as for instance electrical or magnetic field, light or pressure. Among these materials, multifunctional magneto – optical ferroelectric compounds exhibit a change of polarization under applying an electric field in association with magnetic and/or optical properties. Coordination chemistry involving lanthanide ions allows the tailored design of multifunctional ferroelectric molecule-based materials where the properties are assembled into a single molecular system. We investigate here, by using luminescent and magnetically anisotropic Dy<sup>3+</sup> ion assembled with an enantiopure antenna ligand, the synthesis of a high temperature ferroelectric [ZnLDy] complex having a high degree of functionality, combining additionally a Single-Ion Magnet (SIM) behavior, optical activity and lanthanide luminescence. Remarkably, this tetrafunctional system behaves as a ferroelectric up to a temperature above 180 K of the Curie temperature of BaTiO<sub>3</sub>, making it the highest temperature working molecular ferroelectric yet reported This may constitute the ideal candidate for the in-depth study of multiple synergetic effects on a molecular system.

# CM-10-351

## Effet électrocalorique dans les matériaux ferroélectriques et comparaison de différents cycles de refroidissements

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-351

S. Pruvost <sup>1</sup>, V. Basso <sup>2</sup>, J.F. Gérard <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Ingénierie des Matériaux Polymères IMP, UMR CNRS 5223 INSA de Lyon, Université de Lyon - Villeurbanne (France), <sup>2</sup>Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica INRIM - Torino (Italie).

L'effet électrocalorique correspond à la variation adiabatique de la température d'un matériau ou à la variation isotherme d'entropie induite par l'application d'un champ électrique. Cet effet est faible dans la plupart des matériaux diélectriques. Récemment, des polymères fluorés tels que le P(VDF-TrFE) ou encore le P(VDF-TrFE-CFE) ont montré un effet électrocalorique géant entrouvrant la porte pour des applications dans le domaine de la réfrigération.

L'évaluation des propriétés électrocaloriques d'un matériau peut être réalisée suivant deux méthodes : soit une mesure directe via le flux de chaleur échangé entre le matériau et l'extérieur soit une mesure indirecte via l'utilisation des relations de Maxwell reliant l'effet électrocalorique aux cycles d'hystérésis de polarisation en fonction du champ électrique pour différentes températures. Après une brève présentation du système de mesure de flux de chaleur sous champ électrique, différents types de cycles électrocaloriques seront présentés afin d'améliorer la puissance de refroidissement générée par un matériau ferroélectrique (ici le polymère P(VDF-TrFE) 70/30) et seront associés aux mécanismes de basculement des dipôles. La conductivité électrique du matériau ainsi que sa rigidité diélectrique seront également pris en compte.

# CM-10-359

## Propriétés mécaniques de micro-poudre Ag frittée- Influence de la porosité et du vieillissement

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-359

**P. Gadaud, X. Milhet, V. Caccuri, D. Bertheau.**

**ISAE ENSMA - Futuroscope (France).**

Les contraintes environnementales (norme roHs) imposent le remplacement des brasures base Pb de report de puces pour l'électronique de puissance embarquée sur les véhicules électriques. Dans ce contexte, l'argent fritté est un candidat de remplacement prometteur car possédant d'excellentes propriétés thermoélectriques.

Toutefois, peu de données existent sur ses propriétés mécaniques, pourtant indispensables pour appréhender la durée des assemblages complets en utilisation réelle (cyclage thermo-mécanique). Ce travail, financé par l'ANR VTT Fidea, propose donc une caractérisation de ces propriétés en corrélation avec l'aspect microstructural de l'état brut et après vieillissement représentatif.

La première partie de ce travail a consisté à élaborer et à caractériser des échantillons massifs susceptibles de subir des tests mécaniques tout en restant représentatifs des joints-brasures épais de 50  $\mu$ m. Un protocole original d'empilement de strates permettant le dégazage des solvants couplé aux recommandations de frittage du fournisseur de la pâte, a permis d'élaborer des échantillons massifs (10 à 20 % de porosité). La morphologie des pores (taille et taux) a été soigneusement étudiée par analyse d'image 2D et 3D afin de valider cette représentativité. Le vieillissement a pu être analysé en termes de mûrissement d'Oswald : grossissement et redistribution spatiale des pores.

Les propriétés mécaniques étudiées en traction (élasticité, limite d'élasticité, contrainte et déformation à rupture de type ductile) ont pu être très clairement corrélées à la densité de la porosité à l'état brut. Après vieillissement, si les propriétés élastiques évoluent peu, les propriétés plastiques sont largement dispersées en relation avec la modification de distribution spatiale des pores observée. En parallèle, des essais plus spécifiques par DRM (Dynamic Resonant Method) ont permis d'établir la cohérence des propriétés élastiques entre massifs et joints. Le modèle mécanique de

Ramakrishnan (distribution aléatoire de pores sphériques) rend bien compte des résultats expérimentaux obtenus. Dans le cas des brasures déposées sur substrat, cette méthode a également permis de révéler que dès le début du vieillissement les contraintes thermiques d'élaboration de l'ordre de 30 MPa sont relaxées par l'argent visco-élastique dont la limite d'élasticité conventionnelle est inférieure à cette valeur dès 70°C.

# CM-10-387

## La RMN comme outil de détermination du taux de dopants paramagnétiques dans des matrices diamagnétiques

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-387

S. Maron, G. Dantelle, T. Gacoin, M. Plapp, F. Devreux.

Physique de la Matière Condensée - Palaiseau (France).

Beaucoup d'oxydes présentent un intérêt lorsqu'ils sont dopés avec des ions actifs en substitution dans le réseau cristallin. C'est par exemple le cas lorsque l'on considère des propriétés magnétiques ou optiques. Dans ces matériaux, la détermination du taux effectif de dopage, et de l'homogénéité de la distribution spatiale des ions est un problème difficile, notamment pour de faibles taux de dopage. La problématique du travail présenté ici consiste à étudier l'apport que peut avoir la RMN comme outil de caractérisation du dopage d'une matrice par des ions paramagnétiques. Nous considérons un matériau modèle, le phosphate de lanthane dopé terre rare  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$  ou  $\text{Gd}$ ) synthétisé par coprécipitation. Ce matériau possède des propriétés de luminescence, de relaxation en IRM lorsqu'il est sous forme de nanoparticules, ou pour le stockage de déchets nucléaires. Nous montrons que la mesure de la relaxation du  $^{31}\text{P}$  par RMN du solide constitue une technique particulièrement sensible pour l'analyse quantitative du dopage, aussi bien en terme de concentration que d'homogénéité (fig. 1). Les effets des ions dopants sur le  $T_1$  sont interprétés sur la base du mécanisme de relaxation, étudié par des mesures de RPE par saturation à différentes températures (fig. 2). Il est ainsi possible d'accéder aux valeurs de  $t_1$  et  $t_2$  électroniques. Les valeurs mesurées sont sensiblement égales, et comparables à celle obtenue à partir de  $T_1(^{31}\text{P})$ . Enfin, l'évolution de  $1/(t_1 t_2)^{1/2}$  avec la température renseigne sur les mécanismes de relaxation mis en jeu qui sont de type Raman.

# AF-10-391

## Influence d'une couche tampon sur les propriétés de films minces d'AMF Ni MnGa déposés sur Si par pulvérisation.

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-391

F. Bernard <sup>1</sup>, C. Rousselot <sup>1</sup>, L. Hirsinger <sup>1</sup>, P. Delobelle <sup>1</sup>, L. Porcar <sup>2</sup>, G. Crouigneau <sup>2</sup>, D. Bourgault <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>FEMTO-ST - Besancon (France), <sup>2</sup>CRETA - Grenoble (France).

Les AMF Ni<sub>2</sub>MnGa déposés sous forme de films minces connaissent depuis des années un intérêt en raison des applications potentielles dans le domaine des MEMS activables par la température et le champ magnétique [1]. Les études portent sur l'évolution de la microstructure et des points de transformation (martensitique et ferromagnétique) en fonction des conditions de dépôt, et également la nature du substrat sur lequel sont réalisés ces dépôts ainsi que des conditions de recuit ultérieur [2-3]. En revanche peu d'études sont réalisées sur substrat silicium. Lors du recuit sur substrat Si, des phénomènes apparaissent à l'interface films substrat provoquant souvent le décollement du film. Dans le présent travail nous présentons des résultats obtenus sur l'alliage NiMnGa déposé sur Si par pulvérisation cathodique magnétron et recuit à 600 °C. Pour éviter ou réduire les effets à l'interface nous étudions l'influence d'une couche tampon. Différentes épaisseurs de film ont été réalisées et différentes couches tampon ont été testées. On étudie par DRX et AFM l'évolution de la microstructure des films, en fonction de l'épaisseur et de la nature de la couche tampon pour un temps de recuit de 36 ks.

On étudie par des mesures 4 pointes, l'évolution de la résistivité du film en fonction de la température afin de révéler la présence ou non de la transformation.

Des mesures magnétiques type SQUID mettent en évidence également la température de transformation, la température de Curie et un caractère ferromagnétique avec des déformations induites par le champ assez intéressantes.

On montre que les mêmes conditions de dépôt, génèrent des changements de comportement suivant les épaisseurs des films 1.5 ou 3µm, selon la composition du film essentiellement la teneur en Ni et également selon la nature et l'épaisseur de la couche tampon.

On étudie parallèlement par nano-indentation et flexion de micro poutres l'évolution des grandeurs mécaniques tels que le module d'indentation, la dureté, la contrainte résiduelle moyenne, le gradient de contrainte à travers le film. On montre que les variations de ces grandeurs sont conformes à l'analyse microstructurale réalisée précédemment.

[1] M. Kohl, et al, Sens. Actuators A 114 (2004) 445

[2] S. Besseghini, et al., Acta Mater. 56 (2008) 1797.

[4] F. Bernard, et al, Thin Solid Films, 518 (2009) 399

# AF-10-393

## Propriétés de films minces d'AMF Ni MnGa élaborés par pulvérisation

### 10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-393

F. Bernard <sup>1</sup>, C. Rousselot <sup>1</sup>, P. Delobelle <sup>1</sup>, L. Hirsinger <sup>1</sup>, L. Porcar <sup>2</sup>, G. Crouigneau <sup>2</sup>, D. Bourgault <sup>2</sup>, T. Waeckerle <sup>3</sup>, P. Courtois <sup>4</sup>.

<sup>1</sup>FEMTO-ST - Besançon (France), <sup>2</sup>CRETA - Grenoble (France), <sup>3</sup>APERAM - Imphy (France), <sup>4</sup>ILL - Grenoble (France).

Les AMF type Ni<sub>2</sub>MnGa déposés en films minces connaissent depuis des années un intérêt en raison des applications potentielles dans le domaine des MEMS activables par la température et le champ magnétique [1]. Les études portent sur l'évolution de la microstructure et des points de transformation en fonction des conditions de dépôt, et sur la nature du substrat sur lequel sont réalisés ces dépôts ainsi que des conditions de recuit ultérieur [2-4]. Peu d'études sont réalisées sur substrat Si et peu d'études présentent des micro-dispositifs incluant un AMF sous forme de film mince [3]. Pour la réalisation de MEMS, les films doivent être suffisamment épais pour être utilisés soit directement sur support silicium, soit libéré de son substrat Si.

Dans ce travail nous présentons des résultats obtenus sur NiMnGa déposé par pulvérisation et recuit à 600 °C. Les films sont élaborés à partir de cibles réalisées par ILL par une méthode Bridgman. Les films minces sont déposés à la fois sur Si et sur résine solubilisable afin d'obtenir soit des films supportés sur Si, soit des films libérés. Ce travail présente une comparaison des propriétés des films supportés et libérés dans l'objectif de les utiliser dans des micro-dispositifs. La maniabilité et la fiabilité de ces dispositifs de petites dimensions, utilisant ces matériaux AMF, sont dépendantes du taux de contrainte résiduelle moyenne et du gradient de contrainte que ces films possèdent, en raison de leur dilation thermique et de leurs paramètres structuraux. On étudie par DRX, AFM et EBSD les différences de microstructures des films supportés ou libérés. Les contraintes résiduelles sont déterminées par des mesures mécaniques sur des systèmes de micropoutres encastrées libres dans du Si. Egalement les analyses par DSC, résistivité et SQUID mettent en évidence la température de transformation dans ces matériaux activables par le champ magnétiques. Des mesures magnétiques par VSM ou des mesures de déformation induite par champs magnétique sous contraintes constante viennent compléter les caractérisations multi physique de ces films.



[1] M. Kohl, et al., Sens. Actuators A 114 (2004) 445

[2] S. Besseghini, et al, Acta Mater. 56 (2008) 1797

[3] M. Kohl, et al, Sens. Actuators A 135 (2007)

[4] F. Bernard, et al, Thin Solid Films, 518 (2009) 399

# CM-10-406

## Etude théorique des propriétés physiques de systèmes ferroélectriques et multiferroïques.

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-406

A. Sayede <sup>1</sup>, E. Bruyer <sup>2</sup>, R. Desfeux <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>UCCS UMR8181 - Université d'Artois - Lens (France), <sup>2</sup>Università degli Studi dell'Aquila - Aquila (Italie).

Les matériaux ferroélectriques présentent un grand intérêt en raison de leurs utilisations au tant que composants de mémoires ferroélectriques (FeRAM et DRAM), capteurs infrarouges ou encore émetteurs et récepteurs à ultrasons (échographie, sonar... ). La plupart des ferroélectriques les plus performants sont à base de plomb tel que l'oxyde  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  appelé plus communément PZT. Les oxydes appartenant à la famille  $A_nB_nO_{3n+2}$  font figure de bons candidats pour remplacer les PZT en raison de leurs bonnes propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. En particulier, certains oxydes de type  $Ln_2Ti_2O_7$  ( $Ln$  = lanthanide) sont connus pour leur température de Curie élevée ( $\sim 1500$  °C), ce qui laisse entrevoir de potentielles applications en haute température. Dans un autre registre, le ferrite de bismuth  $BiFeO_3$  est un multiferroïque présentant simultanément, et à température ambiante, un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique particulier. Le couplage entre ces deux ordres permet d'envisager de nombreuses applications, notamment dans le domaine du stockage d'informations. Ce composé a déjà été longuement décrit et caractérisé, mais les recherches aujourd'hui menées se concentrent sur le contrôle de certaines de ses propriétés dans le cadre d'applications de haute technologie.

Dans la présente communication, nous présentons des résultats d'études théoriques sur les propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes  $Ln_2Ti_2O_7$  et d'hétérostructures  $SrTiO_3/BiFeO_3$ . Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution des propriétés structurales et ferroélectriques sous l'effet d'une contrainte épitaxiale, qui peut être engendrée lorsque le matériau est déposé en couche mince sur un substrat chimiquement et structurellement différent. Nos calculs ont notamment montré, dans le cas par exemple d'hétérostructures  $SrTiO_3/BiFeO_3$ , que la rotation et la déformation des octaèdres  $FeO_6$  compensait les effets d'une compression épitaxiale et stabilisait le matériau contraint. Cela a pour conséquence une modification de la

symétrie interne du  $\text{BiFeO}_3$ , et une réorientation progressive du vecteur de polarisation spontanée suivant un axe perpendiculaire au plan de croissance.

# AF-10-454

## Films diamantés pour application en packaging électronique de puissance

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-454

T. Guillemet <sup>1</sup>, Y. Lu <sup>2</sup>, J.F. Silvain <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>ICMCB-CNRS - Bordeaux (France), <sup>2</sup>Université du Nebraska-Lincoln - Lincoln (États-unis).

Comme tout secteur de l'industrie des semi-conducteurs, l'électronique de puissance évolue suivant une augmentation constante des fréquence et puissance de fonctionnement, alors même que la taille du circuit intégré devant les supporter diminue. Tandis que les efforts du secteur en terme de recherche et de développement ont permis à ces tendances de se poursuivre sans discontinuer, les niveaux de densité de chaleur atteints actuellement par les circuits de puissance constituent un obstacle majeur à toute amélioration future. Dans ce contexte de contraintes thermiques limitantes, l'environnement direct des composants de puissance (ou leur packaging) a un rôle important à jouer dans la mesure où il constitue un terrain d'améliorations potentielles considérable, notamment du point de vue des matériaux utilisés. Dans cette étude, le diamant est considéré comme un candidat prometteur pour contribuer à l'évacuation de la chaleur. Ce matériau combine, en effet, de manière rare, une conductivité thermique exceptionnelle, une forte résistivité électrique, et un coefficient de dilatation thermique bas, ce qui le rend très intéressant pour jouer le rôle de drain thermique au sein d'un environnement électriquement actif. Il présente cependant une capacité thermique faible relativement à des métaux tels que le cuivre ou l'aluminium. Dans le cadre de cette étude, le diamant est donc préférentiellement appliqué à la répartition du flux de chaleur (sous forme d'un film mince) plutôt que dans un objectif de dissipation directe. Deux types de films diamantés ont été envisagés : des films de diamant polycristallins déposés sur substrat électronique (silicium) par combustion de flamme assistée-laser (aux Etats-Unis), et des films composites cuivre/diamant fabriqués par métallurgie des poudres (en France). Dans chacun des cas, l'utilisation de diverses techniques de caractérisation a permis d'établir des corrélations entre la microstructure des matériaux, leur composition chimique, ainsi que leurs performances thermiques respectives. L'importance de l'influence des interfaces sur les propriétés thermiques des deux types de systèmes a été soulignée, tant au sein d'un même matériau (joints de grains) qu'entre deux matériaux dissemblables (interface film/substrat, interface matrice/renfort). Enfin, le potentiel technologique des deux solutions envisagées a été évalué.



# **CM-10-458**

## **Modélisation des propriétés thermiques de matériaux à base d'aérogels**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#CM-10-458**

**H. Tossoukpè <sup>1</sup>, J. Randrianalisoa <sup>2</sup>, E. Maire <sup>1</sup>, B. Yrieix <sup>3</sup>, G. Foray <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>INSA-Lyon, Mateis - Villeurbanne (France), <sup>2</sup>Université de Reims - Reims (France), <sup>3</sup>EDF-RD, Département MMC - Moret Sur Loing (France).**

Les aérogels de silice sont des matériaux granulaires de forme géométrique très complexe. Ce sont de supers isolants à pression atmosphérique. Ce travail porte sur l'évaluation des propriétés thermiques de ce type de matériaux. Il s'agira d'abord d'étudier l'influence des contacts entre grains sur la conductivité thermique des aérogels. Ensuite, l'impact de la phase liante, qui est un chemin de connectivité complexe entre les grains, sera évalué. Pour ce faire, des calculs Éléments Finis de référence seront faits dans les deux cas (présence de liants ou non), sur des images tomographiques (Figures 1 & 2). L'utilisation d'un maillage capable de capter aussi bien les interfaces entre les grains, que la phase liante est indispensable. Les premiers calculs Éléments Finis réalisés avec le logiciel Abaqus, ont montré une faible influence des contacts grains/grains sur la conductivité globale de ce matériau. La prise en compte de liants constitue le travail en cours de réalisation. Le développement d'un modèle basé sur le réseau de résistances prenant en compte les grains, l'air environnant et le liant constituera la dernière partie de ce travail.

# CM-10-477

## Etude des propriétés magnétocaloriques des composés $Y_{1-x}R_xFe_2(H,D)_{4.2}$ ( $R =$ terre rare)


### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-477

V. Paul-Boncour <sup>1</sup>, T. Mazet <sup>2</sup>, O. Isnard <sup>3</sup>, M. Guillot <sup>4</sup>.

<sup>1</sup>ICMPE - Thiais (France), <sup>2</sup>Institut Jean Lamour - Nancy (France), <sup>3</sup>Institut Néel - Grenoble (France), <sup>4</sup>LCNMI - Grenoble (France).

Les composés  $RFe_2$  ont été particulièrement étudiés depuis les années 70 pour leurs propriétés magnétostrictives géantes. Par ailleurs, ils peuvent absorber de grandes quantités d'hydrogène, jusqu'à 5 H/f.u., qui modifie leurs propriétés structurales et magnétiques [1]. Le composé  $YFe_2D_{4.2}$  présente une transition Ferromagnétique-Antiferromagnétique (F-AF) à  $T_{F-AF} = 84$  K, avec une forte diminution de volume due au comportement métamagnétique des électrons itinérant du fer [2]. Une variation d'entropie magnétique importante est observée autour de  $T_{F-AF}$ , traduisant un effet magnétocalorique très significatif [3].  $T_{F-AF}$  est aussi très sensible aux variations de pression appliquées ou chimiques. La substitution de H par D, entraîne une augmentation de  $T_{F-AF}$  de 47 K, tandis que celle-ci décroît rapidement et s'annule pour

 0.6 GPa [4]. Une autre possibilité de faire varier  $T_{F-AF}$  est de substituer l'Y par une terre rare. En effet, le volume de maille des composés  $Y_{1-x}R_xFe_2$  et des hydrures (deutérures) correspondants peut être modulé par le rayon atomique de la terre rare. Mais le couplage entre les moments du fer et de la terre rare, induit aussi des modifications des propriétés magnétiques autour de  $T_{F-AF}$ . Pour mieux comprendre le rôle de la terre rare, nous avons donc entrepris une étude systématique des composés  $Y_{1-x}R_xFe_2(H,D)_{4.2}$  en jouant sur la nature et la concentration en élément de terre rare ( $R = Pr, Nd, Gd, Tb, Er$ ). Nous avons caractérisé ces matériaux par des mesures magnétiques et par diffraction de neutrons en fonction de la température et du champ magnétique. Nous avons aussi mesuré leur variation d'entropie magnétique. Afin de mieux comprendre l'influence du changement de volume, les propriétés magnétiques de certains de ces composés ont aussi été mesurées sous pression. L'ensemble de ces résultats sera présenté afin de mettre en évidence les paramètres les plus pertinents en vue des applications magnétocaloriques de ces matériaux.

- [1] G. Wiesinger, G. Hilscher, in Handbook of Magnetic Materials; Vol. 17, Ed. K. H. J. Buschow Elsevier North-Holland, Amsterdam, 2008.
- [2] V. Paul-Boncour, M. Guillot, et al., Phys. Rev. B, 72 (2005) 174430.
- [3] V. Paul-Boncour, T. Mazet, J. Appl. Phys., 105 (2009) 013914.
- [4] O. Isnard, V. Paul-Boncour, Z. Arnold, C. V. Colin, et al., Phys. Rev. B, 84 (2011) 094429.



# AF-10-498

## Modélisation de l'évolution avec la température du module d'Young du nickel oxydé à l'aide d'une approche magnéto-mécanique

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-498

O. Hubert <sup>1</sup>, X. Milhet <sup>2</sup>, P. Gadaud <sup>2</sup>, P.O. Renaud <sup>2</sup>, C. Coupeau <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>LMT-Cachan –UMR CNRS 8535 – ENS Cachan - Cachan (France), <sup>2</sup>Prime Institute – UPR CNRS 3346 – Université de Poitiers – ENSMA - Chasseneuil – Futuroscope (France).

Les films minces et les revêtements sont généralement utilisés pour conférer des propriétés fonctionnelles à la surface du substrat sous-jacent. Par exemple, ils jouent un rôle important de barrière de diffusion chimique pour éviter la dégradation du substrat par oxydation lorsqu'il est utilisé à haute température; ils peuvent être utilisés pour éviter l'usure des surfaces, ou pour assurer la lubrification et l'isolation thermique. Différentes techniques de dépôt chimique et/ou physique peuvent être utilisées. Ces films peuvent également se développer naturellement par oxydation de la surface dans une atmosphère contrôlée (oxyde à croissance thermique – thermal growth oxyde TGO ). Généralement, ces films sont très minces et ne modifient ni la masse, ni les caractéristiques mécaniques du substrat. Dans certaines applications particulières, telles que des aubes de turbines, le ratio épaisseur de revêtement sur épaisseur de substrat peut augmenter significativement, induisant des phénomènes comme la variation du module d'Young du substrat (en l'occurrence une base nickel) avec la température, comme rapporté dans une étude récente [1]. Dans cette étude, le module d'élasticité a été mesuré sur une plage de température s'étendant de 20°C à 600°C. Son évolution avec la température est non-linéaire et non-monotone de la température ambiante jusqu'à 360°C environ, température correspondant à la température de Curie du nickel. On montre par ailleurs que l'amplitude de ces variations peut être considérablement réduite en présence de TGO. L'évolution non-monotone du module d'Young du nickel avec la température est un phénomène relativement bien commenté dans la littérature. L'influence d'un TGO (ou d'un dépôt en général) sur cette même évolution n'a jusqu'ici pas été discutée. L'objectif de cette communication est de proposer une modélisation analytique puis numérique de la variation du module de Young avec la température du nickel pur, puis du nickel

oxydé, grâce à une approche de type magnéto-mécanique [2]. L'influence du TGO s'explique ainsi qualitativement et quantitativement par l'influence des contraintes internes associées aux différences de coefficient de dilatation thermique des deux milieux.

[1] M. Tatat, P. Gadaud, P.-O. Renault, J. Balmain, C. Coupeau, X. Milhet, *Mat. Sci. Eng. A*, 571 (2013) pp.92-94.

[2] L. Daniel, O. Hubert, *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, 45 (2009) 31101.

# CM-10-504

## Microstructural characterization and piezomagnetic behavior of as cast Fe-Al-B alloys

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-504

C. Bormio-Nunes <sup>1</sup>, O. Hubert <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo - Lorena-Sp (Brésil), <sup>2</sup>LMT Cachan (ENS Cachan/CNRS UMR8535/PRES UniverSud Paris) - Cachan (France).

Rare earth elements (Te, Ga, Dy..) are often used as secondary elements in alloys constitutive of magnetic sensors or actuators because they usually enhance the magnetomechanical properties of these materials. Due to the increase of price and rarefaction of these elements, the development of rare earth free alloys is relevant. Iron-aluminum-boron alloys have been demonstrated as interesting candidates [1]. But the influence of boron ratio and its action mode are still not well understood. In the present work, Fe-Al-B alloys ingots were vacuum melted and cast in cylindrical alumina tubes. The compositions were chosen such that the boron atomic fraction was kept constant at 3% and the proportions of iron and aluminum were varied as Fe<sub>100-x</sub>Al<sub>x</sub> for x = 0, 16, 18, 20 and 22. After that, polycrystalline plates of Fe-Al-B alloys have been cut from the as cast ingots. The microstructure observed using scanning electron microscopy is a dendritic solidified structure (Fig. 1), in which the dendrites are formed of Fe-Al and the inter-dendritic region is a micro-constituent composed of Fe-Al alloy and Fe<sub>2</sub>B phase. Measurements of dendrites and inter-dendritic areas composition will be presented, complemented by texture measurements thanks to electron-back scattered diffraction. Magneto-mechanical measurements investigated on all samples indicate that an optimal iron-aluminum ratio does exist that enhances the magnetostriction and so the piezomagnetic behavior of the material. The latter behavior is accurately measured considering different constant magnetic bias field and stress amplitude. An attempt of interpretation of correlation between piezomagnetic properties, composition and texture will be finally proposed.

[1] C. Bormio-Nunes, M.B. Dias, L. Ghivelder, Journal of Alloys and Compounds, 574 (2013) p. 467-471.

# CM-10-505

## Chemo-magneto-elastic couplings - experiments, modeling and structural instabilities

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-505

O. Hubert <sup>1</sup>, M.D. Fall <sup>1</sup>, A. Maynadier <sup>2</sup>, K. Lavernhe-Taillard <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>LMT-Cachan (ENS-cachan/CNRS UMR8535/PRES Universud Paris) - Cachan (France), <sup>2</sup>LaMCoS-INSA Lyon - Villeurbanne (France).

Our times is characterized by an increasing use of electromagnetic actuators in extremely large application domains, from largest to smallest scales. Miniaturization of systems adds new design constraints and requires the development of materials with controlled properties and of robust modeling of their behavior, especially when a multiphysic coupling is involved. Material solutions are numerous: magnetostrictive materials (MS), magnetic shape memory alloys (MSMA), piezoelectric materials, composite materials... We will focus in this paper on materials exhibiting coupled chemo-magneto-mechanical behavior (MS, SMA and MSMA). We give first the principles of a unified multiscale modeling of these materials using a homogenization method and a stochastic approach as a basis of the constitutive law [1,2,3]. Numerical results are compared to experimental results obtained in the laboratory illustrating the wide variety of phenomena associated with magneto-mechanical and chemo-mechanical coupling. We show finally that the behavior of MSMA (as well as SMA) can lead to localization phenomena given the inherent thermal phenomena in the first order transformation they may experience and the resulting softening. The numerical restitution of these localizations requires introducing the constitutive law of the homogeneous medium and a germination threshold in a finite difference code [4]. We illustrate in particular the influence of loading rate on the number of localization bands. Comparisons to experiments will be proposed.

[1] L. Daniel, O. Hubert, N. Buiron, R. Billardon, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 56 : 1018–1042, 2008.

[2] A. Maynadier, D. Depriester, K. Lavernhe-Taillard, O. Hubert, Procedia Engineering, 10: 2208–2213, 2011.

[3] M. D. Fall, K. Lavernhe-Taillard, A. Maynadier and O. Hubert "Validation of Shape Memory Alloys Multiscale Modeling thanks to in-situ X-Rays Diffraction", ICEM16 conference 7th-11th july 2014 Cambridge, UK.

[4] D. Depriester, A. Maynadier, K. Lavernhe-Taillard, O. Hubert, Int Jal of Solids & Structures. Vol 51. Num 10. Pages 1901-1922. 2014

# CM-10-506

## Effet d'un état de contrainte multiaxial sur le comportement magnétique

10 - Matériaux fonctionnels

### #CM-10-506

M. Rekik <sup>1</sup>, O. Hubert <sup>1</sup>, L. Daniel <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>LMT-Cachan (ENS Cachan/CNRS(UMR8535)/PRES Universud Paris) - Cachan (France), <sup>2</sup>LGEP (CNRS(UMR8507)/SUPELEC/UPMC/Univ Paris-Sud) - Gif-Sur-Yvette (France).

L'augmentation de la puissance massique des générateurs embarqués dans les avions de ligne devient une nécessité compte tenu de l'accroissement significatif du nombre d'actionneurs électriques. Cette augmentation de puissance passe par une augmentation des vitesses de rotation de la partie rotor de la machine, donc une augmentation du niveau des contraintes appliquées sur ce milieu. Un premier point est de s'assurer de la bonne tenue mécanique des matériaux. Un deuxième point est de pouvoir prendre en compte les modifications du comportement magnétique (et donc in fine du rendement électro-mécanique) lorsqu'ils sont soumis à un état de contraintes multiaxial. L'étude présentée vise en particulier à illustrer l'influence d'états de contraintes biaxiaux sur le comportement magnétique des matériaux constitutifs du rotor. Des essais non conventionnels sont effectués sur des échantillons en forme de croix de manière à s'approcher des contraintes réellement subies par le rotor [1]. Les essais sont effectués sur la machine d'essai triaxiale ASTRÉE du LMT-Cachan. Le matériau retenu est un alliage Fe-3%Si à grains non orientés de 0,5mm d'épaisseur. Des mesures magnétiques anhystérétiques, du champ coercitif et des pertes d'énergie sous contraintes sont reportées. Deux configurations de mesure sont adoptées : d'une part en appliquant le champ magnétique le long d'une direction principale des contraintes, d'autre part en appliquant le champ entre deux directions principales des contraintes. Cette deuxième configuration permet de réaliser des mesures magnétiques à contrainte de cisaillement variable. On montre, aux erreurs de mesure et aux effets d'anisotropie près, que le matériau est relativement insensible aux contraintes de cisaillement. Ces essais sont alors complétés par une approche théorique permettant d'étendre la notion de contrainte équivalente magnéto-mécanique (figure 1) initialement développée dans un cadre réversible [2] à un cadre irréversible. Une approche magnéto-élastique est retenue pour la description des distances inter-parois magnétiques en relation directe avec le champ coercitif du matériau.

[1] M. Rekik, O. Hubert, L. Daniel, "Influence of a multiaxial stress on the reversible and irreversible magnetic behavior of an iron-silicon alloy », *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* (2014) accepté.

[2] O. Hubert and L. Daniel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 20, (2011) 1766-1781.

# AF-10-518

## Synthèse et caractérisation Des nanocristaux [Fe]-ZSM-5 en milieu fluorée alcalin

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-518

A. Kessouri, B. Abdelkader, R. Hamacha, Z. Lounis.

Université d'Oran es-senia, Algérie. - Oran (Algérie).

Synthèse et caractérisation Des nanocristaux [Fe]-ZSM-5 en milieu fluorée alcalin.

A.Kessouri, Z.lounis, R.Hammacha, A. Bengueddach.

Département de chimie, Laboratoire chimie des matériaux, faculté des sciences BP 1524 Oran El Mnaoeur Université d'Oran es-senia, Algérie.

Ksr\_7909@yahoo.com

Résumé :

Le remplacement isomorphisme de l'aluminium dans la zéolithe par hétéroatome est nécessaire pour préparer des métalosilicates ayant de nouvelles propriétés physico-chimiques et catalytiques c'est un élément important et sujet de recherche dans le domaine de la chimie zeolite [1,2].

L'incorporation des ions de métaux de transition dans le cadre crée un centre (redox) actif dans une matrice ordonnée. La coordination et la stabilisation des ions de métaux de transition par le réseau de la zeolite peut affecter de manière significative leur comportement catalytique et peut être conduit à des catalyseurs avec des propriétés nouvelles et souvent améliorées [3]. La Substitution isomorphe de Fe dans la charpente de la zéolithe suscitée un intérêt en raison de sa gamme unique et son application en catalyse de gamme [4-5]. E.G. l'oxydation du méthanol, la déshydrogénation oxydante de propane et la décomposition de n-Butane et de N<sub>2</sub>O en absence de tout agent réducteur.



L'objectif principal de ce travail est de synthétiser les nano zéolithes type MFI (métallo-silicate : M-ZSM-5) et leurs substitutions isomorphiques avec un métal trivalent comme le fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ), en utilisant des sels métalliques inorganiques en milieu fluoré alcalin. Sans oublier les conditions de travail qui touche l'angle économique d'un process de synthèse la manipulation sera faite à des basses températures et pression atmosphérique, ce qui est totalement différent des méthodes conventionnelles d'autoclave.

Les matériaux obtenus sont caractérisés par différentes méthodes d'analyses : diffraction des rayons X (DRX), IR, microscopie électronique à transmission et à balayage (MET et MEB) et l'adsorption –désorption de  $\text{N}_2$ .

Mots-clés : substitution isomorphique ; Milieu fluorure ; (Fe-ZSM5), Nanocristaux.

Référence:

[1] A.E. Shilov , G.B. Shulpin, Chem. Rev. 97 (1997) 2879.

[2] R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolite, Academic Press, London, 1982, p. 251.

[3] W. Peng, T. Komatsu, T. Yashima, Micropor. Mesopor. Mater. 20 (1998) 139.

[4] L. Brabec, M. Jeschke, R. Klik, J. Novakova, L. Kubelkova, J. Meusinger, Appl. Catal. 170(1998)105.

[5] P. Fejes, J.B. Nagy Gen. 190 (2000) 117.

# AF-10-541

## Poudres composites des types Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe obtenues par broyage mécanique. Investigations structurale, thermique et magnétique

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-541

T.F. Marinca <sup>1</sup>, I. Chicinas <sup>1</sup>, O. Isnard <sup>2</sup>, F. Popa <sup>1</sup>, B.V. Neamtu <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Université Technique de Cluj-Napoca - Cluj-Napoca (Roumanie), <sup>2</sup>Institut Néel, CNRS / Université Joseph Fourier - Grenoble (France).

Des poudres commerciales de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe ont été utilisées pour la synthèse de poudres composites des types Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe par broyage mécanique BM. Plusieurs rapports de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe ont été choisis pour la synthèse des poudres composites, le pourcent atomique de l'oxygène dans les mélanges de départ variant de 21 à 46 %. Pour tous les rapports utilisés, les poudres obtenues sont des matériaux composites du type de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe et ceci jusqu'à 60 minutes de BM,. Les phases Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe commencent à réagir après 120 minutes de BM conduisant à la formation de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La teneur en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui se forme par BM du Fe avec Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend du rapport de Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du temps de BM. La taille des particules et la surface spécifique des poudres varient lors de l'augmentation du temps de BM. Les échantillons composites obtenus par BM ont été soumis à des traitements thermiques en atmosphère d'argon jusqu'à 900 °C. Pendant le traitement thermique à des températures inférieures à 550 °C, des particules composites Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe sont formés par réaction entre Fe et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'augmentation de la température conduit à la réaction des phases des composites Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe, conduisant à la formation de composite FeO/Fe. Les températures de début des formations des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et FeO diminuent lorsque le temps de BM augmente. L'aimantation diminue dans la première étape de BM lorsque les particules composites de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe sont formées. Pour de plus long temps de BM, à la suite de la formation de la phase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, l'aimantation augmente. Par exemple pour l'échantillon avec 46 % d'oxygène l'aimantation augmente quand les temps de BM augmentent de 120 à 600 minutes à la suite de la formation progressive de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les échantillons ont été étudiés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse laser des particules, diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB) et par mesures magnétiques.

# **AF-10-544**

## **Propriétés structurales et électroniques des dichalcogénures de métaux de transition MX<sub>2</sub> de structure CdI<sub>2</sub> - Etude ab initio**

**10 - Matériaux fonctionnels**

### **#AF-10-544**

**S. Méziane, I.H. Faraoun.**

**Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) -  
Université de Tlemcen, Algérie. - Tlemcen (Algérie).**

Les composés lamellaires des dichalcogénures de métaux de transition possèdent des propriétés très prometteuses pour être utilisés dans plusieurs domaines, notamment en stockage d'énergie, en optoélectronique et en nanotechnologie. Les études théoriques sur ces matériaux sont limitées, bien que leur utilisation soit assez fréquente. Une analyse systématique visant à comprendre la nature des liaisons chimiques et l'origine de l'ordre structural dans ces matériaux est primordiale. Dans cette étude, des calculs ab-initio ont été effectués sur des composés représentatifs de cette famille pour tenter d'éclaircir ces points. Les propriétés structurales et électroniques des composés binaires MX<sub>2</sub> (M = Ti, Zr, V, Ta et X = S, Se, Te) cristallisant dans la structure octaédrique CdI<sub>2</sub> sont discutées. Les résultats montrent un comportement anisotrope de ces composés.

# AF-10-550

## Les ondes de densité de charge dans les structures lamellaires des dichalcogénures de métaux de transition

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-550

S. Méziane, I.H. Faraoun.

Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) -  
Université de Tlemcen, Algérie. - Tlemcen (Algérie).

L'intérêt que les physiciens portent depuis de nombreuses années aux composés lamellaires a été ravivé récemment par la découverte dans un certain nombre de matériaux: les dichalcogénures de métaux de transition  $\text{MX}_2$ , des instabilités structurales d'un type particulier : distorsions périodiques du réseau incommensurable avec la période du réseau primitif, accompagnée d'ondes de densités de charge électronique (CDW). Ces transitions de phases trouvent leur origine dans le caractère bidimensionnel de la surface de Fermi qui reflète la structure des composés métalliques, en l'occurrence, les  $\text{NbX}_2$  et  $\text{TaX}_2$ . L'apparition d'une onde de densité de charge s'accompagne de nombreuses anomalies dans les propriétés électriques et magnétiques. Ce phénomène a été étudié expérimentalement par diffraction d'électrons, de neutrons, des techniques optiques et à une échelle plus microscopique par résonance magnétique nucléaire (RMN), en revanche peu de travaux théoriques existent. Ainsi, des transitions métal- isolant ou métal- métal peuvent apparaître dans les différents polytypes de ces composés. Certains d'entre eux deviennent supraconducteurs à basse température, et l'étude de la relation entre instabilité structurale et supraconductivité a pu y être particulièrement développée grâce à l'effet de température. Dans cette étude, les coefficients de transport tels que le coefficient de Seebeck, la résistivité et la conductivité thermique ont été calculés. Les résultats obtenus nous permettent d'éclaircir quelques ambiguïtés liées à la structure anisotropique des  $\text{MX}_2$ , notamment à l'échelle des basses températures. La démarche adoptée consiste à réaliser des calculs de premier principe (ab-initio) moyennant la théorie semi-classique de Boltzmann afin de déterminer ces coefficients de transport.

# **AF-10-552**

## **Etude de l'effet des conditions expérimentales sur des cellules photovoltaïques en Silicium polycristallin**

**10 - Matériaux fonctionnels**

### **#AF-10-552**

**S. Merabet, B. Birouk.**

**Laboratoire d'énergie renouvelable, Université de Jijel - Jijel (Algérie).**

Notre travail porte sur des cellules, élaborées dans des laboratoires de Motorola de Toulouse, en France. En utilisant un réacteur industriel LPCVD (décomposition chimique à phase vapeur à basse pression) à mur chaud une fine couche de Silicium poly cristallin d'épaisseur 200 nm et 300 nm dopée In-Situ au bore avec une concentration de est déposée à partir du silane ( $\text{SiH}_4$ ) à divers températures de dépôt. Ils sont déposés sur des substrats de Silicium monocristallins (type N) oxydés et non oxydés. L'épaisseur de la couche d'oxyde des substrats oxydés est 100 nm. Pour les substrats non oxydés, une couche d'oxyde natif de 1-1,5 nm est inévitablement formée à l'interface poly-Si/c-Si est prise en compte. Cet ordre d'épaisseur pour ces couches marquées (Si<sub>poly</sub>/c-Si) est considéré suffisamment petite comparé à l'épaisseur des échantillons (Si<sub>poly</sub>/SiO<sub>2</sub>/c-Si).

L'étude comparative du rendement fournit par deux modules simulés à partir de ces deux cellules a montré une influence majeur de la température de dépôt, de l'épaisseur de la couche déposée et un faible impact de la morphologie de la structure des cellules réalisées.

# AF-10-556

## La copolymérisation de l'épsilon caprolactone avec le tetrahydrofurane en présence de l'anhydride acétique et le catalyseur acide solide Maghnite-H+

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-556

A. Bouchama <sup>1</sup>, M.I. Ferrahi <sup>2</sup>, M. Belbachir <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques CRAPC Bouismail. et Laboratoire de chimie des polymères, Université d'Oran - Tipaza Et Oran (Algérie), <sup>2</sup>Laboratoire de chimie des polymères, Université d'Oran - Oran (Algérie).

Dans ce travail nous avons synthétisé un matériau biodégradable à base d'épsilon caprolactone le poly(epsilon-caprolactone-co-tetrahydrofurane) ceci a été réalisé en présence d'anhydride acétique et la maghnite-H+ comme catalyseur.

Une étude cinétique a été effectuée afin de voir l'effet de la température, le temps de la réaction, la quantité du catalyseur et celle de l'anhydride sur le taux de la conversion et la viscosité intrinsèque du matériau obtenu.

Le produit final a été purifié et caractérisé par IR, RMN 1H et DSC.

L'intérêt de cette étude réside dans le fait que la synthèse de ce copolymère nécessite un protocole opératoire assez simple, et que le catalyseur utilisé donne des produits de haute pureté, ainsi qu'il est recyclable et non toxique.

# AF-10-560

## Propriétés magnétocaloriques du système d'électrons itinérants $\text{Hf}_{0.825}\text{Ta}_{0.175}\text{Fe}_2$

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-560

L.V.B. Diop <sup>1</sup>, J. Kastil <sup>1</sup>, O. Isnard <sup>1</sup>, Z. Arnold <sup>2</sup>, J. Kamarad <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Institut Néel CNRS/UJF - Grenoble (France), <sup>2</sup>Institute of Physics AS CR v.v.i - Prague (Tchèque, république).

Le composé pseudo-binaire  $\text{Hf}_{0.825}\text{Ta}_{0.175}\text{Fe}_2$  a été remarqué pour son comportement magnétique singulier [1]. Il cristallise dans la structure hexagonale C14 ( $P6_3/mmc$ ). Nous présentons une étude de ses propriétés magnétiques et magnétocaloriques en combinant mesures d'aimantation et mesures directes de l'effet magnétocalorique. Nous avons déterminé le diagramme de phase magnétique de ce composé en fonction de la température mais aussi du champ appliqué. Il présente des transitions magnétiques successives d'un état ferromagnétique (FM) à un état paramagnétique (PM) via un état antiferromagnétique (AFM) en augmentant la température. La température de transition FM-AFM vaut 200 K et la température de Néel 338 K. En plus de ces transitions ce composé montre un comportement métamagnétique induit par le champ externe à température constante comprise entre 200 et 280 K. La transition FM-AFM est accompagnée d'un effet magnétocalorique significatif ; la variation d'entropie magnétique atteint une valeur maximale  $\Delta S_M = -5.34 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour  $\mu_0\Delta H = 0-1 \text{ T}$ . Le changement de température adiabatique  $\Delta T_{ad}$  du matériau a été mesuré directement sur un équipement développé au laboratoire ; nous avons obtenu une valeur de  $\Delta T_{ad} = 2,5 \text{ K}$  pour un champ magnétique appliqué de 3 T. A notre connaissance, ce sont les premières mesures directe de  $\Delta T_{ad}$  pour les composés  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Fe}_2$ .

### Références

[1] L. V. B. DIOP, M. Amara et O. Isnard, J. Phys.: Condens. Matter 25, 416007 (2013)

# AF-10-562

## Miroirs de Bragg en silicium poreux utilisé comme réflecteur de lumière pour le silicium amorphe hydrogéné

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-562

H.Y. Seba <sup>1</sup>, T. Hadjersi <sup>2</sup>, N. Zebbar <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>USTHB - Alger (Algérie), <sup>2</sup>CRTSE - Alger (Algérie).

Les couches de silicium poreux (Psi) peuvent être facilement préparées sur des surfaces de silicium par attaque électrochimique à très faible coût. Cela permet la réalisation de multicouches en Psi avec différents indices de réfraction, ces multicouches font l'objet de recherches intensives et récentes, en particulier dans le domaine des capteurs à l'aide de dispositifs photoniques : filtres Fabry-Perrot, miroirs de Bragg, microcavités résonantes et guides d'ondes. Dans un autre domaine, plusieurs méthodes ont été proposées pour l'utilisation de silicium poreux afin d'améliorer les performances des cellules solaires en silicium cristallin. Le silicium poreux peut servir d'absorbeur à large bande interdite dans une cellule solaire à jonctions multiples, en tant que couche antireflet avant, et en tant que réflecteur arrière dans les cellules solaires à base de silicium en couches minces. Dans cette communication, nous étudions la photosensibilité des propriétés électriques d'une structure basée sur des couches minces en silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) déposé sur un substrat de silicium poreux en multicouche (miroirs de Bragg) formé sur silicium cristallin (c-Si). Nous présentons les caractéristiques courant-tension (I-V) de la structure Al/a-Si:H/Psi/c-Si obtenus sous obscurité et sous éclairage. Le but de cette étude est d'évaluer l'influence des miroirs de Bragg en silicium poreux, utilisé comme réflecteur arrière, sur la photosensibilité électrique. Dans ce but, des échantillons de silicium poreux en multicouches ont été formés dans le silicium cristallin par attaque électrochimique. La morphologie a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par analyse gravimétrique, les propriétés optiques de ces échantillons ont été étudiées par des mesures de réflectivité. Le a-Si:H a été déposé par la technique de pulvérisation à courant continu assisté d'un magnétron dans un mélange d'argon et d'hydrogène. Ces films ont été caractérisés par spectroscopie FTIR et par transmission optique. Les résultats des mesures IV obtenus sous obscurité, de structure Al/a-Si:H/Psi/c-Si, montrent une diminution du courant comparés avec la structure Al/a-Si:H/c-Si. Cependant il y a une augmentation du photo-courant dans la structure avec miroirs de Bragg. Ces résultats



montrent que le réflecteur de Bragg formé sur silicium cristallin joue un rôle important dans le piégeage de la lumière.

# AF-10-587

## Nouvelle génération de matériau hybride pour l'optique intégrée à base d'un vinyl éther silane

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-587

S. Yaacoub <sup>1</sup>, S. Calas-Etienne <sup>1</sup>, J. Jabbour <sup>2</sup>, R. Tauk <sup>2</sup>, A. Khoury <sup>2</sup>, A. Mehdi <sup>3</sup>, P. Etienne <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221, cc074, Université Montpellier 2 - Montpellier (France), <sup>2</sup>Plateforme de Recherche en Nanosciences et Nanotechnologies, Université Libanaise - Fanar (Liban), <sup>3</sup>Institut Charles Gerhardt, UMR 5253, cc1701, Chimie Moléculaire et Organisation du solide - Montpellier (France).

Depuis plusieurs dizaines d'années, les matériaux hybrides organiques-inorganiques constituent une classe de matériaux bien adaptée aux applications en optique intégrée [1-3]. Le réseau minéral est mis en place par procédé sol-gel et le réseau organique est réticulable par voie photochimique. Des travaux antérieurs ont montré le potentiel d'un matériau à base d'un précurseur hybride 2-(3,4 epoxy cyclohexylethyltriméthoxysilane) pour l'application en optique intégrée. Bien que la qualité des composants réalisés à 1310 nm se soit révélée satisfaisante mais une forte atténuation est détectée à 1550 nm [4, 5]. La transmission optique autour de ces longueurs d'ondes est limitée par la présence des groupements OH et CH aliphatiques.

Ce travail porte donc sur la mise au point de nouvelles couches minces photopolymérisables, dans le but de diminuer les pertes optiques aux fenêtres de transmission optiques à 1310 et 1550 nm [6]. Le choix s'est porté sur la fonction vinyl éther comme partie organique, connu parmi les monomères les plus réactifs en voie cationique.

Une meilleure optimisation des propriétés de ces résines photosensibles nécessite obligatoirement une meilleure compréhension de leurs processus de réticulation minérale et organique. En premier lieu, une étude structurale par spectroscopie RMN liquide du <sup>29</sup>Si a été réalisée afin d'optimiser la polymérisation minérale. La photopolymérisation de la fonction vinyl éther a ensuite été étudiée, en utilisant la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen. La photopolymérisation

cationique est rapidement initiée dès le début de l'exposition aux UV, ce qui prouve la réactivité importante de la fonction vinyl éther. En utilisant la spectroscopie d'absorption dans le proche infrarouge, les résultats montrent des niveaux d'atténuation très prometteurs pour l'utilisation de ce matériau en optique intégré à 1310 et 1550 nm.

[1] C.Sanchez, P.Belleville, M.Popall, L.Nicole, Chem Soc Rev (2011) 40, 696.

[2] P.Judeinstein, C.Sanchez, J Mater Chem (1996) 6, 511.

[3] E.Ruiz-Hitzky, From Intercalation Chemistry to Devices, C.Sanchez P.Gomez-Romero, Wiley, 2004.

[4] J.Jabbour, S.Calas-Etienne, M.Smaïhi, S.Gatti, R.Kribich, G.Pille, Y.Moreau, P.Etienne, Appl Surf Sci (2007) 253, 8032.

[5] J.Jabbour, S.Calas, S.Gatti, R.Kribich, M.Myara, G.Pille, P.Etienne, Y.Moreau, J Non Cryst Solids (2008) 354, 651.

[6] S.Yaacoub, S.Calas-Etienne, J.Jabbour, R.Tauk, A.Khoury, A.Mehdi, P.Etienne, J Sol-Gel Sci Technol (2013) 67, 384.

# CM-10-591

## Matériaux

### nanocomposites/nanostructurés de type $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ /(Métal, alliage) obtenus par broyage mécanique de haute énergie et frittage flash

#### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-591

I. Chicinas <sup>1</sup>, T.F. Marinca <sup>1</sup>, B.V. Neamtu <sup>1</sup>, F. Popa <sup>1</sup>, V. Pop <sup>2</sup>, O. Isnard <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Université Technique de Cluj-Napoca - Cluj-Napoca (Roumanie), <sup>2</sup>Université Babes-Bolyai - Cluj-Napoca (Roumanie), <sup>3</sup>Université Joseph Fourier - Grenoble (France).

Les poudres et les matériaux compacts nanocomposites de type ferrite/métal constitue une nouvelle et prometteuse direction de recherche de matériaux magnétiques doux. En effet, ils permettent de combiner la haute perméabilité et l'induction de métal avec la large résistivité de la ferrite, afin d'obtenir un matériau magnétique qui peut être utilisé dans les fréquences moyennes à hautes avec de faibles pertes magnétiques. Les poudres nanocomposites de type  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ /(Ni, Fe,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , Supermalloy ) et  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /Fe ont été produites par broyage mécanique. Ces poudres nanocomposites ont ensuite été compactées par frittage flash. L'évolution des poudres au cours du broyage et la stabilité des phases des poudres nanocomposites et des compacts nanocomposites frittés ont été étudiée par diffraction des rayons X et calorimétrie différentielle. La morphologie et l'homogénéité chimique locale des poudres/compacts ont été étudiées par microscopie électronique à balayage et respectivement par la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Le frittage effectué dans la plage de températures de 400-600 °C a préservé les phases qui composent les nanocomposites, mais conduit à une porosité élevée. Les compactés nanocomposites de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ / $\text{Ni}_3\text{Fe}$  consistent en îlots de  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  entourés par  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Une température de frittage de 800 °C conduit à une bonne densité pour les compactés, à la formation d'une ferrite mixte de nickel-fer,  $\text{Ni}_1 - x\text{Fe}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , et la formation d'une nouvelle phase ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ) à l'interface métal/céramique. L'aimantation de la poudre nanocomposite présente une valeur intermédiaire entre l'aimantation des phases constitutives et est diminuée par la

durée de broyage, à cause des changements structuraux et au désordre magnétique induit par le broyage mécanique d'une part et, d'autre part, à l'accouplement magnétique des phases constitutives du nanocomposite. La fréquence de coupure des compactés composites frittés est supérieure à 5 kHz. La résistivité électrique des compactés frittés est un bon compromis entre la résistivité des phases les composants. L'évolution de l'interface ferrite/métal au cours du broyage et du frittage flash a été étudiée en corrélation avec les paramètres du procédé.

#### Références

1. T.F. Marinca, B.V. Neamțu, F. Popa, V.F. Tarța, P. Pascuta, A.F. Takacs, I. Chicinaș, Appl. Surf. Sci. 285P (2013) 2
2. V.F. Tarta, T.F. Marinca, I. Chicinaș, F. Popa, B.V. Neamțu, P. Pascuta, A.F. Takacs, Mater. Manuf. Processes, 28 (2013) 933

# AF-10-593

## Production de poudres nanostructurés de type Permalloy/Rhometal

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-593

I. Chicinas <sup>1</sup>, T.F. Marinca <sup>1</sup>, F. Popa <sup>1</sup>, B.V. Neamtu <sup>1</sup>, V. Pop <sup>2</sup>, O. Isnard <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Universite Technique de Cluj-Napoca - Cluj-Napoca (Roumanie), <sup>2</sup>Universite Babes-Bolyai - Cluj-Napoca (Roumanie), <sup>3</sup>Universite Joseph Fourier - Grenoble (France).

Les poudres nanocristallines de Ni<sub>3</sub>Fe ont été préparées par broyage mécanique humide et à sec. Les expériences de traitements thermiques sur le mélange de poudres de Ni<sub>3</sub>Fe et Fe carbonyle ont été faites afin d'obtenir de pseudo particules « cœur-coquille » par micro-alliage. Les études de microscopie révèlent que les grandes particules de Ni<sub>3</sub>Fe (taille moyenne 100 μm), de composition proche du Permalloy, sont entourées de très petites particules de Fe carbonyle (taille moyenne 5-8 μm) et une couche (non - uniforme) de composition riche en Fe est obtenue par micro-alliage. La caractérisation structurale, microstructurale et technologiques des poudres obtenues a été réalisée par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage ainsi que analyse laser de la dispersion de taille des particules. La présence de micro-alliage en poudre de type « cœur-coquille » a été prouvée par le suivi du profil de concentration de Fe (microanalyse EDX). Les propriétés magnétiques et électriques ainsi que la stabilité thermique des poudres nanostructurées de Permalloy/Rhometal ont été étudiées par mesures d'aimantation M(H), de résistivité électrique et des mesures de la calorimétrie différentielle. Les particules de type pseudo « cœur-coquille » de composition Permalloy/Rhometal pourraient conduire à de nouveau type de noyaux magnétiques ayant des caractéristiques spécifiques.

# CM-10-621

## Effets de dimensionnalité et de connectivité dans les manganites à propriétés rédox remarquables

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-621

S. Lesturgez <sup>1</sup>, G. Goglio <sup>1</sup>, E. Durand <sup>1</sup>, V. Harlé <sup>2</sup>, J. Hernandez <sup>2</sup>, A. Demourgues <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>ICMCB - Bordeaux (France), <sup>2</sup>Solvay - Aubervilliers (France).

**Effets de dimensionnalité et de connectivité dans les manganites à propriétés rédox remarquables**

S. Lesturgez <sup>a)</sup>, G. Goglio <sup>a)</sup>, E. Durand <sup>a)</sup>, V. Harlé <sup>b)</sup>, J. Hernandez <sup>b)</sup>, A. Demourgues <sup>a)</sup>.

a) CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR9048, F-33600 Pessac, France

b) RIC-SOLVAY Recherches, 52 Rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex

La pollution et l'émission de gaz à effet de serre comme le monoxyde de carbone CO, les hydrocarbures imbrûlés issus de la combustion partielle de l'essence, les NOx, les SOx ou toute autre forme de particules fines nocives pour la santé ou notre environnement doivent être réduites au maximum et à la température la plus basse possible. Dans le cas des motorisations essence, régime pauvre en oxygène, la dépollution s'effectue par la catalyse trois voies (TWC : Three Way Catalysts). Le rôle des oxydes complexes divisés est alors de fournir de l'oxygène en conditions réductrices ou d'en absorber en conditions oxydantes, d'où la nécessité impérieuse qu'ils renferment un métal à degré d'oxydation modulable. L'un des matériaux catalytiques les plus utilisés est à base de cérium CeO<sub>2</sub> dont le degré d'oxydation peut évoluer de Ce<sup>4+</sup> ([Xe]4f<sup>0</sup>) à Ce<sup>3+</sup> ([Xe]4f<sup>1</sup>) au cours de la réduction. La composition chimique de ces oxydes à base de terres rares et leur structure cristalline sont des facteurs clés qui vont gouverner les propriétés catalytiques [1]. Pour cette étude il s'agit d'explorer de nouveaux systèmes à base d'éléments de transitions.

Les oxydes de manganèse apparaissent alors comme des matériaux prometteurs car le métal de transition peut présenter trois degrés d'oxydation différents ( $\text{Mn}^{4+}$   $[\text{Ar}]3d^3$ ,  $\text{Mn}^{3+}$   $[\text{Ar}]3d^4$ ,  $\text{Mn}^{2+}$   $[\text{Ar}]3d^5$ ) capables de s'accommoder de coordinences variées. On peut alors s'attendre à des taux d'échange en oxygène élevés. Nous nous sommes alors intéressés au système Ca-Mn-O en raison du fait qu'il offre la possibilité de stabiliser de nombreux composés de dimensionnalité et connectivité variées [2]. Les propriétés rédox seront alors interprétées au regard des évolutions structurales et de la valence du manganèse stabilisée dans la phase oxydée.

Références:

[1] : Tolla B. et al. Journal of Materials Chemistry, Volume 9, Issue 12, 1999, p.3131-3136

[2] : Horowitz H.S. et al Materials Research Bulletin, Volume 13, 1978, p.1359-1369.



# AF-10-626

## Synthèse et croissance cristalline d'AgGaGeS<sub>4</sub> pour les applications laser non linéaires du moyen infrarouge

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-626

J. Rame <sup>1</sup>, J. Petit <sup>1</sup>, B. Viana <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Onera - Chatillon (France), <sup>2</sup>IRCP - Paris (France).

Les sources laser du moyen infrarouge (3-12 $\mu$ m) sont incontournables lorsqu'il s'agit des applications de contre-mesures optiques pour la protection des avions civils et militaires et également des détecteurs d'espèces chimiques gazeuses à longue distance. Le principe est de convertir une source laser du proche infrarouge (entre 1 et 2 $\mu$ m) en une source laser du moyen infrarouge par un cristal non linéaire dans un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO). La gamme de longueurs d'ondes accessibles par les sources laser à base de cristaux d'oxydes est limitée à 4 ou 5 $\mu$ m à cause des absorptions multiphonon. C'est pour cela que plusieurs équipes à travers le monde (USA, Russie, Chine) se sont focalisées sur les cristaux non-oxydes (sulfures, phosphures,...) pour atteindre les longueurs d'ondes souhaitées. En plus de cette transparence, le cristal doit posséder des propriétés non linéaires et doit soutenir le flux laser. Les matériaux tels que ZnGeP<sub>2</sub> et AgGaS<sub>2</sub> sont parmi les plus étudiés pour ces applications. Depuis quelques années, l'Onera travaille sur la chimie et le procédé de croissance de ce type de cristaux d'intérêt stratégique.

Ce travail présente l'élaboration du cristal AgGaGeS<sub>4</sub> qui possède l'avantage de pouvoir être pompé à 1,06  $\mu$ m (comme AgGaS<sub>2</sub>) mais aussi de mieux résister aux flux laser (comme ZnGeP<sub>2</sub>).

Nous présenterons dans un premier temps le procédé de synthèse chimique par un four deux zones, qui permet d'éviter les risques d'explosion. La croissance cristalline par la méthode Bridgman de ce composé sera ensuite présentée ainsi que la caractérisation du produit final.

Nous avons obtenu des lingots cristallins de 100g avec une excellente transparence dans l'infrarouge dont un monocristal taillé et poli est visible sur la figure.

L'optimisation de la qualité cristalline est en cours afin de permettre la réalisation de tests laser.

# CM-10-635

## Obtention de cristaux de ZnGeP<sub>2</sub> à faible absorption résiduelle pour les applications laser non linéaires du moyen infrarouge

10 - Matériaux fonctionnels

### #CM-10-635

J. Petit <sup>1</sup>, J. Rame <sup>1</sup>, A. Godard <sup>2</sup>, J.M. Melkonian <sup>2</sup>, Q. Clément <sup>2</sup>, M. Raybaut <sup>2</sup>, J.B. Dherbecourt <sup>2</sup>, A. Hildenbrand <sup>3</sup>, O. Muller <sup>3</sup>, C. Kieleck <sup>3</sup>, A. Berrou <sup>3</sup>, M. Eichhorn <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Onera - Chatillon (France), <sup>2</sup>Onera - Palaiseau (France), <sup>3</sup>ISL - Saint-Louis (France).

Les sources laser du moyen infrarouge (3-12 $\mu$ m) sont incontournables lorsqu'il s'agit des applications de contre-mesures optiques pour la protection des avions civils et militaires et des détecteurs d'espèces chimiques gazeuses à longue distance. Le principe est de convertir une source laser du proche infrarouge (entre 1 et 2 $\mu$ m) en une source laser accordable du moyen infrarouge par un cristal non linéaire dans un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO). La gamme de longueurs d'ondes accessibles par les sources laser à base de cristaux d'oxydes est limitée à 4 ou 5 $\mu$ m à cause des absorptions multiphonons. C'est pour cela que plusieurs équipes à travers le monde (USA, Russie, Chine) se sont focalisées sur les composés non-oxydes (sulfures, phosphures,...) pour atteindre les longueurs d'onde souhaitées. En plus de cette transparence, le cristal doit posséder de bonnes propriétés non linéaires et doit supporter le flux laser. Depuis quelques années, nous travaillons sur le procédé d'élaboration ainsi que les tests laser de ce type de cristaux d'intérêt stratégique. ZnGeP<sub>2</sub> (ZGP), grâce à ses excellentes propriétés non linéaires et thermomécaniques, est l'un des composés les plus intéressants pour ces applications.

Ce travail présente le procédé d'élaboration du ZGP : synthèse chimique à partir de Zn, Ge et P ; croissance cristalline par la méthode Bridgman pour obtenir des monocristaux de 70 à 100g (voir figure) ; et recuits pour obtenir des cristaux à faible absorption résiduelle autour de 2 $\mu$ m (longueur d'onde de pompage de l'OPO). Les caractérisations de l'homogénéité volumique, les premiers résultats en optique ainsi que les aspects de résistance au flux laser seront également présentés.

L'optimisation de la qualité, l'augmentation de la taille et le développement du polissage des cristaux sont en cours afin d'améliorer les résultats laser (OPO) et la tenue au flux.

# CM-10-637

## Elaboration et caractérisation de couches minces de delafossite $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-637

Y. Thimont, A. Barnabé.

Institut Carnot CIRIMAT – UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier Toulouse III, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France - Toulouse (France).

Les couches minces de delafossite  $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$  de type p- présentent des propriétés optoélectroniques remarquables avec un potentiel important pour de futurs dispositifs électroniques transparente[1]. Nous avons déposé ce matériau sur des substrats de quartz grâce à la pulvérisation cathodique avec magnétron. Les couches ont ensuite été traitées thermiquement sous vide. L'épaisseur des couches a été mesurée par profilométrie, la structure analysée par diffraction de rayons X en incidence rasante et la microstructure par AFM. Ces couches ont été optiquement caractérisées au moyen d'un spectrophotomètre équipé d'une sphère intégrant. Les films traités présentent des valeurs moyennes de transmittance dans le domaine visible de 65% et les spectres optiques ont été modélisés à l'aide d'un logiciel d'optoélectronique[2] incluant des modèles de susceptibilité diélectrique. Ce dernier a permis de confirmer d'une part l'épaisseur des couches puis d'extraire les valeurs des indices optiques  $n$  et  $k$  sur l'ensemble des longueurs d'ondes étudié. Ces simulations ont aussi permis de donner une estimation de la densité de porteurs qui est de l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  avec des mobilités de  $0.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  en accord avec la littérature[3]. Ces couches minces de  $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$  présentent des conductivités de l'ordre de  $1 \text{ S/cm}$ . Les coefficients Seebeck mesurés sur les films traités sont de l'ordre de  $+160 \mu\text{V/K}$  à  $25^\circ\text{C}$  ce qui a permis d'estimer une densité de trous d'environ  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ [4] en accord avec les simulations optiques.

[1] R. Nagarajan, N. Duan, M. K. Jayaraj, J. Li, K. A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A. W. Sleight, "p-Type conductivity in the delafossite structure," vol. 3, pp. 265–270, 2001.

[2] W. T. Hard- and O. Spectroscopy, "Technical manual," no. 49, 2012.

[3] C. Rastogi, S. H. Lim, and S. B. Desu, "Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p-CuCrO<sub>2</sub> semiconductor oxide thin films," J. Appl. Phys., vol. 104, no. 2, p. 023712, 2008.

[4] A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, (1957)

# AF-10-678

## Study of magnetic properties of $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ and its evolution under high pressure

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-678

J. Kastil <sup>1</sup>, Z. Arnold <sup>2</sup>, O. Isnard <sup>1</sup>, L.V.B. Diop <sup>3</sup>, P. Javorsky <sup>4</sup>, J. Kamarad <sup>2</sup>, J.P. Itie <sup>5</sup>.

<sup>1</sup>CNRS, Inst. Néel / Univ. J. Fourier - Grenoble (France), <sup>2</sup>Institute of Physics AS CR v.v.i. - Prague (Tchèque, république), <sup>3</sup>CNRS, Inst. Néel / Univ. Grenoble Alpes - Grenoble (France), <sup>4</sup>Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Condensed Matter Physics - Prague (Tchèque, république), <sup>5</sup>Synchrotron SOLEIL - Gif-Sur-Yvette (France).

The  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  belongs to large family of  $\text{RT}_2\text{X}_2$  materials (R=Y, La, rare-earth; T= transition metal; X=Si, Ge) crystalizing in tetragonal  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  type structure with space group  $I4/mmm$ . The structure is characterised by stacking of layers with alternating T-X-R-X-T atoms. The compounds are intensively studied for many years due to a large variety of physical properties ranging from heavy fermion behaviour and superconductivity to ferromagnetic ordering. Compounds containing Mn atoms are of particular interest as the Mn carry magnetic moment which greatly influence overall magnetic behaviour.

We prepared a polycrystalline sample of composition  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Mn}_2\text{Si}_2$  and performed extensive study of its magnetic properties at ambient as well as at high hydrostatic pressures. The magnetic measurements were performed in the SQUID magnetometer using a Cu-Be pressure cell up to 1 GPa. The high pressure x-ray diffraction was performed at PSICHE beam line at SOLEIL synchrotron up to 10 GPa in order to establish relation between magnetic properties and structure under external pressure. The pronounced change of  $c/a$  ratio was observed around 1 GPa at room temperature what is in agreement with magnetic measurement. Temperature dependence of magnetization revealed several magnetic transitions. The first transition takes place at about 415 K and is presumably connected to intralayer antiferromagnetic ordering. The ferromagnetic ordering established at about  $T_c = 300$  K is followed by sharp transition to antiferromagnetic state at  $T_N = 165$  K. A small increase is visible on magnetization at low temperatures. The  $T_N$  temperature was extremely sensitive to applied pressure and we observed increase of about 150

K/GPa. On the other hand  $T_c$  was slowly decreasing with a rate of -10 K/GPa. No anomaly was observed in a heat capacity measurement at temperature  $T_N$  when measured in magnetic field of 1 T and the transition connected to  $T_N$  was seen only in zero magnetic field. The study of magnetocaloric properties were carried out by means of direct measurement of adiabatic temperature change with respect to several values of magnetic field change. The temperature change of  $\Delta T = 1.2$  K was observed at  $T_c$  for a field span of 4 T. The ferromagnetic to antiferromagnetic transition was joined with inverse magnetocaloric effect of about -0.6 K with temperature dependence of  $\Delta T$  typical for first order transition.



# CM-10-692

## Synthèse de céramiques oxydes par détonation

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-692

P. Gibot <sup>1</sup>, C. Nicollet <sup>2</sup>, J. Mory <sup>2</sup>, L. Vidal <sup>3</sup>, F. Schnell <sup>1</sup>, D. Spitzer <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Nanomatériaux pour Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E) UMR 3208 CNRS-ISL-UdS - Saint-Louis (France), <sup>2</sup>Institut Saint-Louis (ISL) - Saint-Louis (France), <sup>3</sup>Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) UMR 7361 CNRS - Mulhouse (France).

Les céramiques techniques suscitent un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique en raison de leurs nombreuses propriétés intéressantes et prometteuses (électronique, optique, mécanique, thermique...). Leurs synthèses, à l'échelle nanométrique, permettent de prédire une utilisation de cette classe de produits dans un grand nombre d'applications, y compris un grand nombre de domaines (énergie, aéronautique, catalyse...). Les propriétés des nanomatériaux ou nanoparticules dépendent fortement des conditions de synthèse, de nombreux procédés de synthèse ont été proposés et mis au point au cours des dernières années (méthode sol-gel, synthèse hydrothermale, précipitation en solution, pyrolyse laser, broyage mécanique...). Cependant, la recherche d'un procédé de synthèse innovant et original continue d'être un véritable défi scientifique.

Un procédé « non-conventionnel » de synthèse de nanopoudres céramiques sera présenté et discuté lors du congrès Matériaux 2014. Cette nouvelle voie de synthèse met à profit des matériaux hautement énergétiques (explosifs) comme réactifs de synthèse, qui entrés en détonation, combinent au sein d'une onde de choc de très hautes pressions (> 10GPa) et températures (> 2000K) sur des temps de réaction de quelques microsecondes. Plusieurs exemples de matériaux oxydes (CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...) préparés par détonation seront présentés. Une caractérisation fine et précise des divers échantillons montre une très bonne cristallinité des poudres constituées de particules sphériques nanométriques. Selon les conditions expérimentales mises en œuvre (nature de l'explosif, de l'environnement de détonation, de la composition massique de la charge...) la taille des particules peut varier de 50 à 100 nm et les quantités de matière par tir de 10 à 50 g.

# CM-10-721

## Alliages fonctionnels de type Heusler

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-721

L. Porcar <sup>1</sup>, G. Crouigneau <sup>1</sup>, D. Fruchart <sup>1</sup>, F. Bernard <sup>2</sup>, P. Delobelle <sup>2</sup>, L. Hirsinger <sup>2</sup>, C. Rousselot <sup>2</sup>, P. Courtois <sup>3</sup>, B. Mestrallet <sup>3</sup>, P. Schuster <sup>4</sup>, P. Matera <sup>5</sup>, P.L. Reydet <sup>5</sup>, T. Waeckerle <sup>5</sup>, D. Bourgault <sup>6</sup>.

<sup>1</sup>CRETA-Institut Néel, CNRS - Grenoble (France), <sup>2</sup>FEMTO-ST, CNRS - Besançon (France), <sup>3</sup>Institut Laue Langevin - Grenoble (France), <sup>4</sup>Schneider Electric Industrie - Grenoble (France), <sup>5</sup>Aperam Alloys Imphy - Imphy (France), <sup>6</sup>CRETA-Institut Néel, CNRS - Imphy (France).

Ce travail rentre dans le cadre d'un projet ANR MATETPRO intitulé MAFHENIX et démarré en 2012. Il s'intéresse aux matériaux de type Heusler Ni-Mn-X (X=Ga, In, Al, Sb, Sn) de différentes formes et compositions et à l'étude de leurs propriétés multifonctionnelles.

L'élaboration de monocristaux de haute qualité, de couches minces et de rubans laminés est explorée au cours de ce projet. Le contrôle de la composition et la maîtrise du procédé de fabrication représentent une étape cruciale en soi puisqu'elle conditionne directement les performances des composés Heusler, à savoir les températures de transformation martensitique-austénitique et les températures de Curie ainsi que leurs dépendances en champ et en contrainte. De cette transformation de phase et des états martensitiques et austénitiques associés découlent de nombreuses propriétés intéressantes. Des comportements magnéto-élastiques ont pu être observés. De bonnes performances magnéto-caloriques, magnéto et piézorésistives ont également été obtenues et sont présentées dans ce travail.

La modélisation de la dépendance des propriétés mécaniques avec le champ magnétique et la température fait également l'objet de cette présentation.

# CM-10-732

## Stabilisation de la zircone dans la phase quadratique pour des applications Métal-Isolant-Métal

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-732

J. Ferrand <sup>1</sup>, M. Gros-Jean <sup>1</sup>, E. Blanquet <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>STMicoelectronics - Crolles (France), <sup>2</sup>SIMaP - Grenoble (France).

De plus de dix ans des condensateurs Métal-Isolant-Métal (MIM) sont intégrés dans les puces de microélectronique au niveau des interconnexions de cuivre. Ils sont à la base de plusieurs dispositifs comme des mémoires, des convertisseurs analogique-numérique ou dans notre cas le découplage de la tension d'alimentations des circuits intégrés. A chaque nouveau nœud technologique la surface des puces diminue, la densité de capacité des condensateurs MIM doit donc être augmentée. L'utilisation de matériaux avec une grande constante diélectrique couramment nommé « high-k » est requise.

Le dioxyde de zirconium a une constante diélectrique élevée de 47 dans la phase quadratique. Quand il est déposé en couches minces, ZrO<sub>2</sub> cristallise dans une structure polycristalline quadratique et/ou cubique avec une faible taille de grains. Cette zircone pure ne satisfait pas les critères de fiabilité. L'objectif de ce travail est de stabiliser la zircone dans sa phase quadratique en l'alliant à un autre élément. Le rayon ionique est le premier critère important dans le choix du dopant. Les éléments avec un petit rayon ionique stabilisent efficacement la phase quadratique lorsqu'ils se substituent aux atomes de zirconium dans la maille. Le second paramètre est le nombre de valence. Les éléments avec un nombre de valence inférieur à celui du zirconium introduisent des lacunes d'oxygène. Puisque les lacunes d'oxygène augmentent les courants de fuite et dégradent la fiabilité, ces éléments ne sont pas souhaitables.

Des films minces (8 nm) de zircone alliée avec du tantale ou du germanium ont été déposés par dépôt de couches atomiques assisté plasma (PEALD) à 250°C. Les échantillons ont été recuits à 400°C pendant 30 minutes pour reproduire les conditions thermiques classiques que subissent les puces de microélectronique.

La quantité de Tantale dans les couches a été mesurée par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et celle de Germanium par Microsonde de Castaing. La structure cristalline des films de zircone a été caractérisée par Diffraction de Rayons X en incidence rasante (DRX). Des analyses en Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont permis d'observer la diffusion des dopants par le recuit. Des condensateurs MIM intégrés avec des électrodes en nitrure de titane ont été fabriqués pour les caractérisations électriques. L'effet des différents dopants sur la structure de la zircone et sur les propriétés des condensateurs MIM seront discutés.

# CM-10-739

## Stabilization by silicon substitution of the new pseudo-binary compounds $R_2(T_{3-x}Si_x)$ ( $R = Nd, Gd, Tb, Dy$ ; $T = Co, Ni$ ) showing magnetocaloric properties near room temperature

10 - Matériaux fonctionnels

### #CM-10-739

S. Tence, T. Mahon, R. Caballero Flores, J. Chable, S. Gorsse, B. Chevalier, E. Gaudin.

CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB - Pessac (France).

In the quest of finding new magnetocaloric materials suitable for magnetic refrigeration, we investigate ternary systems with magnetic elements such as rare-earth (RKKY interactions) and transition metals (d band magnetism). In particular, the gadolinium-based alloys are interesting for applications because of the large magnetic moment of Gd and its isotropic character limiting the magnetic hysteresis. Thus, the Gd-Co/Ni-Si phase diagrams were studied in detail in order to find new compounds. In this way we have highlighted the existence of several ternary silicides such as for example  $Gd_6(Co/Ni)_{1.67}Si_3$ ,  $Gd_5CoSi_2$  or  $Gd_3Co_{2.48}Si_{1.52}$  which undergo ferromagnetic transition at (294/310), 168 and 180 K respectively.

Very recently, we have discovered the new phase  $Gd_2Co_{2.55}Si_{0.45}$  presenting a magnetic ordering around the room temperature. As determined from X-ray single crystal diffraction, it crystallizes with the orthorhombic  $La_2Ni_3$ -type structure (space group  $Cmce$ ) like  $La_2Co_3$ . While the binary " $Gd_2Co_3$ " does not exist, the substitution of a small amount of Si to Co allows the stabilization of this structural type. Also, combining X-ray powder diffraction and electron microprobe analysis, the existence of the solid solution  $Gd_2(Co_{3-x}Si_x)$  was established with a homogeneity range of  $0.29 < x < 0.50$ . The magnetization measurements suggest the establishment of a ferrimagnetic order, the Co and the Gd sublattices being antiferromagnetically coupled. We observe a strongly composition dependent Curie temperature with an increasing  $T_C$  with the Co content from 280 to 338 K. It has been also shown that the composition can be modified by changing the annealing temperature. The magnetocaloric effect which amounts to around  $1.7 J.K^{-1}.kg^{-1}$  for  $\Delta H = 2T$  is

interestingly tuneable around room temperature over a temperature span of 60 K through only 4-5% of composition change.

We have enlarged our work to other R and T elements and evidenced the new pseudo-binary compounds  $R_2(T_{3-x}Si_x)$  with R = Nd, Gd, Tb, Dy and T = Co, Ni. We will compare and discuss the different magnetic behaviors of these phases to evidence the role played by these elements on the magnetic and magnetocaloric properties.

# **CM-10-776**

## **Caractérisation multi-échelle des céramiques ferroélectriques pour la génération de micro-décharges plasmas froids : Relation structure – propriétés**

**10 - Matériaux fonctionnels**

### **#CM-10-776**

**M.K. Kahalerras <sup>1</sup>, C. Tendero <sup>2</sup>, F. Pigache <sup>1</sup>, D. Samelor <sup>2</sup>, T. Martin <sup>1</sup>, J.F. Rouchon <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>INP-ENSEEIH - LAPLACE - Toulouse (France), <sup>2</sup>Institut Carnot - CIRIMAT - Toulouse (France).**

#### **Résumé :**

Les transformateurs piézoélectriques se positionnent comme une alternative technologique séduisante face aux solutions classiquement utilisées pour générer des plasmas froids. Leur haute permittivité, faible tension d'alimentation et leur potentiel de miniaturisation (inhérente notamment aux techniques de fabrication additive) en font une solution sérieuse et originale pour de nombreuses applications faibles puissances, notamment dans le domaine biomédical.

L'aptitude de ces matériaux ferroélectriques à générer de forts champs électriques par une simple action mécanique est connue depuis longtemps et mise à profit dans des systèmes d'allumage élémentaires tels que les briquets. Il s'agit à présent d'utiliser ces propriétés piézoélectriques, non plus pour générer une étincelle, mais pour maintenir le gaz environnant dans un état de plasma. Cela passe par une compréhension et une maîtrise du comportement de la céramique lorsqu'elle est en interaction avec la décharge.

C'est dans ce cadre, à l'interface entre le génie électrique et la science des matériaux, que s'inscrit cette présentation. Il s'agit d'établir la corrélation entre la structure du matériau et ses propriétés électriques en s'appuyant sur une méthodologie de caractérisation multi-échelle, avant et après décharge plasma, afin de mieux

appréhender les multiples mécanismes physiques mis en jeu et d'identifier les dommages éventuels induits par la décharge sur le matériau.

L'étude se focalise particulièrement sur l'évolution en surface :

- de la structure cristalline (cartographie),
- de la polarisation des domaines ferroélectriques (AFM),
- du potentiel électrique (Fig.1),

Ces analyses sont faites en relation avec les propriétés globales du transformateur piézoélectrique (paramètres électriques, fréquence de résonance) et en lien avec la sollicitation thermomécanique du matériau lors de la décharge.



# AF-10-782

## Films minces FePt/CoO : élaboration et caractérisations structurale et magnétique

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-782

**E. Mossang, A. Ramos, P. David, J. Arias-Zapata.**

**Institut Néel - CNRS/UJF - Grenoble (France).**

Les films minces ferromagnétiques (FM) couplées à des films antiferromagnétiques (AFM) présentant le phénomène de couplage d'échange, représentent un fort potentiel pour l'enregistrement magnétique en exploitant les effets du spin de l'électron sur la conduction électrique. L'application d'un faible champ magnétique permet, à travers le couplage d'échange, de modifier le couplage spin-orbite entre la couche AFM et une barrière tunnel FM. Ceci ouvre un champ considérable pour la manipulation du courant tunnel dans les dispositifs.

L'objectif est d'élaborer sur wafer de Silicium (100) des bi-couches FePt (L1<sub>0</sub>)/CoO ordonnées présentant une très faible rugosité et une interface très propre, la phase L1<sub>0</sub> présentant une anisotropie magnétique perpendiculaire au plan.

Des bi-couches FePt/CoO (films minces FM d'alliage FePt couplés à des films de CoO AFM), d'épaisseurs nanométriques, ont été préparées par pulvérisation cathodique sous température contrôlée. Des échantillons nanométriques de Co comportant un gradient d'épaisseurs ont été élaborés puis oxydés par plasma d'O<sub>2</sub> in-situ. Leur étude par réflectométrie et microscopie à force atomique ont notamment mis en évidence la faible rugosité (0.3 nm) des films de CoO.

Plusieurs séries de dépôts Pt/Fe/Pt ont été synthétisées en faisant varier les épaisseurs et la température en cours de croissance. Les bi-couches élaborées à la température ambiante montrent un comportement ferromagnétique de Fe pur. Il semble qu'une température de croissance de 500°C pour des épaisseurs faibles (multicouches Pt 2 nm/Fe 2 nm/Pt 2 nm) soit favorable à la formation d'alliage FePt dans la phase L1<sub>0</sub>. Des mesures magnétiques (SQUID-VSM) et de diffraction de rayons X sur l'échantillon élaboré à 500°C mettent en évidence la présence de FePt ordonné L1<sub>0</sub> et de la phase désordonnée FCC.

# **CM-10-819**

## **Synthèse et caractérisation de nanocomposites magnétiques hexaferrite de strontium/fer**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#CM-10-819**

**E. Folcke, N. Maat, P. Barbey, V. Nachbaur, M. Jean, J.M. Le Breton.**

**Groupe de Physique des Matériaux, UMR 6634 CNRS, Université et INSA de Rouen - Saint Etienne Du Rouvray (France).**

Les matériaux magnétiques à base de terres rares jouent un rôle prédominant dans notre mode de vie actuel, en particulier lorsqu'ils sont utilisés sous forme d'aimants permanents. Face aux difficultés d'approvisionnement et à la toxicité des éléments qui les composent, l'enjeu actuel est leur remplacement par de nouveaux matériaux, plus accessibles et moins coûteux.

La création de nanocomposites présentant un fort couplage magnétique d'échange est une voie prometteuse qui fait l'objet de nombreuses recherches et publications. Dans ce but, nous cherchons à obtenir des nanocomposites hexaferrite/fer.

La synthèse de nanocristallites de fer est réalisée en utilisant le borohydrure de sodium NaBH<sub>4</sub> comme réducteur. Les analyses effectuées permettent de caractériser avec précision les phases formées. La spectrométrie Mössbauer et l'observation par microscopie électronique montrent clairement que le fer apparaît sous la forme de filaments, constitués par l'agrégation de cristallites nanométriques reliés entre eux selon une direction cristalline commune. La taille des nanocristaux de fer est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Plusieurs voies de synthèse sont suivies pour obtenir l'hexaferrite de strontium : voie céramique, synthèse hydrothermale, coprécipitation. Selon le procédé utilisé, les cristaux d'hexaferrite sont obtenus avec des géométries différentes, et des tailles différentes (micronique, submicronique, nanométrique).

Les nanocomposites formés sont caractérisés par diffraction de rayons X, microscopie électronique et magnétométrie (SQUID, VSM). L'influence de la nanostructure sur les propriétés magnétiques est mise en évidence et interprétée.

L'existence de couplages magnétiques entre particules d'hexaferrites et particules de fer est discutée.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du programme "Investissement d'avenir" ANR-10-LABX-09-01, LabEx EMC3 (projet NeoMAP).

# CM-10-839

## LUMINESCENT MECHANOCROMIC AND THERMOCROMIC MATERIALS BASED ON COPPER IODIDE CLUSTERS

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-839

S. Perruchas <sup>1</sup>, Q. Benito <sup>1</sup>, J.P. Boilot <sup>1</sup>, T. Gacoin <sup>1</sup>, A. Garcia <sup>2</sup>, X. Legoff <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>PMC Ecole Polytechnique-CNRS - Palaiseau (France), <sup>2</sup>ICMCB-CNRS - Pessac (France), <sup>3</sup>DCPH Ecole Polytechnique-CNRS - Palaiseau (France).

Controlling or tuning the photo-luminescence properties by means of external stimuli is particularly attractive in order to obtain photofunctional materials. In this context, luminescent mechanochromic compounds whose emission wavelengths change upon grinding, are especially appealing.[1] For the development of such pressure-sensitive materials, a deep understanding of the involved mechanism is essential.

Herein, we report our investigation concerning the mechanochromic luminescence properties of copper(I) iodide molecular clusters formulated [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>L<sub>4</sub>] (L = phosphine ligand).[2] These compounds present a great reversible change of their solid state emissions and also modification of their luminescence thermochromism upon manual grinding. Comparative studies of different crystalline polymorphs of the clusters permit to establish correlation between molecular structures and emission properties giving important clues into the mechanochromism mechanism. In order to get straightforward information on the origin of the phenomenon, pressure in-situ X-ray diffraction and luminescence experiments have been also conducted. From these results, the luminescence mechanochromism seems to arise from modification of the [Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>] cluster core geometry. The processing of this cluster as thin films and its incorporation within polymeric matrices have been also studied to synthesize pressure-responsive materials.

1. Y. Sagara et al., *Nature Chemistry* 1 (2009) 605.
2. S. Perruchas et al., *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 10967.

# CM-10-889

## Structure et propriétés de matériaux multiferroïques de type pérovskite élaborés sous haute pression: effet du Bismuth et du Plomb.

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-889

C. Darie <sup>1</sup>, A. Okos <sup>2</sup>, C.V. Colin <sup>1</sup>, M. Legendre <sup>1</sup>, C. Goujon <sup>1</sup>, P. Bordet <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Institut Neel / CNRS / Univ Grenoble Alpes - Grenoble (France), <sup>2</sup>Univ Cluj-Napoca - Cluj (Roumanie).

La ferroélectricité et l'ordre magnétique sont généralement incompatibles pour les composés de structure pérovskite  $ABO_3$  et peu de composés multiferroïques intrinsèques ont été découverts dans ces systèmes [1]. En général, ces propriétés sont attribuées à la présence d'une paire électronique non liée des cations sur le site A associée à celle d'un cation magnétique sur le site B. Le composé le plus étudié est  $BiFeO_3$  : ferroélectrique avec  $T_C = 1100K$  et antiferromagnétique avec  $T_N = 643K$ . [2]

On s'intéressera dans ce travail à l'apport des synthèses sous hautes pressions-hautes températures dans le système pérovskite  $ABO_3$  [3]. Une attention particulière sera portée à l'influence de la nature du cation A ( $Bi^{3+}$  et  $Pb^{2+}$ ). Deux voies d'études seront développées : on verra tout d'abord l'influence de la substitution chimique du  $Bi^{3+}$  par l'yttrium isovalent  $Y^{3+}$  dans le composé  $BiCrO_3$ . Les évolutions des propriétés structurales et magnétiques seront présentées et analysées au regard de l'approche par analyse de symétrie [4]. Dans une deuxième partie, nous proposons l'étude du composé  $PbVO_3$  sous forme de poudre et de monocristal et de la substitution du vanadium par le fer et le titane, avec pour objectif de mieux comprendre la nature des interactions magnétiques et de leur relation avec la polarisation électrique dans ces composés [5]. Les résultats des études structurales, magnétiques et électriques seront présentés.

[1] A. Hill, P. Battig, C. Daul, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 3383

[2] G. Catalan and J.F. Scott, *Advanced Materials* 21 (2009) 2463

[3] A.A. Belik, *Journal of Solid State Chemistry*, 195 (2012) 32

[4] C. V. Colin, A. Gomez Perez, P. Bordet, C. Goujon, C. Darie, *Physical Review B*, 85 (2012) 224103

[5] A. Okos, C. Colin, C. Darie, O. Raita, P. Bordet, A. Pop *Journal of Alloys and Compounds* 602 (2014) 265

# AF-10-891

## Etude des céramiques à base de manganèse : thermistances à coefficient de température négatif (CTN)

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-891

**M. Mouyane, B. Itaalit, J.M. Reboul, J. Bernard, H. David, J.G. Noudem.**

**LUSAC - Cherbourg-Octeville (France).**

Le manganite de magnésium de structure spinelle ( $MgMn_2O_4$ ) et le manganite d'yttrium de structure perovskite ( $YMnO_3$ ) sont des céramiques semi-conductrices utilisées comme thermistances à coefficient de température négatif (CTN). Les propriétés de conduction électrique dans ces matériaux sont décrites en termes de conduction par saut de porteurs de charge (hopping) [1,2].

Nos travaux portent sur l'optimisation des conditions de synthèse des précurseurs en barbotine aqueuse. Une étude du potentiel zéta en fonction du pH permet de déterminer les conditions optimales de dispersion de la barbotine. Après l'étape de chamottage, l'étude du frittage des différentes formulations a été entreprise. Enfin, les propriétés électriques ont été étudiées et corrélées aux analyses structurales ainsi qu'aux microstructures générées (figure ci-dessous).

[1] M. Tomczyk, P. M. Vilarinho, A. Moreira, A. Almeida, *J. appl. phys.* 110 (2011) 064116.

[2] M. Rosenberg, P. Nicolau, *phys. status solidi B6* (1964) 101-110.



# **AF-10-901**

## **Magneto electric effect with Polyvinylidene fluoride $\beta$ phase**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#AF-10-901**

**D. Guyomar, S. Laurence.**

**INSA LYON - Lyon (France).**

Magneto electric effect with Polyvinylidene fluoride  $\beta$  phase

BELOUADAH Rabah<sup>1</sup>, DEGHEFEL Bahri<sup>1</sup>, GUYOMAR Daneil<sup>2</sup>, Laurence SEVEYRAT<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire de la physique et ses applications, Université de M'sila, PB 116 Ichebilila - M'sila Algérie. E-mail: rabah.belouadah@gmail.com.

<sup>2</sup> Laboratoire de Génie Electrique et de Ferroélectricité, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 8 rue de la Physique, 69621 Villeurbanne Cedex, France.

Abstract:

The magnetoelectric ME materials has dielectric polarization induced by the magnetic field or induced magnetization under an electric field. A strong ME effect requires the simultaneous presence of magnetic moments and electric dipoles. In the last decades, extensive research has been conducted on the magnetoelectric (ME) effect in single phase and composite materials.

This article reported the results obtained with the mono layer of P(VDF +TrFE) loaded nano magnetic particles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, the weight percentage of nano size particles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> are 1% wt, 2%, 4% wt and 8%wt,. Compare with non ME material like Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a large ME voltage coefficient for all samples was obtained. The piezoelectric properties of the P(VDF-TrFE) and magnetic proprieties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> give

a big linear ME coefficient of the composite layer P(VDF-TrFE)+x% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) than Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Key words: magnetoelectric effect, polymers, magnetic particles, composites, films

# AF-10-916

## Etude de matériaux d'électrode afin de mettre au point un capteur ampérométrique pour le dosage des ions nitrate dans les eaux

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-916

M. Tran <sup>1</sup>, C. Debiemme-Chouvy <sup>1</sup>, H. Cachet <sup>1</sup>, J.P. Heitzmann <sup>2</sup>, J. Tournebize <sup>3</sup>, C. Chaumont <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>LISE (UMR 8235 CNRS-UPMC) - Paris (France), <sup>2</sup>Heito - Paris (France), <sup>3</sup>Irstea - Antony (France).

Pour répondre aux exigences de la Directive Européenne Cadre sur l'Eau (2000/60/CE) en matière de pollution des eaux par les polluants agricoles, des actions doivent être mises en place à différentes échelles. Sur le territoire français, 507 captages d'eau potable dont les teneurs en nitrates ou produits phytosanitaires sont supérieures à la norme ont été identifiés. Des mesures de surveillance et de protection doivent être mise en œuvre sur ces bassins d'alimentation de captage. Le suivi en continu de la qualité des eaux de surface est primordial pour la gestion de la ressource en eau. D'où la nécessité de pouvoir disposer d'un capteur nitrate robuste, fiable et économique. Concernant l'eau potable, la norme européenne stipule que la teneur de cette eau en ions nitrate ne doit pas excéder 50 mg L<sup>-1</sup> (8 10<sup>-4</sup> M).

Très peu de capteurs nitrate robustes, fiables (ne nécessitant pas un réétalonnage fréquent) et économiques sont actuellement disponibles. Notre objectif a donc été de mettre au point un tel capteur. Nous avons opté pour le développement d'un capteur ampérométrique dont l'électrode de travail est une électrode massive de cuivre ou de ses alliages. Son principe repose sur l'imposition de différents potentiels tant pour la phase de conditionnement de l'électrode de travail que pour la phase de dosage des ions nitrate. La géométrie de ce capteur ainsi que ses caractéristiques seront présentées dans cette affiche.

*Ce travail a été développé dans le cadre d'un projet ANR, programme PRECODD, 'NITRADIREC'. Trois brevets ont été déposés.*

# CM-10-918

## A propos du comportement relaxeur dans les TTB: un point de vue cristallographique

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-918

M. Josse <sup>1</sup>, P. Heijboer <sup>1</sup>, M. Albino <sup>1</sup>, F. Porcher <sup>2</sup>, P. Veber <sup>1</sup>, S. Pechev <sup>1</sup>, M. Velazquez <sup>1</sup>, M. Maglione <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>ICMCB, Université de Bordeaux, CNRS - Pessac (France), <sup>2</sup>Laboratoire Léon Brillouin - Saclay (France).

Les niobates de structure "Tetragonal Tungsten Bronze" (TTB) [1] constituent une vaste classe de matériaux ferroélectriques voire relaxeurs [2], dont le "BaNaNb" [3] est l'archétype. Si la nature displacive de la ferroélectricité semble obtenir un consensus, la cristallographie des TTB nécessite encore des éclaircissements, malgré des tentatives de rationalisation [4]. La présence de modulations est connue depuis plus de 30 ans [5,6], mais les relations structure-propriétés restent obscures. Décrypter les relations entre composition, structure (désordres, modulations, domaines...), microstructure et propriétés diélectriques pourrait demander quelques décennies...

Ainsi nous ne revendiquerons pas une solution à la cristallographie des TTB, mais illustrerons plutôt, par des résultats expérimentaux, quelques pistes dignes d'intérêt. Nous nous appuierons sur les comportements originaux (composites multiferroïques [7], crossovers relaxeur/ferroélectrique [8,9]) mis en évidence dans les TTB de la série  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  ( $Ln =$  terre rare) et sur une approche cristallographique empirique.

L'étude de solutions solides basées sur le TTB ferroélectrique  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ , en diversifiant les schémas de substitution, met ainsi en évidence une force motrice potentielle des crossovers relaxeur/ferroélectrique. Le rôle du réseau anionique dans la cristallographie des TTB  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  sera particulièrement commenté. Pour aller plus loin, nous présenterons une étude préliminaire des cristaux que nous avons récemment obtenus [10-12]. La nature des ordres polaires dans les TTB de la série  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ , et l'influence probable des modulations aperiodiques sur ces ordres polaires, seront brièvement discutées. Finalement, l'opportunité de tirer

avantage de ces comportements originaux pour la conception de matériaux fonctionnels sera envisagée.

- [1] A. Magneli & al, Ark. Kemi 1, 1949, 213
- [2] J. Ravez & al, J. Solid State Chem., 2001, 162, 260
- [3] J.J. Rubin & al, J. Cryst Growth, 1967, 1, 315
- [4] X. L. Zhu & al, J. Am. Ceram. Soc., 2014, 97(2), 329
- [5] J. Schneck & al, Phys. Rev. B, 1981, 23(1), 383
- [6] H.A. Graetsch & al, J. Solid State Chem., 2012, 196, 255
- [7] M. Josse & al, Solid State Sci., 2009, 11(6), 1118
- [8] E. Castel & al, J. Phys. Cond. Mat., 2009, 21(45), 452201
- [9] F. Roulland & al, Solid State Sci., 2009, 11(9), 1709
- [10] E. Castel & al, J. Cryst Growth, 2012, 340, 156
- [11] M. Albino & al, Eur. J. Inorg. Chem., 2013, 15, 2817
- [12] M. Albino & al, Cryst. Growth Des., 2014, 14, 500

# **AF-10-942**

## **Électrodéposition et traitement thermique sous champ magnétique d'alliages base cobalt**

### **10 - Matériaux fonctionnels**

## **#AF-10-942**

**A. Franczak <sup>1</sup>, A. Levesque <sup>1</sup>, D. Li <sup>2</sup>, M. Coisson <sup>3</sup>, P. Zabinski <sup>4</sup>, R. Kowalik <sup>4</sup>, M. Czapkiewicz <sup>4</sup>, Q. Wang <sup>2</sup>, J.P. Chopart <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>LISM - URCA - Reims (France), <sup>2</sup>EPM - NEU - Shenyang (Chine), <sup>3</sup>INRM - Torino (Italie), <sup>4</sup>AGH - Krakow (Pologne).**

Les films minces à base de métaux ferromagnétiques et leurs alliages se sont avérés très prometteurs quant à leurs applications. Une grande partie des études expérimentales des propriétés des films minces ferromagnétiques, telles que la structure, la composition de phase, la conductivité électrique, leur magnétorésistance etc, ont été accumulées récemment. Les études concernent souvent leur structure et son influence sur les propriétés magnétiques qui peuvent être changées dans certaines limites en faisant varier la teneur en éléments d'alliage.

Les moyens électrochimiques de dépôt sont une alternative intéressante de synthèse parce qu'ils sont plus faciles à manipuler et beaucoup moins chers. Cependant, les propriétés magnétiques des échantillons obtenus par les techniques électrochimiques présentent, comme c'est le cas avec les autres techniques, une grande sensibilité vis-à-vis de leurs structures cristallographique et chimique. Par conséquent, une caractérisation structurale précise des films électrodéposés est de première importance pour comprendre les propriétés des échantillons. Parmi de nombreuses méthodes pour imposer la structure désirée et des propriétés magnétiques particulières, des processus réalisés en présence d'un champ magnétique d'intensité pouvant être élevée (jusqu'à 12 teslas) ont été particulièrement utilisés depuis plusieurs années.

Le travail présenté ici traite de différents alliages base cobalt (CoNi, CoCu ou CoCuNi) obtenus par électrodéposition et traitement thermique sous champ magnétique. Leurs propriétés magnétiques telles que le champ coercitif, l'aimantation à saturation, l'anisotropie magnétique peuvent être modifiées par la superposition d'un champ magnétique élevé pendant le processus de fabrication. L'originalité et l'aspect novateur de ce travail sont de coupler deux opérations, respectivement le dépôt

électrochimique et le traitement thermique, effectuées lors d'une étape ou des deux sous champ magnétique élevé. Les mesures ont révélé que les propriétés magnétiques des films dépendent de la composition du film qui varie suivant les conditions de champ magnétique imposées. Il en est de même des modifications structurelles et morphologiques qui sont observées.

# CM-10-955

## Réduction de l'hystérésis magnétique sous l'action d'une sollicitation mécanique vibratoire

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-955

O. Ghibaud, H. Chazal, N. Galopin, L. Garbuio.

G2ELAB - Grenoble (France).

La coercivité des matériaux magnétiques doux est considérée comme un verrou technologique pour les applications de type capteurs magnétiques ou de type puissance. Le couplage magnéto-élastique est alors étudié par de nombreux auteurs [1] comme pouvant être un levier d'action afin de réduire l'hystérésis magnétique. Cependant, les mécanismes à l'origine de la réduction importante du champ coercitif observée pour de telles sollicitations [2] ne sont que très peu explicités. Pour expliquer ces résultats expérimentaux, établis sur un alliage Fe<sub>49</sub>Co<sub>49</sub>V<sub>2</sub> et qui font état de réduction de l'ordre de 20% du champ coercitif pour des sollicitations mécaniques répétées, les modèles doivent être enrichis.

Pour appréhender ces interactions, le modèle historique de Néel [3] qui associe les contraintes internes à une part importante de la coercivité constitue un point de départ. Les champs de contraintes internes sont considérés via les variations de l'anisotropie magnéto-élastique au travers de défauts. Un comportement collectif des défauts proche voisins est introduit. Cette représentation est décrite par une loi de comportement qui fait intervenir la fraction volumique des défauts [4] proches voisins. La réduction du champ coercitif sous l'action d'une contrainte externe se déduit par un processus de moyenne sur tous les défauts.

Un banc de mesures a été développé, dans le but de quantifier les différentes contributions magnéto-mécaniques liées à la réduction de la coercivité des matériaux doux. L'alliage étudié, un anneau de Fe<sub>49</sub>Co<sub>49</sub>V<sub>2</sub>, possède une forte sensibilité du comportement magnétique à une sollicitation mécanique, et donc potentiellement une forte réduction du champ coercitif. Le dispositif expérimental autorise l'étude du comportement magnétique et mécanique, sous sollicitations mécanique dynamique et magnétique quasi-statique.



- [1] H. Hatafuku and al., "Estimation of Residual Stresses in Magnetic Metals by Using Ultrasonic Method", IEEE Trans. on Mag., vol. 38, no. 5, pp. 3309-3311, 2002.
- [2] O. Ghibaud, H. Chazal, N. Galopin, L. Garbuio, "Improvement of magnetic performances by ultrasonic mechanical stimulations", in Proceeding of SMM 2013, Budapest, Hungary, 2013.
- [3] L. Néel, "Bases d'une nouvelle théorie générale du champ coercitif", Annales de l'Université de Grenoble, vol. 22, pp. 299-343, 1946.
- [5] J. Quintanilla and S. Torquato, "Local volume fraction fluctuations in random media", J. Chem. Phys., vol. 106, no. 7, pp. 2741-2751, 1997.

# CM-10-984

## Imagerie 3D par microtomographie à rayons X de matériaux composites ferroélectriques et modélisation de leurs propriétés

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-984

J. Lesseur <sup>1</sup>, C. Elissalde <sup>1</sup>, C. Estournès <sup>2</sup>, G. Chevallier <sup>2</sup>, D. Bernard <sup>1</sup>, U.C. Chung <sup>1</sup>, M. Albino <sup>1</sup>, M. Maglione <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048 - Pessac (France), <sup>2</sup>Université de Toulouse, UPS, INP, Institut Carnot Cirimat - Toulouse (France).

Les matériaux ferroélectriques sont parmi les matériaux fonctionnels les plus utilisés dans le domaine des télécommunications. Ils présentent intrinsèquement la propriété d'accordabilité (i.e variation de la permittivité diélectrique en fonction du champ électrique) ce qui en fait naturellement un candidat de choix pour la réalisation de dispositifs accordables. Ce type d'application nécessite un contrôle des caractéristiques physiques du matériau (permittivité, température de transition, pertes diélectriques...). Cependant, les valeurs élevées de permittivité sont associées à d'importantes pertes diélectriques, facteur limitant du point de vue des applications. L'enjeu consiste donc à trouver un compromis et à développer un matériau ferroélectrique qui présente les propriétés suivantes : faibles pertes diélectriques, haute accordabilité et permittivité modérée.

Dans cet objectif, un nouveau type de matériau composite est proposé. Des particules diélectriques de MgO obtenues par atomisation sont dispersées dans une matrice ferroélectrique ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ ), et le mélange est ensuite densifié par Spark Plasma Sintering (SPS). Une méthodologie innovante est développée afin de caractériser les liens qui existent entre la microstructure 3D et les propriétés physiques résultantes. Elle consiste à 1) imager les matériaux aux états initiaux (mélange de poudre) et finaux (céramique SPS) par microtomographie à rayons X ; 2) déterminer les propriétés ferroélectriques et 3) modéliser ces propriétés ferroélectriques. Le frittage par SPS permet d'obtenir des composites anisotropes : les inclusions diélectriques de MgO sont déformées sous la pression uniaxiale, donnant de larges disques de faibles épaisseurs et les caractérisations diélectriques mettent en évidence une anisotropie macroscopique des propriétés. Grâce à de puissants outils de traitement des images,

des simulations 3D de l'accordabilité sont réalisées à partir de la microstructure 3D des composites obtenue par microtomographie X. Les résultats de ces simulations seront confrontés aux mesures expérimentales.

# AF-10-991

## Propriétés magnétiques spécifiques de nanoparticules d'argent issues de la décomposition de poudre d'oxalate

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-991

H. Le Trong <sup>1</sup>, V. Baco <sup>2</sup>, M. Gougeon <sup>2</sup>, P. Tailhades <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>1,3 - Toulouse (France), <sup>2</sup>1,2 - Toulouse (France).

Propriétés magnétiques spécifiques de nanoparticules d'argent issues de la décomposition de poudre d'oxalate

LE TRONG H.,<sup>1,3</sup>BACO V.,<sup>1,2</sup>GOUGEON M.,<sup>1,2</sup>TAILHADES Ph.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institut Carnot CIRIMAT, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

<sup>2</sup> UMR CNRS 5085, Institut Carnot CIRIMAT, Toulouse, France

<sup>3</sup> Ho Chi Minh City University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

La décomposition de l'oxalate d'argent commence vers 100°C et conduit à la formation de nanoparticules d'argent métallique. La réactivité et la capacité de frittage de ces nanoparticules les rendent très intéressantes pour le brasage de composants électroniques à des températures inférieures à 300°C [1]. En outre, un traitement thermique effectué à 125°C pendant 200 heures, sous vide, permet à la fois d'atteindre une décomposition complète de l'oxalate et de stabiliser les nanoparticules d'argent pur à des tailles moyennes de l'ordre de 10 nm. Ces nanoparticules sont diamagnétiques à température ambiante avec une susceptibilité égale à  $-1.8 \cdot 10^{-7} \text{ emu/Oe/g}$ , proche de celle de l'argent massif. Cependant, la courbe d'aimantation en fonction de la température n'affiche pas un comportement diamagnétique conventionnel lors de mesures sous un champ de 20 kOe. D'après notre étude préliminaire, la transition magnétique observée entre 40 K et 60 K (figure 2) pourrait être attribuée à une transition inhabituelle diamagnétique-ferromagnétique. En dessous de ces températures, la valeur de l'aimantation s'accroît fortement pour atteindre 0,9 uem/g environ à 2 K.

Fig. 1: Image MET d'Ag nanoparticules obtenues après un traitement thermique à 125°C pendant 200h sous vide.

Fig. 2: ZFC et FC courbes d'Ag nanoparticules obtenues après un traitement thermique à 125°C pendant 200h sous vide.

[1] K. Kiryukhina, H. Le Trong, Ph. Tailhades, J. Lacaze, V. Baco, M. Gougeon, F. Courtade, S. Dareys, O. Vendier, L. Raynaud, *Scripta Mater.* 68 (2013) 623–626.

# AF-10-1001

## Co<sub>1.7</sub>Fe<sub>1.3</sub>O<sub>4</sub> spinel iron cobaltite thin films: preparation by RF magnetron sputtering and study of their spinodal decomposition.

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1001

M.A. Bui, H. Le Trong, C. Bonningue, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades.

CIRIMAT - Toulouse (France).

Pure thin films of Co<sub>1.7</sub>Fe<sub>1.3</sub>O<sub>4</sub> spinel iron cobaltites were prepared for the first time by radio frequency (RF) sputtering. The sputtering conditions (argon pressure and radio frequency power) directly govern the reduction of deposited spinel phase. At a moderate fixed power (30W), when argon pressure increases from 0.5Pa to 1.5Pa, the dominant deposited phase was changed from spinel phase at 0.5 Pa to monoxide phase at 1.5Pa. At low pressure (0.5 Pa), the minor quantity of monoxide phase is also studied versus the RF power. Films of about 300nm thickness were then deposited on quartz substrates, at the optimized deposition conditions for obtaining spinel phase. Such films are made of small crystallites of about 20 to 30nm in diameter.

Because Co<sub>1.7</sub>Fe<sub>1.3</sub>O<sub>4</sub> films have a composition located in the miscibility gap of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, they can be submitted to spinodal transformation below about 900°C. In this work, this transformation was confirmed at 600 °C by X-ray diffraction: when processing time grows, the characteristic peaks of the initial spinel phase are progressively split into two peaks, corresponding to two phase (Co-rich phase and Fe-rich phase). This division also revealed by X-ray energy dispersive spectroscopy in scanning transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and electrical measurements, demonstrates pertinently the spinodal decomposition, which was previously studied on iron cobaltite powder [1] and iron cobaltite thin films prepared by sol-gel deposition [2].

[1] H. Le Trong, A. Barnabé, L. Presmanes, P. Tailhades. *Solid State Sciences*, 10, 550 (2008).

[2] K. J. Kim, J. H. Lee, C. S. Kim. *Journal of the Korean Physical Society*, 61, 1274-1278 (2012).

# AF-10-1011

## Caractérisations structurale, magnétique et thermique de poudres amorphes de type FINEMET préparé par broyage mécanique humide

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1011

B.V. Neamtu <sup>1</sup>, O. Isnard <sup>2</sup>, I. Chicinas <sup>1</sup>, F. Popa <sup>1</sup>, T.F. Marinca <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Materials Science and Engineering Department, Technical University of Cluj-Napoca, 400614 Cluj-Napoca, Romania - Cluj-Napoca (Roumanie), <sup>2</sup>Institut Néel, CNRS / University Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble, Cédex 9, France - Grenoble (France).

Cette étude présente l'élaboration et la caractérisation d'alliage amorphe de type FINEMET préparé sous la forme de poudre. L'alliage amorphe de composition  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  (at. %) a été préparé par broyage mécanique par voie humide (en utilisant le benzène comme agent de contrôle de processus PCA) à partir d'un mélange de poudre élémentaire. La poudre obtenue a été étudiée du point de vue morphologique, structural, thermique et magnétique. Après 15 heures de broyage mécanique sous benzène, l'alliage est obtenu à l'état nanocristallin. Augmentant la durée de broyage conduit à l'amorphisation progressive de l'alliage. L'amorphisation complète de l'alliage est atteinte après 80 heures de broyage mécanique humide. Une diminution significative de la taille des particules est observée au cours de la formation de l'alliage, l'augmentation supplémentaire de la durée de broyage ne conduit pas à d'importantes modifications de la taille des particules. Les mesures calorimétriques différentielles (DSC) ont mise en évidence la cristallisation primaire de l'alliage à environ 570 °C conduisant à la formation d'un mélange entre une phase à base de Fe-Si et de borures de fer. La température de Curie de la poudre amorphe est d'environ 280 °C. Les études de diffraction des rayons X (DRX) de l'alliage cristallisé (chauffée jusqu'à 900 °C) révèlent la présence de la phase NbC dans la microstructure de l'alliage en raison de la contamination de la poudre par le carbone issu de la décomposition du benzène. La diminution de l'aimantation à saturation de la poudre lors de l'augmentation du temps de broyage a été observée et a été expliquée compte tenue des modifications structurales et chimiques induites par les processus de broyage mécanique. Un recuit à 300 °C conduit au renforcement de l'aimantation à saturation grâce à l'élimination des



contraintes structurales et l'élimination du benzène adsorbé sur la surface de la poudre.

#### Références

[1] B. V. Neamțu, O. Isnard, I. Chicinaș, C. Vagner, N. Jumate, P. Plaindoux, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 364–369.

[2] E. Fečová, P. Kollár, J. Füzér, J. Kováč, P. Petrovič, V. Kavečanský, *Mater. Sci. Eng. B*, 107 (2004) 155-160.

[3] B.V. Neamțu, T.F. Marinca, I. Chicinaș, O. Isnard, F. Popa, P. Pășcuță, *J. Alloys Compd.* (2014) 1–7.

# CM-10-1012

## Dispersion and individualization of SWNT in hydrosoluble polymer solutions

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1012

F. Torres-Canas <sup>1</sup>, C. Zamora-Ledezma <sup>2</sup>, C. Blanc <sup>1</sup>, P. Silva <sup>2</sup>, E. Anglaret <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>L2C-UM2 - Montpellier (France), <sup>2</sup>IVIC - Caracas (Venezuela, république bolivarienne du).

Carbon nanotubes are widely used as nanocharges in polymer matrix composites for improving mechanical or electrical properties. Nanocomposites can be prepared either in the solid or in the liquid state, and in the latter case by mixing nanotubes with either melted polymers or polymer solutions. To date, controlled dispersion of CNTs in a solution or a composite remains a challenge, due to the strong van der Waals binding energies associated with the CNT aggregates. Dispersion of nanotubes with high yields, as well as high amounts of individual nanotubes, can be prepared in water with the help of surfactants. However, when using such suspensions as precursors for nanocomposites, the final materials will contain some surfactants which will influence their physical properties. On the other hand, dispersing nanotubes directly in polymer solutions without using surfactants leads to low yields and poor individualization.

In this work, we propose an alternative and simple way to disperse single-walled carbon nanotubes (SWNT) in aqueous solutions of two hydrosoluble polymers, polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinyl pyrrolidone (PVP). We measure the yield using visible-NIR absorption spectroscopy, and we probe both the chemical environment of the nanotubes and the effectiveness of individualization from coupled Raman/Photoluminescence studies. First, we mix aqueous suspensions of SWNT stabilized with bile salts (BS) with aqueous solutions of PVA, and we evidence a direct exchange of BS molecules and PVA chains at the surface of SWNT. By contrast, no exchange is observed with PVP. Second, we show that a simple dialysis process leads to the preparation of aqueous suspensions of SWNT covered by PVA or PVP with high yields and an effective individualization of the nanotubes. This simple method opens a new way for preparing surfactant-free polymer matrix composites with high concentrations of individual SWNT.



# AF-10-1041

## Mesures de durée de vie par OCVD sur matériaux III/V dédiés au PV sous concentration solaire

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-1041

A. Perona, M. Caussanel.

PROMES-CNRS - Perpignan (France).

Les cellules solaires multi-jonction à base de matériaux III/V atteignent aujourd'hui des rendements de conversion photovoltaïque supérieurs à 44 % sous concentration solaire. Le record actuel sur cellule triple-jonction InGaAs/GaAs/InGaP est de 44.4 % à 302 soleils [1]. Les étapes technologiques pour réaliser ces cellules sont lourdes (croissances épitaxiales sur plusieurs substrats, wafer bonding). Le processus de fabrication peut être allégé en utilisant des matériaux de gap différents tels que des quaternaires AlGaAsSb qui sont en accord de maille sur GaSb en faisant varier leur teneur en As [2]. Le GaSb a le rôle du matériau à faible gap (0.72 eV) et le AlGaAsSb celui des matériaux à plus grand gap, fonction de la composition en aluminium (0.72 eV pour 0 % d'Al et jusqu'à 1.66 eV pour 100 % d'Al).

L'optimisation des épaisseurs des couches nécessite la connaissance des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires qui dépendent de la durée de vie des porteurs minoritaires. A ce jour, aucune étude de durée de vie de porteurs minoritaires dans du AlGaAsSb n'a été menée.

Un banc de mesure de durée de vie par OCVD (Open Circuit Voltage Decay) [3, 4] a été monté au laboratoire PROMES. Pour valider la méthode sur des matériaux aux durées de vie connues, des diodes n<sup>+</sup>p en GaAs réalisées par EJM à l'IES (Montpellier) ont été testées. Les durées de vie des électrons dans du GaAs dopé ( $5E17 \text{ cm}^{-3}$ ) sont comparées à celles de la littérature. Elles présentent une dépendance au niveau d'injection et au diamètre des contacts (cf figure). La suite de ce travail concerne l'étude des quaternaires AlGaAsSb.

[1] <http://sharp-world.com/corporate/news/130614.html>

[2] Y. Cuminal et al., Chem. and App. of Nanostructures (Nanomeeting 2011), Proc. of, pp. 584-587, 2011

[3] B. R. Gossick, Phys. Rev., 91 (4), pp. 1012-1013, 1953

[4] M. A. Green, Solar Cells, 11 (2), pp. 147-161, 1984

# AF-10-1054

## L'obtention de l'alliage nanocristallin Fe – 15% massique Si par broyage mécanique

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-1054

C.D. Stanciu <sup>1</sup>, F. Popa <sup>1</sup>, I. Chicinas <sup>1</sup>, O. Isnard <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Departement de Science et Génie des Matériaux, Université Technique de Cluj-Napoca - Cluj-Napoca (Roumanie), <sup>2</sup>Institut Néel, CNRS / Université J. Fourier - Grenoble (France).

L'alliage Fe-Si ayant une teneur de 15% massique Si a été obtenu à l'état nanocristallin par broyage mécanique de poudres élémentaires de fer et de silicium. Le processus de broyage mécanique a été effectué dans un broyeur planétaire d'haute énergie (type Fritsch Pulverisette 4) sous l'atmosphère d'argon. La diffraction des rayons X montre que l'alliage est formé après 4 heures de broyage mécanique. La taille moyenne de cristallites décroît avec l'augmentation du temps de broyage. La morphologie des particules a été étudiée par microscopie électronique de balayage (SEM). L'étude morphologique montre l'existence des deux types de particules pour l'échantillon de départ qui évoluent vers un seul type de particules ayant une forme polyédrique pour les longs temps de broyage. Les mesures de calorimétrie différentielle (DSC) ont montré que la température de Curie décroît du 770°C (température de Curie du fer pur), pour le mélange de départ jusqu'à 575°C pour l'alliage broyé mécaniquement pour 8 heures. L'évolution de la température de Curie avec le temps de broyage a été étudiée par des mesures thermomagnétiques. Les mesures thermomagnétiques confirment les résultats obtenues par DSC. L'aimantation des poudres diminue de manière exponentielle avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à 8 heures. Les variations de la température de Curie et de l'aimantation montrent une formation continue de l'alliage, considérant aussi les rayons X on peut conclure que l'alliage est formé après 8 heures de broyage. La formation de l'alliage est amplifiée par des recuits à 400°C pour 4 heures. Pour les faibles temps de broyage les recuits font augmenter la quantité de l'alliage obtenu par broyage avec l'effet de croissance de l'aimantation. Pour les longs temps de broyage l'effet de recuit devient faible et l'aimantation après broyage et après broyage et recuit restent les même.

# CM-10-1085

## Propriétés thermiques de composites nanotubes de carbone verticalement alignés / époxy

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1085

J. Bouillonc<sup>1</sup>, E. Charon<sup>2</sup>, M. Pinault<sup>2</sup>, G. Bernhart<sup>3</sup>, G. Le Blanc<sup>1</sup>, M. Mayne-L'hermite<sup>2</sup>, P. Olivier<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>CEA, DAM, GRAMAT, F- 46500 Gramat, France - Gramat (France), <sup>2</sup>CEA, IRAMIS, NIMBE, Laboratoire Francis Perrin (CEA-CNRS URA 2453), 91191 Gif-sur-Yvette, France - Gif Sur Yvette (France), <sup>3</sup>ICA (Institut Clément Ader), UPS (Université de Toulouse), Mines Albi, 81013 Albi, France - Albi (France).

Les nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) présentent des potentialités d'application dans divers domaines et font souvent l'objet d'une étape de mise en forme par infiltration d'une matrice polymère afin d'obtenir des matériaux composites manipulables et intégrables. Notre travail est focalisé sur l'étude des propriétés thermiques de ces matériaux, avec pour finalité, leur utilisation comme éléments conducteurs thermiques. A ce jour, peu d'articles relatent les propriétés thermiques mesurées sur ce type de matériaux [1-5] et la maîtrise des gammes de conductivité thermique en fonction des différentes sources de VACNT n'est pas encore atteinte.

L'objectif de notre travail est de déterminer l'effet des caractéristiques des VACNT et des composites sur la diffusivité et la conductivité thermique, et de comparer les niveaux de conductivité atteints à ceux mesurés sur un composite à NTC aléatoirement répartis obtenu par dispersion de VACNT. Pour cela, des VACNT présentant un diamètre externe et une teneur volumique différents ont été synthétisés par CVD d'aérosol [6], puis recuits à haute température afin de diminuer la présence de défauts structuraux. Puis, ils ont été imprégnés avec une matrice époxy et polis sur les deux faces. Les échantillons ont été caractérisés par MEB, MET et HRMET, ATG, et spectroscopie Raman. Les mesures thermiques ont été réalisées par la méthode de flash laser.

Nous mettrons en évidence le rôle important de la structure des NTC sur la conduction thermique, les VACNT recuits pouvant atteindre, à température ambiante, des niveaux de conductivité de 280 W/mK. Nous discuterons les effets du diamètre et de la teneur volumique en NTC, en particulier dans le cas des matériaux composites. Dans ce dernier cas, les valeurs de conductivité thermique les plus

élevées sont d'un ordre de grandeur plus faible que celles des VACNT mais restent élevées pour des matériaux composites à matrice organique. Enfin, nous montrerons l'intérêt d'utiliser de tels réseaux anisotropes puisque leur niveau de conductivité est de deux ordres de grandeur plus élevé que celui obtenu pour les matériaux contenant des NTC aléatoirement répartis.

[1] H. Huang et al., Adv. Mat. 2005

[2] W. Lin et al, Carbon 2012

[3] K.K.K. Koziol et al., Composites Science and Technology 2011

[4] A.M. Marconnet et al., ACS Nano 2011

[5] P.B. Kaul et al., Journal of Composite Materials 2012

[6] C. Castro et al., Carbon 2010



# AF-10-1092

## Comparaison des propriétés supraconductrices de NbN et NbSi en couches minces obtenus par PVD magnétron en mode HiPIMS

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1092

V.D. Cammilleri <sup>1</sup>, O. Antonin <sup>1</sup>, S. Manieros <sup>1</sup>, P. Lecoeur <sup>2</sup>, B. Belier <sup>1</sup>, M. Piat <sup>3</sup>, D. Bouchier <sup>1</sup>, T. Minea <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>CNRS (France), <sup>2</sup>Université Paris-Sud (France), <sup>3</sup>Université Paris Diderot (France).

Les procédés plasmas pour le dépôt de couches minces ont connu un réel engouement avec l'avènement des procédés impulsions haute puissance – IPVD (Ionized Physical Vapor Deposition) et HiPIMS [1](High Power Impulse Magneton Sputtering). Il est devenu possible d'exciter le plasma avec plus de 10 kW/cm<sup>2</sup> de puissance instantanée, pendant des durées de temps très brèves (~10 µs) conduisent non seulement à la pulvérisation du matériau cible, mais aussi à son ionisation lors du passage de la vapeur pulvérisée à travers le plasma.

Dans certains cas, une ionisation quasi-complète de la vapeur (vers le régime self-sputtering) peut être atteinte. Il s'agit donc d'un dépôt formé par apport majoritaire d'ions car le flux ionique au substrat est plus important que celui des neutres, ce qui distingue le HiPIMS des procédés PVD classiques.

Le Nb<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> est déposé en couche mince une méthode de co-sputtering RF/HiPIMS [2] à très basse pression sous vide à partir des cibles de Nb et de Si. La composition  $x$ , contrôlée au cours du dépôt, fixe le comportement de l'alliage à très basse température. En effet, le Nb<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> passe d'un état « isolant d'Anderson » ( $x < 0.09$ ) à un état métallique ( $0.09 < x < 0.13$ ), puis à un état supraconducteur ( $x > 0.13$ ). Il est intéressant de noter que la température de la transition supraconductrice ( $T_c$ ) du Nb<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> peut être ajustée assez finement à travers sa composition. En passant de  $x = 0.13$  à  $x = 0.19$  la  $T_c$  augmente progressivement de zéro jusqu'à environ 1K.

Une étude comparative est effectuée entre les couches NbSi et NbN en exploitant les potentialités du procédé HiPIMS toujours sur la cathode métallique de niobium, mais en atmosphère réactive (Ar/N<sub>2</sub>).

Le projet BOLTO se propose de développer et exploiter ce nouveau type de plasma pour la réalisation des couches supraconductrices à basse température entrant dans la construction des bolomètres. Ce projet est en cours entre deux LaBEX (LASIPS et PIIO) regroupant quatre laboratoires sur le site de l'Université Paris-Sud.

[1] V. Kouznetsov, K. Macak, J. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, Surf. Coat. Technol. 349 122 (2–3) (1999) 290–293

[2] N. Holtzer, O. Antonin, T. Minea, S. Marnieros, D. Bouchier, Surf. Coat. Technol.(2014)

# CM-10-1101

## Propriétés magnétiques et structurales des nanocomposites magnétiques Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe obtenus par broyage mécanique de haute énergie

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1101

V. Pop <sup>1</sup>, S. Mican <sup>1</sup>, O. Isnard <sup>2</sup>, I. Chicinas <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Université Babes-Bolyai, Faculté de Physique, RO-400084 - Cluj-Napoca (Roumanie), <sup>2</sup>Institut Néel, CNRS, Université Joseph Fourier, BP 166X, 38042 - Grenoble (France), <sup>3</sup>Materials Sciences and Engineering Dept., Technical University of Cluj-Napoca - Cluj-Napoca (Roumanie).

Les aimants renforcés par l'échange, "spring magnets", sont des systèmes magnétique nanocomposites de phases douces et dures couplées par interactions d'échange [1]. Les études théoriques [2, 3] montrent que la microstructure du composite, en particulier l'anisotropie de la phase dure et les dimensions des cristallites de la phase douce, joue un rôle déterminant dans l'efficacité du couplage dur/doux. Les matériaux obtenus par broyage mécanique [4] présentent des phases métastables. L'optimisation de la microstructure représente la clef du succès pour perfectionner les propriétés des aimants nanocomposites. Le broyage mécanique combiné avec des recuits appropriés pour affiner la microstructure a été utilisé afin d'obtenir des matériaux magnétiques nanocomposites.

Nos études concernent la recherche des propriétés structurales et magnétiques de nanocomposites magnétiques Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B+10% en poids de  $\alpha$ -Fe préparés par broyage mécanique de haute énergie pendant 2, 4 et 6 h, suivi d'un recuit rapide de 700 à 800 °C pendant des durées s'étalant de 0,5 à 2,5 minutes puis trempés. Nous avons étudiés les effets de différentes conditions de préparation sur les propriétés structurales et magnétiques de nanocomposites magnétiques Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe. La largeur des pics de diffraction de rayons X de la phase magnétique dure augmente avec la durée de broyage et les pics disparaissent après 6 h de broyage. Après recuit, les pics de la phase magnétique dure sont restaurés sans constater une augmentation trop forte des dimensions de cristallites de la phase douce. Le comportement magnétique a été étudié à partir des courbes d'hystérésis et les courbes  $dM/dH$  vs  $H$  dans des champs magnétiques allant jusqu'à 10 T [5]. Nous avons obtenu des champs

coercitifs jusqu'à 0,5 T. Nous avons établie que des temps de recuits longs favorise la croissance du champ coercitif, tout en réduisant l'aimantation rémanente. Le couplage d'échange dans les nanocomposites magnétiques  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$  est analysé en fonction de la durée de broyage et les conditions de recuit.

## Références

- [1] E.F. Kneller, R. Hawig, IEEE Trans. Magn. 27, 3588 (1991).
- [2] R. Skomski, J. Appl. Phys. 76, 7059 (1994)
- [3] R. Skomski et al. IEEE Trans. Magn. 49, 3215 (2013).
- [4] E. Gaffet, G. Le Caër, Encyclopaedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers, Editor H.S. Nalwa, vol. 5, 91 (2004)
- [5] V. Pop, S. Gutoiu, E. Dorolti, C Leostean, O. Isnard, I. Chicinas and O. Pana, J. Alloys Compd. 581 821 (2013).

# CM-10-1159

## Hétérostructures cœur-coquille associant photostriction et magnétostriction

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1159

I. Maurin, M. Presle, R. Cortes, J.P. Boilot, T. Gacoin.

CNRS - Ecole Polytechnique - Palaiseau (France).

Le contrôle optique des propriétés physiques d'un matériau suscite l'intérêt des scientifiques pour des enjeux aussi bien fondamentaux qu'appliqués. L'approche que nous développons depuis quelques années consiste à créer une structure artificielle associant un composé photostrictif (dont le réseau cristallin se déforme sous illumination) avec un composé piézo-magnétique (dont l'aimantation est modifiée sous contraintes mécaniques). Le couplage entre ses propriétés, par transfert des contraintes au travers de l'interface, peut ainsi donner lieu à des effets photomagnétiques, c'est-à-dire à une modification des propriétés magnétiques sous irradiation lumineuse, avec des débouchés possibles en opto-électronique et dans le domaine du stockage de l'information. Cette approche est très similaire à celle mise en œuvre pour les magnétoélectriques artificiels au sein d'hétérostructures combinant piézoélectricité et magnétostriction. Son succès repose sur la croissance contrôlée d'hétérostructures combinant les matériaux choisis de façon à obtenir une interface exempte de défauts qui dissiperaient une partie des contraintes mécaniques. Le choix de la géométrie est également important. En l'absence de modélisations théoriques, c'est à la fois la configuration du couplage (particules cœur-coquille, empilement de couches minces, particules en matrice, etc) et les dimensions des nanostructures qui doivent faire l'objet d'études systématiques.

Nous présenterons ici la croissance d'hétérostructures cœur-coquille à base de solides moléculaires de structure dérivée du Bleu de Prusse et de formule générique  $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$  (avec A : alcalin et M, M' : métaux de transition). Sur la base de mesures de diffraction des rayons X (DRX) réalisées sous irradiation lumineuse, nous chercherons à identifier les paramètres pertinents pour optimiser le couplage: rapport surface/volume pour la phase magnétique, différence de compressibilité entre le cœur et la coquille (DRX sous pression hydrostatique), etc. Pour la configuration où la phase photostrictive (qui se dilate sous illumination) est encapsulée dans une coquille, nous

avons ainsi mis en évidence des effets de confinement, avec un blocage total ou partiel de la photostriction suivant l'épaisseur de la coquille [1,2].

[1] M. Presle et al. *New J. Chemistry* 35 (2011) 1296.

[2] M. Presle et al. accepté, *J. Phys. Chem. C* (2014).

# **AF-10-1169**

## **Couches minces obtenues par MOCVD d'oxyde cuivreux dopées au strontium en tant qu'oxyde transparent conducteur de type p : élaboration et caractérisation**

### **10 - Matériaux fonctionnels**

## **#AF-10-1169**

**L. Bergerot, C. Jiménez, O. Chaix, J.L. Deschanvres.**

**LMGP - Grenoble (France).**

Les oxydes transparents conducteurs sont utilisés dans une large gamme d'applications. Actuellement, ceux qui présentent les meilleures caractéristiques sont tous de type n alors que ceux de type p présentent des conductivités inférieures d'un ordre de grandeur. L'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$  apparaît comme un matériau prometteur pour l'utilisation en tant qu'oxyde conducteur de type p. Selon des calculs théoriques de M. Nolan et al [1], il est possible d'optimiser ses propriétés en le dopant avec du strontium.

Le but de ces travaux est d'élaborer des couches minces d'oxyde cuivreux dopé au strontium par dépôt chimique en phase vapeur, puis de les caractériser. Ils visent à étudier l'influence des paramètres de dépôt tels que la température du substrat, la pression partielle d'oxygène dans le réacteur, ou encore l'influence de la concentration de dopant sur les propriétés électriques et optiques des couches minces. Les effets des recuits thermiques sur ces couches sont également étudiés.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en combinant le dopage au strontium avec des recuits post-dépôt. Les couches ainsi obtenues présentent des résultats prometteurs, avec des transparences de l'ordre de 70% pour des résistances carrées de  $10^4 \Omega/\square$ .

Les effets des paramètres de dépôts, du dopage au strontium et des recuits sur les propriétés structurales, optiques et électroniques des couches minces, ainsi que l'optimisation de ces paramètres, seront présentés.

[1]Michael Nolan, Simon D. Elliott. Thin Solid Films 516 (2008) 1468–1472



# CM-10-1182

## Etude de composés magnétocaloriques $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ pour des applications au-delà de la température ambiante.

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1182

A. Patissier <sup>1</sup>, V. Paul-Boncour <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>ICMPE, UPEC - Thiais (France), <sup>2</sup>ICMPE, CNRS - Thiais (France).

La première application industrielle de l'effet magnétocalorique (EMC) sera très probablement la réfrigération magnétique. Les recherches récentes sur l'EMC se sont donc concentrées sur le développement de matériaux possédant des propriétés magnétocaloriques importantes autour de la température ambiante (-10°C/30°C).

Parmi les nombreux systèmes étudiés, les composés de type  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  sont parmi les plus prometteurs. Ceci est dû à leur EMC géant, leur non toxicité, ainsi qu'à la facilité avec laquelle il est possible de modifier la température de Curie de ces composés, température où l'effet magnétocalorique est maximum.

De nouvelles applications sont envisagées : des pompes à chaleur pour le chauffage domestique, des convertisseurs de chaleur en électricité. La température de fonctionnement de ces applications est supérieure à la température ambiante. C'est pourquoi nous avons cherché à obtenir des matériaux de la famille  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  possédant un EMC géant au-dessus de l'ambiante.

Deux méthodes ont été très étudiées dans le but d'augmenter la température de Curie des composés de type  $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$  qui est aux alentours de -70°C. La première méthode consiste à substituer une partie du fer par du cobalt, ce qui permet d'atteindre une température de Curie de 35°C<sup>[1]</sup> au maximum. La seconde méthode consiste à former des hydrures et permet d'obtenir une température de Curie de 80°C<sup>[2]</sup> au maximum.

Pour obtenir des températures de Curie plus élevées nous avons, pour la première fois, combiné ces deux approches : des composés de formulation  $\text{LaFe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}$  ( $0 < x < 1$ ) ont été synthétisés par mécano-synthèse<sup>[3]</sup> et plusieurs hydrures

ont été formés à partir de ces composés ( $y_H = \{0 ; 0,8 ; 1,5\}$ ). Ainsi le composé  $\text{LaFe}_{10,5}\text{Co}_1\text{Si}_{1,5}\text{H}_{1,5}$  possède une température de Curie d'environ  $140^\circ\text{C}$ .

Les effets de cette approche combinée sur les grandeurs caractéristiques de l'EMC ont été étudiés. Ce qui a permis de mettre en évidence que la combinaison des deux approches ne correspondait pas à une simple addition de leurs effets. Ces résultats vont permettre de sélectionner les stratégies les plus pertinentes pour développer des matériaux magnéto-caloriques au dessus de la température ambiante.

[1] Liu, X.B., X.D. Liu, and Z. Altounian, Journal of Applied Physics, 2005. 98(11) : p. 113904

[2] Chen, Y.F., et al., Journal of Physics-Condensed Matter, 2003. 15(7): p. L161-L167

[3] Phejar, M., Paul-Boncour, V., Bessais, L., INTERMETALLICS, 2010. 18(12): p. 2301-2307

# AF-10-1208

## Etude de la stabilité thermique de l'empilement Pt/ZrO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> pour des applications microcapteurs

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-1208

A. Giani <sup>1</sup>, A. Garraud <sup>2</sup>, P. Combette <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>UM2 - Montpellier (France), <sup>2</sup>Université de Floride - Gainesville (France).

L'objectif de cette étude est l'élaboration et la caractérisation physico-chimique de couches minces de platine pour la réalisation de plateaux chauffants et/ou de microcapteurs thermiques ultra stables (10<sup>-4</sup> – 10<sup>-5</sup> %). Ces derniers nécessitent généralement des résistances de microchauffage pour créer des points chauds et des résistances de détections pour mesurer les variations de température. Ces dispositifs doivent alors supporter des températures d'élaboration et/ou de fonctionnement très élevées (400-800°C) ce qui induit des non reproductibilités et des dérives de leurs propriétés incompatibles avec la réalisation de systèmes ultrastables.

En effet, le platine, qui est un métal noble, a été choisi en raison de sa grande stabilité dans les atmosphères oxydantes. Cependant, il est difficile de l'obtenir avec une bonne adhérence sur un substrat diélectrique (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). L'utilisation de couches d'accrochage (ou d'ancrage) entre le substrat et la couche mince de platine permet de résoudre ce problème.

Dans cette étude, on a principalement étudié l'empilement Pt/ZrO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub> qui présentent des caractéristiques thermodynamiques et chimiques, permettant d'en faire un bon candidat pour l'objectif recherché.

Les essais de vieillissement ont été ici réalisés sur des résistances suspendues de longueur 1 mm et de largeur 50 mm. L'évolution de leur comportement thermo-résistif ( $R_0$ ,  $\alpha$ ) en fonction de la puissance injectée est tracée sur la figure ci-dessous. La variation de  $R_0$  sur la plage de température est inférieure à 0,1% et celle de son coefficient thermoélectrique de 0,3%. L'écart par rapport aux objectifs est plus imputable aux moyens de mesure qu'à une réelle évolution des caractéristiques de la couche avec la température. Des améliorations de ces moyens

sont en cours afin de montrer la stabilité de nos dépôts dans ces environnements sévères.

# AF-10-1227

## Couches minces de solutions solides $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$ déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence : spectroscopie vibrationnelle Raman et propriétés de luminescence.

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1227

A. Taoufyq <sup>1</sup>, F. Guinneton <sup>1</sup>, T. Fiorido <sup>1</sup>, J.C. Valmalette <sup>1</sup>, V. Mauroy <sup>1</sup>, L. Patout <sup>1</sup>, A. Benlhachemi <sup>2</sup>, S. Villain <sup>1</sup>, G. Nolibe <sup>3</sup>, A. Lyoussi <sup>4</sup>, J.R. Gavarrri <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, Aix Marseille Université, CNRS, Université de Toulon, IM2NP UMR 7334, 83957 - La Garde (France), <sup>2</sup>Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla - Agadir (Maroc), <sup>3</sup>Société CESIGMA, signals & systems, 1576 Chemin de La Planquette, 83130 - La Garde (France), <sup>4</sup>CEA/DEN, Département d'Études des Réacteurs, Laboratoire Dosimétrie Capteurs Instrumentation, CEA Cadarache, 13108 - Saint-Paul-Lez-Durance (France).

**Résumé :**

Dans le cadre général du développement de nouveaux capteurs de rayonnement miniaturisés, l'étude porte sur l'efficacité de couches minces luminescentes pouvant être intégrées dans des dispositifs de détection de rayonnements UV, X ou gamma. Des couches minces de tungstate de calcium ( $\text{CaWO}_4$ ), de cadmium ( $\text{CdWO}_4$ ) et de solutions solides  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$  ont ainsi été déposées sur des substrats  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , à température ambiante, par pulvérisation cathodique radiofréquence. A la suite de divers traitements thermiques, les couches ainsi élaborées ont été caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et par spectroscopie Raman. Des phases polycristallines des mêmes composés ont été élaborées par coprécipitation en milieux aqueux : l'existence d'un système de solutions solides et de systèmes biphasés a été démontrée. La diffraction de rayons X montre

que les couches minces déposées sont caractéristiques de phases  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$  et  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{WO}_4$  [1,2]. La microanalyse EDX locale est en accord avec la composition chimique des phases attendues. Les spectres Raman sont en bon accord avec les résultats publiés précédemment sur les poudres de ces composés [3,4]. Les propriétés de luminescence sous excitations UV et rayonnements X des couches minces sont discutées en fonction de la composition x, et comparées à celles des phases obtenues sous forme polycristalline (voir Figure ci-dessous).

[1] R.M. Hazen et al, *Physics and Chemistry of Solids*, 46, 253 - 263 (1985)

[2] M.Daturi et al , *Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 93, 2043- 2053 (1996)

[3] L. S. Cavalcante et al, *CrystEngComm* 14 853-868 (2012)

[4] S.L. Chang , *Materials Chemistry and Physics* 131, 714-718 (2012)

# CM-10-1242

## Carbones fonctionnalisés pour la mise en œuvre de capteurs détectant les micropolluants en milieu aqueux

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1242

**C. Vautrin-UI<sup>1</sup>, A. Chaussé<sup>2</sup>, S. Bouden<sup>2</sup>, B. Cagnon<sup>3</sup>, V. Bertagna<sup>3</sup>, D. Pally<sup>3</sup>, E. Mathieu<sup>3</sup>.**

<sup>1</sup>Centre de Recherche sur la Matière Divisée - Orléans (France), <sup>2</sup>LAMBE - Evry (France), <sup>3</sup>CRMD - Orleans (France).

La contamination des milieux aquatiques, liée aux rejets industriels et aux activités humaines est une préoccupation majeure en terme de qualité environnementale. La directive cadre sur l'eau (DCE) fixe périodiquement les normes de contaminants métalliques ou organiques tolérées.

Les suivis en place actuellement, font appel à des techniques spectroscopiques telles que l'ICPMS ou l'AAS qui, certes, permettent de réaliser des analyses de traces de la plupart des contaminants mais qui restent coûteuses et ont des temps de réponse de plusieurs jours. Dans ce contexte, le développement de capteurs électrochimiques, de taille réduite, peu coûteux, qui présentent une grande sensibilité en terme de détection, de quantification et une grande souplesse d'utilisation sur site semblent particulièrement attractifs.

C'est dans ce contexte que nous avons mis au point des électrodes de carbone, dont la surface, fonctionnalisée à l'aide de groupements complexants des polluants à analyser, permet de détecter qualitativement et quantitativement et sélectivement la présence de contaminants.

Le greffage des fonctions de surface se fait via la réduction électrochimique de sels de diazonium, méthode qui a connu ces dernières années un fort engouement, de par la possibilité de greffer à façon un grand nombre de fonctions organiques à la surface de substrats de nature très variés.

Dans cette étude, le greffage des fonctions complexantes est réalisé par chronoampérométrie sur des électrodes de carbone sérigraphiées SPE (Screen Printed Electrode), et est caractérisé par électrochimie. Le protocole de détection

consiste en deux étapes : adsorption des contaminants sur le carbone fonctionnalisé, suivie de l'analyse électrochimique. Cette dernière est faite selon les cas par réduction cathodique, ou par couplage de différentes techniques électrochimiques pulsées.

En changeant la nature des fonctions greffées à l'électrode, il a été possible de détecter des micropolluants prioritaires de type cations métalliques (PbII ou NiII) ou encore des micropolluants émergents de types résidus médicamenteux. Les seuils de détection obtenus de l'ordre du ppb [1] sont compatibles avec les normes actuellement en vigueur. En conclusion, ces carbones fonctionnalisés s'avèrent être des matériaux particulièrement intéressants pour le développement de capteurs électrochimiques.

[1] S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui, C. Vautrin-UI, *Talanta*, 106, 414-425, 2013.



# CM-10-1254

## Comportement magnétique et magnétocalorique des composés intermétalliques $\text{GdTi}_{1-x}\text{T}_x\text{Ge}$ (avec $\text{T} = \text{Hf, Mo, Zr}$ )

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1254

L. Einchenberger, A. Vernière, T. Mazet.

Institut Jean Lamour - Vandoeuvre Les Nancy.

Les composés intermétalliques  $\text{RTiGe}$  (avec  $\text{R} = \text{Y, La} - \text{Tm}$ ) représentent la première famille d'intermétalliques ternaires stables sur toute la série des terres rares. Tous les composés cristallisent dans la structure-type  $\text{CeFeSi}$  ( $\text{P4/nmm}$ ) [1-2]. Le composé  $\text{GdTiGe}$  est, lui, caractérisé par l'existence d'une deuxième forme structurale à basse température isotype de  $\text{CeScSi}$  ( $\text{I4/mmm}$ ). Des calculs de structures électroniques ont montré que la stabilité des deux structures est très proche dans la famille des composés  $\text{RTiGe}$  [3]. Le changement de structure-type s'accompagne d'un changement de mise en ordre magnétique. Ainsi, les composés s'ordonnent, à haute température, antiferromagnétiquement pour l'isotype de  $\text{CeFeSi}$  ( $T_N = 412 \text{ K}$ ) et ferromagnétiquement l'isotype de  $\text{CeScSi}$  ( $T_C = 370 \text{ K}$ ) [2-4].

L'insertion de carbone (bore) dans les ternaires  $\text{RTiGe}$  permet de stabiliser des composés quaternaires  $\text{RTiGeC}_x$  ( $x \sim 0,1$ ) et  $\text{RTiGeB}_x$  qui présentent la structure-type  $\text{RTiGeC}_x$  dérivée de  $\text{CeScSi}$  dans laquelle les atomes de carbone (bore) occupent le site 2a. Tous les intermétalliques quaternaires sont ferromagnétiques avec des températures de Curie élevées : 390 et 389 K, respectivement pour  $\text{GdTiGeC}_x$  et  $\text{GdTiGeB}_x$  [3, 5]. Comme l'ont montré d'autres études [6], des substitutions du titane par d'autres métaux de transition peuvent être envisagées dans le but de stabiliser la forme isotype de  $\text{CeScSi}$ .

Dans cette étude, nous présenterons les effets de la substitution du titane par le molybdène, le hafnium et le zirconium tant d'un point de vue cristallographique que magnétique en nous attachant à l'évolution de la température de Curie en fonction du métal et du taux de substitution.

Ces nouveaux matériaux pouvant être envisagés comme matériaux magnéto-caloriques pour des applications "haute température", l'évolution selon les substitutions envisagées de leurs propriétés magnéto-caloriques sera également caractérisée.

[1] A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, A.V. Leonov, I.A. Sviridov, I.A. Tskhadadze, S.A. Nikitin, J. Alloys Compd. 267 (1998)

[2] S.A. Nikitin, I.A. Tskhadadze, I.V. Telegina, A.V. Morozkin, Yu.D. Seropegin, J. Magn. Magn. Mater. 182 (1998)

[3] V. Klosek, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2002)

[4] A. Vernière, V. Klosek, R. Welter, G. Venturini, O. Isnard and B. Malaman J. Magn. Magn. Mater. 234, (2001)

[5] P. Lemoine, Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy I (2011)

[6] R. Welter, A.V. Morozkin, V. Klosek, A. Vernière, B. Malaman, J. Alloys Compd. 307 (2000)

# **CM-10-1260**

## **Détection d'explosives nitroaromatiques par des films fluorescents non-poreux de dérivés d'oligophenyleneethynylène**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#CM-10-1260**

**T. Caron <sup>1</sup>, E. Pasquinet <sup>1</sup>, A. Van Der Lee <sup>2</sup>, R. Pansu <sup>3</sup>, V. Rouessac <sup>2</sup>,  
S. Clavaguera <sup>1</sup>, M. Bouhadid <sup>1</sup>, F. Serain-Spirau <sup>4</sup>, J.P. Lère-Porte <sup>4</sup>, P.  
Montméat <sup>5</sup>.**

**<sup>1</sup>CEA-DAM Le Ripault - Monts (France), <sup>2</sup>Institut Européen des Membranes -  
Montpellier (France), <sup>3</sup>ENS Cachan - Cachan (France), <sup>4</sup>Institut Charles  
Gerhardt - Montpellier (France), <sup>5</sup>CEA-DAM Le Ripault - Montpellier (France).**

La fluorescence de couches minces de phenyleneethynylène substitué par 2 fonctions cyclohexylimine peut être éteinte de façon significative par la présence de vapeurs nitro-aromatiques, ce qui n'est pas le cas pour le composé parent non-substitué. La porosité d'une couche mince est normalement considérée comme un facteur essentiel pour une désactivation significative de la fluorescence, mais pour le film de cette étude l'origine est complètement différente : nous avons montré que les couches étudiées ici sont denses et non-poreuses pour des molécules de DNT. L'organisation moléculaire - déterminée par diffraction RX sur monocristal et sur couche mince - dans le film présente peu d'empilement  $\pi$  pour le composé substitué ainsi que pour le composé non-substitué, mais l'orientation du phenyleneethynylène fluorophore par rapport à la surface du film varie en présence de substitution. Dans la couche du composé substitué le fluorophore est quasiment parallèle à la surface, le rendant facilement accessible pour l'extincteur nitroaromatique. Ceci est également observé pour le composé substitué par une chaîne latérale méthoxy au lieu d'une chaîne longue octyloxy. En l'absence de substitution, le fluorophore est tilté ( $60^\circ$ ) par rapport à la surface, ce qui rend l'accès du nitroaromatique délicat. Les expériences de fluorescence montrent que le processus d'extinction dans les couches non-poreuses est dû à une diffusion rapide d'excitons du bulk du film à la surface où ils sont éteints.

# **AF-10-1262**

## **Etude comparative de polymères conducteurs synthétisés par voie chimique et électrochimique**

### **10 - Matériaux fonctionnels**

## **#AF-10-1262**

**Y. Nouar.**

**université 20 Aout 1955 Skikda - Sétif (Algérie).**

Dans ce travail nous avons réalisé la synthèse par voie chimique et électrochimique de deux polymères conducteurs sous diverses conditions (le polypyrrole et la polyaniline) après leurs caractérisations nous avons fait une étude comparative entre les deux modes de synthèse et les propriétés des deux polymères.

La polyaniline a été synthétisée par voie électrochimique sous différentes conditions: (temps, densité de courant, agent dopant, agent oxydant, vitesse d'agitation, concentration du monomère et la température), la mesure de la conductivité électrique et du rendement nous a permis de choisir les conditions opératoires de la synthèse soit chimique ou électrochimique de la polyaniline et du polypyrrole. Les conductivités des polymères synthétisés étaient dans la gamme  $(1.7-6.4) \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la polyaniline et  $(1.4 -5.2) \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour le polypyrrole. Les polyanilines et les polypyrroles synthétisés chimiquement ou électrochimiquement sont caractérisés par conductimétrie électrique; par spectroscopie FTIR pour identifier et confirmer la formation des groupements fonctionnels désirés; par DR-X par DSC par ATG et par balayage voltamétrique pour la caractérisation.

Les résultats ont montrés que la polyaniline synthétisée par voie électrochimique dopée par HCl présente la meilleure conductivité électrique. La voie électrochimique donne des polymères dotés des meilleures conductivités et des particules plus fines.

# **AF-10-1274**

## **Synthèse par voie de chimie douce d'oxyde de zinc sur substrat de zinc métallique.**

### **10 - Matériaux fonctionnels**

## **#AF-10-1274**

**V. Baco-Carles, P. Tailhades.**

**Institut Carnot CIRIMAT - Toulouse (France).**

L'oxyde de zinc est utilisé dans des secteurs industriels très variés tels que les peintures, l'alimentation animale, la pharmaceutique ou l'électronique. En raison d'une forte énergie de liaison de l'exciton, de ses propriétés semi-conductrices à large gap, de ses effets thermo-chrome ou piézoélectrique et de ses potentialités d'application dans des domaines tels que le photovoltaïque, les capteurs, les LED ou l'électronique de spin, ZnO est un matériau multifonctionnel qui fait l'objet d'un grand nombre d'études. L'Institut Carnot CIRIMAT a développé une méthode originale de synthèse par voie de chimie douce, d'oxyde de zinc à la surface de substrat de zinc métallique. Le procédé est basé sur une décomposition thermique sous air à basse température ( $T < 400^{\circ}\text{C}$ ) de précurseurs métal-organiques obtenus par précipitation chimique en solution à la surface du zinc métal. La modification des paramètres chimiques tels que la nature de l'agent précipitant ou le milieu de précipitation a permis de faire varier la nature ainsi que les caractéristiques morphologiques et granulométriques des précurseurs. Ainsi, des oxalates de zinc  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à morphologie parallélépipédique ou aciculaire et des carbonates de zinc  $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à morphologie pyramidale ont été synthétisés. Si la décomposition thermique des précurseurs oxaliques en ZnO submicronique est pseudomorphe, la décomposition thermique des précurseurs à base de carbonate conduit à la formation d'assemblages originaux de ZnO constitués d'aiguilles submicroniques alignées et orientées verticalement sur chacune des faces des grains pyramidaux (Figure 1, 1 cm représente 2,9 micromètres). En accord avec la bibliographie, cette microstructure particulière pourrait présenter des potentialités d'applications dans les lasers UV, les cellules solaires, les LED ou les dispositifs à émission de champ.

# **AF-10-1286**

# **STUDY CORROSION BEHAVIOUR OF**

# **STEEL IN SIMULATED SOLUTION**

# **SATURATED IN CARBON DIOXIDE**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#AF-10-1286**

**Y. Louafi <sup>1</sup>, M. Ladjouzi <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>Ecole normale superieure - Alger (Algérie), <sup>2</sup>University d'alger - Alger (Algérie).**

Abstract

Effect of sodium sulphide on the behaviour of carbon steel in simulated solution was investigated in the absence and presence of carbon dioxide at 50°C using different techniques as potentiodynamic polarization, linear polarization resistance (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). All measurements reveal that the corrosion resistance is strongly dependent on both sulphide concentrations and immersion times. Polarization measurements and immersion tests revealed remarkable increase in the corrosion rate in the presence of dissolved CO<sub>2</sub> species and/or sulfide ions. Solutions containing dissolved CO<sub>2</sub> -S<sup>2-</sup> species exhibited lower corrosion resistance than those obtained in S<sup>2-</sup> -solution. The immersion test results were compared to those measured at 960 min in S<sup>2-</sup>- CO<sub>2</sub>. Similar impedance type behaviour was obtained with higher corrosion rates for the lower sulfide concentrations.

# AF-10-1337

## Structural, magnetic and magnetocaloric properties in Eu doped manganites $\text{La}_{0,75-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1337

M. Moumene <sup>1</sup>, I. Moussaoui <sup>2</sup>, A. Cheikhrouhou <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Ecole Préparatoire aux Sciences et Techniques - Annaba (Algérie), <sup>2</sup>Université Badji Mokhtar - Annaba (Algérie), <sup>3</sup>Laboratoire de Physique des Matériaux. Faculté des Sciences de Sfax - Sfax (Tunisie).

We investigate the effect of Europium doping on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0,75-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$  (0  x  0.2) powder samples. Our polycrystalline compounds were synthesized using the Sol-gel technique. X-ray diffraction characterizations showed that all our studied samples crystallize in the distorted orthorhombic system with Pnma space group. Magnetization measurements versus temperature in a magnetic applied field of 0,05T showed that all our samples exhibit a paramagnetic to ferromagnetic transition when the temperature decreases. The substitution of La by Europium amount induces a decreasing of the Curie temperature  $T_c$  value with decreasing the average A-site ionic radius  $\langle r_A \rangle$ , which is consistent with large cationic disorder. A large magnetocaloric effect (MCE) has been observed in all samples with make them promising candidates for magnetic refrigerators around room temperature.

# **CM-10-1382**

## **Films NiCoMnIn à transformation magneto-structurale à la température ambiante**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#CM-10-1382**

**G. Crouigneau, D. Bourgault, P. Laureline.**

**CNRS - Grenoble (France).**

**Films NiCoMnIn à transformation magneto-structurale à la température ambiante**

G. Crouigneau (1), D. Bourgault(1), L. Porcar(1), P. Schuster (2), P. Courtois (3), B. Mestrallet(3)

E. Mossang(1), S. Pairis(1) & E. Eyraud(1)

(1) Institut Néel / CRETA, CNRS, 25 Avenue des Martyrs, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9

(2) Schneider Electric, 549 Avenue des Jeux Olympiques, 38100 Grenoble

(3) Institut Laue Langevin, 6 rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble

Les matériaux multifonctionnels de type Heusler connaissent un intérêt croissant depuis les années 90 en raison de leurs applications basées sur leurs propriétés magnétoélastiques, magnétorésistives, magnétocaloriques [1] et piezorésistives [2]. La maîtrise de leurs compositions est indispensable pour maîtriser leurs types et leurs températures de transformation [3]. Les capacités des matériaux dépendent surtout de leur variation d'aimantation  $\Delta M$  lors de la transition structurale du premier ordre. Avoir une transition d'un état parent magnétique vers un état non-magnétique (anti-ferromagnétique ou paramagnétique) à basse température permet donc d'obtenir les meilleures performances. Pour ces raisons, les alliages de types



Ni<sub>2</sub>MnX (X= In, Sn ou Sb) semblent très prometteurs. A ce jour, la plupart des travaux ont été obtenus sur des matériaux massifs, mais peu de résultats ont été présentés sur films minces ou épais.

Nous proposons une nouvelle méthode d'élaboration à base de co-pulvérisation, de films libérés de type Ni<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>Mn<sub>25+x</sub>In<sub>25-x</sub> (avec 8,8<x<15). Nous montrons qu'il est possible de maîtriser ainsi facilement leurs compositions et donc leurs propriétés. Un dopage en Co permet une augmentation de la température de Curie. Des films de quelque millimètre carrés pour une épaisseur de 3 à 4μm ont ainsi été obtenus.

Une étude structurale a été conduite par caractérisation FEG, EDX et RX sur différents films.

Les propriétés fonctionnelles type magnétorésistance et effet magnétocalorique ont également été étudiées en fonction de la composition des films.

Certains films montrent un changement d'état magnétique lors de la transformation de phase (martensite – austénite ) sur une fenêtre de température de l'ordre de 50K avec une hystérésis caractéristique des matériaux de type Heusler.

[1] R. Niemann, et al, Applied Physics Letters. 97 (2010) 222507

[2] L. Porcar, et al, Applied physics Letters. 100 (2012) 152405

[3] W. Ito, et al, Metallurgical and Materials Transaction A. 38 (2007) 759

# CM-10-1402

## Matériaux piézoélectriques sans plomb pour transducteurs acoustiques

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1402

M. Pham Thi <sup>1</sup>, P. Marchet <sup>2</sup>, F. Levassort <sup>3</sup>, C. Blantignies <sup>4</sup>, A.C. Hladky <sup>5</sup>.

<sup>1</sup>Thales TRT - Palaiseau (France), <sup>2</sup>SPCTS - Limoges (France), <sup>3</sup>UFRT - Tours (France), <sup>4</sup>Vermon - Tours (France), <sup>5</sup>ISEN - Lille (France).

Les céramiques PZT sont utilisées pratiquement dans tous les dispositifs du fait de leur faible coût de production et de leur performance. Les excellentes propriétés piézo-électriques de ces oxydes perovskite complexes ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ou PZT,  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ou PMN-PT,...) sont dues à la présence du plomb qui est un élément principal. Du fait de la politique sanitaire et environnementale relative à l'élimination du plomb dans les matériaux, l'alternative des céramiques sans plomb est une question à résoudre pour les industriels. L'inscription de PZT dans l'annexe 15 de REACH en décembre 2012 conduit impérativement aux projets de leur substitution. Cet exposé présentera l'état de l'art sur les matériaux piézoélectriques sans plomb et les pistes de travail des céramiques aux monocristaux et céramiques texturées. Les propriétés des matériaux à base de  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{K/NaNbO}_3$  issus des projets français seront comparées pour éclairer le potentiel de substitution. Quelques exemples des applications potentiels, LF Langevin transducteur et HF médical transducteur, seront présentés.

# **AF-10-1406**

## **Etudes des propriétés structurales et vibrationnelles de la solution solide Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>WO<sub>4</sub>**

### **10 - Matériaux fonctionnels**

## **#AF-10-1406**

**B. Bakiz <sup>1</sup>, A. Taoufyq <sup>2</sup>, A. Benlhachemi <sup>1</sup>, A. Hallaoui <sup>1</sup>, S. Villain <sup>2</sup>, J.C. Valmalette <sup>2</sup>, F. Guinneton <sup>2</sup>, M. Ezahri <sup>3</sup>, J.R. Gavarri <sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla, Agadir, Maroc - Agadir (Maroc),  
<sup>2</sup>Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, Aix Marseille Université, CNRS, Université de Toulon, IM2NP UMR 7334, 83957 - Toulon (France), <sup>3</sup>Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla, Agadir, Maroc - Agadir (Maroc).

Dans ce travail, nous étudions les propriétés structurales et vibrationnelles du système BaWO<sub>4</sub>-PbWO<sub>4</sub> préparé par la voie solide à partir des oxydes de base BaO, WO<sub>3</sub> et PbO. Une série de onze échantillons de la série de tungstate Ba<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> avec x variant entre 0 et 1, a été obtenue après chauffage de précurseurs à 1000 ° C. Les échantillons ainsi élaborés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et par spectroscopie Raman. La diffraction des rayons X montre que ces poudres se cristallisent dans une structure tétragonale de type scheelite avec groupe d'espace I4<sub>1</sub> / a. Les spectres Raman sont en bon accord avec les résultats publiés précédemment sur des composés similaires.

# AF-10-1409

## Etude de l'« Extrudabilité » de couches actives à hétérojonction D/A pour application en cellule solaire PhotoVoltaïque Organique

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1409

A. Nourdine, L. Perrin, N. Albérola, L. Flandin.

LEPMI, UMR 5279, CNRS-Grenoble INP-Université de Savoie-Université J. Fourier LMOPS - F-73376 Le Bourget-Du-Lac Cedex (France).

La morphologie de la couche active et l'organisation des deux matériaux donneur D et accepteur A utilisés impactent les performances des cellules photovoltaïques organiques. Leur optimisation implique un accroissement de la surface de l'interface D/A et la maîtrise de la taille des domaines (10-20nm<sup>1</sup>). La nouvelle approche proposée consiste à élaborer des couches actives à hétérojonction D/A contrôlée au moyen d'un procédé original sans solvant: l'extrusion.

Pour l'obtention d'une morphologie à chemins D et A continus et contrôlés, indispensable pour le bon fonctionnement de la couche active (fig.1), les viscosités des deux polymères D et A devraient être similaires<sup>2</sup>. Ainsi, le choix des deux polymères D et A a été guidé par leurs propriétés fonctionnelles et leurs propriétés de mise en œuvre par extrusion. Un poly(3-octylthiophène) P3OT commercial a été choisi comme polymère D et le polystyrène PS greffé par un taux optimal<sup>3</sup> en fullerène C<sub>60</sub>, PSNC<sub>60</sub>MS comme polymère A. Ce dernier a été synthétisé<sup>4</sup> afin de combiner les propriétés photovoltaïques de C<sub>60</sub> et les propriétés de mise en œuvre par extrusion de PS.

Ce travail a permis de développer deux polymères D et A «extrudables» pour une production à grande échelle de cellules solaires par un procédé sans solvant et respectueux de l'environnement, tout en améliorant la structuration de la couche active et sa stabilité morphologique à la recherche d'une amélioration des performances PV.

- <sup>1</sup> J. E. Slota, X. He, and W. T. S. Huck, *Nano Today*, vol. 5, 231-242, 2010
- <sup>2</sup> I. S. Miles, and A. Zurek, *Polymer Engineering & Science*, vol. 28, 796-805, 1988
- <sup>3</sup> L. Perrin, A. Nourdine, E. Planes, C. Carrot, N. Alberola, and L. Flandin, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 51, 291-302, 2013
- <sup>4</sup> A. Nourdine, L. Perrin, R. de Bettignies, S. Guillerez, L. Flandin, and N. Alberola, *Polymer*, vol. 52, 6066-6073, 2011

# CM-10-1440

## Synthèse et caractérisation d'un nouveau copolymère fluoré à faible bande interdite pour application en cellules photovoltaïques organiques

10 - Matériaux fonctionnels

### #CM-10-1440

H. Medlej<sup>1</sup>, A. Nourdine<sup>1</sup>, H. Awada<sup>2</sup>, A. Mamatimin<sup>3</sup>, D.L. Christine<sup>2</sup>, W. Guillaume<sup>3</sup>, L. Flandin<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>LEPMI, UMR 5279, CNRS-Grenoble INP-Université de Savoie-Université J. Fourier LMOPS - F-73376 Le Bourget-Du-Lac Cedex (France), <sup>2</sup>IPREM CNRS-UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc - 2 Avenue Président Angot, 64053 Pau Cedex 9 (France), <sup>3</sup>Université de Bordeaux, Laboratoire IMS, UMR CNRS 5218, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Biologie et Physique - 16 Avenue Pey Berland, 33607 Pessac Cedex (France).

L'utilisation des polymères semi-conducteurs de type poly(3-alkylthiophène)s comme matériau donneur a été largement exploitée à cause de leur excellente solubilité dans les solvants organiques usuels et de leur bonne stabilité thermique. Les meilleurs rendements photovoltaïques ~3-4%<sup>1</sup> ont été obtenus à partir des cellules solaires à base de poly(3-hexylthiophène) P3HT comme donneur et d'un dérivé soluble du fullerène PC<sub>60</sub>BM comme accepteur d'électrons. Cependant, l'étroite gamme d'absorption 300-650nm du P3HT est l'une des principales limitations du rendement des dispositifs à base de ce polymère. Pour pallier ce problème, une approche très étudiée récemment consiste à «élargir» la gamme spectrale d'absorption par l'utilisation des polymères à faible gap LBG<sup>2</sup> présentant des niveaux HOMO et LUMO adéquats pour le bon fonctionnement de la cellule solaire.

Pour cet objectif, le LEPMI-LMOPS développe de nouveaux polymères par modification chimique de polymères LBG performants (6%). Elle consiste à la copolymérisation d'un motif fluoré accepteur à base de benzothiadiazole ffBT et d'un motif donneur à base d'un dérivé de dithiénosilole DTS. L'utilisation du motif fluoré au lieu de l'hydrogéné a permis d'améliorer les performances photovoltaïques grâce à l'ajustement des niveaux HOMO et LUMO<sup>3</sup> par l'introduction du fluor.

Dans cette communication, la synthèse de ce nouveau polymère LBG fluoré PDTsffBT (Fig.1) sera développée et ses propriétés structurales, optiques, électrochimiques ainsi que ses performances photovoltaïques seront présentées et comparées avec celles du polymère hydrogéné PDTsBT synthétisé également au sein de notre équipe.

- <sup>1</sup> M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, Adv. Mater. 2011, 23, 3597
- <sup>2</sup> R. C. Coffin, J. Peet, J. Rogers and G. C. Bazan, Nat. Chem. 2009, 1, 657–661
- <sup>3</sup> S. C. Price, A. C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 4625-4631

# CM-10-1450

## DISSIPATION DES EFFETS THERMIQUE SUR LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES A CONCENTRATION PAR DES COMPOSITES PCM/GRAPHITE

10 - Matériaux fonctionnels

#CM-10-1450

S. Pincemin <sup>1</sup>, E. Giudicelli <sup>2</sup>, N. Martaj <sup>1</sup>, Y. Cuminal <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>EPF Ecole d'ingénieur / IES - Montpellier (France), <sup>2</sup>IES - Montpellier (France).

Les cellules solaires multi-jonctions, utilisées pour les systèmes solaires photovoltaïques à concentration, promettent de fournir de l'énergie électrique à un coût moindre par rapport aux systèmes photovoltaïques traditionnels. En 2013, les niveaux de performance observés ont atteint les valeurs de 44% des cellules à triple jonction sous 942 soleils (soit  $942\,000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) et de 44,7% sous 297 soleils pour une jonction quaternaire.

Pour toutes ces technologies, l'accroissement du rendement est consécutif à une amélioration de la conception de la cellule et à une augmentation du flux reçu et absorbé. Or, lorsque le niveau de concentration solaire est élevé, la totalité du flux absorbé par la cellule n'est pas convertie en électricité, ce qui a pour conséquence d'augmenter la température de la cellule et donc, de façon indirecte, de réduire l'efficacité électrique du système. Pour éviter la surchauffe des cellules, des stratégies de refroidissement, actives ou passives, sont utilisées. De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine afin de lever ce verrou et il apparaît que pour des niveaux de concentration supérieurs à 500 soleils seules des solutions actives (circulation forcée de liquide, immersion dans des liquides diélectrique, utilisation de jets impactant...) sont efficaces, même si elles sont plus contraignantes à l'usage, souvent surdimensionnées et coûteuses.

L'objectif de ce travail est de trouver un moyen simple pour dissiper les effets thermique des cellules CPV et maintenir les performances électriques à un niveau acceptable. Dans un premier temps, le flux reçu par la cellule CPV a été mesuré et un modèle numérique a été développé sous Comsol. Ce modèle a ensuite été validé



par un ensemble de données expérimentales obtenues par des thermistances disposées sur la face supérieure de l'échantillon. La deuxième étape de cette étude est l'analyse d'une solution passive basée sur l'utilisation de composites constitués de matériau à changement de phase (MCP) et de graphite. Ces matériaux présentent un fort potentiel en termes de maintien de la température de la cellule à un niveau adéquat (ici la température de changement d'état du MCP) et en termes de dissipation de la chaleur par la présence de graphite qui accroît la conductivité thermique du composite développé.

Les principaux résultats numériques de cette étude montrent qu'il est possible de dépasser la limite des 500 soleils, tout en garantissant un niveau de performance optimal de la cellule.

# AF-10-1464

## Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux injectables à haute permittivité : nanocomposites PEHD-céramiques

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-1464

S. Simon <sup>1</sup>, A. Atli <sup>1</sup>, P. Lourdin <sup>1</sup>, D. Moinard <sup>1</sup>, C. Rigollet <sup>1</sup>, J. Sautel <sup>2</sup>, G. Martin <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>LabECAM-Ecole Catholique d'Arts et Métiers - Lyon (France), <sup>2</sup>Radiall - Voreppe (France).

Les travaux présentés concernent la formulation, l'élaboration puis la caractérisation de propriétés diélectriques et fonctionnelles (mécaniques, thermiques) de nanocomposites de polyéthylène haute densité (PEHD)-céramiques.

Les mélanges PEHD-céramiques avec différents taux de charge (10-50%vol) et de différentes natures ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ), ont été injectés sur presse. Leurs propriétés diélectriques ont été caractérisées entre 0 et 30 GHz par la méthode de transmission/réflexion dans une cellule à air coaxiale.

L'incorporation de nanoparticules dans le PEHD modifie les propriétés diélectriques du polymère vierge. La nature et le taux de charge des céramiques influent fortement

sur la permittivité : La constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) augmente d'environ 75% pour

PEHD-50%v  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport au PEHD vierge. Pour 15 %v de charge,  $\epsilon_r = 3$

pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon_r = 4$  pour  $\text{TiO}_2$  et  $\epsilon_r = 5.4$  pour  $\text{BaTiO}_3$  nanocomposites.

Les résultats obtenus ont été discutés en relation avec les modèles proposés dans la littérature.

Un compromis entre les tenues mécanique, thermique et diélectrique peut être trouvé en modifiant le taux et la nature de charge en céramique pour moduler les

propriétés visées. Ces nouveaux matériaux sont alors très promoteurs de par leur facilité d'élaboration ainsi que leur mise en forme par injection.

# CM-10-1471

## Préparation et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1471

**C. Tenailleau, G. Salek, P. Dufour, S. Guillemet-Fritsch.**

**CIRIMAT - Toulouse (France).**

Les résultats principaux issus du travail de Thèse de G. Salek, menée exclusivement au Laboratoire CIRIMAT, sur la préparation par dip-coating et l'étude de couches minces d'oxydes absorbants de lumière seront présentés. Cette méthode est simple, peu onéreuse et généralement transposable aux dépôts de couches minces de plus grandes dimensions pour permettre une utilisation industrielle. Elle nécessite, au préalable, la préparation de sols stables à base ici de nanoparticules d'oxydes (20 < diam. < 100 nm) obtenus à l'ambiante en solution aqueuse. Les oxydes absorbants étudiés étant des semi-conducteurs à structure type spinelle, à base de manganèse et/ou cobalt. Dans la perspective de développer une thématique forte axée sur les cellules photovoltaïques uniquement constituées d'oxydes en couches minces, nous nous sommes également intéressés à l'oxyde cuivreux à structure cuprite ; ce dernier étant la référence dans le domaine. Ainsi, une méthode simplifiée de synthèse d'oxydes et de stabilisation de sols, sans ajout de composé organique complexe, a été développée par la compréhension et l'optimisation des phénomènes physico-chimiques de formation des nanoparticules. Des dispersions colloïdales en milieu éthanoïque constituées de particules de tailles variant entre 45 et 200 nm ont été obtenues pour la mise en forme de couches minces d'épaisseurs minimum proche de 300 nm par trempage-retrait. Outre les caractéristiques (micro-) structurales des oxydes formés, une étude spécifique des propriétés physico-chimiques des nanoparticules en solution a permis de corrélérer les propriétés des dispersions aux caractéristiques (homogénéité, porosité, etc...) des couches minces. Les propriétés d'absorbance de lumière (UV-Vis) des couches minces d'oxydes semi-conducteurs préparées permettent d'envisager leurs utilisations dans divers domaines d'applications, notamment la (photo)-catalyse et le photovoltaïque. A noter la présence systématique d'un second gap associé à une bande intermédiaire générée par la

présence de cobalt dans les manganites.

# CM-10-1486

## Poudres inorganiques luminescentes sans terres rares pour l'éclairage blanc tout solide

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1486

**P. Burner, V. Ferraz Guimaraes, I. Gautier-Luneau, A. Ibanez.**

**Institut Néel, CNRS - 25 Rue Des Marthyrs, 38042 Grenoble Cedex 9 (France).**

L'éclairage de demain par « LEDs blanches » est devenu un enjeu majeur afin d'élaborer des dispositifs à bas coût, produisant une lumière confortable pour l'œil en évitant de forte composante bleue nocive pour la vue et la santé. A l'Institut Néel, nous développons un nouveau type de luminophores à base de poudres d'aluminoborate métalliques. Le caractère innovant de ces poudres est de produire une large bande d'émission dans le domaine visible, à partir de centres colorés (défauts structuraux) présents dans la matrice amorphe. Ce seul luminophore permettrait de générer un éclairage blanc sous l'excitation d'une LED émettant dans le proche UV (370-390 nm). De plus, ces matériaux sont constitués d'éléments non toxiques et abondants, sans terre rare, et donc moins coûteux.

Les poudres sont synthétisées par chimie douce par la méthode des précurseurs polymériques<sup>1</sup> ou par voie sol-gel, suivi de traitements thermiques sous atmosphère contrôlées ( $T_{max} \approx 700$  °C). La figure ci-dessous illustre les spectres d'émission de poudres synthétisées par voie sol-gel, montrant l'évolution de la photoluminescence avec la température de recuit. Les avantages et inconvénients des deux méthodes seront abordés durant la présentation. Les espèces paramagnétiques à l'origine de la luminescence sont étudiées par Résonance Paramagnétique Electronique et les premiers résultats seront présentés.

<sup>1</sup>A. Ibanez, V. F. Guimaraes, L. J. Q. Maia and A. C. Hernandes, Luminophor composition for UV-Visible light conversion and light concerterobtained therefrom, European Patent Application EP2468690A1, CNRS, déc. 2010.

# **CM-10-1495**

## **Nouveaux polymères pour le photovoltaïque organique ; Optimisation simultanée de trois paramètres : faible gap, mobilité des charges et solubilité accrues.**

**10 - Matériaux fonctionnels**

### **#CM-10-1495**

**V. Jeux, L. Perrin, L. Flandin.**

**Laboratoire LEPMI, UMR 5279 - LMOPS / INES - Le Bourget Du Lac (France).**

Dans le contexte actuel de sensibilisation à l'environnement et l'épuisement des ressources fossiles, les sources d'énergie renouvelable apparaissent comme des alternatives intéressantes. Parmi celles-ci, l'énergie solaire occupe une place particulière puisqu'elle est pratiquement inépuisable et disponible en abondance partout dans le monde. Aujourd'hui, même si les cellules solaires inorganiques, bien maîtrisées, représentent l'ensemble du marché du photovoltaïque, les cellules solaires organiques (OSC) sont en plein développement technologique. En raison de leur flexibilité, d'un faible coût et d'un impact environnemental potentiellement modéré, les OSC pourraient présenter de nombreux avantages dans un proche avenir. Différents types de matériaux organiques photo-actifs peuvent être utilisés, et les polymères conjugués, qui permettent une bonne mobilité des charges, en constituent une famille largement exploitée.

Lors de l'élaboration de polymères conjugués pour le photovoltaïque, l'un des challenges consiste néanmoins à obtenir le meilleur compromis entre la mobilité des charges au sein du matériau et la solubilité du polymère (compatibilité avec les procédés de dépôt type impression jet d'encre ou roll-to-roll). Une approche intéressante, présentée ici, consiste à utiliser des monomères di-alkylés latéralement, grâce à la fonctionnalisation d'atomes d'azote. La géométrie de cet atome permet de placer les chaînes alkyles dans le plan ce qui limite les défauts de planéité, connus pour diminuer la mobilité inter-chaînes des charges, tout en apportant une bonne solubilité au matériau. Cette stratégie a conduit à l'obtention de polymères présentant de bonnes mobilités, et très solubles dans des solvants organiques dits plus « verts » (pentane, cyclohexane, acétone..) ; limitant ainsi

l'utilisation de solvants chlorés, traditionnellement utilisés pour la mise en œuvre des dispositifs OSC.

Tout d'abord, la synthèse et les propriétés électroniques de nouveaux polymères à faible gap constitués de motifs originaux, zwitter-ioniques ou neutres seront présentées. Ensuite leurs performances en tant que matériaux actifs dans des cellules solaires à réseaux interpénétrés seront discutées. L'objectif du travail présenté consiste à établir des relations entre structures chimiques et propriétés fonctionnelles, et à améliorer la compréhension des phénomènes d'organisation multi-échelle ; ces deux paramètres gouvernent de façon simultanée les performances photovoltaïques.



# CM-10-1509

## Contrôle de l'anisotropie magnétique de films minces déposés sur substrat flexible. Etude par corrélation d'image numérique et résonance ferromagnétique.

10 - Matériaux fonctionnels

### #CM-10-1509

F. Zighem <sup>1</sup>, D. Faurie <sup>1</sup>, J. Moulin <sup>2</sup>, M. Belmeguenai <sup>1</sup>, S. Mercone <sup>1</sup>, H. Haddadi <sup>1</sup>, M. Gueye <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>LSPM-CNRS - Villetaneuse (France), <sup>2</sup>IEF - Orsay (France).

En raison de leur sensibilité aux contraintes, les propriétés magnétiques de films minces déposés sur substrats flexibles sont l'objet d'un intérêt croissant. Dans ce contexte, un certain nombre de techniques spécialisées ont été développées pour étudier le comportement magnétoélastique de films minces. Dans cette présentation, nous allons montrer une méthode originale basée sur la résonance ferromagnétique (FMR) et la Corrélation d'images numériques (CIN) pour quantifier les effets des déformations élastiques sur le comportement magnétique des couches minces. L'anisotropie magnétique est liée à des déformations appliquées par un actionneur piézo-électrique sur lequel le système {film mince/substrat} magnétique est collé (Figure 1). Les systèmes étudiés sont Ni/Kapton® et FeCuNbSiB/Kapton®.

La variation non linéaire du champ de résonance magnétique en fonction de la tension appliquée est bien reproduite par la prise en compte de la non linéarité hystérétique des déformations en fonction de la tension appliquée. Un modèle analytique simple en tenant compte des contraintes mesurées en fonction de la tension appliquée permet de bien reproduire les données expérimentales. Le seul paramètre ajusté ici est le coefficient magnétostrictif à saturation des couches minces [1].

[1] F. Zighem, D. Faurie, S. Mercone, M. Belmeguenai, H. Haddadi. "Voltage-induced strain control of the magnetic anisotropy in a Ni thin film on flexible substrate". *Journal of Applied Physics* **114**, 073902 (2013)

# **AF-10-1519**

## **Caractérisation par micro-tomographie RX de composites à base epoxy-SiO<sub>2</sub>**

**10 - Matériaux fonctionnels**

### **#AF-10-1519**

**O. Ferry, A. Redjaimia.**

**Institut Jean Lamour -CNRS UMR 7198-Université de Lorraine - Parc De  
Saurupt 54011 Nancy (France).**

La composition et la morphologie de matériaux composites à base polymère-quartz sont des facteurs importants pour l'étude des propriétés physiques du matériau.

Nous avons caractérisé un ensemble d'échantillons représentatifs, par tomographie RX de laboratoire, afin d'obtenir une information volumique sur la répartition des porosités dans le matériau. L'appareil est un Nanotom 180kV (Phoenix X-Ray-GE) utilisé à l'institut Jean Lamour et muni d'une source de 2 $\mu$ m (cible W).

La problématique est de déterminer des cartographies de porosités, nécessaires à la compréhension et à l'identification des mécanismes de dégradation, afin d'optimiser les procédés d'élaboration pour obtenir un matériau avec les propriétés thermiques recherchées.

Suite à une campagne d'essais en tomographie RX sur 13 échantillons, nous présenterons les résultats obtenus tels que l'évolution du taux de porosité en fonction de la masse de polymère dans le matériau. Afin de compléter cette étude préliminaire, d'autres données issues de microscopie électronique à balayage seront également présentées.

# CM-10-1529

## Evolution des propriétés mécaniques et optiques de revêtements luminescents PVP/YAG :Tb en fonction du taux de charge et du photovieillissement

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1529

A. Potdevin <sup>1</sup>, P.O. Bussière <sup>1</sup>, G. Chadeyron <sup>1</sup>, S. Thérias <sup>2</sup>, R. Mahiou <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>ICCF/ENSCCF - Aubière (France), <sup>2</sup>ICCF/CNRS - Aubière (France).

Ces dernières années, la recherche sur les luminophores a beaucoup évolué en raison de leurs utilisations dans de nombreux domaines de l'optique. Comparés aux poudres compactées, les revêtements luminescents présentent l'avantage d'être plus facilement manipulables et intégrables dans les dispositifs destinés aux applications visualisation ou éclairage par exemple. Toutefois, l'obtention de films luminescents épais pouvant rivaliser avec les poudres correspondantes a longtemps posé des problèmes de mise en œuvre.

En effet, les épaisseurs supérieures à 100 nm nécessitent généralement des dépôts multicouches ou l'utilisation de solutions très visqueuses ce qui peut entraîner des problèmes de délamination ou de craquelures. Afin d'obtenir des films épais de qualité, nous avons développé un procédé simple consistant à mélanger des luminophores en poudres avec des polymères en solution[1]. Des films composites souples et homogènes alliant Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> :Tb et poly-N-vinylpyrrolidone, dont le mécanisme de photodégradation à grande longueur d'onde est bien connu[2], ont été obtenus.

Nous nous sommes intéressés à l'influence conjointe des charges minérales dispersées dans le polymère sur les propriétés mécaniques et photochimiques de ce dernier et celle du polymère sur les propriétés de photoluminescence des revêtements luminescents. Pour ce faire, différents taux de charge ont été testés et les films ont été soumis à un photovieillissement artificiel accéléré. Ils ont été étudiés avant et après vieillissement par spectroscopie (IR, UV-visible et Raman) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Leurs propriétés mécaniques et optiques ont été analysées

respectivement par analyse mécanique dynamique (DMTA) et par photoluminescence.

Aucune action pro-dégradante des luminophores n'a pu être observée par spectroscopie, tandis que le MEB a montré que les luminophores, répartis de façon homogène au sein du polymère avant le photovieillissement, forment des agrégats après irradiation. De plus, l'irradiation entraîne une diminution de l'efficacité lumineuse des films. Enfin, la présence de charges minérales induit un comportement mécanique des composites différent de celui du polymère seul et dépendant du taux de charge employé.

[1] A. Potdevin, G. Chadeyron, S. Thérias, R. Mahiou, *Langmuir* 2012, 28, 13526-13535.

[2] F. Hassouna, S. Therias, G. Mailhot, J.-L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 2257-2266.

# CM-10-1543

## Revêtements Al et Fe par MOCVD dans des conditions compatibles : Vers de nouveaux catalyseurs intermétalliques.

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1543

K. Soussi <sup>1</sup>, I.G. Aviziotis <sup>2</sup>, T. Duguet <sup>3</sup>, S. Mishra <sup>4</sup>, A. Cabiac <sup>5</sup>, C. Thomazeau <sup>5</sup>, T. Cseri <sup>5</sup>, A.G. Boudouvis <sup>6</sup>, S. Daniele <sup>4</sup>, C. Vahlas <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>IRCELYON-CNRS-Université Lyon1. CIRIMAT-CNRS-Université de Toulouse - Villeurbanne (France), <sup>2</sup>School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens. CIRIMAT-CNRS-Université de Toulouse - Athènes (Grèce), <sup>3</sup>CIRIMAT-CNRS-Université de Toulouse - Toulouse (France), <sup>4</sup>IRCELYON-CNRS-Université Lyon1 - Villeurbanne (France), <sup>5</sup>IFP Energies Nouvelles - Solaize (France), <sup>6</sup>School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens - Athènes (Grèce).

Le composé intermétallique  $Al_{13}Fe_4$  est un catalyseur actif et sélectif pour la semi-hydrogénation de l'acétylène pour la production de polyéthylène [1]. Il possède une structure cristallographique avec des distances inter-atomiques moyennes Fe-Fe élevées et un nombre de coordination faible des atomes de fer, que l'on renseigne sous le concept de « isolation site ». Ce composé est également intéressant en raison de son faible coût (sans métaux nobles, comparé aux catalyseurs industriels) et une faible toxicité. Cependant, il n'a été produit que sous forme de poudre non supportée par la méthode Czochralski [2] ce qui limite son utilisation en génie catalytique. Dans ce contexte, notre travail vise à terme l'élaboration d' $Al_{13}Fe_4$  sous forme de films et de nanoparticules supportées par dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD) à partir de précurseurs moléculaires appropriés.

La présente communication concerne la première étape vers cet objectif, à savoir la mise au point du dépôt des films unaires Al et Fe, dans des conditions compatibles. Le précurseur diméthyléthylamine alane (DMEAA,  $[AlH_3(NMe_2Et)]$ ) a été sélectionné pour le dépôt d'Al. Des films ont été déposés sur substrats silicium à 10 Torr entre 139°C et 241°C. Ils sont exempts d'hétéroéléments et présentent une microstructure rugueuse qui peut être atténuée par activation in situ de la surface du substrat par traitement plasma. Le diagramme Arrhenius du procédé de dépôt a été déterminé. La vitesse de croissance varie peu entre 167°C et 227°C, au-dessus de laquelle elle diminue fortement. L'énergie d'activation de la réaction de surface a été évaluée à

$1,098 \cdot 10^8$  J/kmol. Un modèle de cinétique chimique est actuellement en développement pour permettre à terme de cerner les conditions appropriées pour le co-dépôt avec le Fe. Les dépôts de films de Fe seront également présentés, à partir de fer pentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) et de précurseurs moléculaires originaux à base de ligands azotés (amidine, guanidine, triazine...).

L'étape suivante de cette étude consistera au co-dépôt des deux métaux dans des conditions compatibles et à la modélisation de ce procédé complexe.

[1] M. Ambruster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Mahne, P. Gille, L. Szentmiklosi, M. Feuerbacher, M. Heggner, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlogl, Yu. Grin, *Nature*, 11, 2012, 690.

[2] P. Gille, B. Bauer, *Cryst. Res. Technol.*, 43, 2008, 1161.

# CM-10-1558

## L'ellipsométrie spectroscopique et les matériaux à base de couches minces rugueuses : l'exemple du CIGSe

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1558

A. Moreau <sup>1</sup>, C. Defranoux <sup>2</sup>, C.M. Ruiz <sup>1</sup>, J.J. Simon <sup>1</sup>, L. Escoubas <sup>1</sup>, V. Bermudez <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>IM2NP UMR 7334 - Marseille (France), <sup>2</sup>Semilab - Budapest (Hongrie), <sup>3</sup>Nexcis - Rousset (13) (France).

Dans le domaine des matériaux sous forme de couches minces, l'ellipsométrie spectroscopique (ES) reste la technique de prédilection pour déterminer les constantes optiques  $n$  et  $k$ , respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Sur le plan industriel, ces constantes optiques sont communément employées en réflectométrie pour le contrôle des épaisseurs de couches sur les lignes de production. Quant à la recherche, les valeurs de  $n$  et  $k$  sont de première importance puisqu'elles sont les données d'entrée pour la modélisation et l'optimisation de dispositifs optiques.

La ES trouve néanmoins ses limites pour l'étude des surfaces rugueuses (rugosité  $RMS > 200$  nm) ; c'est en particulier le cas du  $Cu(In_{x-1},Ga_x)Se_2$  (CIGSe) utilisé comme absorbeur dans les dispositifs photovoltaïques de la filière « couches-minces ». En effet, au-delà du faible signal détecté, le flux de lumière réfléchi sur la surface du CIGSe ayant un comportement diffusant, un faisceau incident polarisé se trouve être dépolarisé après réflexion. L'ellipsométrie, qui mesure précisément un changement de polarisation, ne peut donc être employée dans ces conditions. Dès lors, la diminution de la rugosité apparaît comme l'unique solution pour la mesure et l'extraction des constantes optique par ES. Cet exposé est ainsi l'occasion de présenter l'une des alternatives possibles au polissage ou décapage chimique: la technique du lift-off. Nous verrons de quelle manière cette technique permet d'accéder à la face arrière de l'absorbeur dépourvue de rugosité. À titre d'exemple, nous étudierons le cas particulier du CIGSe électro-déposé pour lequel nous avons extrait les constantes optiques illustrées figure 1.

# **AF-10-1559**

## **Preliminary results concerning the flexoelectricity of carbon nanotubes**

**10 - Matériaux fonctionnels**

### **#AF-10-1559**

**G. Lecoutre, N. Kacem, L. Hirsinger, N. Daher, M. Devel.**

**FEMTO-ST - Besançon (France).**

Unlike piezoelectricity (proportionality between a uniform stress and the electric polarization of a material), flexoelectricity (proportionality between stress gradient and electric polarization of a material) is rarely considered for electromechanical transduction and energy harvesting at the sub-micron scale, though flexoelectricity does not require that the material unit cell be non-centrosymmetric (as volume piezoelectricity does). However, the challenge is to find a material with flexoelectric effects strong enough to be interesting for applications. One strategy could be to use the reduction of scale and the corresponding transition from bulk effects to surface effects to allow for new ways to select materials at the nanoscale and get an interesting conversion ratio between electric and mechanical energies.

In order to study these phenomena, we have improved previous molecular dynamics simulations of the bending of various carbon single-wall nanotubes by non-longitudinal static electric fields and compared the results with the previsions of a continuum mechanics model for the bending of a flexoelectric beam by an external electric field [3], in order to extract the relevant flexoelectric tensor components from a fit. Preliminary results will be given.

[1] "Electrostatic deflections of cantilevered semiconducting single-walled carbon nanotubes", Z. Wang, M. Devel, R. Langlet, B. Dulmet, Phys. Rev. B, 75, 205414 (2007)

[2] "Electrostatic deflections of cantilevered metallic carbon nanotubes via charge-dipole model", Z. Wang, M. Devel, Phys. Rev. B, 76, 195434 (2007)

[3] See e.g. papers on flexoelectricity by the group of Pradeep Sharma (University of Houston, USA), listed on <http://www2.egr.uh.edu/~psharma/publication.html>



# AF-10-1601

## Effect of thickness and deposition rate on the structural and magnetic properties of evaporated Fe/Al thin films

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1601

M. Mebarki <sup>1</sup>, A. Layadi <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>(1) L.E.S.I.M.S., Département de Physique, Université de Sétif 1, Sétif 19000, Algeria. (2) Faculté des Sciences Exactes, Université A. Mira, Béjaia 06000 and CRTSE Alger 16038, Algeria. - Bejaia (Algérie), <sup>2</sup>(1) L.E.S.I.M.S., Département de Physique, Université de Sétif 1, Sétif 19000, Algeria. - Setif (Algérie).

Effect of thickness and deposition rate on the structural and magnetic properties of evaporated Fe/Al thin films

M. Mebarki (1,2), A. Layadi (1), L. Kerkache (1), A. Benabbas (3), N. Tiercelin (4), V. Preobrazhensky (4), and P. Pernod (4)

mouradph@gmail.com, Mebarki.Mourad@crtse.dz, Mourad.mebarki@univ-bejaia.dz.

(1) L.E.S.I.M.S., Département de Physique, Université de Sétif 1, Sétif 19000, Algeria.

(2) Faculté des Sciences Exactes, Université A. Mira, Béjaia 06000 and CRTSE Alger 16038, Algeria.

(3) Laboratoire LPM3E, Université de Bouira, Algeria.

(4) Joint International Laboratory LEMAC-LICS, IEMN CNRS 8520, PRES University Lille North of France, EC Lille, 59651 Villeneuve d'Ascq, France.

## Abstract

We report experimental results on the structural and magnetic properties of Fe thin films deposited by thermal evaporation onto polycrystalline Al substrates. The effect of thickness  $t$  (in the 76 to 431 nm range) and deposition rate are investigated. The texture, the strain and the grain size values were derived from X-ray Diffraction (XRD) experiments. The thinner film (76 nm) has no texture while all other samples have a  $\langle 110 \rangle$  texture. The strain values  $\epsilon$  are small and negative (compressive stress) and equal to  $-0.1\%$  for films with  $t$  less than 100 nm, it decreases (in absolute value) to  $-0.07\%$  and then remains constant for  $t$  greater than 100 nm. The grain size values  $D$  are found to be between 44 to 73 nm. The grain size decreases with increasing deposition rate regardless of  $t$ . Hysteresis curves, inferred from the Vibrating Sample Magnetometer (VSM), show an in-plane magnetic anisotropy for all samples. The squareness  $S$  increases and the coercive field  $H_C$  decreases with increasing  $D$  up to  $D = 55$  nm then they remain constant beyond this grain size value. Higher deposition rates led to smaller grain, smaller remnant magnetization and higher coercive field. For  $t = 99$  nm, the decrease of the temperature  $T$  from room temperature to  $-130^\circ\text{C}$  led to 20 % and 5 % increases in  $H_C$  and  $S$  respectively.

Keywords : Fe thin films Structure, Evaporation, XRD, Hysteresis curves.

# CM-10-1610

## Etude du frittage et des traitements de revenus des aimants permanents Nd-Fe-B

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CM-10-1610

**B. Hugonnet <sup>1</sup>, G. Largiller <sup>1</sup>, F. Servant <sup>1</sup>, C. Rado <sup>1</sup>, J.M. Missiaen <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>CEA - Grenoble (France), <sup>2</sup>SIMAP - Saint Martin D'hères (France).**

Les aimants permanents néodyme-fer-bore (Nd-Fe-B) sont les plus performants actuellement connus. Ils représentent un enjeu stratégique pour le développement de moteurs et de générateurs plus efficaces (véhicules hybrides, éoliennes). Selon leur mode d'élaboration, ils possèdent un champ rémanent élevé (supérieur à 1 Tesla) et ils peuvent également présenter une coercitivité (résistance à la désaimantation) très importante.

La phase qui possède les propriétés intrinsèques magnétiques dans NdFeB est la phase T1 de composition Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>. Cependant, l'alliage utilisé pour élaborer les aimants contient un excès en Nd et en B. Lors de la synthèse de l'alliage, les phases qui se créent sont la phase magnétique majoritaire T1, la phase riche en bore T2 (Nd<sub>1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>) et une phase riche en Nd.

La densification du matériau est réalisée par frittage du composé Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub> dans une phase liquide plus riche en Nd et en B. Les traitements de revenus effectués à plus basses températures permettent de faire refondre la phase riche en Nd. Il en résulte que les joints de grains et les joints triples sont essentiellement mouillés par cette phase. Non ferromagnétique, elle permet d'éviter la propagation de domaines inverses dans les aimants frittés et elle est donc responsable de la coercitivité dans le matériau.

Les propriétés magnétiques sont caractérisées par des mesures de cycles d'hystérésis à différentes températures permettant de rendre compte de l'augmentation du champ coercitif grâce à l'amélioration de la qualité de la phase inter-granulaire.

Le frittage et les revenus sont réalisés sous vide secondaire dans un four convectif doté d'une puissante turbine permettant de refroidir rapidement les pièces par

convection d'argon. Le comportement au frittage est étudié par dilatométrie. Des calculs thermodynamiques associés à des mesures en DSC permettent de préciser les températures des points invariants et monovariants et donc les domaines de températures optimales pour les traitements thermiques. Les cycles de frittage et de revenus sont ajustés en fonction de l'ensemble des résultats obtenus.

# **AF-10-1640**

## **Propriétés structurales, microstructurales et vibrationnelles de la solution solide $\text{Sr}(1-x)\text{PbxWO}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#AF-10-1640**

**A. Hallaoui <sup>1</sup>, M. Elhajji <sup>2</sup>, A. Taoufyq <sup>1</sup>, B. Bakiz <sup>3</sup>, M. Arab <sup>1</sup>, A. Benhachemi <sup>3</sup>, L. Bazzi <sup>3</sup>, J.R. Gavarrri <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>abdelalihallaoui@gmail.com - Toulon (France), <sup>2</sup>maryikram@gmail.com - Agadir (Maroc), <sup>3</sup>abdelalihallaoui@gmail.com - Agadir (Maroc).**

Le système  $\text{SrWO}_4\text{-PbWO}_4$  est étudié dans le cadre général de l'optimisation de propriétés catalytiques, photocatalytiques et photoluminescentes, en vue d'applications environnementales. Dans cette perspective, nous cherchons à étudier le rôle exact des conditions d'élaboration, de la microstructure et donc des défauts sur ces propriétés. La solution solide de tungstates de strontium et de plomb  $\text{Sr}(1-x)\text{PbxWO}_4$  (avec  $0 \leq x \leq 1$ ) a ainsi été synthétisée par réaction solide-solide. Les phases ainsi élaborées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie RAMAN et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ces phases cristallisent dans un réseau cristallin quadratique, de type scheelite, de groupe d'espace  $I41/a$ . L'évolution linéaire des paramètres cristallins et des fréquences vibratoires confirme la formation d'une solution solide continue. Les propriétés catalytiques, photocatalytiques et photoluminescentes seront par la suite discutées.

**AF-10-1641**

# **Élaboration de matériau composite Polystyrène / phtalocyanine de cuivre: Propriétés optiques et structurales**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#AF-10-1641**

**N. Touka.**

**université de BOUIRA . Algérie - Bouira (Algérie).**

Dans cette étude, la fabrication des films composites du polystyrène (PS) et la phtalocyanine de cuivre (CuPc) est rapporté. Ces Films ont été synthétisés par la méthode de la solution colloïdale. Le spectre de DRX a confirmé l'incorporation des molécules de CuPc dans la matrice de PS. Le spectre d'UV-vis de la composite montre deux bandes d'absorption, la première bande B (Soret) a été observée dans la région de l' UV située à 336 nm, la seconde Q-bande apparait à 718 nm et 611 nm avec un épaulement à 645 nm dans la région visible, cette bande était décalée vers le bleu. D'après les études des spectres d'absorption et les données de diffraction des rayons X, la transformation de phases des molécules de CuPc ; de la phase  $\alpha$  - métastable à la phase  $\beta$  –stable a été observée. Le Spectre Raman de PS / CuPc nanocomposite a également été enregistrée; les bandes Raman observés ont été attribués à des modes de phonons sur la base de leur symétrie.

# AF-10-1649

## Propriétés structurales, microstructurales et vibrationnelles de la solution solide Bi<sub>2-x</sub>LuxWO<sub>6</sub> (0.4≤x≤1).

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1649

H. Ait Ahsaine <sup>1</sup>, A. Taoufyq <sup>2</sup>, M. Ezahri <sup>1</sup>, B. Bakiz <sup>1</sup>, A. Benlhachemi <sup>1</sup>,  
L. Patout <sup>2</sup>, V. Sylvie <sup>2</sup>, F. Guinneton <sup>3</sup>, J.R. Gavarri <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire Matériaux et Environnement LME, Faculté des Sciences,  
Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla, Agadir, Maroc. - Agadir (Maroc),  
<sup>2</sup>Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence, IM2NP,  
UMR CNRS 7334, Université du Sud Toulon-Var, BP 20132, 83957, La Garde  
Cedex, France. - Toulon (France), <sup>3</sup>Institut Matériaux Microélectronique et  
Nanosciences de Provence, IM2NP, UMR CNRS 7334, Université du Sud  
Toulon-Var, BP 20132, 83957, La Garde Cedex, France. - Toulon (Maroc).

Le tungstate du bismuth dopé au Lutécium Bi<sub>2-x</sub>LuxWO<sub>6</sub> (0.4≤x≤1) a été préparé par la méthode conventionnelle réaction à l'état solide à partir des oxydes purs de départ. La série des échantillons synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes : La diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et en transmission (MEB, MET) et la spectroscopie Raman. Des affinements Rietveld ont été effectués suivant le groupe d'espace A2/m, le modèle d'affinement en désordre a donné des résultats pertinentes. Les images MEB illustrent une morphologie sphérique régulière sur tout le domaine. Les images MET quant à elles, confirment les résultats des rayons X et d'autre part elles donnent une nouvelle approche sur le groupe d'espace. La microscopie Raman montre l'existence des bandes de vibration similaire au Bi(TR)WO<sub>6</sub> (TR= Y, Gd, Nd), cependant ces bandes se caractérisent d'une grande largeur à mi-hauteur résultante du désordre des atomes lourds Lu/Bi et des distorsions des octaèdres WO<sub>6</sub>.

# AF-10-1661

## New chemically bonded liquid crystal for high performance liquid chromatography: Application to separate the aromatic constituents of essential oils

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1661

S. Sebih, S. Boudah, F. Athman.

USTHB-Fac. Chimie - Alger (Algérie).

Purpose. In this work, we report the synthesis of a bonded liquid crystal stationary phase. The chromatographic behaviour of the bonded liquid crystal was investigated in both normal and reversed phase modes.

The bonded liquid crystal stationary phase is prepared from a commercially available LiChrospher Si 100 NH<sub>2</sub> and a nematic liquid crystal bearing a terminal carboxyl group: 4-(4-(4-(3,4-didoceyloxy- 2 styrenyl)phenyl-diazenyl)phenoxy-methylene) benzoic acid. The phase has been characterization by differential scanning calorimetry, measurement of specific surface area and solid state NMR. The thermal and chromatographic properties of the bonded liquid crystal were determined varying the column temperature by means a controlled temperature water bath. The mobile phase used is hexane-chloroform for normal chromatography and acetonitrile /water for reversed phase chromatography.

DSC of the bonded liquid crystal revealed no evidence of temperature transition. The variation of logarithm of the capacity factors ( $\ln K$ ) with the reciprocal absolute temperature ( $1/T$ ) in normal phase chromatography and reversed phase chromatography show the temperature transition between 325 and 337K. Separation of some aromatic constituents of essential oils at temperatures below, during and above the transition are reported in normal phase and reversed phase. Conclusions. The new bonded liquid crystal stationary phase for high-performance liquid chromatography presented in this work exhibits two transition temperatures at 337 and 325 K. In normal phase chromatography, two transitions are clearly apparent when PAHS are used as solutes. It is possible to separate some aromatic constituents of essential oils. In reversed phase chromatography the transition still



occurs at temperature between 325 and 337K. The retention of the aromatic compounds is more complex.

# **AF-10-1673 GAS CHROMATOGRAPHY STUDY OF ANALYTICAL PROPERTIES OF 2-(4'- METHYL BENZOYLOXY -3N- HEXANOXY -4(4'-CHLORO BENZOYLOXY)-4-(4'-METHYL BENZOYLOXY-AZOBENZENE STATIONARY PHASE « LIQUID CRYSTAL »**

**10 - Matériaux fonctionnels**

## **#AF-10-1673**

**S. Boudah, S. Sebih, J.P. Bayle.**

**USTHB-Fac. Chimie - Alger (Algérie).**

Analytical and thermal properties of the liquid crystal as stationary phase, containing lateral chain, have been investigated by capillary gas chromatography.

This nematic compound is: 2-(4'-methyl benzoxyloxy -3n-hexanoxy -4(4'-chloro benzoxyloxy)-4-(4'-methyl benzoxyloxy-azobenzene).

The proton NMR method, the mass spectrometry and chromatography using open column were carried out for structural determination of mesogenic product study. These techniques were allowed us to control the purity.

The thermal properties were established with differential scanning calorimetry (DSC).

SPE (solid phase extraction) with different types of columns was compared with LLE (liquid-liquid extraction).

The chromatographic separation abilities of the liquid crystal were studied using fused silica capillary column. Satisfactory separations were obtained.

## REFERENCES

[1] M. Dahmane, F. Athman, S. Sebih, M.H. Guermouche, J. P. Bayle, S. Boudah, *Journal of chromatography* ., 1217 6562. (2010)

[2] F. Athman, M. Dahmane, S. Boudah, M.H. Guermouche, J. P. Bayle, S. Sebih, *Chromatographia* ., 70, 503. (2009)

[3] D. Belaïdi, S. Sebih; M.H. Guermouche, J.P. Bayle, S. Boudah, *Chromatographia*, 57 (2003) 207.

# AF-10-1682

## Magnetocaloric material for room-temperature application

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1682

X. Hai <sup>1</sup>, C. Mayer <sup>2</sup>, S. Miraglia <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Institut Néel - Grenoble (France), <sup>2</sup>Erasteel - Paris (France).

With the increasing efficiency issues and environmental problems caused by traditional gas-compression refrigeration, magnetic refrigeration based on the magnetocaloric effect (MCE) is an emerging technology responding to this need of innovation in the cooling industry.

The magnetocaloric effect is characterized by a magnetic entropy change and an adiabatic temperature change. The NaZn<sub>13</sub>-type La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> system has attracted wide interest because of its first-order ferromagnetic phase transition with a large magnetocaloric effect. The transition temperature can be flexibly adjusted through substitution or interstitial insertion. Particularly, hydrogen interstitials can adapt the temperature range to room-temperature applications. Precise adjustment can be achieved by full hydrogen absorption then partial desorption.

One known difficulty for applications using La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> alloys is the instability of hydrogen overtime, making it challenging to have a precise control of the hydrogen content. Fully hydrogenated samples can easily lose its hydrogen upon heating. Furthermore, Krautz et al. have shown that the large volume difference of ferro- and para- magnetic phases drives the system from a single phase to a stable two-phase configuration with two different hydrogen contents.

In order to get a precise knowledge of the hydrogen location and sequential filling of the interstitial sites, an in-situ investigation of the absorption/desorption of the interstitial solid solution La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>H<sub>y</sub> is performed with high-energy neutron diffraction. In this study, different compositions of the La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> system are

proposed to illustrate the effect of varying the stoichiometric on the hydrogen insertion scheme.

# **AF-10-1708**

## **L'INFLUENCE DES PARAMETRES STRUCTURAUX DANS LES SUPERRESEAUX QUASIPERIODIQUES DE FIBONACCI ALXGA1-XAS/ GAAS**

**10 - Matériaux fonctionnels**

**#AF-10-1708**

**Y. Sefir, Z. Aziz.**

**Laboratoire de Technologie et des Propriétés du solide, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem (Algérie).**

Ce travail consiste à étudier l'effet de la variation des paramètres structuraux sur les structures de bandes dans les superréseaux quasiperiodiques de Fibonacci Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/ GaAs en utilisant le formalisme de la matrice de transfert et les fonctions d'Airy [1]. Nos résultats obtenus montrent que l'augmentation de la largeur des puits de Fibonacci  $a_f$  conduit au confinement des subminibandes avec un élargissement des minigaps, ce qui provoque une fragmentation systématique et cohérente. L'épaisseur de la barrière de Fibonacci  $b_f$  agit sur la largeur des subminibandes en contrôlant la force d'interaction entre les états propres voisins. Son augmentation donne lieu aux états singulièrement étendus. La hauteur de la barrière de Fibonacci  $V_f$  permet de contrôler le degré de désordre structural [2]. La variation de ces paramètres permet la conception de laser à longueur d'onde modulable [3].

# AF-10-1709

## Etude de la densité électronique du composé 4-Methyl –N-[ (5-nitrothiophen-2-ylmethylidene)]aniline

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #AF-10-1709

**N. Boukabcha, S. Yahaioui.**

**laboratoire de technologie et propriétés du solide (LTPS) - Mostaganem (Algérie).**

Nous présentons ici l'analyse de la densité électronique du composé organique 4-methyl –n-[(5-nitrothiophen-2-ylmethylidene)]aniline de formule chimique  $C_{12}H_{10}N_2O_2S$ . En effet, la détermination des propriétés électrostatiques des composés organiques à propriétés optiques non linéaires nécessite la connaissance de la distribution de la densité électronique avec une grande précision. D'autre part, une analyse structurale est effectuée pour avoir les bonnes positions des atomes de la molécule étudiée. Deux méthodes sont utilisées afin d'obtenir la structure, la diffraction des rayons X et le calcul théorique.

L'étude de la densité électronique est effectuée en utilisant le programme MOPRO [1] basé sur le modèle multipolaire de Hansen & Coppens.

L'analyse de la densité électronique a permis de déterminer la valeur et l'orientation du moment dipolaire, les charges nettes atomiques et le potentiel électrostatique de la molécule.

Données cristallographiques : Système monoclinique - Groupe d'espace P21/n - Paramètres de maille :  $a = 4,7606 (4) \text{ \AA}$ ,  $b = 22,415 (2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,7008 (15) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,566 (13)^\circ$ ,  $V = 1140,7 (2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  -  $R = 0,0034$  pour 2693 réflexions observées [2].

# **AF-10-1715**

## **Émission laser dans un superréseau à désordre structural en trimer hauteur de barrière**

**10 - Matériaux fonctionnels**

### **#AF-10-1715**

**F. Bendahma <sup>1</sup>, S. Bentata <sup>1</sup>, S. Cherid <sup>1</sup>, S. Terkhi <sup>2</sup>, Y. Sefir <sup>2</sup>, B. Bouadjemi <sup>3</sup>, A. Zitouni <sup>3</sup>, F.Z. Meghoufel <sup>4</sup>.**

**<sup>1</sup>Physique - Mostaganem (Algérie), <sup>2</sup>Chimie - Mostaganem (Algérie),  
<sup>3</sup>Electronique - Mostaganem (Algérie), <sup>4</sup>physique - Mostaganem (Algérie).**

L'objectif de notre travail est l'étude des états électroniques existant dans un superréseau GaAs–Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As à désordre structural en trimer hauteur de barrière (THB). La concentration  $x$  d'Aluminium prend au hasard, deux valeurs différentes, avec la condition que l'une d'entre elles apparaît seulement en triplet et reste inférieure à la deuxième dans la structure étudiée. Nous avons observé que le processus de délocalisation existe quand le désordre est corrélé avec la présence de deux états étendus. Ce résultat nous permet de noter l'existence d'une seule émission laser pour le trimer. Les longueurs d'onde obtenues sont dans le moyen infrarouge.



# AF-10-1716

## mener une enquête complète de la structure, propriétés électroniques et magnétiques de CdCoTe

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1716

A. Zitouni <sup>1</sup>, S. Bentata <sup>2</sup>, S. Cherid <sup>1</sup>, Y. Sefir <sup>3</sup>, B. Bouadjemi <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Électronique - Mostaganem (Algérie), <sup>2</sup>Physique - Mostaganem (Algérie),  
<sup>3</sup>Chimie - Mostaganem (Algérie).

résumé

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) est utilisée pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de CdCoTe. Nous avons analysé les paramètres structurels, les densités des états totales (TDOS) et partielles (PDOS), les densités de charges. On utilise pour cela l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les résultats montrent un caractère ferromagnétique demi-métallique avec un moment magnétique important. Les résultats obtenus montrent que le composé CdCoTe est candidat prometteur pour des applications dans la spintronique.

# CI-10-1719

## Nouvelle classe de mémoires RRAM à base d'isolants de Mott

10 - Matériaux fonctionnels

### #CI-10-1719

L. Cario, J. Tranchant, M.P. Besland, B. Corraze, E. Janod.

Institut de Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS - 2, Rue De La Houssinière, 44322 Nantes (France).

Nous avons récemment découvert que l'application de courtes impulsions électriques sur des isolants de Mott à faibles gap induit un nouveau phénomène de transition résistive volatile ou non volatile. La transition volatile apparaît au-dessus de champs électriques seuils de quelques kV / cm, tandis que pour des champs électriques plus élevés, la transition résistive devient non-volatile. Nos travaux expérimentaux et de modélisation montrent que la transition résistive volatile est liée à un phénomène d'avalanche électronique [1]. Cette avalanche provoque l'effondrement de l'état isolant de Mott à l'échelle locale et conduit à la formation de filaments conducteurs (Voir Figure) [2]. En outre, l'application d'impulsions électriques successives en utilisant une pointe STM permet de commuter de façon réversible et non volatile entre des états de résistance hauts et bas à l'échelle nanométrique [3]. Enfin, il est possible de déposer ces matériaux en couche mince et d'y retrouver la propriété de transition résistive [4]. Ces résultats jettent donc les premières bases d'une nouvelle classe de mémoires non-volatiles appelée « Mémoires de Mott » dans la dernière édition de l'ITRS [5].

[1] V. Guiot, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V. Ta Phuoc, M. Rozenberg, P. Stoliar, T. Cren, D. Roditchev, Nat Commun 2013, 4, 1722.

[2] P. Stoliar, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, C. Guillot-Deudon, S. Salmon-Bourmand, V. Guiot, J. Tranchant, M. Rozenberg, Advanced Materials 2013, 25, 3222.

[3] V. Dubost, T. Cren, C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, F. Debontridder, D. Roditchev, Nano Lett. 2013, 13, 3648.

[4] J. Tranchant, E. Janod, L. Cario, B. Corraze, E. Souchier, J.-L. Leclercq, P. Cremillieu, P. Moreau, M.-P. Besland, Thin Solid Films 2013, 533, 61.

[5] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2013 EDITION (<http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/Home2013.htm>).

# **CI-10-1720**

## **Applications des matériaux ferroélectriques : contrôler les défauts dans un environnement contraint**

### **10 - Matériaux fonctionnels**

## **#CI-10-1720**

**M. Maglione.**

**ICMCB CNRS, Université de Bordeaux - Pessac (France).**

Les matériaux ferroélectriques sont utilisés depuis des décennies pour la réalisation à grande échelle de condensateurs pour l'électronique ou de dispositifs piézoélectriques (par exemple pour l'imagerie médicale). D'autres applications de niche ont une importance technologique de premier plan comme la conversion de longueur d'onde au sein des cavités laser ou la gestion des télécommunications. Quelle que soit leur mise en forme (cristaux, céramiques, composites, couches minces), les ferroélectriques suivent les mêmes tendances que tous les autres matériaux : intégration, multifonctionnalité et contraintes de fonctionnement de plus en plus exigeantes. Le résultat est qu'il devient de plus en plus difficile de maintenir les performances exceptionnelles des composés ferroélectriques. Dans cette exposé, cette problématique sera abordée au travers de l'influence des défauts ponctuels et de leur compétition avec les interfaces. Quelques exemples seront choisis pour démontrer qu'une approche de physico-chimie des matériaux permet de diminuer l'influence des défauts sans toutefois s'en affranchir complètement.

# CI-10-1722

## Les Luminophores et l'Eclairage LED:Etat de l'Art et Objectifs

10 - Matériaux fonctionnels

**#CI-10-1722**

**G. Chadeyron.**

**ENSCCF - Aubière (France).**

Le marché de l'éclairage est un marché de masse en pleine mutation face aux nouvelles contraintes environnementales. Il s'inscrit dans une démarche de préservation de l'environnement avec une volonté européenne de voir sa consommation énergétique réduite de 20% d'ici 2020. Les luminophores jouent un rôle prépondérant dans les performances des systèmes d'éclairage utilisant comme sources d'excitations des LEDs bleues ou UV où ils permettent de convertir les photons incidents (UV ou bleus) en lumière blanche. Aujourd'hui les luminaires à LEDs disponibles sur le marché combinent dans la majorité des cas des LEDs bleues et un luminophore jaune : un aluminat d'yttrium activé par l'ion cérium trivalent. Cette association répond-elle aux exigences de l'éclairage grand public ? Quelles sont les axes de recherches mis en place autour des luminophores pour répondre aux attentes des luminaires de demain ?

Dans le cadre de cette présentation nous tenterons d'apporter des éléments de réponses à ces questions à fort impact sociétal.

# CI-10-1724

## De la delafossite aux films minces d'oxydes nanostructurés pour applications p-TCO et capteurs de CO<sub>2</sub>

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CI-10-1724

**A. Barnabe, L. Presmanes, Y. Thimont, I. Pasquet, C. Bonningue, P. Tailhades.**

**CIRIMAT - Toulouse (France).**

Les films minces d'oxydes métalliques sont des matériaux de première importance pour l'industrie de l'électronique. Ils ouvrent aujourd'hui de nouveaux champs d'applications dans le domaine des micro-, nano-technologies, en particulier avec les conducteurs transparents (TCO) et les capteurs de gaz.

Les matériaux p-TCO qui sont à la fois transparents dans le visible et semi-conducteurs de type p, correspondent à une classe excitante de matériaux qui est la clef de voute de l'électronique transparente, nouvelle industrie à fort impact socio-économique potentiel. A ce jour, la plupart des matériaux TCO étudiés sont de type n et les films minces à structure delafossite dérivés de CuAlO<sub>2</sub> sont parmi les rares matériaux p-TCO.

Les films d'oxydes métalliques nanostructurés qui présentent une variation sensible de leur conductivité au contact de CO<sub>2</sub>, permettent d'envisager la réalisation de micro-capteurs intéressants pour la gestion de la qualité de l'air dans l'habitat. Aujourd'hui, malgré l'abondante littérature consacrée aux oxydes pour la détection de gaz, la plupart concerne des gaz réactifs et seules quelques rares combinaisons d'oxydes n et p à microstructure adaptée permettent d'obtenir des réponses significatives pour le CO<sub>2</sub>.

Lors de ce travail, en assimilant un bâti de pulvérisation cathodique à un réacteur chimique, il a été possible d'obtenir ces deux types de matériaux en contrôlant la réduction in-situ d'une cible céramique à structure delafossite CuMO<sub>2</sub> avec M = {Fe, Cr}. D'une part donc, des films minces CuMO<sub>2</sub>±d ont été élaborés. Ces films présentent de bonnes propriétés p-TCO avec des conductivités de 1 S/cm, des coefficients Seebeck de 160 µV/K et des transparences supérieures à 60%. D'autre part, des films minces nanocomposites Cu / CuxM<sub>3-x</sub>O<sub>2</sub> ont également été préparés.

Après oxydation contrôlée par traitement thermique post-dépôt, ces films nanocomposites présentent des sensibilités de plus de 40% pour 5000ppm de CO<sub>2</sub> à 250°C.

L'ajustement des paramètres de dépôt, i.e. le réglage des conditions de T et de pO<sub>2</sub> qui à leur tour, conditionnent la stœchiométrie, la nature, la microstructure et donc les propriétés physico-chimiques des phases constitutives des films seront présentés en détail. Ce travail contribue à une meilleure compréhension des réactions complexes qui apparaissent lors de la formation des phases delafossite dans le but de développer une méthode versatile de préparation de films minces d'oxydes nanostructurés fonctionnels.

# CI-10-1728

## Cellules CIGS par PVD

### 10 - Matériaux fonctionnels

## #CI-10-1728

J.P. Vilcot <sup>1</sup>, T. Aviles <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie - Villeneuve D'ascq (France), <sup>2</sup>CROSSLUX - Rousset (France).

La filière des matériaux chalcopyrites de type CIGS est la seule technologie photovoltaïque films minces qui permette actuellement de fournir des rendements supérieurs à 20%. Après un état de l'art de la filière, nous focaliserons le discours sur une approche, à vocation industrielle, centrée autour de la technique de dépôt physique en phase vapeur qu'est la pulvérisation cathodique.

Actuellement, principalement exclusivement dédiée à la réalisation des contacts métalliques (Mo en face arrière) et en oxyde transparent conducteur (ITO, ou AZO en face avant), la pulvérisation cathodique sera utilisée pour la réalisation de l'ensemble des couches de la cellule. Parallèlement, il est aussi visé de diminuer l'impact environnemental des produits et procédés servant à les créer. Pour cela, différents critères viennent s'ajouter à ceux déjà existants visant à maximiser le rendement et qui ont, jusqu'à présent, alimentés l'essentiel des recherches.

Parmi ces critères, nous pouvons citer la suppression du cadmium pour la couche tampon et celles de gaz séléniés ou soufrés pour la couche absorbante. Nous présenterons les différents résultats reportés dans la littérature sur ces approches ainsi que nos premières expérimentations par pulvérisation d'une cible unique de CIGS en nous concentrant sur un mode de dépôt en DC pulsé, ce dernier étant privilégié au mode RF dans une configuration industrielle. La composition des films déposés sera balayée en fonction des paramètres de dépôt mais aussi de recuit.

# AF-10-1759

## Application des lois de mélanges sur les systèmes polaire-polaire.

10 - Matériaux fonctionnels

### #AF-10-1759

C. Ait Kaïetz, N. Haine.

Université des Sciences et Technologie (Houari-Boumediene) - Alger (Algérie).

Les liquides peuvent être caractérisés par mesures de permittivité diélectrique  $\epsilon = \epsilon' - j \epsilon''$  à la fréquence de 9460 MHz par la méthode du court-circuit variable. A cette fréquence, on a pu suivre les variations thermiques de la permittivité diélectrique d'un mélange de liquides polaires et aussi vérifier la validité des lois de mélanges.

Le mélange binaire étudié est formé d'eau bi-distillée et d'éthylène glycol. Les résultats expérimentaux obtenus, effectués entre 18 et 75°C, montrent que  $\epsilon'$  décroît et que  $\epsilon''$  présente un maximum aux environs de 40°C. Une comparaison graphique, à  $T = 20^\circ\text{C}$ , a permis de montrer que les valeurs expérimentales de  $\epsilon'$  de ces mélanges sont proches des valeurs théoriques calculées à l'aide la formule de Brichack. Par contre une légère différence du facteur de pertes  $\epsilon''$  est observée.



**MATÉRIAUX**

**2014**

24-28 nov.

Montpellier

# **Index des auteurs**

# Index des auteurs :

## A

Abdelkader B. [00518](#) | AF-10-518  
Afid R. [00263](#) | CM-10-263  
Ait Ahsaine H. [01649](#) | AF-10-1649  
Ait Kaietz C. [01759](#) | AF-10-1759  
Akkari M. [00135](#) | AF-10-135  
Albérola N. [01409](#) | AF-10-1409  
Albino M. [00918](#) | CM-10-918, [00984](#) | CM-10-984  
Aliev A. [00122](#) | CM-10-122  
Anglaret E. [01012](#) | CM-10-1012  
Antonin O. [01092](#) | AF-10-1092  
Arab M. [01640](#) | AF-10-1640  
Arias-Zapata J. [00782](#) | AF-10-782  
Arnold Z. [00560](#) | AF-10-560, [00678](#) | AF-10-678  
Athman F. [01661](#) | AF-10-1661  
Atli A. [01464](#) | AF-10-1464  
Aviles T. [01728](#) | CI-10-1728  
Aviziotis I.G. [01543](#) | CM-10-1543  
Awada H. [01440](#) | CM-10-1440  
Aziz Z. [01708](#) | AF-10-1708

## B

Baco V. [00991](#) | AF-10-991  
Baco-Carles V. [01274](#) | AF-10-1274  
Bakiz B. [01406](#) | AF-10-1406, [01640](#) | AF-10-1640, [01649](#) | AF-10-1649  
Barnabe A. [00141](#) | CM-10-141, [01724](#) | CI-10-1724  
Barnabé A. [00637](#) | CM-10-637, [01001](#) | AF-10-1001  
Barbey P. [00819](#) | CM-10-819  
Basso V. [00351](#) | CM-10-351  
Bayart A. [00118](#) | CM-10-118, [00124](#) | AF-10-124  
Bayle J.P. [01673](#) | AF-10-1673  
Bazzi L. [01640](#) | AF-10-1640  
Béchu S. [00191](#) | CM-10-191  
Belaiche M. [00043](#) | AF-10-43  
Belbachir M. [00556](#) | AF-10-556  
Belier B. [01092](#) | AF-10-1092  
Belmeguenai M. [01509](#) | CM-10-1509  
Ben Amar M. [00315](#) | CM-10-315  
Ben Haj Amara A. [00135](#) | AF-10-135  
Ben Rhaiem H. [00135](#) | AF-10-135  
Bendahma F. [01715](#) | AF-10-1715  
Benito Q. [00839](#) | CM-10-839  
Benlhachemi A. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406, [01640](#) | AF-10-1640, [01649](#) | AF-10-1649  
Benmokhtar S. [00007](#) | AF-10-7  
Bentata S. [01715](#) | AF-10-1715, [01716](#) | AF-10-1716  
Bergerot L. [01169](#) | AF-10-1169  
Bermudez V. [01558](#) | CM-10-1558  
Bernard F. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721  
Bernard D. [00984](#) | CM-10-984  
Bernard J. [00891](#) | AF-10-891  
Bernhart G. [01085](#) | CM-10-1085  
Berrou A. [00635](#) | CM-10-635  
Bertagna V. [01242](#) | CM-10-1242  
Bertheau D. [00359](#) | CM-10-359  
Besland M.P. [01719](#) | CI-10-1719  
Billon L. [00302](#) | AF-10-302  
Birouk B. [00552](#) | AF-10-552  
Blach J.F. [00124](#) | AF-10-124  
Blanc C. [01012](#) | CM-10-1012

Blanco-Gutierrez V. [00112](#) | CM-10-112  
Blanquet E. [00732](#) | CM-10-732  
Blantignies C. [01402](#) | CM-10-1402  
Boilot J.P. [00839](#) | CM-10-839, [01159](#) | CM-10-1159  
Bonningue C. [01001](#) | AF-10-1001, [01724](#) | CI-10-1724  
Bordet P. [00889](#) | CM-10-889  
Bormio-Nunes C. [00504](#) | CM-10-504  
Bouadjemi B. [01715](#) | AF-10-1715, [01716](#) | AF-10-1716  
Bouchama A. [00556](#) | AF-10-556  
Bouchier D. [01092](#) | AF-10-1092  
Boudah S. [01661](#) | AF-10-1661, [01673](#) | AF-10-1673  
Bouden S. [01242](#) | CM-10-1242  
Boudouvis A.G. [01543](#) | CM-10-1543  
Bouhadid M. [01260](#) | CM-10-1260  
Bouillonnet J. [01085](#) | CM-10-1085  
Boukabcha N. [01709](#) | AF-10-1709  
Bourgault D. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721, [01382](#) | CM-10-1382  
Briche S. [00043](#) | AF-10-43  
Brohan L. [00191](#) | CM-10-191  
Bruyer E. [00406](#) | CM-10-406  
Buchtova N. [00238](#) | AF-10-238  
Bui M.A. [01001](#) | AF-10-1001  
Burner P. [01486](#) | CM-10-1486  
Bussière P.O. [01529](#) | CM-10-1529

## C

Caballero Flores R. [00739](#) | CM-10-739  
Cabiac A. [01543](#) | CM-10-1543  
Caccuri V. [00359](#) | CM-10-359  
Cachet H. [00916](#) | AF-10-916  
Cagnon L. [00263](#) | CM-10-263  
Cagnon B. [01242](#) | CM-10-1242  
Calas-Etienne S. [00587](#) | AF-10-587  
Cambier M. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256  
Cammilleri V.D. [01092](#) | AF-10-1092  
Capon G. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256  
Cario L. [01719](#) | CI-10-1719  
Carlos L.D. [00342](#) | CM-10-342  
Caron T. [01260](#) | CM-10-1260  
Cattin-Guenadez L. [00191](#) | CM-10-191  
Caussanel M. [01041](#) | AF-10-1041  
Chable J. [00739](#) | CM-10-739  
Chadeyron G. [01529](#) | CM-10-1529, [01722](#) | CI-10-1722  
Chaix O. [01169](#) | AF-10-1169  
Charon E. [01085](#) | CM-10-1085  
Chaumont C. [00916](#) | AF-10-916  
Chaussé A. [01242](#) | CM-10-1242  
Chazal H. [00955](#) | CM-10-955  
Cheikhrouhou A. [01337](#) | AF-10-1337  
Cherid S. [01715](#) | AF-10-1715, [01716](#) | AF-10-1716  
Chevalier B. [00739](#) | CM-10-739  
Chevallier G. [00984](#) | CM-10-984  
Chibotaru L. [00342](#) | CM-10-342  
Chicinas I. [00541](#) | AF-10-541, [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-10-593, [01011](#) | AF-10-1011, [01054](#) | AF-10-1054, [01101](#) | CM-10-1101  
Chopart J.P. [00942](#) | AF-10-942  
Chouaih A. [00228](#) | AF-10-228  
Christine D.L. [01440](#) | CM-10-1440  
Chung U.C. [00984](#) | CM-10-984  
Clavaguera S. [01260](#) | CM-10-1260

Clément Q. [00635](#) | CM-10-635  
Coisson M. [00942](#) | AF-10-942  
Colin C.V. [00889](#) | CM-10-889  
Colmont M. [00122](#) | CM-10-122  
Combette P. [01208](#) | AF-10-1208  
Corraze B. [01719](#) | CI-10-1719  
Cortes R. [01159](#) | CM-10-1159  
Coulais C. [00306](#) | CM-10-306  
Coupeau C. [00498](#) | AF-10-498  
Courtois C. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256  
Courtois P. [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721  
Crouigneau G. [00721](#) | CM-10-721, [01382](#) | CM-10-1382  
Crouigneau G. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393  
Cseri T. [01543](#) | CM-10-1543  
Cuminal Y. [01450](#) | CM-10-1450  
Czapkiewicz M. [00942](#) | AF-10-942

## D

Da-Col S. [00263](#) | CM-10-263  
Daher N. [01559](#) | AF-10-1559  
Daniel L. [00506](#) | CM-10-506  
Daniele S. [01543](#) | CM-10-1543  
Dantelle G. [00387](#) | CM-10-387  
Darie C. [00889](#) | CM-10-889  
David P. [00782](#) | AF-10-782  
David H. [00891](#) | AF-10-891  
De Reus K. [00306](#) | CM-10-306  
Debiemme-Chouvy C. [00916](#) | AF-10-916  
Defranoux C. [01558](#) | CM-10-1558  
Delobelle P. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721  
Demchenko A. [00217](#) | CM-10-217  
Demourgues A. [00112](#) | CM-10-112, [00621](#) | CM-10-621  
Deniard P. [00147](#) | CM-10-147  
Dergal F. [00302](#) | AF-10-302  
Deschanvres J.L. [01169](#) | AF-10-1169  
Desfeux R. [00118](#) | CM-10-118, [00124](#) | AF-10-124, [00406](#) | CM-10-406  
Dessapt R. [00147](#) | CM-10-147  
Devel M. [01559](#) | AF-10-1559  
Devreux F. [00387](#) | CM-10-387  
Dherbecourt J.B. [00635](#) | CM-10-635  
Diop L.V.B. [00560](#) | AF-10-560, [00678](#) | AF-10-678  
Donnadieu B. [00342](#) | CM-10-342  
Dubois R. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256  
Dufour P. [01471](#) | CM-10-1471  
Duguet T. [01543](#) | CM-10-1543  
Durand E. [00621](#) | CM-10-621

## E

Eichhorn M. [00635](#) | CM-10-635  
Einchenberger L. [01254](#) | CM-10-1254  
El Younsi I. [00141](#) | CM-10-141  
Elhajji M. [01640](#) | AF-10-1640  
Elissalde C. [00984](#) | CM-10-984  
Escoubas L. [01558](#) | CM-10-1558  
Estournès C. [00984](#) | CM-10-984  
Etienne P. [00587](#) | AF-10-587  
Eypert C. [00037](#) | AF-10-37  
Ezahri M. [01406](#) | AF-10-1406, [01649](#) | AF-10-1649

## F

Fall M.D. [00505](#) | CM-10-505  
Faraoun I.H. [00544](#) | AF-10-544, [00550](#) | AF-10-550  
Faurie D. [01509](#) | CM-10-1509  
Ferguen N. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256

Ferrahi M.I. [00556](#) | AF-10-556  
Ferrand J. [00732](#) | CM-10-732  
Ferraz Guimaraes V. [01486](#) | CM-10-1486  
Ferreira R. [00342](#) | CM-10-342  
Ferri A. [00118](#) | CM-10-118  
Ferry O. [01519](#) | AF-10-1519  
Fiordo T. [01227](#) | AF-10-1227  
Flandin L. [01409](#) | AF-10-1409, [01440](#) | CM-10-1440, [01495](#) | CM-10-1495  
Florijn B. [00306](#) | CM-10-306  
Folcke E. [00819](#) | CM-10-819  
Foray G. [00458](#) | CM-10-458  
Franczak A. [00942](#) | AF-10-942  
Fruchart D. [00721](#) | CM-10-721  
Fruchart O. [00263](#) | CM-10-263

## G

Gacoin T. [00387](#) | CM-10-387, [00839](#) | CM-10-839, [01159](#) | CM-10-1159  
Gadaud P. [00359](#) | CM-10-359, [00498](#) | AF-10-498  
Galopin N. [00955](#) | CM-10-955  
Garbuio L. [00955](#) | CM-10-955  
Garcia A. [00839](#) | CM-10-839  
Garraud A. [01208](#) | AF-10-1208  
Gaston J.P. [00037](#) | AF-10-37  
Gaudin E. [00739](#) | CM-10-739  
Gaudon M. [00112](#) | CM-10-112  
Gautier-Luneau I. [01486](#) | CM-10-1486  
Gavari J.R. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406, [01640](#) | AF-10-1640, [01649](#) | AF-10-1649  
Gérard J.F. [00351](#) | CM-10-351  
Ghibaudo O. [00955](#) | CM-10-955  
Giani A. [01208](#) | AF-10-1208  
Gibot P. [00692](#) | CM-10-692  
Girtan M. [00191](#) | CM-10-191  
Giudicelli E. [01450](#) | CM-10-1450  
Godard A. [00635](#) | CM-10-635  
Goglio G. [00621](#) | CM-10-621  
Gorsse S. [00739](#) | CM-10-739  
Gougeon M. [00991](#) | AF-10-991  
Goujon C. [00889](#) | CM-10-889  
Gouillet A. [00191](#) | CM-10-191  
Gros-Jean M. [00732](#) | CM-10-732  
Guari Y. [00342](#) | CM-10-342  
Gueye M. [01509](#) | CM-10-1509  
Guillaume W. [01440](#) | CM-10-1440  
Guillemet T. [00454](#) | AF-10-454  
Guillemet-Fritsch S. [01471](#) | CM-10-1471  
Guillot M. [00477](#) | CM-10-477  
Guinneton F. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406, [01649](#) | AF-10-1649  
Guyomar D. [00901](#) | AF-10-901  
Guyomard-Lack A. [00238](#) | AF-10-238

## H

Haddadi H. [01509](#) | CM-10-1509  
Hadjersi T. [00562](#) | AF-10-562  
Hai X. [01682](#) | AF-10-1682  
Haine N. [01759](#) | AF-10-1759  
Haines J. [00342](#) | CM-10-342  
Hallaoui A. [01406](#) | AF-10-1406, [01640](#) | AF-10-1640  
Hamacha R. [00518](#) | AF-10-518  
Hamzaoui F. [00228](#) | AF-10-228  
Harlé V. [00621](#) | CM-10-621  
Heijboer P. [00918](#) | CM-10-918  
Heitzmann J.P. [00916](#) | AF-10-916  
Hernandez J. [00621](#) | CM-10-621  
Hildenbrand A. [00635](#) | CM-10-635  
Hirsinger L. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393,

[00721](#) | CM-10-721, [01559](#) | AF-10-1559  
Hladky A.C. [01402](#) | CM-10-1402  
Hilil E.K. [00007](#) | AF-10-7  
Hocquet S. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256  
Hubert O. [00498](#) | AF-10-498, [00504](#) | CM-10-504,  
[00505](#) | CM-10-505, [00506](#) | CM-10-506  
Hugonnet B. [01610](#) | CM-10-1610  
Humbert B. [00238](#) | AF-10-238  
Huvé M. [00118](#) | CM-10-118, [00122](#) | CM-10-122

## I

Ibanez A. [01486](#) | CM-10-1486  
Isnard O. [00477](#) | CM-10-477, [00541](#) | AF-10-541,  
[00560](#) | AF-10-560, [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-  
10-593, [00678](#) | AF-10-678, [01011](#) | AF-10-1011,  
[01054](#) | AF-10-1054, [01101](#) | CM-10-1101  
Itaalit B. [00891](#) | AF-10-891  
Itie J.P. [00678](#) | AF-10-678

## J

Jabbour J. [00587](#) | AF-10-587  
Jamet S. [00263](#) | CM-10-263  
Janod E. [01719](#) | CI-10-1719  
Javorsky P. [00678](#) | AF-10-678  
Jean M. [00819](#) | CM-10-819  
Jeux V. [01495](#) | CM-10-1495  
Jiménez C. [01169](#) | AF-10-1169  
Josse M. [00147](#) | CM-10-147, [00918](#) | CM-10-918

## K

Kacem N. [01559](#) | AF-10-1559  
Kahalerras M.K. [00776](#) | CM-10-776  
Kamarad J. [00560](#) | AF-10-560, [00678](#) | AF-10-678  
Kanaev A. [00315](#) | CM-10-315  
Kastil J. [00560](#) | AF-10-560, [00678](#) | AF-10-678  
Kessouri A. [00518](#) | AF-10-518  
Khemaiassa S. [00157](#) | AF-10-157  
Khoury A. [00587](#) | AF-10-587  
Kieleck C. [00635](#) | CM-10-635  
Kowalik R. [00942](#) | AF-10-942  
Kundys B. [00217](#) | CM-10-217

## L

Labidi S. [00315](#) | CM-10-315  
Ladjouzi M. [01286](#) | AF-10-1286  
Lamire M. [00007](#) | AF-10-7  
Lardot V. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256  
Largiller G. [01610](#) | CM-10-1610  
Larionova J. [00342](#) | CM-10-342  
Lassri H. [00007](#) | AF-10-7  
Laureline P. [01382](#) | CM-10-1382  
Laurence S. [00901](#) | AF-10-901  
Lavernhe-Taillard K. [00505](#) | CM-10-505  
Layadi A. [01601](#) | AF-10-1601  
Le Bideau J. [00238](#) | AF-10-238  
Le Blanc G. [01085](#) | CM-10-1085  
Le Breton J.M. [00819](#) | CM-10-819  
Le Trong H. [00991](#) | AF-10-991, [01001](#) | AF-10-1001  
Leclerc W. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256  
Lecoeur P. [01092](#) | AF-10-1092  
Lecoutre G. [01559](#) | AF-10-1559  
Lefevre C. [00217](#) | CM-10-217  
Legendre M. [00889](#) | CM-10-889  
Legoff X. [00839](#) | CM-10-839  
Lère-Porte J.P. [01260](#) | CM-10-1260  
Lesseur J. [00984](#) | CM-10-984  
Lesturgez S. [00621](#) | CM-10-621

Levassort F. [01402](#) | CM-10-1402  
Levesque A. [00942](#) | AF-10-942  
Li D. [00942](#) | AF-10-942  
Long J. [00342](#) | CM-10-342  
Lorgouilloux Y. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-  
256  
Louafi Y. [01286](#) | AF-10-1286  
Lounis Z. [00518](#) | AF-10-518  
Lourdin P. [01464](#) | AF-10-1464  
Lu Y. [00454](#) | AF-10-454  
Lù M. [00122](#) | CM-10-122  
Lyoussi A. [01227](#) | AF-10-1227

## M

Maat N. [00819](#) | CM-10-819  
Maglione M. [00147](#) | CM-10-147, [00918](#) | CM-10-918,  
[00984](#) | CM-10-984, [01720](#) | CI-10-1720  
Mahiou R. [01529](#) | CM-10-1529  
Mahon T. [00739](#) | CM-10-739  
Maire E. [00458](#) | CM-10-458  
Mamatimin A. [01440](#) | CM-10-1440  
Manieros S. [01092](#) | AF-10-1092  
Mansri A. [00302](#) | AF-10-302  
Marchet P. [01402](#) | CM-10-1402  
Marinca T.F. [00541](#) | AF-10-541, [00591](#) | CM-10-591,  
[00593](#) | AF-10-593, [01011](#) | AF-10-1011  
Maron S. [00387](#) | CM-10-387  
Martaj N. [01450](#) | CM-10-1450  
Martin T. [00776](#) | CM-10-776  
Martin G. [01464](#) | AF-10-1464  
Matera P. [00721](#) | CM-10-721  
Mathieu E. [01242](#) | CM-10-1242  
Maurin I. [01159](#) | CM-10-1159  
Mauroy V. [01227](#) | AF-10-1227  
Mayer C. [01682](#) | AF-10-1682  
Maynadier A. [00505](#) | CM-10-505  
Mayne-L'hermite M. [01085](#) | CM-10-1085  
Mazet T. [00477](#) | CM-10-477, [01254](#) | CM-10-1254  
Mebarki M. [01601](#) | AF-10-1601  
Medlej H. [01440](#) | CM-10-1440  
Meghoufel F.Z. [01715](#) | AF-10-1715  
Megrouy Y. [00228](#) | AF-10-228  
Mehdi A. [00587](#) | AF-10-587  
Melkonian J.M. [00635](#) | CM-10-635  
Mentré O. [00122](#) | CM-10-122  
Merabet S. [00552](#) | AF-10-552  
Meroni S. [01509](#) | CM-10-1509  
Mestrallet B. [00721](#) | CM-10-721  
Mevellec J.Y. [00147](#) | CM-10-147  
Mézière S. [00544](#) | AF-10-544, [00550](#) | AF-10-550  
Mican S. [01101](#) | CM-10-1101  
Milhet X. [00359](#) | CM-10-359, [00498](#) | AF-10-498  
Minea T. [01092](#) | AF-10-1092  
Miraglia S. [01682](#) | AF-10-1682  
Mishra S. [01543](#) | CM-10-1543  
Missiaen J.M. [01610](#) | CM-10-1610  
Mohammed B. [00040](#) | AF-10-40  
Moinard D. [01464](#) | AF-10-1464  
Montméat P. [01260](#) | CM-10-1260  
Moreau A. [01558](#) | CM-10-1558  
Mory J. [00692](#) | CM-10-692  
Mossang E. [00782](#) | AF-10-782  
Mouhib Y. [00040](#) | AF-10-40, [00043](#) | AF-10-43  
Moulin J. [01509](#) | CM-10-1509  
Moumene M. [01337](#) | AF-10-1337  
Moussaoui I. [01337](#) | AF-10-1337  
Mouyane M. [00891](#) | AF-10-891  
Muller O. [00635](#) | CM-10-635

## N

Nachbaur V. [00819](#) | CM-10-819  
Neamtu B.V. [00541](#) | AF-10-541, [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-10-593, [01011](#) | AF-10-1011  
Nicollet C. [00692](#) | CM-10-692  
Nolibé G. [01227](#) | AF-10-1227  
Nouar Y. [01262](#) | AF-10-1262  
Nouedem J.G. [00891](#) | AF-10-891  
Nourdine A. [01409](#) | AF-10-1409, [01440](#) | CM-10-1440

## O

Okos A. [00889](#) | CM-10-889  
Olchowka J. [00122](#) | CM-10-122  
Olivier P. [01085](#) | CM-10-1085  
Oubla M. [00007](#) | AF-10-7

## P

Pally D. [01242](#) | CM-10-1242  
Pansu R. [01260](#) | CM-10-1260  
Pasquet I. [01724](#) | CI-10-1724  
Pasquinet E. [01260](#) | CM-10-1260  
Passarello J.P. [00315](#) | CM-10-315  
Pâtissier A. [01182](#) | CM-10-1182  
Patout L. [01227](#) | AF-10-1227, [01649](#) | AF-10-1649  
Patureau P. [00147](#) | CM-10-147  
Paul-Boncour V. [00477](#) | CM-10-477, [01182](#) | CM-10-1182  
Payen C. [00147](#) | CM-10-147  
Pechev S. [00918](#) | CM-10-918  
Pelegris C. [00203](#) | CM-10-203  
Pellegris C. [00256](#) | CM-10-256  
Perona A. [01041](#) | AF-10-1041  
Perrin L. [01409](#) | AF-10-1409, [01495](#) | CM-10-1495  
Perruchas S. [00839](#) | CM-10-839  
Petit J. [00626](#) | AF-10-626, [00635](#) | CM-10-635  
Pham Thi M. [01402](#) | CM-10-1402  
Piat M. [01092](#) | AF-10-1092  
Pigache F. [00776](#) | CM-10-776  
Pinault M. [01085](#) | CM-10-1085  
Pincemin S. [01450](#) | CM-10-1450  
Plapp M. [00387](#) | CM-10-387  
Pop V. [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-10-593, [01101](#) | CM-10-1101  
Popa F. [00541](#) | AF-10-541, [00591](#) | CM-10-591, [00593](#) | AF-10-593, [01011](#) | AF-10-1011, [01054](#) | AF-10-1054  
Porcar L. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721  
Porcher F. [00147](#) | CM-10-147, [00918](#) | CM-10-918  
Potdevin A. [01529](#) | CM-10-1529  
Presle M. [01159](#) | CM-10-1159  
Presmanes L. [00141](#) | CM-10-141, [01001](#) | AF-10-1001, [01724](#) | CI-10-1724  
Pruvost S. [00351](#) | CM-10-351

## R

Rado C. [01610](#) | CM-10-1610  
Rame J. [00626](#) | AF-10-626, [00635](#) | CM-10-635  
Ramos A. [00782](#) | AF-10-782  
Randrianalisoa J. [00458](#) | CM-10-458  
Raybaut M. [00635](#) | CM-10-635  
Reboul J.M. [00891](#) | AF-10-891  
Redjaimia A. [01519](#) | AF-10-1519  
Redouany Y. [00040](#) | AF-10-40, [00043](#) | AF-10-43  
Rekik M. [00506](#) | CM-10-506  
Renaud P.O. [00498](#) | AF-10-498  
Reydet P.L. [00721](#) | CM-10-721  
Richard-Plouet M. [00191](#) | CM-10-191

Rigo O. [00203](#) | CM-10-203, [00256](#) | CM-10-256  
Rigollet C. [01464](#) | AF-10-1464  
Rouchon J.F. [00776](#) | CM-10-776  
Rouessac V. [01260](#) | CM-10-1260  
Roulland F. [00217](#) | CM-10-217  
Rouquette J. [00342](#) | CM-10-342  
Roussel P. [00118](#) | CM-10-118  
Rousselot C. [00391](#) | AF-10-391, [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721  
Ruiz C.M. [01558](#) | CM-10-1558

## S

Saitzek S. [00118](#) | CM-10-118, [00124](#) | AF-10-124  
Salek G. [01471](#) | CM-10-1471  
Samelor D. [00776](#) | CM-10-776  
Samir B. [00040](#) | AF-10-40  
Sautel J. [01464](#) | AF-10-1464  
Sayede A. [00406](#) | CM-10-406  
Schnell F. [00692](#) | CM-10-692  
Schuster P. [00721](#) | CM-10-721  
Seba H.Y. [00562](#) | AF-10-562  
Sebih S. [01661](#) | AF-10-1661, [01673](#) | AF-10-1673  
Sefir Y. [01708](#) | AF-10-1708, [01715](#) | AF-10-1715, [01716](#) | AF-10-1716  
Serain-Spirau F. [01260](#) | CM-10-1260  
Servant F. [01610](#) | CM-10-1610  
Silva P. [01012](#) | CM-10-1012  
Silvain J.F. [00454](#) | AF-10-454  
Simon J.J. [01558](#) | CM-10-1558  
Simon S. [01464](#) | AF-10-1464  
Soussi K. [01543](#) | CM-10-1543  
Spitzer D. [00692](#) | CM-10-692  
Stanciu C.D. [01054](#) | AF-10-1054  
Sylvie V. [01649](#) | AF-10-1649

## T

Tailhades P. [00991](#) | AF-10-991, [01001](#) | AF-10-1001, [01274](#) | AF-10-1274, [01724](#) | CI-10-1724  
Taoufyq A. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406, [01640](#) | AF-10-1640, [01649](#) | AF-10-1649  
Tauk R. [00587](#) | AF-10-587  
Tenailleau C. [01471](#) | CM-10-1471  
Tence S. [00739](#) | CM-10-739  
Tendero C. [00776](#) | CM-10-776  
Terghi S. [01715](#) | AF-10-1715  
Thérias S. [01529](#) | CM-10-1529  
Thibaud J.M. [00342](#) | CM-10-342  
Thimont Y. [00637](#) | CM-10-637, [01724](#) | CI-10-1724  
Thomazeau C. [01543](#) | CM-10-1543  
Torres-Canas F. [01012](#) | CM-10-1012  
Tossoukpè H. [00458](#) | CM-10-458  
Touka N. [01641](#) | AF-10-1641  
Tournebize J. [00916](#) | AF-10-916  
Toussaint J.C. [00263](#) | CM-10-263  
Tran M. [00916](#) | AF-10-916  
Tranchant J. [01719](#) | CI-10-1719

## V

Vahlas C. [01543](#) | CM-10-1543  
Valmalette J.C. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406  
Van Der Lee A. [01260](#) | CM-10-1260  
Van Hecke M. [00306](#) | CM-10-306  
Vautrin-UI C. [01242](#) | CM-10-1242  
Veber P. [00918](#) | CM-10-918  
Velazquez M. [00918](#) | CM-10-918  
Vernière A. [01254](#) | CM-10-1254  
Viana B. [00626](#) | AF-10-626

Viard N. [00217](#) | CM-10-217  
Vidal L. [00692](#) | CM-10-692  
Vilcot J.P. [01728](#) | CI-10-1728  
Villain S. [01227](#) | AF-10-1227, [01406](#) | AF-10-1406  
Volle F. [00315](#) | CM-10-315

## W

Waeckerle T. [00393](#) | AF-10-393, [00721](#) | CM-10-721  
Wang Q. [00942](#) | AF-10-942

## Y

Yaacoub S. [00587](#) | AF-10-587  
Yahaioui S. [01709](#) | AF-10-1709  
Yrieix B. [00458](#) | CM-10-458

## Z

Zabinski P. [00942](#) | AF-10-942  
Zamora-Ledezma C. [01012](#) | CM-10-1012  
Zebbar N. [00562](#) | AF-10-562  
Zighem F. [01509](#) | CM-10-1509  
Zitouni A. [01715](#) | AF-10-1715, [01716](#) | AF-10-1716