

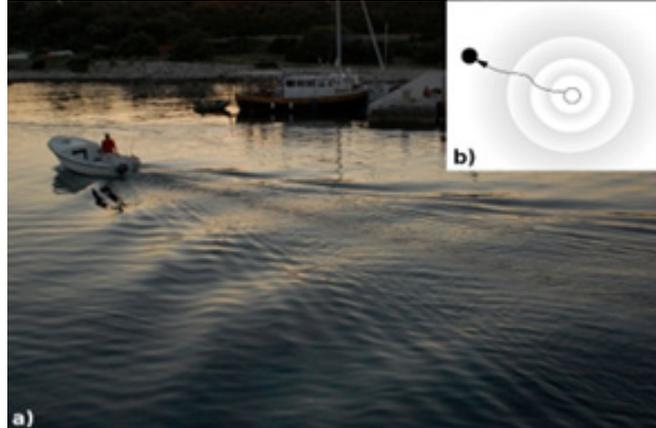


Sur la trace des transitions de phase dans les oxydes de métaux de transition

Matteo Gatti : tél : 01.69.33/45.38, matteo.gatti@polytechnique.edu
 Lucia Reining : tél : 01.69.33/45.53, lucia.reining@polytechnique.edu

Les matériaux fortement corrélés, tels que les oxydes de métaux de transition, sont caractérisés par une interaction intriquée entre les différents acteurs (la charge électronique, le spin, le réseau cristallin, etc.). Ces matériaux, très prometteurs en vue d'applications technologiques, posent un défi majeur pour la compréhension des effets de la corrélation électronique et donc du couplage entre excitations. Dans certains cas, on peut formuler le problème en termes de couplage électron-boson. Dans des semiconducteurs simples (silicium, graphite), les bosons sont des plasmons. Dans le cas de l'oxyde de vanadium, un matériau fortement corrélé prototypique, les bosons sont des excitations localisées. Cependant, grâce à une étude réalisée à partir des principes premiers, les physiciens du groupe de Spectroscopie Théorique du LSI ont montré que l'image électron-boson reste

valable. Les effets de la corrélation électronique lors de la transition de phase de l'oxyde de vanadium peuvent toujours être compris de façon simple comme un couplage dynamique entre une quasiparticule et une excitation localisée autour des atomes de vanadium. Ce couplage se manifeste comme une empreinte particulière (ce que l'on appelle une «structure satellite») dans les spectres mesurés par la spectroscopie de photoémission. Il s'agit d'un effet typique de la corrélation électronique : pour le comprendre il faut tenir compte d'au moins deux excitations élémentaires et du couplage entre elles. L'explication théorique de cet effet en termes de couplage électron-boson permet un progrès réel vers la possibilité de démêler les effets dus à l'interaction entre les différents acteurs en jeu dans ces matériaux.



Perturbation d'un milieu par un objet qui s'y propage.
 a) Une particule qui se propage dans un système perturbe ce dernier, comme un bateau crée des ondes dans l'eau (permission L. Sponza).
 b) Dans un système d'électrons, des ondes de densité de charge apparaissent quand on éjecte un électron, ce qui crée un trou qui se propage (cercle blanc).

nanosciences & innovation

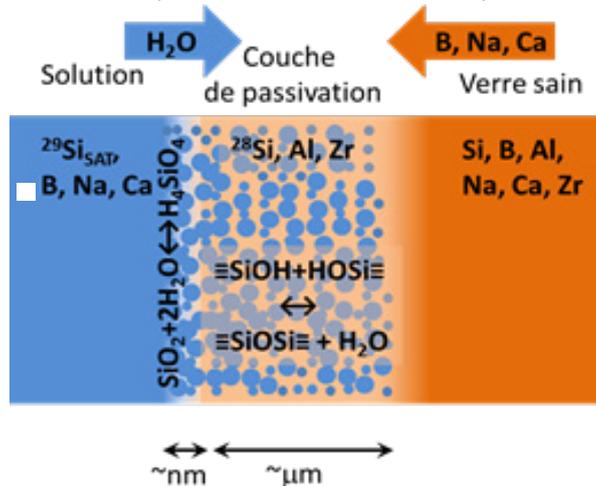


Comment le verre se protège-t-il des agressions de l'eau ?

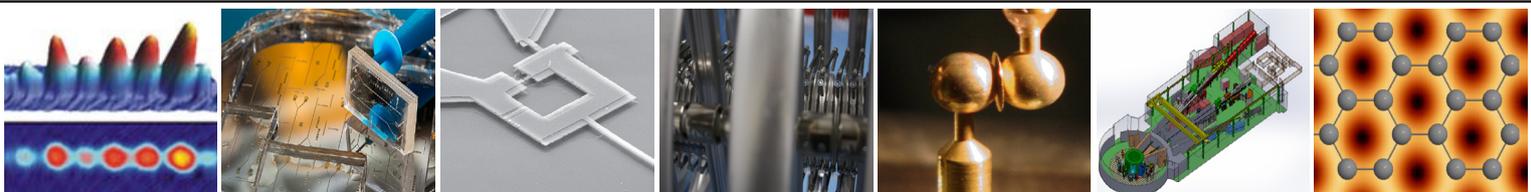
Thibault Charpentier : tél : 01.69.08/57.02, thibault.charpentier@cea.fr

Comprendre l'interaction de l'eau avec la matière est une question scientifique qui intéresse des domaines aussi divers que les sciences de la terre, la médecine, la préservation du patrimoine mais aussi l'industrie. Dans le cadre des études sur le stockage des déchets nucléaires vitrifiés en couches géologiques profondes, il est connu depuis une vingtaine d'années que l'interaction de l'eau avec le verre de confinement conduit à la formation d'une couche externe enrichie en silice, dite couche passivante car elle conduit à une diminution de plusieurs ordres de grandeur de la vitesse de dissolution des espèces solubles. Elle pourrait alors devenir une couche protectrice du colis pour des durées géologiques. L'élucidation des mécanismes à l'échelle atomique qui expliquent cette passivation reste aujourd'hui une question scientifique ouverte. Grâce à

l'élaboration d'une couche passivante de plus d'un micromètre d'épaisseur (au lieu de quelques dizaines de nanomètres jusque là obtenus pour une expérience de 25 ans !), des équipes de DEN/DTCD et de DSM/IRAMIS ont montré pour la première fois qu'elle ne résultait pas d'une réprécipitation de la silice en solution. En effet, la RMN a permis de mettre en évidence une réorganisation locale du réseau vitreux, suite au départ des espèces solubles, qui conduit à la formation de pores sub-nanométriques. Ces derniers piègent l'eau ce qui limite alors considérablement son pouvoir d'hydrolyse. Favoriser la formation et la stabilité de telles couches offre donc de nouvelles perspectives pour augmenter la durabilité des verres de stockage.



Représentation schématique de la formation d'une couche passivante à la surface d'un verre





Maxime Rioult a fait des études d'ingénieur à Grenoble INP (Phelma, Minatec), spécialisées dans les matériaux en couches minces pour les nanotechnologies et les nouvelles énergies. Il a ensuite rejoint en 2012 le groupe Oxydes d'Hélène Magnan (aujourd'hui au SPEC/LNO) pour un stage de fin d'études traitant de couches minces d'hématite appliquées à la photo-électrolyse de l'eau.

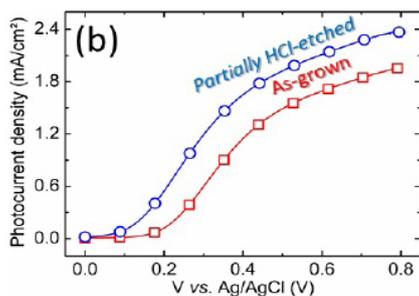
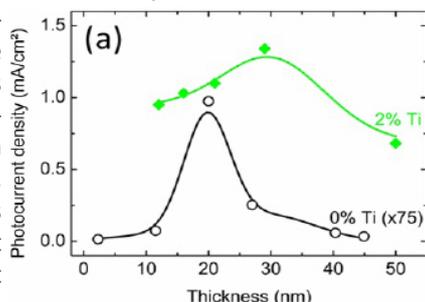
Il a continué son projet en doctorat, où il a pu élargir l'éventail de matériaux étudiés et de techniques utilisées.

Maxime Rioult : tél : 01.69.08/39.23, maxime.rioult@cea.fr.

Couches minces d'oxydes de métaux pour la conversion solaire-hydrogène à partir d'eau

L'hydrogène est un vecteur d'énergie propre dont les moyens de production actuels restent fortement émetteurs de gaz à effet de serre. Au SPEC/LNO, on s'intéresse à la photo-électrolyse de l'eau : l'hydrogène et l'oxygène constitutifs de l'eau sont séparés grâce à l'énergie solaire. L'idée est d'optimiser les propriétés d'un oxyde métallique semi-conducteur utilisé comme anode dans le processus. Pour cela, nous utilisons notre expertise en croissance de films minces d'oxydes afin d'élaborer des matériaux modèles, en nous appuyant sur des techniques de caractérisation de pointe utilisant le rayonnement synchrotron. Il est alors possible, avec une démarche de physique du solide, de déterminer de façon indépendante les paramètres et mécanismes pertinents pour améliorer la photo-électrolyse de l'eau. Au cours de ma thèse, nous avons notamment étudié l'effet de certaines propriétés de couches d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sur la photo-électrolyse

en utilisant des matériaux monocristallins parfaitement maîtrisés. Par exemple, nous avons montré qu'un dopage modeste en titane, en substitution dans la maille, multiplie par 100 les performances (fig. a). Nous avons démontré que cela est dû à une augmentation de la longueur de diffusion des porteurs de charge, contrecarrant ainsi le défaut majeur de l'hématite. D'autre part, une gravure chimique partielle de la couche induit une meilleure efficacité de la photo-électrolyse (fig. b), grâce à une plus grande surface active et à une modification de la structure électronique. Nous étudions à présent des systèmes sous forme d'hétéro-jonctions et essayons de valoriser la ferroélectricité de certains oxydes (présence d'un champ électrique interne spontané). Cette démarche permet d'apporter un nouveau regard et de nouvelles connaissances dans un sujet à fort enjeu.



a) Densité de photo-courant à un potentiel appliqué de 0.6 V vs. Ag/AgCl obtenue pour des couches minces d'hématite non dopée (○) et dopée avec 2% de Ti (◆) pour différentes épaisseurs. b) Densité de photo-courant en fonction du potentiel appliqué pour une couche de 20 nm d'hématite dopée à 2% de Ti non gravée (□) et partiellement gravée d'une profondeur de 2 nm (○). Le but est d'obtenir le plus grand photo-courant avec le potentiel appliqué le plus faible possible.

La vie des labos

Daniel Verwaerde visite les locaux d'Apollon-CILEX et ATTOLAB à l'Orme des Merisiers



Le nouvel Administrateur Général du CEA, Daniel Verwaerde, a visité, le Mercredi 22 avril, des installations des différents pôles sur le centre de Saclay. Il est ainsi passé pour la première fois dans nos laboratoires. Au programme pour la DSM : la modélisation du climat au LSCE et les nouvelles installations de l'Orme des Merisier qui vont accueillir le laser Apollon et l'EquipEx CILEX, visite pilotée par Sylvie Jacquemot du LULI avec Philippe Martin et Pascal Monot du LIDYL, et la plateforme ATTOLAB. Accueilli par les équipes en charge de ces programmes ainsi que celles des UST du Centre en charge du chantier RIO, l'Administrateur Général a pu découvrir le travail formidable effectué pour adapter les locaux de l'ancien accélérateur ALS aux besoins des laboratoires laser. Les salles blanches sont aujourd'hui opérationnelles et les premiers équipements d'optique sont en cours d'implantation.

À l'autre extrémité du tunnel de l'ALS, les locaux de l'EquipEx Attolab (box in box !) ont été présentés par Bertrand Carré en charge du programme, accompagné de Pascal d'Oliveira, tous deux du LIDYL.



Les synergies entre l'ensemble des équipements laser qui devront à terme s'implanter dans ces locaux feront de l'Orme des Merisiers un pôle incontournable dans le domaine des lasers ultra-court à l'échelle internationale.

