



HAL
open science

Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émissives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique

Alexis Boileau

► **To cite this version:**

Alexis Boileau. Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émissives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0068 . tel-01749851

HAL Id: tel-01749851

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749851v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Sciences des Matériaux

Présentée par :

Alexis BOILEAU

Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émissives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique.

Thèse soutenue publiquement le 12 juin 2013 à Nancy devant le jury composé de :

Jens KREISEL , Directeur Scientifique, CRPGL (Luxembourg)	Rapporteur
Pascal RUELLO , Professeur, IMMM, Université du Maine (Le Mans)	Rapporteur
Jean-François HAMET , Professeur, CRISMAT, ENSICAEN (Caen)	Examineur
Frédéric GUINETON , Maître de conférences, IM2NP, Université Sud-Toulon-Var (Toulon)	Examineur
Silvère BARRAT , Professeur, IJL, Université de Lorraine (Nancy)	Directeur de Thèse
Fabien CAPON , Maître de conférences, IJL, Université de Lorraine (Nancy)	Co-directeur de Thèse
Patrick LAFFEZ , Professeur, GREMAN, Université de Tours (Blois)	Co-directeur de Thèse

(Institut Jean Lamour Parc de Saurupt, 54042 Nancy)

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

<http://www.ijl.univ-lorraine.fr>

à Viviane,

Remerciements

Ce mémoire est l'aboutissement de mes travaux de thèse débutés en septembre 2009 au sein du département de Chimie et Physique des Solides et des Surfaces de l'Institut Jean Lamour. Je tiens à remercier en premier lieu à la direction de l'Institut, Messieurs **Jean-Marie Dubois** et **Eric Gaffet**, ainsi que Messieurs **Thierry Belmonte** et **Gérard Henrion** pour m'avoir accueilli dans le laboratoire.

Ma reconnaissance va à Monsieur **Jean-François Hamet** Professeur au CRISMAT-ENSICAEN qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de thèse et à Monsieur **Frédéric Guinneton**, Maître de Conférences à l'IM2NP-Université Sud-Toulon-Var qui ont tout deux accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur **Jens Kreisel** Directeur Scientifique au Centre de Recherche Gabriel Lippmann (Luxembourg) et Monsieur **Pascal Ruello**, Professeur à l'IMMM-Université du Maine qui ont accepté de relire attentivement le manuscrit de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur **Silvère Barrat**, Professeur à l'Université de Lorraine. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus sincères remerciements pour avoir assuré la direction de ma thèse et pour sa confiance, sa disponibilité et sa bienveillance qu'il m'a accordées. Je le remercie également ici de m'avoir permis d'assurer une charge d'enseignement parallèlement à ce travail de recherche.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur **Fabien Capon**, Maître de Conférences à l'Université de Lorraine, qui a codirigé cette thèse. Merci pour sa confiance, sa bienveillance et son soutien indéfectible. Ses bons conseils prodigués jour après jour ont su me guider tout au long de ce travail.

Je souhaite remercier Monsieur **Patrick Laffez**, Professeur au GREMAN-Université de Tours qui a également codirigé cette thèse avec une grande affabilité. Qu'il soit ici remercié pour avoir suivi de près l'ensemble de ce travail malgré la distance et pour son expérience et ses remarques qui ont permis de recadrer pertinemment le travail de recherche quand il le fallait.

Les discussions inopinées bien souvent autour d'un café sont généralement les plus prolifiques. Je tiens à remercier à cet égard Monsieur **Jean-François Pierson**, Professeur à l'Université de Lorraine pour sa disponibilité et les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

J'aimerais remercier Mr **Pascal Boulet**, du Centre de Compétences X-Gamma pour sa disponibilité et sa patience notamment pour les mesures de DRX en température de même que Mr **Cédric Carteret** Professeur à l'Université de Lorraine au LCMPE, pour ses conseils et son expérience en spectroscopie infrarouge. Je tiens à exprimer un remerciement spécial à Mr **David Horwat** Maîtres de Conférences à l'Université de Lorraine, sans qui les mesures RBS n'auraient été possibles. Un merci également à Mrs **José Luis Endrino** et **Ramon Escobar Galindo** de l'ICMM de Madrid pour m'avoir accueilli lors de mon séjour en Espagne et leur aide précieuse pour la réalisation et l'interprétation des mesures RBS. Un grand merci à Mme **Christine Gendarme** pour sa formation prodiguée sur le MEB, à Mr **Sylvain Weber** pour les mesures SIMS et à Mr **Aurélien Renard** du LCPME pour les mesures XPS. Je tiens aussi à remercier Mme **Sylvie Migot-Choux** et Mrs **Stéphane Mathieu**, **Ghouthi Medjahdi** et **Olivier Devisme** pour leur collaboration et leur aide.

Mes remerciements vont également à Mrs **Patrice Poirot** et **Jacques Paties** du Centre de Compétences Emmanuel Héré et à Mr **Régis Peignier** qui ont apporté leurs compétences sur les aspects techniques. La résolution des soucis informatiques aurait été impossible sans l'aide du « gang » des informaticiens du Centre de Compétences Ermione, Mrs **Francis Kosior** et **Patricio Fransisco**. Je tiens à remercier aussi l'ensemble des secrétaires et en particulier Mme **Valérie Tamburini**.

Je tiens à exprimer une pensée chaleureuse à celles et ceux qui ont été tour à tour mes collègues immédiats : **SuperMagnétron** (Alex) et ses superpouvoirs, aux bretonnes (ou presque) **Maud** et **Nolwenn**, à **David**, **Alan**, **William** et **Yong** les « régionaux », à **Manuel** le biker in Nancy et à **Jonathan** Survivor des week-ends ; l'équipe des anciens **Cyril**, **Tony**, **Greg**, **Nico l'alsacien** et **Carine** pour les soirées festives passées en leur compagnie. Une pensée également pour **Nico**, **Yuan**, **Aurore**, **Hugo**, **Ahmad**, **Amine**, **Gwen** et **Irina** pour leur bonne humeur et leur agréable compagnie qui ont su égayer le quotidien du labo.

Enfin un grand merci à ma **famille** pour m'avoir soutenu tout au long de ces longues années d'études et bien plus encore...

Table des Matières

Introduction générale.....	9
CHAPITRE I : Étude bibliographique	13
I.1. Les matériaux thermochromes	13
I.1.1 Généralités	13
I.1.2. Notions sur la régulation thermique et la furtivité IR.....	14
I.1.3. Notions sur les transitions de phases Métal-Isolant.....	19
I.2. Le système NdNiO₃	21
I.2.1. Généralités sur le système NdNiO₃	21
a) <i>Structures cristallographiques</i>	<i>21</i>
b) <i>Transition métal-isolant</i>	<i>22</i>
c) <i>Effet thermochrome</i>	<i>24</i>
I.2.2. Influence du mode de synthèse sur les propriétés thermochromes.....	25
a) <i>NdNiO₃ massif.....</i>	<i>25</i>
b) <i>NdNiO₃ en couches minces</i>	<i>27</i>
I.3. Le système Re_xCa_{1-x}MnO₃ (Re=La, Pr, Nd, Sm...)	30
I.3.1. Généralités sur les systèmes manganites	30
I.3.2. Structures cristallographiques des manganites de terres rares	31
a) <i>Les manganites de terre rare de structure orthorhombique (Mn³⁺).....</i>	<i>32</i>
b) <i>Facteur de Goldschmidt.....</i>	<i>33</i>
c) <i>Les manganites alcalino-terreux de structure orthorhombique (Mn⁴⁺)</i>	<i>34</i>
I.3.3. Transitions Métal-Isolant – Propriétés électroniques et mécanismes de conduction dans les manganites	35
a) <i>États électroniques des ions Mn³⁺ et Mn⁴⁺ dans un champ cristallin octaédrique</i>	<i>35</i>
b) <i>Abaissement de la symétrie - Effet Jahn-Teller</i>	<i>37</i>
c) <i>Mise en ordre de charge dans les manganites à valence mixte</i>	<i>38</i>
I.3.4. Diagrammes de phases magnétiques Re_xCa_{1-x}MnO₃.....	39
I.3.5. Transition métal-isolant – Effet thermochrome dans Sm_{1-x}Ca_xMnO₃.....	43
I.4. Conclusions et objectifs de notre travail.....	45
CHAPITRE II : Techniques expérimentales	52
II.1. Méthodes de dépôt PVD en conditions réactives.....	52
II.1.1. La pulvérisation cathodique magnétron	52
a) <i>Généralités</i>	<i>52</i>
b) <i>Description phénoménologique</i>	<i>52</i>
c) <i>L'effet magnétron</i>	<i>54</i>
d) <i>Le dispositif expérimental</i>	<i>55</i>
II.1.2. Dépôts par pulvérisation en courant continu et pulsé	56
II.1.3. Dépôts par pulvérisation radiofréquence.....	57
II.1.4. Énergie des espèces pulvérisées.....	60

II.2. Caractérisations structurales	64
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	64
<i>a) Configuration $\theta/2\theta$ et $\omega/2\theta$ (D8 Advance Bruker $\text{CuK}_{\alpha 1}$)</i>	65
<i>b) Configuration rasante (Inel $\text{CuK}_{\alpha 1}$ et $\text{CoK}_{\alpha 1}$)</i>	67
<i>c) DRX en température</i>	67
II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	69
II.3. Caractérisations chimiques	70
II.3.1. Spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X (EDSX)	70
II.3.2. Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	72
II.3.3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	75
II.3.4. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)	77
II.4. Caractérisation électrique des films	78
II.5. Caractérisations optiques des films	79
II.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	80
<i>a) Mesure en transmittance spéculaire</i>	82
<i>b) Mesure en réflectance spéculaire</i>	83
II.5.2. Spectrophotométrie UV-Visible en transmittance spéculaire	84
CHAPITRE III. Étude des mécanismes conduisant à la synthèse de films minces thermochromes de NdNiO_3 par simple recuit sous air	88
III.1. Introduction	88
III.2. Effet de la pression de travail	89
III.2.1. Régime RPE/RPC et caractéristiques électriques de la décharge	89
III.2.2. Rapport atomique Nd/Ni	94
III.2.3. Caractérisations structurales	96
III.2.4. Analyse chimique des films	106
<i>a) Quantification de la teneur en oxygène des couches</i>	106
<i>b) Détermination du degré d'oxydation du Nickel</i>	111
III.2.5. Caractérisations électriques et optiques	116
<i>a) Propriétés électriques</i>	116
<i>b) Propriétés infrarouges</i>	118
III.2.6. Effet de la pression sur la distribution en énergie des espèces	121
III.3. Synthèse de couches de NiO	125
III.4. Effet de l'épaisseur des films	127
III.4.1. Caractérisations structurales	127
III.4.2. Caractérisations optiques	128
III.5. Effet du traitement thermique	132
III.5.1. Recuits haute température sous pression d'oxygène	133
III.5.2. Recuits sous air	139
III.6. Nécessité de couches barrières de SiO_2 et/ou de dépôts épais	141

III.7. Étude de la réaction de cristallisation	145
III.7.1. Température de cristallisation	145
III.7.2. Cinétique de cristallisation	147
a) <i>Transformation en phase solide</i>	147
b) <i>Germination homogène et hétérogène</i>	147
c) <i>Théorie classique de la germination –Modèle de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami</i>	149
d) <i>Énergie d’activation de la réaction de cristallisation</i>	154
III.8. Conclusions	157
CHAPITRE IV : Étude du système $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$	162
IV.1. Synthèse en mode de co-pulvérisation hybride radiofréquences – courant continu	162
IV.1.1. Homogénéité chimique des films	164
IV.1.2. Influence de la pression partielle en oxygène	166
IV.1.3. Régulation en courant de la cible Sm - Reproductibilité	168
IV.1.4. Influence de la composition chimique des films	169
IV.1.5. Caractérisation infrarouge des dépôts	172
IV.1.6. Limitations	175
IV.2. Synthèse en mode de co-pulvérisation en courant continu	175
IV.2.1. Définition de la configuration géométrique et chimique des cibles	175
IV.2.2. Ajustement du rapport surfacique de la cible composite Sm-Ca	177
a) <i>Étude des paramètres de pulvérisation de la cible composite</i>	179
b) <i>Effet du vieillissement de la cible composite</i>	181
IV.2.3. Étude de la réaction de cristallisation	183
a) <i>Température de cristallisation</i>	183
b) <i>Cinétique de cristallisation</i>	185
IV.2.4. Caractéristiques structurales des films	188
IV.2.5. Caractéristiques électriques des films	195
a) <i>Modes de transport électronique dans l’état semi-conducteur</i>	198
b) <i>Échantillon recuit à 640°C</i>	201
c) <i>Échantillon recuit à 800°C</i>	203
IV.2.6. Caractéristiques optiques des films	207
a) <i>Caractérisations dans l’infrarouge moyen</i>	207
b) <i>Caractérisations dans le Visible-PIR</i>	211
IV.3. Conclusions	218
Conclusion générale et perspectives	224

Introduction générale

Introduction générale

La thermochromie définit littéralement l'aptitude d'un corps à changer de couleur en fonction de sa température. De façon plus générale, la variation des propriétés optiques d'un matériau peut se produire dans différentes bandes spectrales. Cet effet est particulièrement intéressant dans le domaine infrarouge si l'application envisagée concerne la régulation thermique passive de systèmes intelligents ou l'écrantage thermique de surfaces chaudes. Ce travail de thèse s'inscrit résolument dans cette thématique nouvellement développée au sein de l'équipe et en adéquation avec une forte expérience dans le domaine des dépôts réalisés par pulvérisation physique en phase vapeur (PVD). Dans ce travail, deux catégories de matériaux thermochromes ont été étudiées. Il s'agit de NdNiO_3 et de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ qui appartiennent tout deux à la famille structurale des pérovskites.

NdNiO_3 a été étudié car l'équipe a montré en 2009 la possibilité de synthétiser des couches minces thermochromes de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ dans des conditions de synthèse beaucoup plus douces que les conditions habituellement utilisées (haute pression d'oxygène et haute température). L'objectif était donc dans un premier temps de comprendre les mécanismes mis en jeu pendant la synthèse des couches minces de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$. En outre, il s'agit d'un matériau connu pour ses propriétés thermochromes et il constitue de ce fait, une référence en termes de caractérisations structurales, chimiques, électriques et optiques. Nous nous attacherons à montrer l'influence des conditions d'élaboration *in situ* (pression partielle en oxygène, pression totale de travail, épaisseur des films, couches barrières) ainsi que l'effet du recuit de cristallisation *ex situ* réalisé sous air. Cette étude se justifie également par le fait que le procédé d'élaboration développé et les techniques de caractérisation sont facilement transposables à d'autres matériaux thermochromes moins sensibles aux conditions de recuit réductrices.

Les manganites jouissent actuellement d'un intérêt croissant en raison de leurs propriétés magnéto-résistives et thermo-électriques extrêmement riches. Différents travaux ont montré que certaines compositions $\text{R}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ où R est une terre rare et A un alcalino-terreux possèdent une transition métal-isolant autour de la température ambiante. Dès 2006, le composé $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ a été élaboré par méthode sol-gel. Les mesures optiques en

infrarouge ont révélé un effet thermochrome autour de 13°C dans un domaine optique compris entre 8 et 14 μm . Cependant, aucune étude n'avait permis au commencement de ce travail de rendre compte de la possibilité de synthétiser ce matériau sous forme de couches minces et d'observer un effet thermochrome en transmittance infrarouge. C'est pour cette raison que nous avons choisi de mettre en forme des couches minces de $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ et d'en étudier les propriétés morphologiques, électriques et optiques du très proche infrarouge à l'infrarouge lointain.

Nous avons choisi de présenter ce travail suivant un plan décliné en quatre parties. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la thermochromie en général et sur les systèmes nickelates et manganites en particulier. Les notions de base nécessaires et un état de l'art y sont développés. Les techniques de stabilisation de la phase NdNiO_3 rencontrées dans la littérature y sont décrites. Les propriétés structurales, électriques et optiques relatives à chacun des systèmes étudiés (NdNiO_3 et $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$) et plus généralement des oxydes à propriétés thermo-émissives sont reportées dans cette introduction bibliographique.

Le second chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental et des différentes configurations de pulvérisation adoptées. Les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre (DRX, MEB, SIMS, RBS, XPS...) y sont également détaillées. Par ailleurs, les notions de bases nécessaires à la modélisation de la distribution énergétique des espèces incidentes sur le substrat en fonction de la pression de travail sont exposées dans ce second chapitre.

Bien que les propriétés visées et étudiées soient les mêmes, le travail a donc porté sur l'étude des deux systèmes différents. Les deux derniers chapitres décrivent exclusivement les résultats obtenus pour le système $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ et le système $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ respectivement. Le chapitre III tente d'apporter une contribution à la compréhension de la stabilisation de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ et définir de nouvelles possibilités de synthèses plus douces et de ce fait, facilement transférables sur le plan industriel.

Le chapitre IV a deux objectifs précis. Le premier est de démontrer la possibilité de synthétiser des manganites ternaires (Sm-Ca-Mn) thermochromes sous forme de couches minces par procédé de co-pulvérisation magnétron. Différentes conditions expérimentales satisfaisant cet objectif seront étudiées. Nous verrons en particulier qu'en vue d'obtenir des

films stœchiométriques, la configuration des cibles est d'une importance cruciale. Enfin, nous caractériserons les propriétés électriques et les propriétés optiques en fonction de la température. L'effet thermochrome sera en particulier examiné dans le très proche infrarouge.

Chapitre I

Étude bibliographique

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Les matériaux thermochromes

I.1.1 Généralités

La thermochromie définit littéralement l'aptitude d'un composé à changer de couleur en fonction de la température. Par extension, la variation des propriétés optiques peut avoir lieu dans différents domaines du spectre électromagnétique. A l'heure où les énergies renouvelables représentent une part croissante face à la conjoncture pétrolière actuelle, la maîtrise et la sauvegarde des énergies nouvelles représente un enjeu majeur. En particulier, la mise en forme de nouveaux systèmes intelligents permettant de réguler passivement le rayonnement solaire dans le domaine infrarouge en fonction de la température est l'un des atouts des plus appréciables des matériaux thermochromes. On peut également évoquer l'écrantage thermique également appelé furtivité infrarouge. Cette technique consiste à baisser artificiellement l'émissivité d'une surface par rapport à l'émissivité qu'aurait cette même surface pour une température donnée. Lorsque la température augmente, l'émissivité sera constante par rapport à l'environnement et la surface ne sera donc plus détectable par caméra thermique. Cependant, la diversification des matériels de détection travaillant à des fréquences toujours plus importantes nécessite de recourir à de nouveaux matériaux dont l'effet thermochrome se manifeste dans le très proche infrarouge, voire dans le visible. Car là est bien le défaut. Comparativement aux composés organiques, peu de matériaux inorganiques possèdent un effet thermochrome qui est basé dans ce cas, sur une transition métal-isolant. Si aujourd'hui un certain nombre de matériaux sont connus pour leur thermochromisme tels que VO_2 , RNiO_3 (R : terre rare), NbO_2 , BiVO_4 ou $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, leur domaine d'activité (en température et en longueur d'onde) n'est pas forcément en adéquation avec les applications visées. Par exemple, les thermochromes les plus connus, VO_2 et NdNiO_3 transitent respectivement à 68°C à -96°C [1] [2]. L'insertion de dopants dans VO_2 [3] [4] ainsi que la synthèse de solutions solides $\text{R}'_x\text{R}_{1-x}\text{NiO}_3$ [5] [6] permettent de moduler la température de transition mais cela, bien souvent au détriment de l'efficacité de l'effet thermochrome.

Dans de travail, deux catégories de matériaux thermochromes appartenant à la famille des pérovskites ont été étudiées. Il s'agit de NdNiO_3 et de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Après quelques

rappels portant sur la régulation thermique, la furtivité infrarouge ainsi que sur les transitions de type métal-isolant, ces deux matériaux seront successivement décrits dans cette partie.

I.1.2. Notions sur la régulation thermique et la furtivité IR

Les matériaux thermochromes, sont intéressants du point de vue de leur forte potentialité dans le domaine de la régulation thermique passive. Un matériau thermochrome est un matériau qui change de couleur en fonction de la température. Par extension, on utilise ce terme pour désigner un matériau qui change thermiquement son absorbance ou son émission dans tout le domaine spectral. Cette propriété est particulièrement intéressante dans le domaine infrarouge, car une variation des propriétés optiques permet de réguler la température à l'intérieur d'une enceinte.

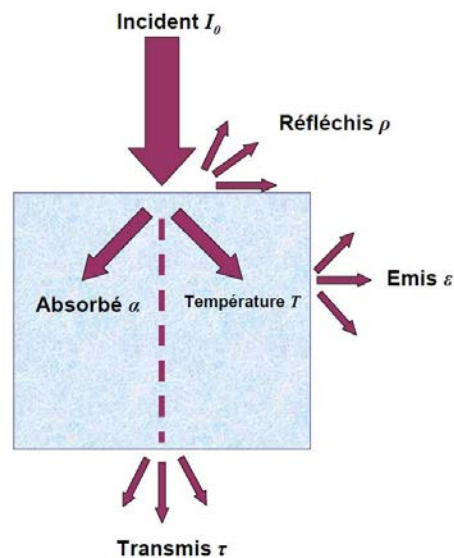


Fig. I-1. Répartition de l'énergie d'un rayonnement incident dans un matériau.

La répartition de l'énergie d'un faisceau monochromatique irradiant un système (Fig. I-1) peut être entièrement décrite à l'aide de la loi de Kirchoff :

$$\alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} + \tau_{\lambda} = 1 \quad (\text{Éq. I-1})$$

Où α_{λ} représente l'absorbance, la partie du faisceau absorbée qui correspond la plupart du temps aux énergies d'excitation de liaisons intrinsèques au milieu. ρ_{λ} est la réflectance de la

surface. Elle dépend fortement de l'état topologique de la surface. La mesure de la réflectance totale d'une surface rugueuse nécessite une sphère d'intégration prenant en compte toutes les composantes diffuses. Dans ce travail nous utiliserons du silicium poli deux faces ce qui limitera le phénomène de diffusion. Enfin, l'énergie transmise est définie par la transmittance τ_λ . Elle dépend essentiellement de l'épaisseur du matériau et de son coefficient d'absorption à la longueur d'onde donnée. Nous utiliserons principalement cette grandeur pour caractériser nos couches minces.

Si l'équilibre thermique est atteint, pour un échantillon suffisamment épais ($\tau_\lambda=0$), alors toute la partie absorbée est réémise. On a donc la relation directe entre la réflectance et l'émissivité :

$$\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda \quad (\text{Éq. I-2})$$

En fonction de l'application visée, on cherche une modulation des propriétés optiques dans différents domaines spectraux. Par exemple, dans le cas de la modulation thermique par l'intermédiaire d'un vitrage (bâtiment, automobile, commutateurs optiques...) on cherche à limiter la transmittance solaire en été et au contraire, à la favoriser en hiver. C'est l'objectif du verre thermochrome. Il est capable de faire varier le flux de chaleur admis de 20 à 60 % en fonction des conditions extérieures. Simultanément, il faut conserver une bonne transmission de la lumière visible. On cherche donc un matériau dont la transmittance diminue lorsque la température augmente, et ce dans un domaine de longueurs situé entre 0,8 μm et 2,5 μm . Actuellement, le dioxyde de vanadium est l'un des meilleurs candidats. Le VO_2 transite électriquement et optiquement vers 68°C [7]. En dessous de cette température il est transparent pour des longueurs d'onde supérieures à 660 nm. A l'inverse, il est opaque au dessus de cette température. Peu de modifications interviennent dans le domaine visible en dessous de 660 nm où il reste transparent indépendamment de la température.

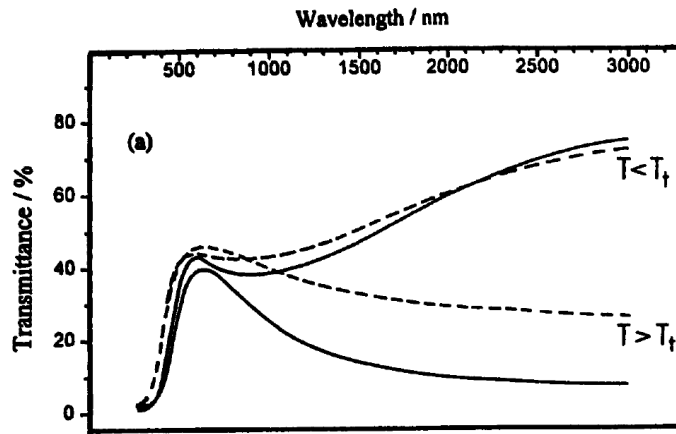


Fig. I-2. Spectres en transmittance montrant l'effet thermochrome d'une couche mince de VO_2 déposée par pulvérisation RF à 230°C (---) et à 530°C (—) [8].

Sa température de transition peut être abaissée à des températures inférieures au moyen d'un dopage au W, Mo ou F [4]. Cependant, l'insertion contrôlée d'impuretés tend à diminuer le contraste de la transmittance entre l'état semi-conducteur et l'état métallique et montre ainsi la limite de tels systèmes (Fig. I-3).

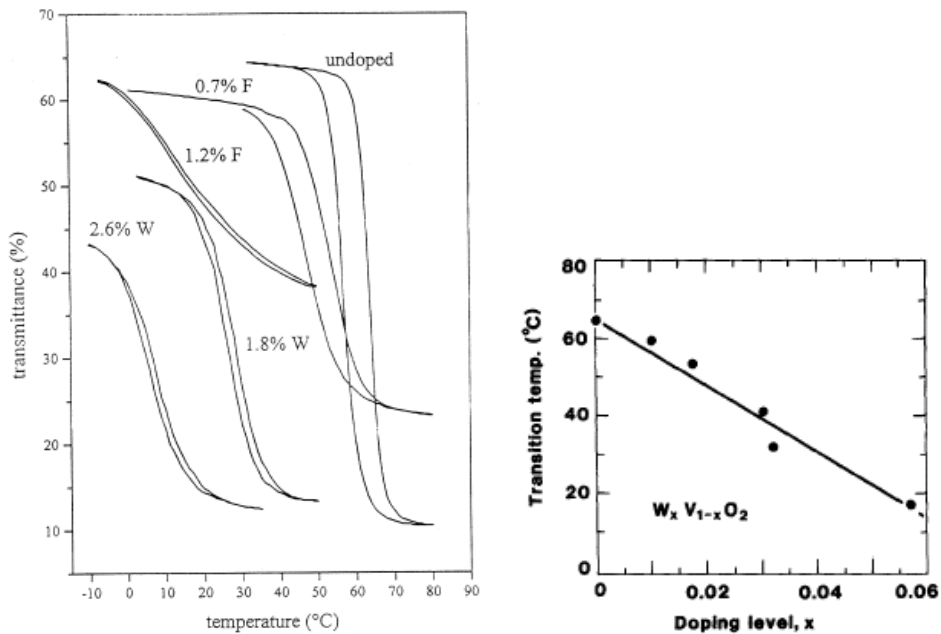


Fig. I-3 (a) Effet du dopage au W et F sur la transmittance infrarouge de VO_2 . La température de transition et le contraste optique diminuent avec le taux de dopant. (b) Diminution linéaire de la température de transition en fonction du taux de dopant W [4].

Un autre aspect de la modulation thermique concerne l'émissivité. Deux exemples permettent d'illustrer notre propos : les satellites et la furtivité infrarouge.

Dans un satellite, la contrainte thermique est double. D'une part, le système est exposé au rayonnement direct du soleil et pour éviter une surchauffe de l'intérieure, on adopte un revêtement à faible absorbance solaire, et forte réflectance (type métallique). Par ailleurs, les composants embarqués dégagent un rayonnement important qu'il faut évacuer d'autant plus que la température intérieure augmente. On cherche donc un revêtement dont l'émissivité globale augmente avec la température, et ce plus rapidement que les composants. La longueur d'onde associée aux températures de fonctionnement du satellite est proche de 10 μm . Ces deux contraintes peuvent être conjuguées en utilisant des matériaux multicouches Al/SiO₂ [9] ou des solutions solides possédant une transition métal-isolant « inversée » comme (La,Sr)MnO₃ [10] [11].

L'écrantage thermique ou furtivité infrarouge est l'une des applications directes des matériaux thermochromes transitant autour de la température ambiante. Pour un système à l'équilibre thermique à la température T , le maximum de densité spectrale est émis à la longueur d'onde λ_{max} qui peut être estimée selon la loi du déplacement de Wien :

$$\lambda_{max} (\mu\text{m}) = \frac{2898(\mu\text{m}\cdot\text{K})}{T(\text{K})} \quad (\text{Éq. I-3})$$

Ainsi, un corps à 300 K émet la maximum de son rayonnement autour de 9,66 μm . Cependant, une partie du rayonnement est également émise à des longueurs d'ondes inférieures dans le proche infrarouge. Ce rayonnement est suffisant pour être détecté en particulier dans les applications militaires ou de sécurité à la détection de corps humains (à 33°C). Le principe de détection d'une surface repose sur la mesure de son émittance W au moyen d'une caméra thermique par rapport à un environnement. L'émittance totale d'une surface dépend à la fois de la température T de cette surface et de l'émissivité ε de l'objet selon la loi de Stephan :

$$W = \int_0^{\infty} \pi \cdot L_{\lambda,T}^0 d\lambda = \sigma \varepsilon T^4 \quad (\text{Éq. I-4})$$

Où $\sigma = 5,68 \cdot 10^8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$ est la constante de Stephan. Cette loi découle directement de la loi de Planck ou loi d'émission du corps noir. Expérimentalement, on constate que la luminance $L_{\lambda,T}^0$ du corps noir qui représente l'intensité d'une source étendue dans une direction donnée, divisée par l'aire apparente de cette source dans cette même direction, ne dépend que de la longueur d'onde et de la température. Elle s'exprime suivant la relation :

$$L_{\lambda,T}^0(\lambda,T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5 \pi (e^{hc/k\lambda T} - 1)} \quad (\text{Éq. I-5})$$

Ainsi, pour conserver une émittance constante par rapport au fond (équivalente à la température apparente vue par une caméra thermique $T_{Fond} \approx T_{Apparente}$) quelle que soit la température de « fonctionnement » de l'objet (peau, carrosserie de véhicule...) l'émissivité de cette surface doit impérativement chuter pour compenser l'augmentation de la température à la puissance 4.

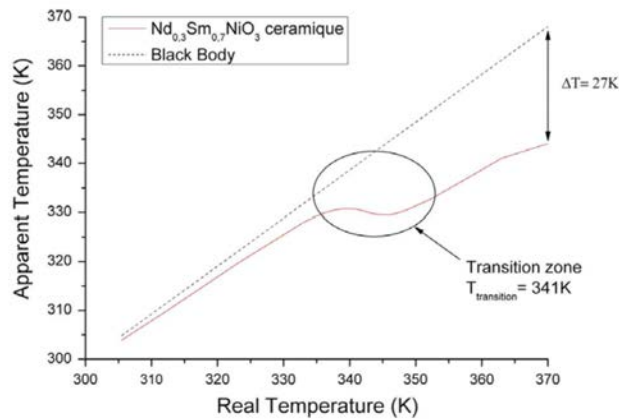


Fig. I-4. Évolution de la température apparente de $Nd_{0.3}Sm_{0.7}NiO_3$ par rapport à celle du corps noir [12].

Pour qu'un matériau soit un bon candidat à l'écrantage thermique, son émissivité doit s'adapter aux bandes de transmittance de l'atmosphère c'est-à-dire, en-dehors des bandes d'absorption de l'eau et du CO_2 . Les différentes bandes passantes dans le proche infrarouge sont représentées sur le spectre en transmittance de la Fig I-5. On peut définir trois zones passantes : Bande I : 1-2,8 μm , Bande II : 3-5 μm et Bande III : 8-14 μm .

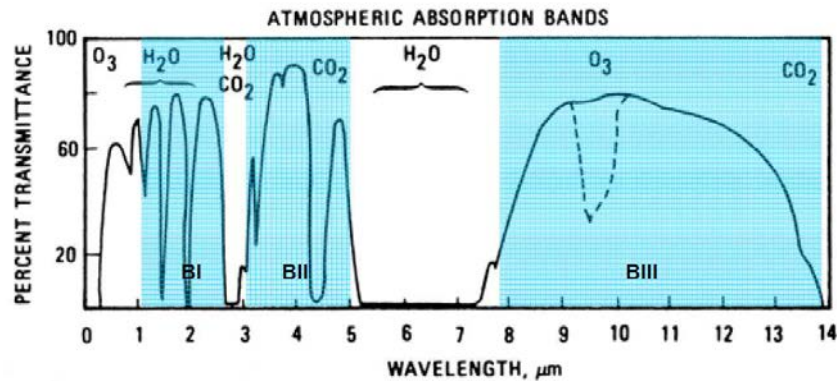


Fig. I-5. Bandes de transparence de l'atmosphère dans le proche infrarouge. Les 3 bandes de transparence sont représentées en bleu. D'après Sabins [13].

Les détecteurs infrarouge HgCdTe actuels sont actifs dans le moyen infrarouge en bandes II et III. Cependant, les nouvelles générations de détecteurs sont de plus en plus polyvalents entre les bandes I, II et III.

I.1.3. Notions sur les transitions de phases Métal-Isolant

De nombreux oxydes de métaux de transition qui possèdent un niveau électronique d partiellement rempli sont connus pour présenter une modification brutale de leur conductivité électrique en fonction de la température ou de la pression. La plupart des théories ont tenté d'expliquer ce comportement comme une transition de type métal-isolant. Si la description du comportement isolant est relativement aisée, en revanche, l'explication du comportement métallique l'est moins. Différentes situations peuvent alors être envisagées. Les systèmes dont la transition métal-isolant est due au remplissage des niveaux électroniques (tel $R_xA_{1-x}TiO_3$), à des effets d'ordre de charge et de double échange (tels les manganites $R_xA_{1-x}MnO_3$ comme nous le verrons par la suite) ou encore à une modification structurale (tels VO_2 , $NdNiO_3$) [14].

En 1985, Zaneen, Sawatzky et Allen (ZSA) [15] ont montré que dans les oxydes de métaux de transition allant du Mn au Cu, le modèle de Mott-Hubbard [16] [17] dans lequel la conduction se manifeste uniquement par l'intermédiaire des états d , peut être étendu aussi à un transfert électronique via la bande $2p^6$ de l'oxygène. Cette approche a été reprise en 1991 par Torrance *et al.* [18] pour expliquer la transition métal-isolant dans les nickelates $RNiO_3$. Les positions relatives des bandes correspondant aux niveaux $2p^6$ de l'oxygène et $3d$ du métal de transition dans la structure de bandes du matériau seront donc déterminantes pour décrire les mécanismes de conduction électrique (Fig. I-6). L'anion O^{2-} présente une bande de valence entièrement remplie alors que les états d du métal de transition ne sont que partiellement remplis. Un gap d'énergie U' (énergie d'Hubbard) sépare la bande de valence et la bande de conduction du métal de transition. La différence entre la bande de valence de l'oxygène et la bande de conduction du métal de transition est notée Δ . La largeur de la bande de valence de l'oxygène est quant à elle notée W .

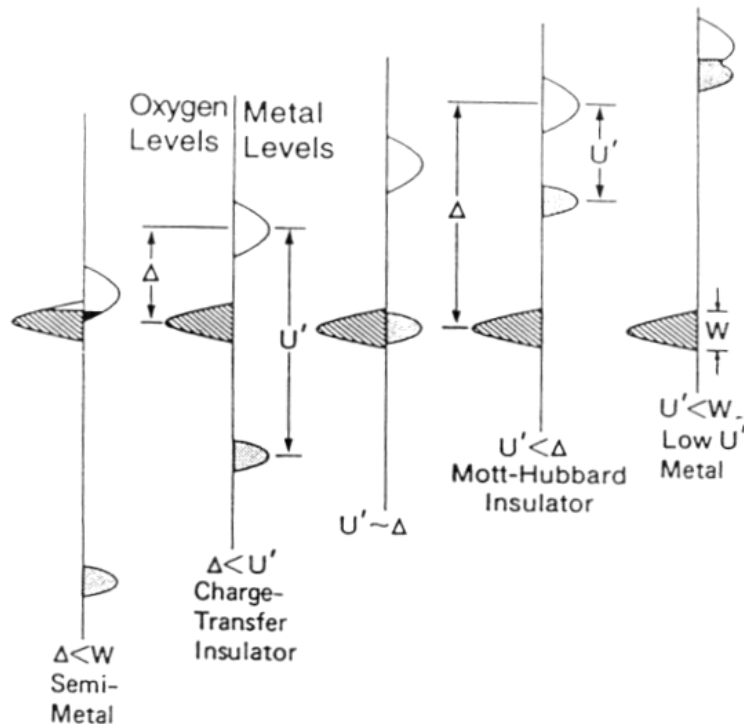


Fig. I-6. Diagrammes de bandes relatifs à l'oxygène et au métal de transition dans le modèle ZSA [18].

Plusieurs configurations sont envisageables selon les valeurs que prend le triplet U' , Δ , W :

Les oxydes isolants à transfert de charge lorsque $W < \Delta < U'$. Le gap vaut alors $\Delta - W$. Le transfert de charge correspond à une transition électronique $d^n p^m \rightarrow d^{n+1} p^{m-1}$ des niveaux du métal et de l'oxygène.

Les oxydes isolants de type Mott-Hubbard lorsque $W < U' < \Delta$ avec un gap égal à $U' - W$. la transition électronique s'effectue entre deux ions métalliques i, j : $d^n_i p^m_j \rightarrow d^{n+1}_i p^{m-1}_j$.

Les oxydes conducteurs de faible Δ ($\Delta < W < U'$) pour lesquels l'oxygène participe à la conduction. On parle alors de semi-métal. Les nickelates de terres rares font partie de cette catégorie à haute température

Les oxydes conducteurs de faible U' ($U' < W < \Delta$) où la conduction est assurée uniquement par les cations métalliques. Le gap correspond uniquement à U' .

Les nickelates de terres rares supérieures au lanthane font partie des isolants à transfert de charge ($W < \Delta < U'$) à basse température et des semi-métaux (à faible Δ) au dessus de la température de transition. Nous verrons par la suite que ce mécanisme de conduction contrôlé

par la largeur des bandes ne permet pas d'expliquer la conduction dans les manganites.

I.2. Le système NdNiO₃

I.2.1. Généralités sur le système NdNiO₃

Depuis leur découverte en 1991 pour leur transition métal-isolant, les nickelates de terres rares ont suscité un engouement sans précédent au sein des structures pérovskites de métaux de transition. Ces composés ont été largement étudiés depuis 20 ans. Cependant, une statistique bibliographique réalisée sur la base *Web of Science* pour l'occurrence « nickelate » montre que la recherche est encore extrêmement active même si le maximum semble être atteint.

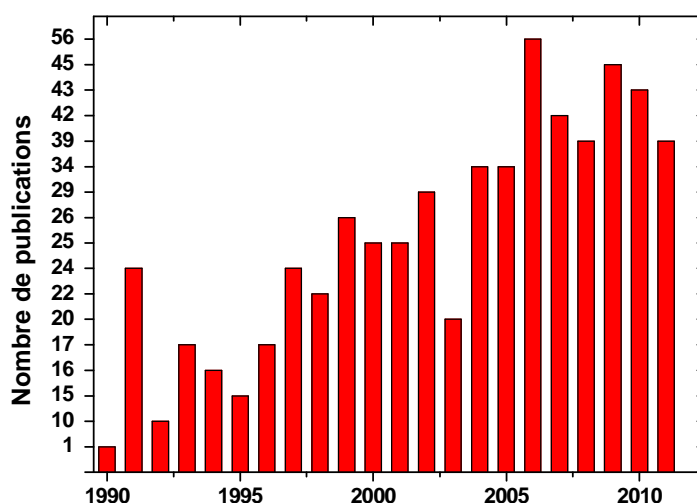


Fig. I-7. Évolution du nombre de travaux publiés sur les nickelates depuis 1991 à nos jours. Source : *Web of Science*.

Nous nous attacherons à présenter ici les propriétés structurales, électroniques et chimiques des nickelates de terres rares qui par la suite, nous seront utiles pour éclairer les résultats obtenus.

a) Structures cristallographiques :

Lorsque la structure ne subit aucune déformation, les pérovskites ABO₃ cristallisent dans une structure modèle cubique de type CaTiO₃ représentée par un empilement régulier d'octaèdres BO₆ entre lesquels le cation A est inséré. Néanmoins, à l'exception de LaNiO₃ qui cristallise dans une structure rhomboédrique, les pérovskites de terres rares RNiO₃ avec R =

Pr, Nd, Sm et Eu adoptent une structure orthorhombique $Pnma$ isostructurale à $GdFeO_3$ (Cf. Fig. I-8). La structure cubique s'adapte pour parfaire la coordinence de la terre rare. Ainsi, dans $LaNiO_3$ l'octaèdre NiO_6 tourne autour de l'axe $[111]$ et provoque une distorsion en une structure rhomboédrique. Pour des terres rares de rayon ionique inférieur au lanthane, la distorsion est plus importante et les octaèdres tournent autour des axes $[110]$ et $[001]$ provoquant la structure orthorhombique.

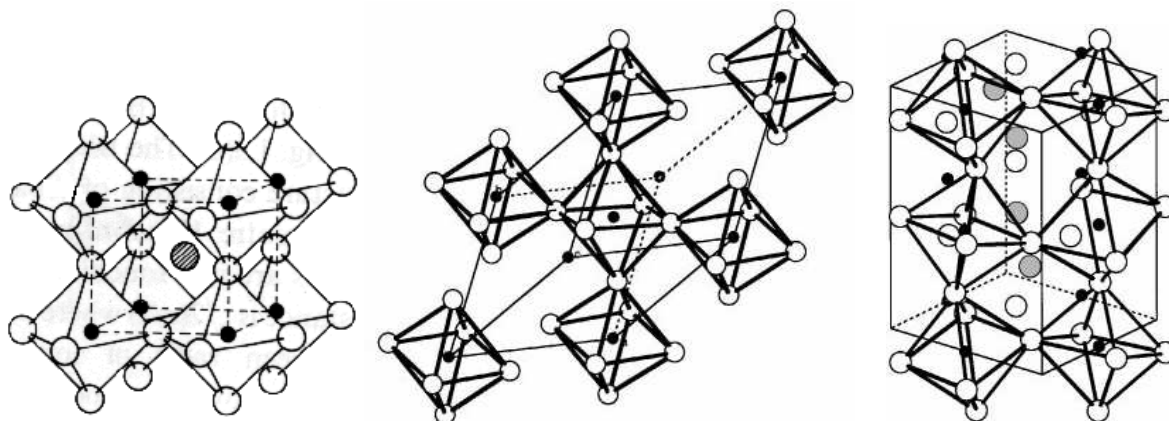


Fig. I-8. Représentations de la déformation de réseau dans la structure pérovskite. (a) structure modèle cubique non déformée. (b) structure rhomboédrique avec rotation des NiO_6 autour de l'axe $[111]$ et (c) structure orthorhombique avec rotation des NiO_6 autour des axes $[110]$ et $[001]$.

Des analyses Raman et de diffraction électronique ont montré que la transition métal-isolant s'accompagne d'une légère transition structurale entre une phase isolante monoclinique $P2_{1/n}$ et la phase métallique orthorhombique $Pnma$ observée au dessus de la température de transition [19]. La symétrie élipasolite $P2_{1/n}$ est caractérisée par la dismutation de l'ion $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{(3+)-\delta} + Ni^{(3+)+\delta}$. Le changement de structure résulte de la perte des miroirs de type m et a du fait de la dismutation du Ni. En 2009, Garcia-Muños et ses collaborateurs [20] ont définitivement montré l'existence de la phase monoclinique à basse température par diffraction de neutrons et affiné les paramètres structuraux.

b) Transition métal-isolant :

Depuis les premiers travaux qui ont mis en évidence une transition métal-isolant dans les nickelates de terres rares [2], les mécanismes de conduction sont désormais bien compris grâce à la théorie ZSA. Dans l'état isolant, le schéma de bande de $NdNiO_3$ (Cf. Fig. I-9) montre un gap E_g voisin de $\Delta-W/2$. Dans cet état, il n'y a pas recouvrement des bandes $3d$ du

nickel et $2p$ de l'oxygène et NdNiO_3 est isolant. Il est montré que l'on peut associer la valeur de la largeur de bande W à l'angle de super-échange Ni-O-Ni noté θ . Il est évident que le transfert de charge $d^{3+}p^{2-} \leftrightarrow d^{2+}p^{1-}$ va dépendre de θ et par conséquent, de la distorsion de la pérovskite en fonction de la température et de la taille de la terre rare. A 1,5 K, l'angle Ni-O-Ni vaut $156,0^\circ$ pour la structure $P2_{1/n}$. Par comparaison, à température ambiante l'angle Ni-O-Ni vaut $157,1^\circ$ pour la structure $Pnma$. La largeur de bande $2p$ va donc augmenter progressivement pour recouvrir la bande $3d$ et refermer le gap. NdNiO_3 devient conducteur.

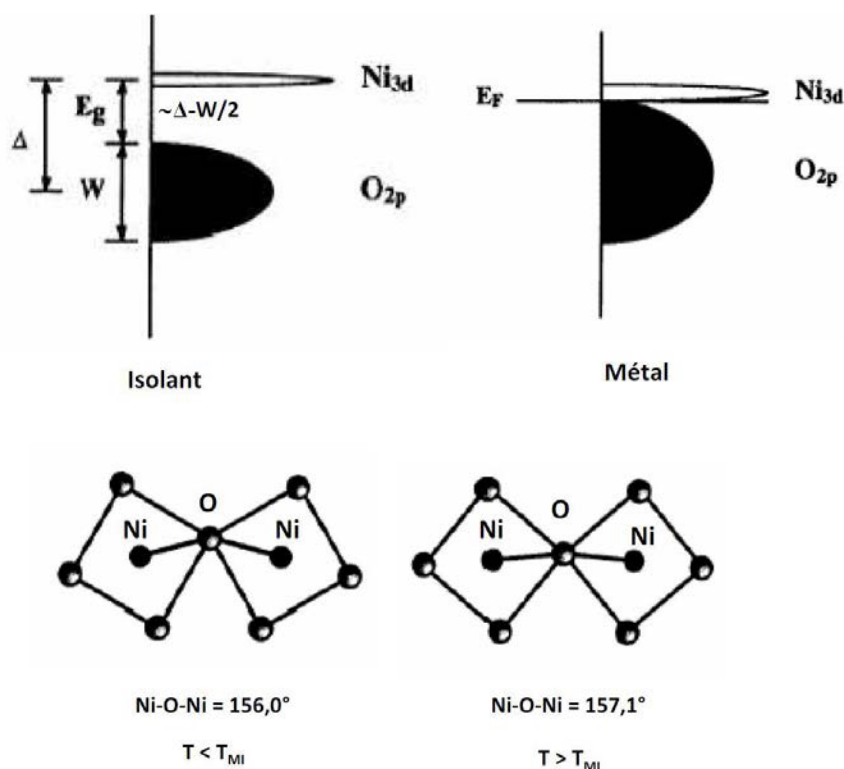


Fig. I-9. Modèle ZSA appliqué aux nickelates. (a) Structure de bande des états isolant et semiconducteur. (b) Ces deux états sont contrôlés par l'angle de super-échange Ni-O-Ni.

Ainsi, une variation infime de l'angle de super-échange rend compte du comportement métallique du composé selon la symétrie de la pérovskite. Pour cette raison, de nombreux auteurs se sont évertués à affiner avec la plus grande précision les positions atomiques des nickelates notamment par diffraction des neutrons en haute résolution [20].

En considérant l'angle Ni-O-Ni, on peut expliquer le comportement métallique jusqu'à 0K de LaNiO_3 qui cristallise dans une structure rhomboédrique $R\bar{3}c$. Dans cette symétrie, $\theta(1,5\text{K})=164,8^\circ$ et $\theta(300\text{K})=165,2^\circ$ sont trop grands pour permettre l'ouverture du gap. Par

conséquent, LaNiO_3 ne possède pas de transition métal-isolant et reste métallique. Aussi, de la même manière qu'agit la température sur l'angle Ni-O-Ni, la taille de la terre rare [21] et la pression hydrostatique générée par des contraintes dans des films épitaxiés [22] [23] expliquent le décalage de la température de transition souvent observé dans ces composés.

Connaissant les paramètres cristallins a et b de la structure orthorhombique, la formule de Hayashi [24] permet de définir empiriquement l'angle de super-échange et de prévoir ainsi le comportement électrique de la pérovskite :

$$\theta = 135 + \sqrt{13,4 \cdot \left(180 - \frac{a^2}{b^2} - 135\right)} \quad (\text{Éq. I-6})$$

Nous utiliserons cette relation pour rendre compte en partie des différences observées sur la conductivité électrique de nos films

c) Effet thermochrome :

L'effet thermochrome est souvent estimé par la mesure de la transmittance ou de la réflectance spéculaires. En effet, bien que l'émissivité soit la grandeur physique qui caractérise le comportement optique d'une surface, la transmission et la réflexion infrarouge sont largement utilisées principalement par leur facilité de mise en œuvre. Pour un échantillon suffisamment épais ($\tau_\lambda=0$) et à l'équilibre thermique, il est alors possible de déterminer indirectement l'émissivité spéculaire suivant la relation I-2 en mesurant la réflectance spéculaire.

Un spectre caractéristique de la transmittance dans le proche et le moyen infrarouge est présenté pour NdNiO_3 (Fig. I-10). La variation de transmittance relative est reportée à 11 μm où la modulation optique est la plus importante. L'hystérésis est caractéristique d'une transition de phase du premier ordre.

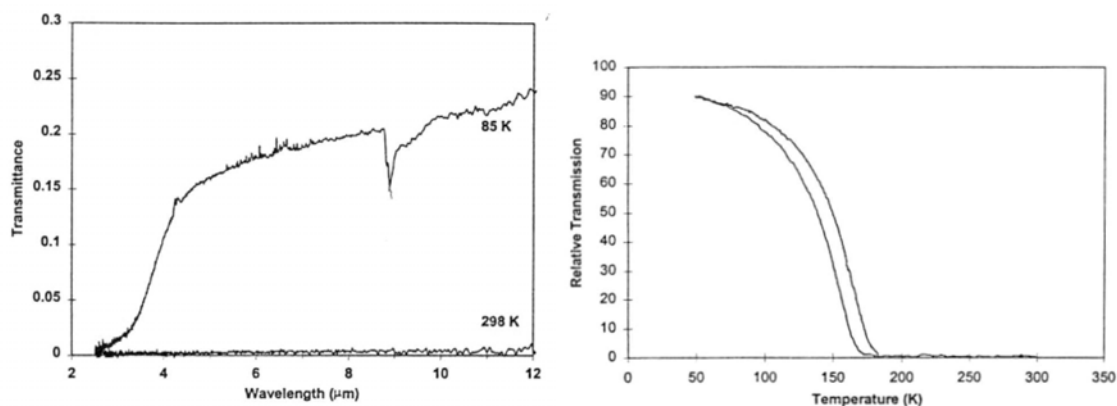


Fig. I-10. Mesure en transmittance spéculaire de l'effet thermochrome dans NdNiO₃ et variation en température de la transmittance relative à 11µm [25].

Des solutions mixtes de nickelates de terres rares Sm_xNd_{1-x}NiO₃ élaborées sous la forme de poudre par Frand [5] et de couches minces par Ambrosini [6] ont permis de démontrer que la modulation de la température de transition est réalisable et relativement aisée en fonction du taux de substitution. Cependant, les solutions solides montrent une transition métal-isolant de moins en moins abrupte lorsque le taux de Sm augmente et qui s'explique par le désordre généré sur le site de la terre rare. Les mesures de transmittance optique sur film mince confirment ces résultats [26].

I.2.2. Influence du mode de synthèse sur les propriétés thermochromes

a) NdNiO₃ massif :

Historiquement, la méthode de synthèse des nickelates de terres rares la plus utilisée est la réaction à l'état solide entre des poudres de terres rares R₂O₃ et de NiO. Sa simplicité de mise en œuvre en raison de l'utilisation de poudres de faible coût, facilement accessibles commercialement permet de contrôler aisément la stœchiométrie du produit réactionnel. La réaction consiste à mélanger les poudres de terres rares et d'oxyde de nickel sous une atmosphère oxydante, en général une pression élevée d'oxygène. Cependant, la principale difficulté est de réussir à stabiliser le nickel initialement dans le degré d'oxydation (+II) dans le composé parent NiO, en nickel (+III) dans NdNiO₃. En 1971, Demazeau et ses collaborateurs [21] ont montré avec succès qu'une pression d'oxygène de l'ordre de 60 kbar et une température de 900 K sont nécessaires pour stabiliser Ni(+III). La synthèse de poudre de NdNiO_{3-δ} par méthode sol-gel à pression atmosphérique a été réalisée en 1989 par

Vassiliou *et al.* [27]. Cependant la structure obtenue est rhomboédrique identique à celle de LaNiO_3 et ne possède pas de transition métal-isolant. Incontestablement, il s'agit de la signature d'un déficit en oxygène. Ce défaut d'oxydation conditionne les propriétés de transport électronique de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$. Une perte en oxygène tend à augmenter la résistivité de l'état métallique et au contraire, à la diminuer dans l'état isolant. On peut facilement intuitivement que les propriétés thermochromes en sont largement affectées.

La méthode nitrate adoptée en 1991 par Lacorre *et al.* [2] a permis de synthétiser la série RNiO_3 pour $R = \text{La, Pr, Nd, Sm et Eu}$ sans recourir à des conditions aussi drastiques que Demazeau malgré le degré d'oxydation (+IV) du Pr et (+III) du Ni. Les poudres d'oxydes R_2O_3 et NiO sont d'abord dissoutes dans de l'acide nitrique puis la solution est séchée. Le résidu est ensuite décomposé à 200-300°C et le mélange obtenu est chauffé à 600°C avant d'être pressé sous la forme d'une pastille. Les pastilles sont enfin chauffées à 1000°C pendant plusieurs jours sous une pression de 150-200 bar d'oxygène.

Récemment, Nikulin *et al.* [28] ont réalisé une étude systématique pour montrer l'influence à la fois de la pression d'oxygène et de la température imposées lors du traitement thermique, sur les propriétés de transport électrique de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$. Leurs échantillons élaborés par la méthode citrate ont été recuits entre 700°C et 900°C pour des pressions allant de 1 à 50 bar. A 900°C, une diminution de la pression en oxygène augmente le déficit en oxygène δ des couches. L'effet de la température est aussi discuté, puisque pour une pression constante de 1 bar, accroître la température de 700°C à 900°C revient à augmenter δ de près de 40%. En particulier, les auteurs montrent que la perte en oxygène altère fortement le contraste de la transition électrique jusqu'à $\delta=0,20$ où l'état métallique est stabilisé au-dessous de la TMI obtenue pour le matériau stœchiométrique (Fig. I-11). Deux comportements sont discutables. Le premier concerne la variation de la résistivité. Au-dessous de la transition, la résistivité de l'état isolant tend à diminuer avec l'augmentation de δ . Pour respecter la neutralité, une perte en oxygène revient à insérer progressivement des ions Ni^{2+} dans la structure qui dopent ainsi les niveaux d du semi-conducteur intrinsèque qu'est NdNiO_3 (dopage de type n). Cela a pour conséquence de diminuer la résistivité. En revanche, au-dessus de la transition, la perte en oxygène peut être vue comme une augmentation des centres de diffusion des électrons de conduction. La résistivité de l'état métallique va donc augmenter avec la perte en oxygène. Le second comportement est relatif à la variation de la température de transition avec la perte en oxygène. Étant donné que le saut électrique et le phénomène d'hystérèse associée à la nature de premier ordre de la transition métal-isolant se dégradent avec l'augmentation de δ , il devient difficile de définir une température de transition pour un déficit en oxygène important.

Les auteurs supposent que la contribution des joints de grains se traduit non seulement par une augmentation de la résistivité, mais aussi par une diminution de la netteté de la TMI. Leurs spectres DRX montrent en effet que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction augmente avec la perte en oxygène. D'après les auteurs, cela suppose que la taille des cristallites diminue avec δ . Cependant, la présence de contraintes dans le film module la distance réticulaire entre deux plans successifs ce qui provoque également un élargissement des pics de diffraction. Le contraste de la TMI dépend donc essentiellement de la quantité d'oxygène dans la structure et des contraintes internes au film.

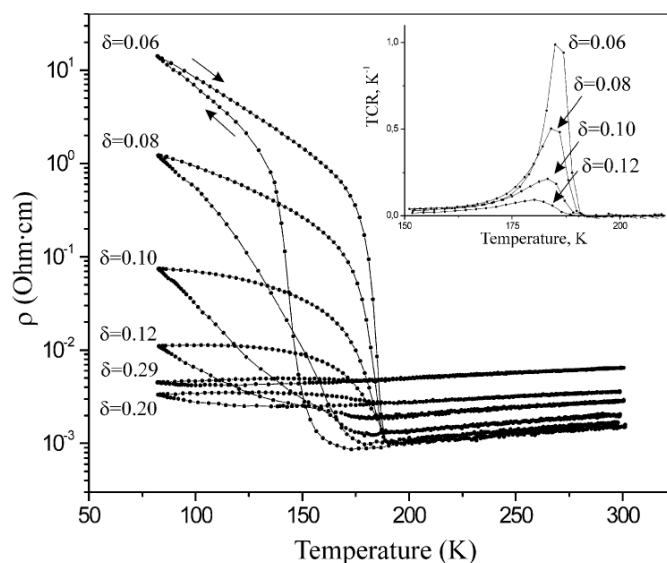


Fig. I-11. Influence du déficit en oxygène δ dans $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ sur la transition métal-isolant [28].

b) NdNiO₃ en couches minces :

D'un point de vue technologique et industriel, le revêtement thermochrome doit s'adapter à l'intégralité du support dans ses formes les plus complexes. Les peintures composites thermochromes font partie des mises en forme envisageables. Le procédé consiste à mettre en solution une poudre thermochrome dans un polymère. En général, la poudre est obtenue à partir du procédé sol-gel polyacrilamide que nous détaillerons plus loin. L'inconvénient principal de cette technique est lié à l'agglomération des nanoparticules dans la matrice. D'autres méthodes sont envisagées comme la pulvérisation plasma, l'ablation laser réactive, ou la déposition chimique en phase vapeur. La voie de synthèse facilement

transférable à moindre coût est sans doute la pulvérisation magnétron à partir de cibles métalliques en raison des conditions hautement reproductibles et de la vitesse de dépôt élevée.

La réalisation de couches minces de nickelates de terres rares fut plus tardive. La littérature reporte trois modes de synthèse : la pulvérisation cathodique, l'ablation laser (PLD pour Pulsed Ablation Laser) et la déposition chimique organométallique en phase vapeur (MOCVD pour Metal Organic Chemical Vapour Deposition).

C'est en 1992 que Satyalakshmi *et al.* [29] ont élaboré les premiers films de nickelates de lanthane par ablation laser mais il fallut néanmoins attendre les essais de Catalan *et al.* [30] [31] en 2000 pour voir les premiers films épitaxiés de NdNiO₃ déposés par PLD en revêtant différents substrats pérovskites (SrTiO₃, NdGaO₃, LaAlO₃). Leurs conditions de synthèse privilégient également une atmosphère très oxydante (0,15 mbar d'O₂) avec un chauffage des substrats à température élevée (650°C). L'enceinte est ensuite pressurisée à 0,9 bar d'oxygène afin d'oxyder entièrement les films en se rapprochant des conditions d'un recuit *in situ*. Les mesures de résistivité électrique de ces films mettent clairement en évidence l'influence du substrat. Lorsque l'écart à la cohérence entre le paramètre de maille du substrat et celui de la pérovskite augmente, la température de transition métal-isolant diminue. Ainsi, un paramètre de maille du substrat supérieur (inférieur) à celui du film, génère des contraintes en tension (compression) augmentant (abaissant) la température de transition de la couche par rapport au massif. L'effet de l'épaisseur des films sur les propriétés électriques a également été étudié. Les auteurs observent un abaissement de la température de transition pour les films les moins épais. Les contraintes en compression générées par le substrat dans le plan du film épitaxié sont plus importantes et la structure est moins distordue (ouverture de l'angle Ni-O-Ni). L'état métallique est donc stabilisé à plus basse température.

La MOCVD consiste à déposer un film mince par condensation du produit issu de la réaction chimique entre un précurseur organométallique et un mélange gazeux réactif plasmagène. L'étude bibliographique révèle que les films synthétisés ont été déposés uniquement sur des substrats pérovskites (LaAlO₃, NdGaO₃, SrTiO₃) principalement en raison de la facilité d'épitaxie offerte par ce procédé [32] [33]. Les températures de transition sont proches du massif. L'effet de la contrainte générée par l'épitaxie s'oppose aux modifications structurales de la transition. Ainsi, en créant une contrainte en contraction dans le plan du film (avec LaAlO₃ par exemple), l'état métallique de NdNiO₃ est davantage stabilisé.

De manière générale, les contraintes induites par le substrat sur le film lors de la croissance épitaxiale facilite la stabilisation thermodynamique de la phase pérovskite. Dans ce cas, un recuit est en général superflu et sert principalement à optimiser le taux d'oxygène et à améliorer la cristallinité des films.

En 1995, De Natale et Kobrin [34] ont montré la faisabilité de couches minces de NdNiO_3 épitaxiées sur Si et sur LaAlO_3 par pulvérisation cathodique en mode radiofréquence (RF). C'est au cours de cette étude qu'ils ont mis en évidence un effet thermochrome par spectroscopie infrarouge. La température de transition mesurée à 145 K est bien en deçà de la température de transition du massif qui est de 200 K, quel que soit le substrat utilisé. Leur technique d'élaboration se décompose en deux étapes. D'abord les couches sont déposées à 600°C sous atmosphère réactive puis recuites à 950°C sous une pression d'oxygène de 120 bar environ. Il est important de remarquer qu'en 1997, les auteurs ont réitéré cette synthèse en modifiant légèrement le traitement thermique [25]. Un recuit à 950°C sous 193 bar d'oxygène pendant 30 minutes a pour effet d'augmenter la température de transition et de la rapprocher de celle du massif. Les auteurs expliquent cette différence par une diminution des contraintes interfaciales minimisées grâce à un recuit plus court et par l'augmentation de la pression en oxygène qui favorise un taux d'oxygène plus important dans les films. Les auteurs ont aussi remarqué que la structure des films dépend du substrat. Les couches déposées sur silicium sont polycristallines et ne présentent aucune orientation tandis que les films déposés sur LaAlO_3 sont épitaxiés et possèdent une température de transition légèrement plus basse aux premiers en raison des contraintes interfaciales.

En 1999, Laffez *et al.* [35] ont préparé des films de NdNiO_3 sur différents substrats pérovskite (LaAlO_3 , SrTiO_3 et NdGaO_3) par pulvérisation cathodique en mode RF de cibles élaborées par voie solide classique. Cette solution offre l'avantage d'adapter la stœchiométrie du film et permet de synthétiser des solutions solides complexes $\text{R}_x\text{Nd}_{1-x}\text{NiO}_3$ [36] de TMI ajustable. Les films sont ensuite recuits deux jours à 800°C sous une pression d'oxygène de 170 bar. Cependant, il a été montré que le transfert de la stœchiométrie dépend fortement des conditions de pulvérisation [37]. La température de transition est plus basse sur NdGaO_3 que sur LaAlO_3 et SrTiO_3 . A l'inverse de De Natale, aucun état de contrainte généré par le substrat n'est remarqué sur les paramètres cristallins. Cette différence proviendrait plutôt de la texture des films et des conditions de dépôt (notamment la température). En effet, une autre étude [38] montre que des films déposés à 600°C ont une température de transition

supérieure, comparable au massif, par rapport aux films déposés à 250°C. Cette augmentation semble due à une meilleure texturation des grains et à une densification des couches à température élevée.

En 2009, Capon *et al.* [39] ont déposé des films minces de NdNiO₃ de 500 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique magnétron en mode DC. Les dépôts amorphes ont ensuite subi un traitement thermique à 640°C sous air pendant 3 jours. Les mesures électriques montrent une transition métal-isolant intéressante à -68°C accompagnée d'une variation de la transmittance infrarouge autour de cette température.

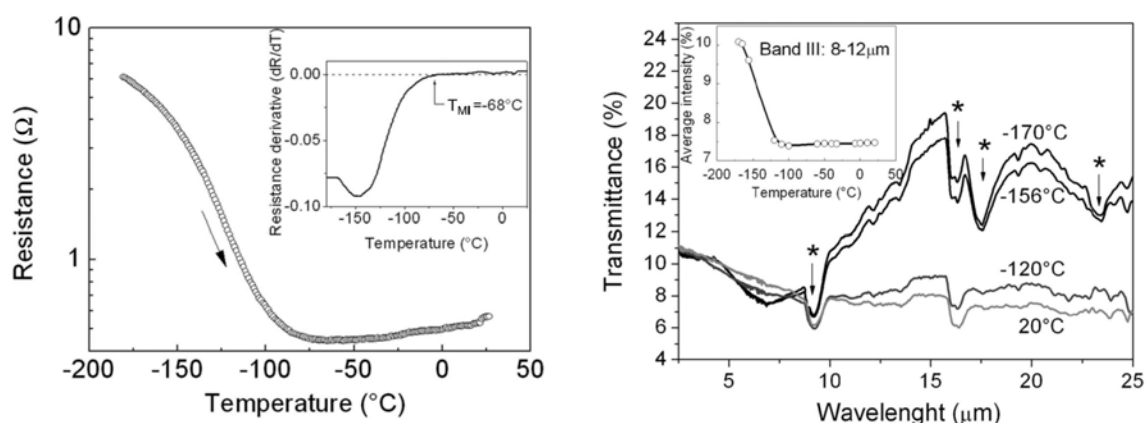


Fig. I-12. (a) Transition électrique dans un film déposé par PVD réactive en mode DC et recuit sous air. (b) La transition métal-isolant est observée dans le domaine infrarouge [39].

Le recuit réalisé sous pression atmosphérique ne peut pas expliquer à lui seul l'oxydation de la pérovskite et la stabilisation du Ni³⁺ comme c'est le cas en général. Seul le procédé de dépôt des couches peut expliquer la stabilisation du nickel lors de la condensation des atomes sur le substrat. Cette hypothèse a constitué de ce fait, le point de départ de notre étude.

I.3. Le système $Re_xCa_{1-x}MnO_3$ ($Re=La, Pr, Nd, Sm...$)

I.3.1. Généralités sur les systèmes manganites

L'obtention de nouveaux matériaux transitant simultanément dans les bandes I, II et III à une température proche de l'ambiante est l'une des priorités visée en matière d'écrantage thermique. Parmi les structures pérovskites envisageables, nous allons démontrer dans cette seconde partie, que les bases manganèse $R_xA_{1-x}MnO_3$ où R est une terre rare et A un alcalino-terreux sont intéressantes du point de vue de leurs richesses électriques, magnétiques et structurales.

Comme les nickelates, une statistique sur l'occurrence « manganite » a été effectuée dans les bases de données *Scopus* et *Web of Science* pour la période couvrant 1960 à aujourd'hui (Fig. I-13). Jusque là confidentiel, le nombre d'articles relatifs aux manganites a explosé à la fin des années 1990 en raison de l'engouement suscité par la découverte de la magnéto-résistance colossale négative par Raveau *et al.* [40] dans ce type de composés.

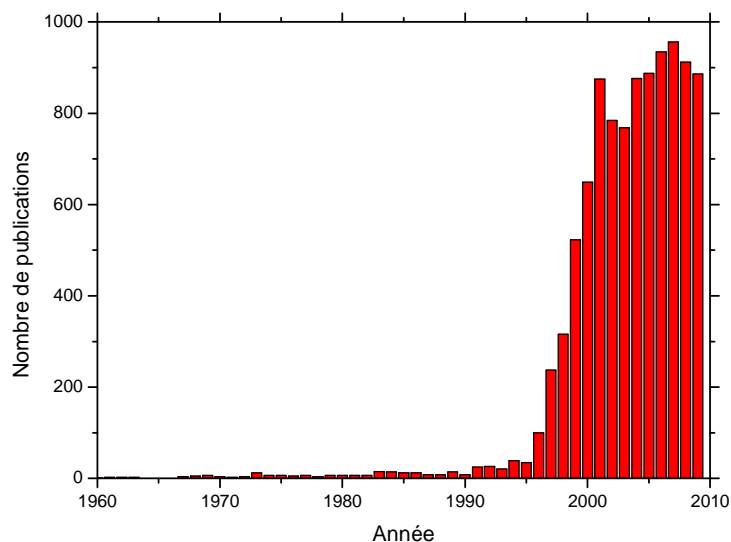


Fig. I-13. Nombre de travaux publiés portant sur le système manganite depuis 1960. Sources : *Scopus* et *Web of Science*.

D'autres propriétés intéressantes ont rapidement été découvertes selon les solutions solides mises en œuvre. On peut citer à titres d'exemples la magnéto-électricité et la multiferroïcité [41] [42], la thermoélectricité [43] ou encore l'utilisation en tant qu'électrodes de décontamination pour le traitement de lixiviats [44]. Les manganites affichent ainsi une diversité incomparable dans leurs réponses à la fois électrique, magnétique ou optique vis-à-vis à une sollicitation et que peu d'autres matériaux possèdent.

Nous allons décrire dans cette étude bibliographique, les propriétés structurales et électroniques qui rendent compte d'une modification du comportement électrique et optique des manganites de terres rares en fonction de la température. Enfin nous retiendrons une composition adaptée aux spécificités spectrales et thermiques imposées par l'écrantage thermique.

I.3.2. Structures cristallographiques des manganites de terres rares

Il a été montré que les manganites non substitués de type RMnO_3 cristallisent selon un polymorphisme caractéristique conditionné par la taille de la terre rare en insertion. Dans les

conditions normales de température et de pression, on peut regrouper les manganites de terres rares selon deux types de structures en fonction de la terre rare :

- Pour $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb}$ et Dy le manganite RMnO_3 cristallise dans une structure orthorhombique isotype à GdFeO_3 correspondant au groupe d'espace $Pnma$.
- Pour $R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ et Y , la diminution de la taille de la terre rare impose une déformation plus importante qui conduit à une structure hexagonale de type LuMnO_3 se référant au groupe d'espace $P6_3cm$ [45]. D'autres manganites formés d'éléments s'apparentant à une terre rare tels que Y, Sc ou encore à un métal pauvre tel que In sont également classés dans ce groupe en raison de leur structure et de leurs propriétés équivalentes aux manganites de terres rares hexagonaux.

a) Les manganites de terre rare de structure orthorhombique (Mn^{3+}) :

Les manganites RMnO_3 possédant une terre rare R comprise entre La et Dy cristallisent dans une structure pérovskite cubique distordue. Dans le cas idéal, le réseau de Bravais des sites du Mn est un cubique simple. Le réseau est formé d'un empilement régulier et tridimensionnel d'octaèdres MnO_6 constitué par les ions oxygènes et l'ion Mn^{3+} de coordination 6. Les octaèdres sont reliés par leurs sommets et forment ainsi des cages octaédriques dans lesquelles s'insèrent la terre rare coordonnée par 12 oxygènes (Fig. I-14).

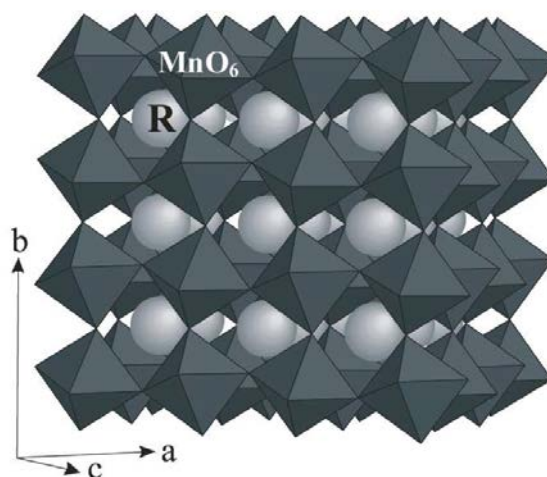


Fig. I-14. Représentation de la structure pérovskite RMnO_3 pour une symétrie orthorhombique.

b) Facteur de Goldschmidt :

Cependant, ces oxydes ont des liaisons à fort caractère ionique. Dans le modèle des sphères dures pour lequel on peut définir un rayon ionique pour chaque espèce chimique, la structure va se distordre pour accorder les rayons ioniques. V. M. Goldschmidt a défini le premier un facteur de tolérance ou facteur de Goldschmidt qui rend compte de la déformation de la structure cubique selon la taille des ions en insertion. Ce facteur est basé sur des considérations purement géométriques liés à l'encombrement des ions et permet de prévoir la symétrie d'une pérovskite. Pour un manganite de type RMnO_3 où r_R , r_O et r_{Mn} représentent respectivement les rayons ioniques de la terre rare, de l'oxygène et du manganèse dans leurs coordinences et leur degrés d'oxydation respectifs on peut définir le facteur de tolérance :

$$t = \frac{r_R + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_{Mn} + r_O)} \quad (\text{Éq. I-7})$$

Lorsque t est proche de 1, le manganite adopte une symétrie cubique idéale. Au contraire, pour des valeurs comprises entre 0,8 et 1, la structure est alors distordue. Dans ce dernier cas, lorsque t est légèrement inférieur à 1, la structure se déforme sensiblement et devient rhomboédrique. L'octaèdre MnO_6 tourne autour de l'axe [111] du cube et conduit à un étirement de la maille cubique le long de l'axe [111] dû au déplacement anionique (symétrie $\bar{R}3c$, $\bar{R}3m$ ou $\bar{R}3$). C'est le cas de LaMnO_3 . Lorsque t est largement inférieur à 1, les octaèdres tournent autour des axes [110] et [001] du cube. Cette distorsion génère une symétrie orthorhombique isostructurale à GdFeO_3 qui appartient au groupe d'espace $Pnma$. C'est le cas de SmMnO_3 .

En se référant à la table de Shannon [46] dans laquelle sont tabulés les rayons ioniques, on relève $r(\text{Mn}^{4+}(\text{VI}))=0,53\text{Å}$, $r(\text{Mn}^{3+}(\text{VI}))=0,64\text{Å}$, $r(\text{Ca}^{2+}(\text{XII}))=1,34\text{Å}$, $r(\text{Sm}^{3+}(\text{XII}))=1,24\text{Å}$ et $r(\text{O}^{2-}(\text{VI}))=1,40\text{Å}$ où le nombre entre parenthèse correspond à la coordinence de l'ion.

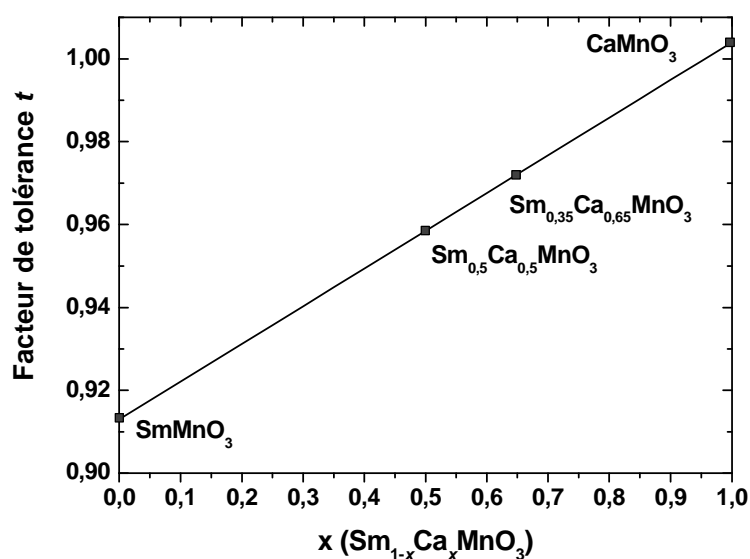


Fig. I-15. Évolution du facteur de tolérance en fonction du taux de substitution du calcium par le samarium dans le composé $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

Cependant, dans le cas de couches minces, la présence de contraintes induites par le substrat peut également générer une transition structurale du manganite. Par exemple, il a été montré qu'une contrainte en tension dans des films de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ épitaxiés sur SrTiO_3 induit une transition rhomboédrique-orthorhombique qui s'accompagne d'une séparation de phase magnétique et modifie de ce fait les propriétés physiques du film [47].

c) Les manganites alcalino-terreux de structure orthorhombique (Mn^{4+}):

Les manganites alcalino-terreux AMnO_3 avec $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, contiennent exclusivement des ions Mn^{4+} . CaMnO_3 possède une structure cubique distordue alors qu'une structure hexagonale est observée pour SrMnO_3 (4H) et BaMnO_3 (2H) [48]. Récemment, Bozin *et al.* [49] ont montré par diffraction de neutrons que le manganite CaMnO_3 cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$. Cette structure est très stable dans une large gamme de température comprise entre 10 K et 550 K.

CaMnO_3 peut donc être obtenu à température ambiante dans une atmosphère oxydante avec une structure pérovskite O-Orthorhombique ($c/a > \sqrt{2}$). Les orbitales à moitié remplies t des ions $\text{Mn}^{4+} t^3 e^0$ donnent lieu à des interactions antiferromagnétique de superéchange $t^3\text{-O-}t^3$ entre les plus proches voisins. Comme il n'y a pas d'autres interactions compétitives,

CaMnO₃ est un isolant antiferromagnétique de type G avec une température de Néel $T_N=125\text{K}$ (Fig. I-16).

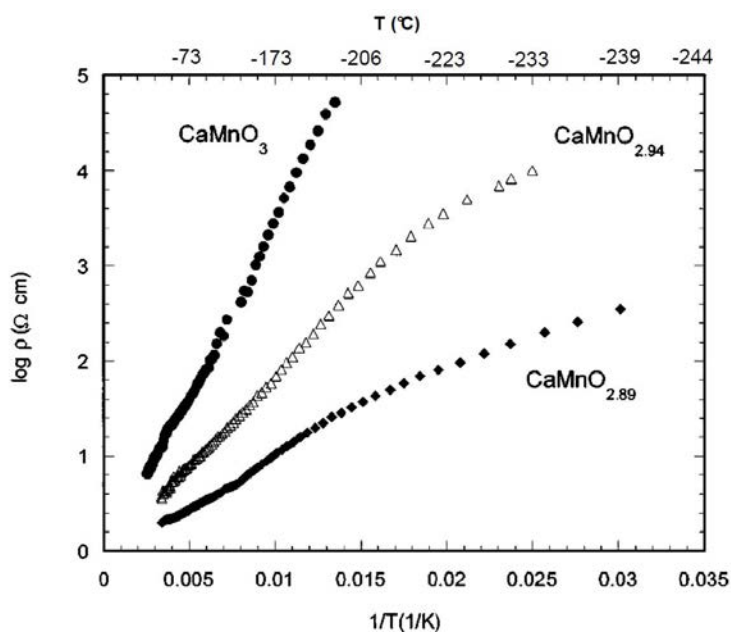


Fig. I-16. Évolution du logarithme de la résistivité électrique de CaMnO_{3-δ} en fonction de $1/T$. D'après [50]. Le caractère isolant est clairement mis en évidence et diminue avec une sous-stœchiométrie en oxygène.

I.3.3. Transitions Métal-Isolant – Propriétés électroniques et mécanismes de conduction dans les manganites

Les mécanismes de conduction dans les manganites de terres rares substitués par des alcalino-terreux sont encore mal connus à ce jour. Différents modèles ont permis avec plus ou moins de succès d'expliquer les propriétés de conduction électronique et les ordres magnétiques observés dans ces composés [51] [52].

a) États électroniques des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} dans un champ cristallin octaédrique :

Selon le degré d'oxydation du cation R(+III) ou A(+II) occupant le site interstitiel formé par les octaèdres l'ion manganèse aura un degré d'oxydation (+III) ou (+IV) respectivement. La configuration électronique de l'ion Mn^{3+} sera alors $3d^4$ et celle de l'ion Mn^{4+} sera $3d^3$. Ce niveau est dans les deux cas 5 fois dégénéré. En raison d'un couplage de Hund prédominant entre les moments de spin porté par les électrons de chaque orbitale, les ions manganèse portent une configuration de haut spin.

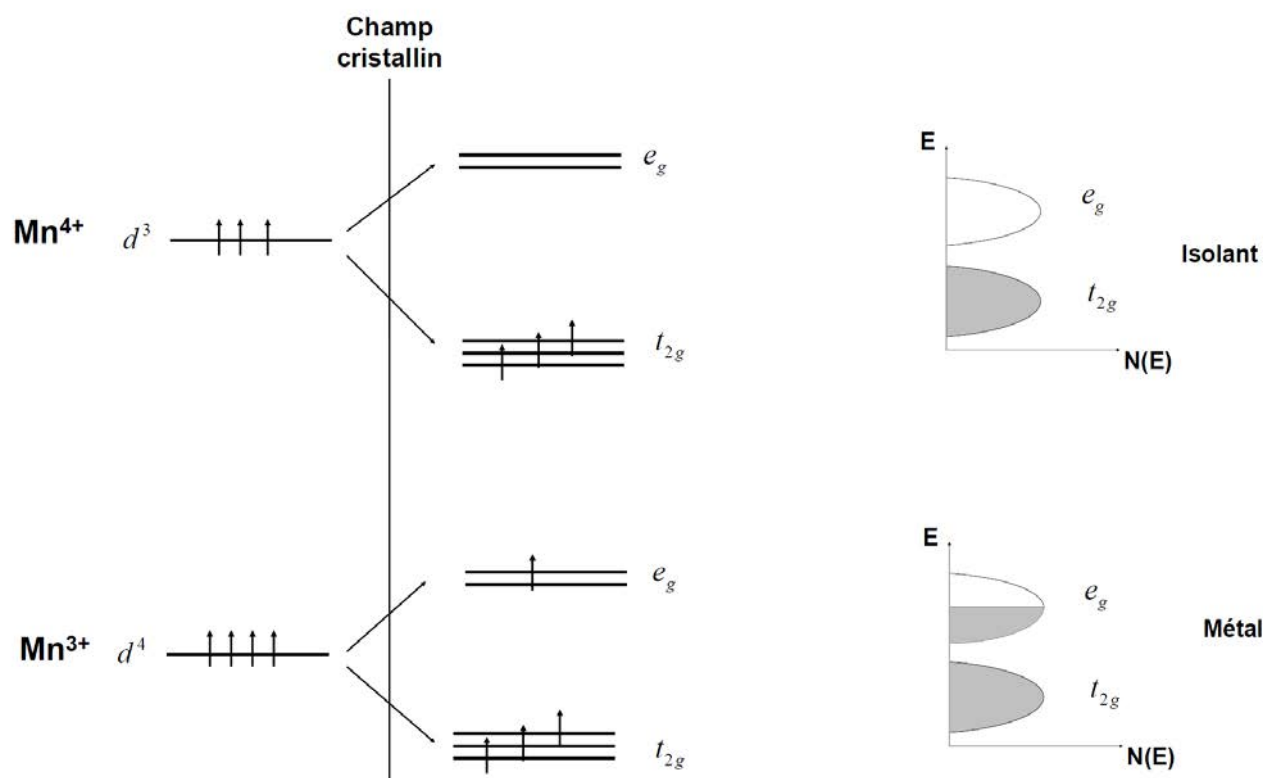


Fig. I-17. Levée de la dégénérescence de l'état d des ions Mn^{4+} et Mn^{3+} sous l'effet du champ cristallin octaédrique en deux niveaux : le premier t_{2g} de basse énergie et le second e_g de haute énergie. Représentation schématique des densités d'état correspondantes. Les composés Mn^{3+} possèdent une bande e_g à moitié remplie à caractère métallique.

En insertion dans la cage octaédrique, l'ion Mn subit le champ électrostatique créé localement par les ions oxygène de la cage en supposant uniquement les interactions à courte distance. Cette symétrie du champ cristallin lève la dégénérescence de l'orbitale du Mn. Il s'ensuit un éclatement du niveau d en un sous niveau de plus basse énergie t_{2g} triplement dégénéré et en un sous-niveau de plus haute énergie e_g doublement dégénéré (Cf. Fig. I-17).

Pour les composés AMnO_3 ne contenant formellement que l'ion Mn^{4+} , la bande de valence t_{2g} est complètement remplie alors que la densité d'état est nulle pour la bande de conduction e_g (Cf. Fig. I-17). Ces derniers sont donc isolants. Au contraire, pour les systèmes RMnO_3 , ne contenant formellement que l'ion Mn^{3+} la bande de valence e_g est à demi-remplie et le matériau possède un caractère métallique. Cependant, cette configuration où un électron reste non apparié sur un niveau doublement dégénéré ne minimise pas l'énergie du système.

b) Abaissement de la symétrie – Effet Jahn-Teller :

Les systèmes RMnO_3 devraient donc présenter un caractère métallique en raison de leur bande de valence e_g à moitié remplie. Shetakar *et al.* [53] reportent la dépendance en température de la résistivité électrique pour les composés SrMnO_3 , SmMnO_3 et NdMnO_3 entre 10 K et 400 K (Cf. Fig. I-18).

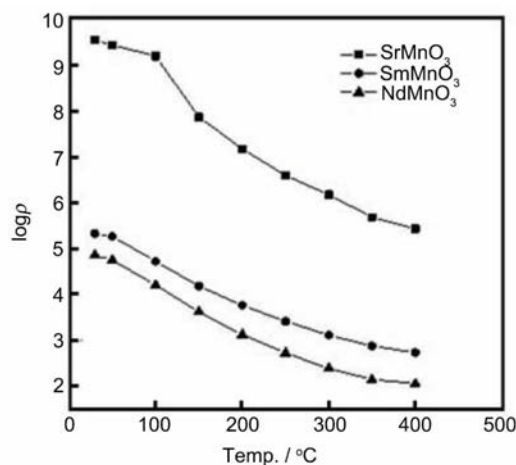


Fig. I-18. Variation de la résistivité électrique des composés SrMnO_3 , SmMnO_3 et NdMnO_3 avec la température. Le caractère isolant augmente avec la diminution de la terre rare [53].

Pourtant ces manganites montrent un caractère isolant caractérisé par une augmentation des porteurs de charge avec la température. Lorsque l'orbitale e_g d'un ion est à demi-remplie dans un champ cristallin de symétrie octaédrique, un abaissement de la symétrie de l'octaèdre (déformation apicale de l'octaèdre MnO_6) lève la dégénérescence de l'orbitale e_g et t_{2g} . C'est l'effet Jahn-Teller [54] qui va donc conduire à l'apparition d'un gap au niveau de Fermi, entre les états d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ (Cf. Fig. I-19). L'énergie élastique de la distorsion cristalline est compensée par un gain d'énergie électronique car seul le niveau inférieur d_{z^2} est occupé. Cet effet qui est de nature coopérative, crée un ordre orbital dans tout le cristal, l'orientation spatiale des orbitales étant fixée par l'axe local de la distorsion Jahn-Teller. Les états électroniques sont ainsi localisés sur l'état d_{z^2} et le composé est isolant.

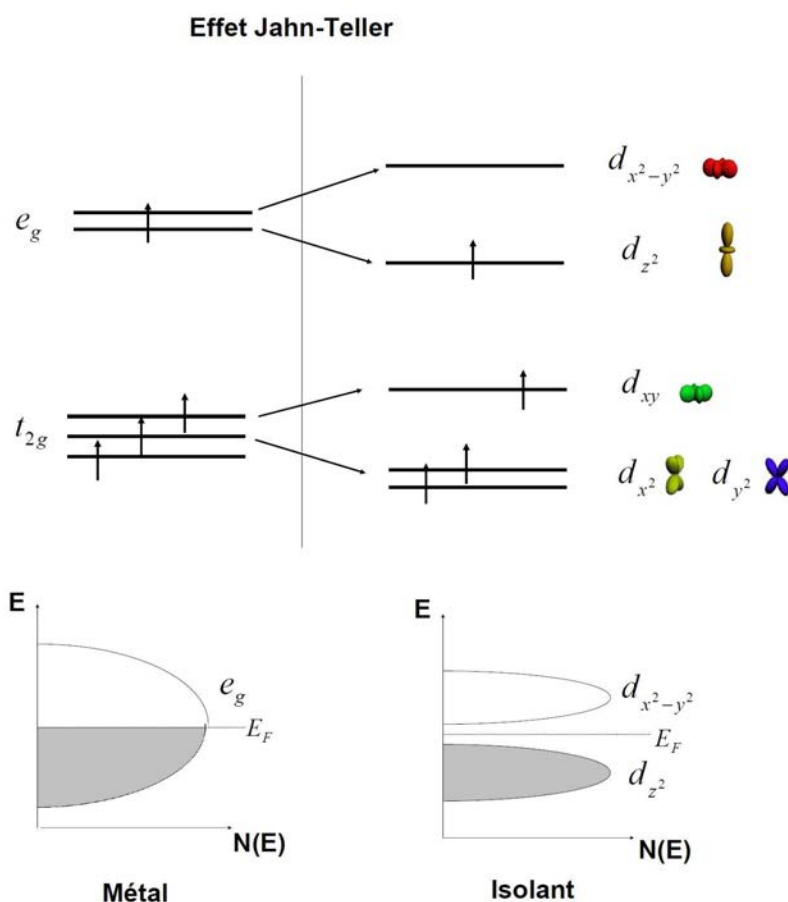


Fig. I-19. Abaissement de la symétrie locale des octaèdres MnO_6 (en général coopératif) accompagné de la levée de la dégénérescence de l'orbitale e_g de l'ion Mn^{3+} par effet Jahn-Teller. Cet effet qui provoque l'ouverture d'un gap dans la bande de conduction e_g du métal génère un état isolant.

c) Mise en ordre de charge dans les manganites à valence mixte :

L'insertion d'ions $\text{A}(+\text{II})$ dans le composé parent RMnO_3 introduit progressivement autant de trous dans la bande de valence d_{z^2} . Pour certaines compositions, les porteurs peuvent sauter d'un ion manganèse à l'autre tendant ainsi à délocaliser les charges et à augmenter la conductivité. Afin d'expliquer ce phénomène, Zener [55] suggère un modèle de couplage de double échange entre les ions de manganèse via l'oxygène. Selon ce mécanisme de double échange, un électron e_g du Mn^{3+} saute sur l' O^{2-} en même temps qu'un électron du O^{2-} saute sur le Mn^{4+} . La probabilité de saut des électrons est gouvernée par le produit scalaire des spins des électrons t_{2g} afin de satisfaire à la règle de Hund. Il en résulte que le saut d'un électron e_g sera d'autant plus facile que les spins des électrons associés aux deux ions considérés, Mn^{3+} et Mn^{4+} seront parallèles. L'électron e_g est alors délocalisé sur les deux sites.

En prenant en considération uniquement l'interaction de double échange, tous les composés $R_{1-x}A_xMnO_3$ à valence mixte devraient être métalliques à basse température. Mais les composés pour lesquels le taux de substitution est intermédiaire, montrent un caractère isolant associé à une localisation des charges ordonnée. Pour $x=0,5$, la bande de valence d_{z^2} est à demi remplie et comme dans l'effet Jahn-Teller, le système minimise son énergie en ouvrant un gap au niveau de Fermi (Fig. I-20). Il en résulte un abaissement de l'énergie des niveaux occupés et de l'énergie de répulsion coulombienne.

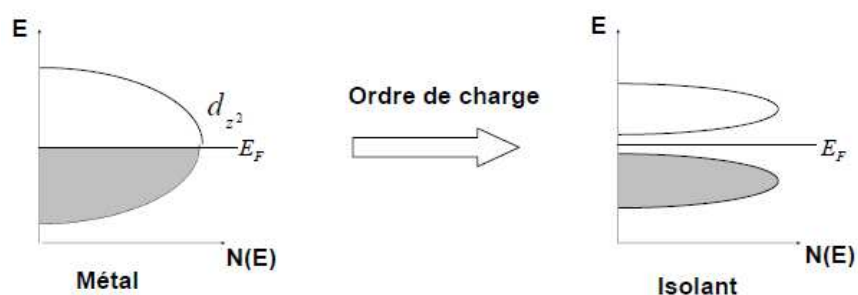


Fig. I-20. Levée de dégénérescence par mise en ordre de charge.

Tout comme l'effet Jahn-Teller, l'amplitude de la distorsion de la maille associée à la perte d'un élément de symétrie va être limitée par le coût en énergie élastique. L'existence de l'ordre de charge est une manifestation de l'interaction entre les phonons du réseau et les porteurs de charge. La transition vers l'ordre de charge s'accompagne d'une distorsion coopérative du réseau. Il s'ensuit un doublement de la maille. En vertu des règles de Goodenough-Kanamori-Anderson [56] qui déterminent le couplage magnétique d'un système Mn-O-Mn d'après l'état orbital des ions Mn et permettent ainsi de prévoir la structure magnétique d'un cristal, les interactions magnétiques d'échange entre les ions Mn deviennent anisotropes. De cette manière, un ordre orbital se met progressivement en place et des couplages ferromagnétiques apparaissent dans certaines directions alors que des couplages antiferromagnétiques apparaissent dans d'autres. Pour cette raison, les manganites à valence mixte possèdent des ordres magnétiques et cristallins complexes et diversifiés.

I.3.4. Diagrammes de phases magnétiques $Re_xCa_{1-x}MnO_3$

De manière générale, tous les manganites de terres rares de type $RMnO_3$ et RMn_2O_5 sont antiferromagnétiques et ont des transitions magnétiques à de faibles températures bien que l'origine de leurs propriétés magnétiques dépende fortement de la symétrie.

Dans le cas des manganites de terres rares qui cristallisent dans une structure orthorhombique, une mise en ordre des orbitales atomiques est induite par un effet Jahn-Teller important sur l'ion d^4 du Mn^{3+} . La symétrie octaédrique des ions Mn^{3+} est alors fortement déformée et la conductivité électrique est bloquée. Un mécanisme de superéchange anisotrope permet d'expliquer l'antiferromagnétisme observé en raison d'une orientation parallèle des moments magnétiques des ions Mn^{3+} selon le plan (a,c) et d'une orientation antiparallèle des moments selon l'axe b [57]. Pour les terres rares allant du Nd au Ho la température de Néel se situe environ entre 40 K et 85 K. Le diagramme de phases magnétiques est reporté sur la figure I-21 en fonction de l'angle Mn-O-Mn imposé par la taille de la terre rare.

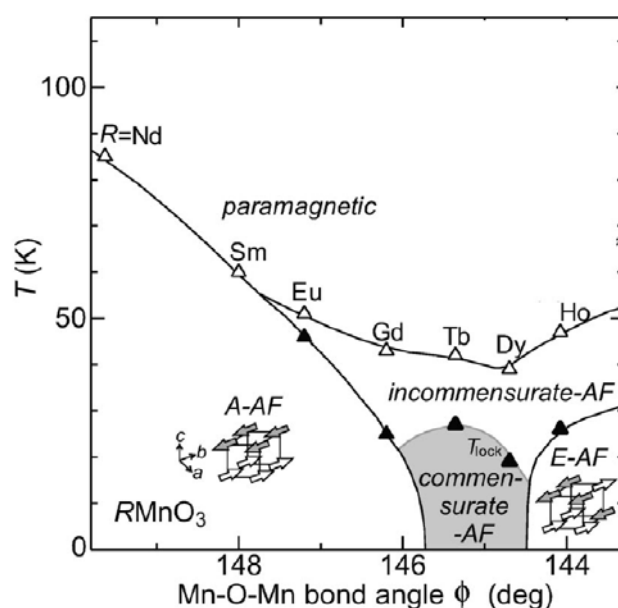


Fig. I-21. Diagramme de phases magnétiques en fonction l'angle Mn-O-Mn des manganites de terres rares orthorhombiques. La transition de Néel s'étend entre 40 K et 85 K selon l'angle Mn-O-Mn imposé par la taille de la terre rare [58].

Goodenough [52] reporte les températures de transition magnétique en fonction du facteur de tolérance pour une composition $R_{0,5}A_{0,5}MnO_3$ (Cf. Fig. I-22). Il est intéressant de remarquer que les couples (Sm,Ca), (Nd,Ca) et (Pr,Ca), possèdent une température de mise en ordre de charge équivalente à une température de transition métal-isolant, proche de la température ambiante.

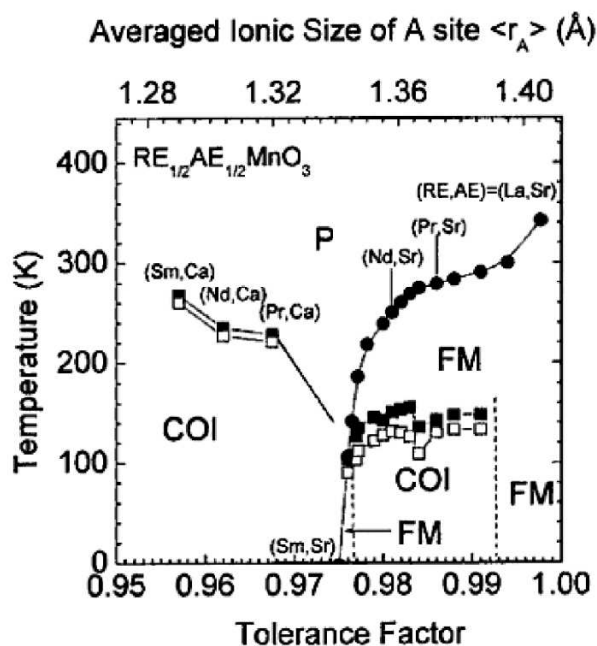


Fig. I-22. Températures de transitions magnétiques en fonction du facteur de tolérance pour le composé $R_{0,5}A_{0,5}MnO_3$. Paramagnétique (P), Ferromagnétique Métallique (FM), Ordre de Charge Isolant (COI). D'après Goodenough [52].

En 1999, l'équipe de Maignan [59] a publié une étude systématique du comportement en température de différentes solutions solides $R_{0,5}A_{0,5}MnO_3$ afin d'établir les diagrammes de phases magnétiques et de mettre en évidence les domaines où le matériau devient magnéto-résistif. Ces diagrammes nous sont d'une aide précieuse car ils décrivent le comportement électrique des films en température. Ainsi, une mise en ordre de charge dans le composé $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ est constatée à 275 K pour x proche de 0,6 (Fig. I-23). Cependant, la température de transition reste inférieure à 300 K. Par ailleurs, la largeur du domaine de composition où cette transition a lieu ($0,55 \leq x \leq 0,65$) est relativement étroite.

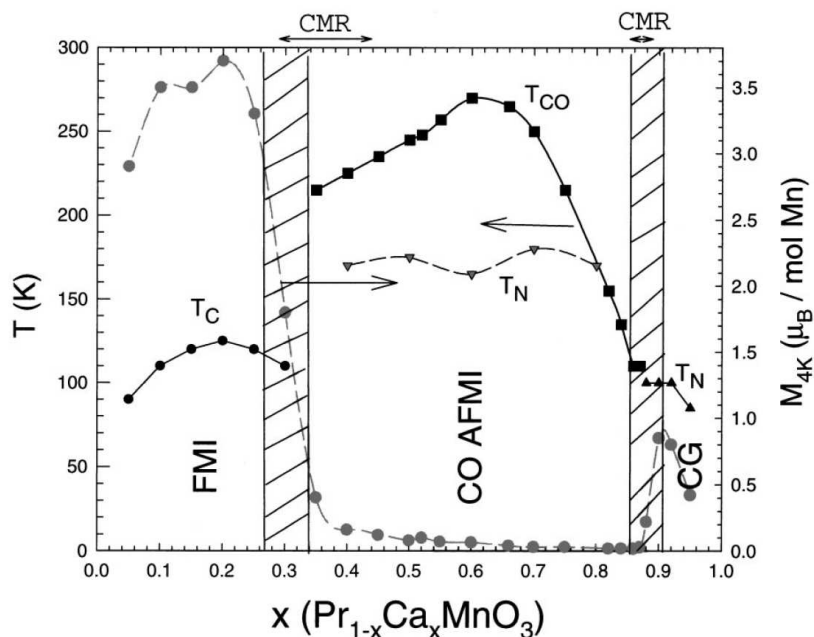


Fig. I-23. Diagramme de phase magnétique $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ d'après Martin *et al.* [59]. Une transition métal-isolant est observée à 275 K pour une composition x proche de 0,6.

Le diagramme de phase magnétique de la solution solide $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ proposé par les mêmes auteurs et auquel d'autres valeurs de T_{CO} de la littérature ont été adjointes est présenté sur la figure I-24. Cette composition possède une transition identique à celle de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ mais sur un domaine de composition plus large $0,40 \leq x \leq 0,70$.

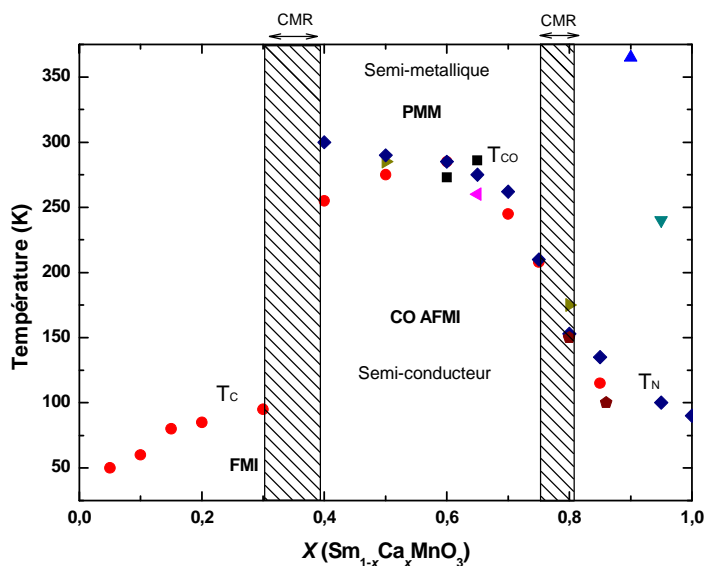


Fig. I-24. Diagramme de phase magnétique du système $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Adapté d'après [59] [60] [61] [62] [63] [64] [65] [66].

Le composé $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ a été essentiellement retenu car il bénéficie d'un domaine de transition (température-composition) plutôt large. En effet, dans le cas le plus favorable, une température de transition maximale correspondant à un domaine de composition étendu tolère plus facilement les écarts à la stœchiométrie et pallie les manques de reproductibilité éventuels. Nous pouvons ainsi espérer obtenir une plus grande reproductibilité sur la température de transition pour $x=0,5$.

Nous avons donc décidé de synthétiser des couches minces de $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ afin de confirmer présence de la transition électrique et de mettre en évidence un effet thermochrome associé à cette transition en transmission infrarouge spéculaire.

I.3.5. Transition métal-isolant – Effet thermochrome dans $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Le comportement de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ est intéressant car la température d'ordre de charge T_{CO} est modulable selon la composition en Sm. En effet, l'incorporation d'ions Mn^{3+} dans le composé parent CaMnO_3 par addition d'ions Sm^{3+} , incorpore progressivement des électrons libres dans la bande e_g diminuant ainsi la résistivité du matériau. Le couplage de ces porteurs via les spins électroniques du niveau t_{2g} induit un couplage ferromagnétique et par conséquent, un comportement métallique. Cependant, une tendance à la mise en ordre de charge et à un état antiferromagnétique isolant se produit avec l'augmentation en ions Mn^{4+} . Par conséquent, la compétition entre ces deux effets opposés favorise le transport électronique pour une composition en Mn^{4+} faible alors que l'ordre de charge devient prédominant pour des teneurs en Mn^{4+} plus importantes. De cette manière, le contrôle du ratio Ca/Sm permet d'ajuster facilement la résistivité électrique. En considérant les applications telles que la furtivité infrarouge, la transition d'ordre de charge doit se produire autour de la température ambiante. De telles températures sont observées pour les compositions intermédiaires $0,5 \leq x \leq 0,6$. $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ montre un comportement isolant au dessous de la température ambiante et un état métallique au dessus de la transition.

Une série d'études récentes menées par Laffez ont mis en évidence la potentialité de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ en tant que matériau à émissivité variable dans les céramiques. En 2006, différentes solutions solides ont été élaborées par procédé polyacrylamide [62] afin d'étudier d'une part l'effet du rapport $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ et d'autre part, l'effet de la distorsion de la pérovskite par ajout successif d'euporium, de lanthane et de strontium dans la structure à rapport de composition $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ constant. Pour les solutions $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, la température de

transition (d'opacité) est égale respectivement à 286 K et 273 K pour les compositions $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ et $\text{Sm}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{MnO}_3$. Une déformation de la maille induite par l'ajout d'Eu augmente la température de transition à 301 K. Cependant, la présence d'impuretés pour les autres compositions (phases cristallines parasites), rend délicate l'interprétation des résultats optiques.

La figure I-25 reporte la variation de la transmittance relative en fonction de la température pour $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ et l'intensité intégrée définie comme $(1/\Delta\lambda) \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} I(\lambda)/I_0 d\lambda$ pour la bande

III.

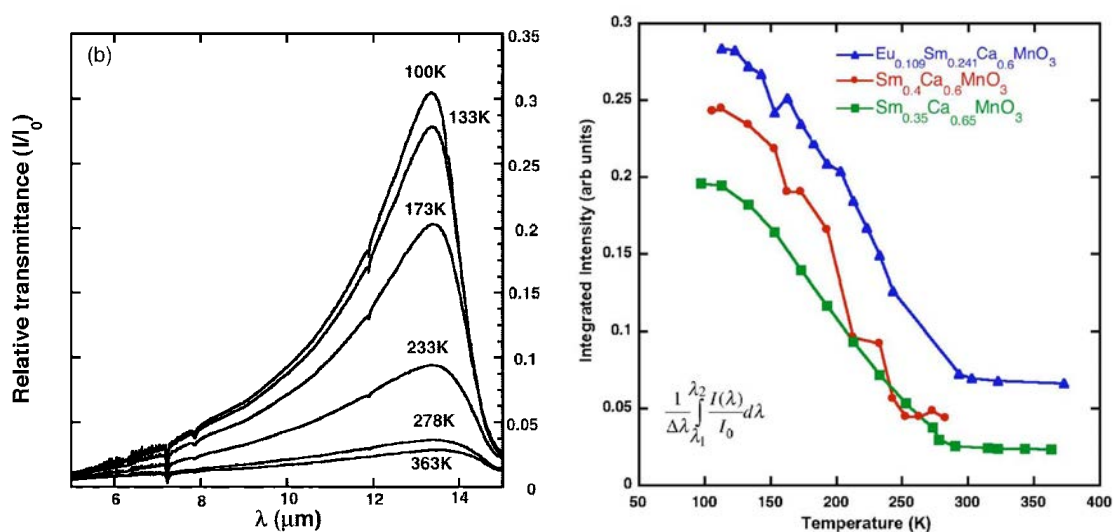


Fig. I-25. (a) Transmittance relative du composé $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ en fonction de la température dans le proche infrarouge.(b) Intensité relative intégrée entre 8 et 14 μm (BIII) montrant une augmentation avec la température de l'opacité du manganite de calcium dopé avec Sm et Eu. Laffez *et al.* [62].

Une étude ultérieure [67] a permis de mesurer l'émissivité de $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ dans la bande III par la méthode indirecte autour de la température de transition. Ainsi l'émissivité passe de 0,8 à 0,55 respectivement entre 100 et 300 K avec un point d'inflexion autour de 270 K.

La dispersion d'une poudre de $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ dans une matrice polymère de poly(styrène-co-acrylonitrile) a démontré que des « peintures » composites thermochromes sont réalisables [68]. Les mesures en transmittance mettent en évidence un effet thermochrome de l'ordre de 14% à 11 μm , caractérisé par une hystérésis relative à la transition de phase du premier ordre.

I.4. Conclusions et objectifs de notre travail

Concernant NdNiO_3 , de nombreuses études reportent l'effet des contraintes épitaxiales sur la transition métal-isolant et sur la stabilisation thermodynamique de Ni^{3+} pendant l'étape de dépôt. En ce qui concerne les techniques d'élaboration de couches minces non épitaxiées, les efforts ont été principalement portés sur l'optimisation du traitement thermique qui se résume à une pression en oxygène et une température de recuit élevées. En revanche, à l'exception de Nikulin, peu d'auteurs se sont intéressés à l'influence de la teneur en oxygène sur les propriétés de transport électrique des films. Aussi l'influence de la structure et la morphologie des films est très peu évoquée. La pulvérisation cathodique offre l'avantage d'étudier les effets microstructuraux, notamment en variant la pression de travail lors du dépôt.

Comprendre la raison pour laquelle un recuit sous air est suffisant pour obtenir la structure pérovskite en utilisant la pulvérisation cathodique magnétron en mode DC alors qu'un recuit HPHT est nécessaire en mode RF pour obtenir la pérovskite, constitue le point de départ de notre travail. Nous étudierons ainsi la formation et la stabilité de l'ion Ni^{3+} dans $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ en s'intéressant particulièrement aux mécanismes d'oxydation et de réduction qui interviennent lors des étapes successives de dépôt et de recuit. Cette étude sera réalisée en vue d'optimiser la transition métal isolant avec un procédé doux, facile à mettre en œuvre et hautement reproductible. La diminution de la température de recuit est également intéressante d'un point de vue industriel car contrairement aux autres voies de synthèse, elle permet davantage de souplesse dans la nature et la variété des substrats pouvant recevoir ce traitement de surface.

En ce qui concerne $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$, l'objectif de l'étude est d'élargir la gamme des matériaux inorganiques présentant un effet thermochrome. La mise en forme de couches minces et la mise en évidence de propriétés thermochromes dans d'autres systèmes, constitue un verrou technologique qu'il est important de lever afin de répondre aux besoins en matière de thermochromie. Bien que la synthèse de manganites $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ par procédé polyacrylamide montre un contraste limité dans le proche infrarouge, leur synthèse sous forme de couches minces par pulvérisation magnétron et leur caractérisation n'a jamais été démontrée. Les résultats obtenus sur des poudres montrent une TMI de l'ordre de 13°C et sont de ce fait suffisamment encourageants pour motiver l'étude d'un tel système. Nous procéderont en plusieurs étapes. D'abord, nous déterminerons le procédé de synthèse par co-

pulvérisation le plus adapté à la réalisation de films de $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ stœchiométriques. Dans un second temps nous optimiserons les conditions de traitement thermique et nous dresserons ainsi une étude comparative avec $\text{NdNiO}_{3-\delta}$. Enfin, Les caractérisations microstructurales, électriques et optiques notamment dans le très proche infrarouge tenteront de démontrer que ce système représente un potentiel intéressant dans le domaine de la régulation thermique et de l'écrantage thermique.

Références bibliographiques :

- [1] F. Guinneton, L. Sauques, J. C. Valmalette, F. Cros and J. R. Gavarrri, *J. of Phys. and Chem. of Solids*, **62**, pp. 1229-1238 (2001).
- [2] P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang and T. C. Huang, *J. Solid State Chem.*, **91**, 225 (1991).
- [3] P. Jin, S. Nakao and S. Tanemura, *Thin Solid Films*, **324**, 1-2, 151-158 (1998).
- [4] W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, W. Kriegseis, D. Meister, B. K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch and A. Scharmann, *Thin Solid Films*, **402**, pp. 226–231 (2002).
- [5] G. Frand, O. Bohnke, P. Lacorre, J. L. Fourquet, A. Carré, B. Eid, J. G. Théobald and A. Gire, *J. of Solid State Chem.*, **120**, pp. 157-163 (1995).
- [6] A. Ambrosini and J. F. Hamet, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 5, pp. 727-729 (2003).
- [7] F. Guinneton, L. Sauques, J. C. Valmalette, F. Cros and J. R. Gavarrri, *Thin Solid Films*, **446**, 287-295 (2004).
- [8] T. Christmann, B. Felde, W. Niessner, D. Schalch and A. Scharmann, *Thin Solid Films*, **287**, pp. 134-138 (1996).
- [9] T. Böhnk, H. Kratz, A. Hultåker, J. Köhler, M. Edoff, A. Roos, C. G. Ribbing and G. Thornell, *Optical Materials*, **30**, pp. 1410-1421 (2008).
- [10] A. Ochi, T. Mori, Y. Shimakawa, Y. Kubo, A. Okamoto, Y. Nakamura, S. Tachikawa, A. Ohnishi and K. Shimazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, pp. 7263-7265 (2002).
- [11] D. Fan, Q. Li, Y. Xuan, H. Tan and J. Fang, *Appl. Thermal Engineering*, **51**, pp. 255-261 (2013).
- [12] C. Napierala, M. Edely, P. Laffez and L. Sauques, *Optical Materials*, **31**, pp. 1498-1501 (2009).
- [13] F. F. Jr. Sabins, *Remote sensing principles and interpretations*, San Francisco, W. H. Freeman (1978).
- [14] P. Laffez, P. Ruello, and P. Edely, *Leading-Edge Material Science Research*, Ch 5, pp. 139-174 (2007).
- [15] J. Zaneen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 4, pp. 418-421 (1985).
- [16] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. London Sec. A*, **62**, 416 (1949).
- [17] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **277**, 237 (1964).
- [18] J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai and R. M. Metzger, *Physica C*, **182**, pp. 351-364 (1991).

- [19] M. Zaghrioui, M. Bulou, P. Lacorre and P. Laffez, *Phys. Rev. B*, **64**, 081102 (2001).
- [20] J. L. García-Muñoz, M. A. G. Aranda, J. A. Alonso and M. J. Martínez-Lope, *Phys. Rev. B*, **79**, 134432 (2009).
- [21] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.*, **3**, 582 (1971).
- [22] X. Obradors, L. M. Paulius, M. B. Maple, J. B. Torrance, A. L. Nazzal, J. Fontcuberta and X. Granados, *Phys. Rev. B*, **47**, 18, pp.12353-12356 (1992).
- [23] G. H. Aydogdu, S. D. Ha, B. Viswanath and S. Ramanathan, *J. of Appl. Phys.*, **109**, 124110 (2011).
- [24] K. Hayashi, G. Demazeau and M. Pouchard, *Rev. Chim. Miner.*, **18**, 148 (1981).
- [25] J. F. DeNatale and P. H. Kobrin, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **479** (1997).
- [26] F. Capon, *Elaboration en couches minces et caractérisations de matériaux de type RNiO₃ pour applications thermochromes*, Thèse, Université du Maine (2004).
- [27] J. K. Vassiliou, M. Hornbostel, R. Ziebarth, and J. F. Disalvo, *J. Solid State Chem.*, **81**, 208 (1989).
- [28] I. V. Nikulin, M. A. Novojilov, A. R. Kaul, S. N. Mudretsova and S. V. Kondrashov, *Materials Research Bulletin*, **39**, pp. 775-791 (2004).
- [29] K. M. Satyalakshmi, R. M. Mallya, K. V. Ramanathan, X. D. Wu, B. Brainard, D. C. Gautier, N. Y. Vasanthacharya and M. S. Hegde, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 11, pp. 1233-1235 (1993).
- [30] G. Catalan, R. M. Bowman and J. M. Gregg, *J. of Appl. Phys.*, **87**, 1, pp. 606-608 (2000).
- [31] G. Catalan, R. M. Bowman and J. M. Gregg, *Phys. Rev. B*, **62**, 12, pp. 7892-7900 (2000).
- [32] M. A. Novojilov, O. Y. Gorbenko, I. E. Graboy, A. R. Kaul, H. W. Zandbergen, N. A. Babushkina and L. M. Belova, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 15 (2000).
- [33] O. Y. Gorbenko, M. A. Novojilov, I. E. Graboy, V. A. Amelichev, A. A. Bosak, I. V. Nikulin, A. R. Kaul, B. Guettler, G. Wahl, N. A. Babushkina, L. M. Belova and H. W. Zandbergen, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, pp. 1303-1305 (2001).
- [34] J. F. DeNatale and P. H. Kobrin, *J. Mater. Res.*, **10**, 12 (1995).
- [35] P. Laffez, M. Zaghrioui, I. Monot, T. Brousse and P. Lacorre, *Thin Solid Films*, **354**, pp. 50-54 (1999).
- [36] F. Capon, P. Ruello, J. F. Bardeau, P. Simon, P. Laffez, B. Dkhil, L. Reversat, K. Galicka and A. Ratuszna, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, pp. 1137-1150 (2005).

- [37] M. Zaghrioui, *Synthèse par pulvérisation et caractérisation de couches minces de NdNiO₃. Etude de la transition métal-isolant par spectrométrie Raman*, Thèse, Université du Maine (2000).
- [38] P. Laffez, M. Zaghrioui, R. Retoux and P. Lacorre, *J. of Magn. and Magn. Mater.*, **211**, 97 (2000).
- [39] F. Capon, D. Horwat, J. F. Pierson, M. Zaghrioui and P. Laffez, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 182006 (2009).
- [40] B. Raveau, A. Maignan and V. Caigneart, *J. of Solid Stat. Chem.*, **117**, pp. 424-426 (1995).
- [41] J. Agostinho Moreira, A. Almeida, W. S. Ferreira, J. P. Araújo, A. M. Pereira, M. R. Chaves, M. M. R. Costa, V. A. Khomchenko, J. Kreisel, D. Chernyshov, S. M. F. Vilela and P. B. Tavaes, *Phys. Rev. B*, **82**, 094418 (2010).
- [42] T. Kordel, C. Wehrenfennig, D. Meier, T. Lottermoser, M. Fiebig, I. Gélard, C. Dubourdieu, J. W. Kim, L. Schultz, and K. Dörr, *Phys. Rev. B*, **80**, 045409 (2009).
- [43] J. G. Noudem, D. Kenfaui, S. Quetel-Weben, C. S. Sanmathi, R. Retoux, and M. Gomina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 8, pp. 2608-2612 (2011).
- [44] B. M. Ferreira, M. E. Melo Jorge, M. E. Lopes, M. R. Nunes and M. I. da Silva Pereira, *Electrochimica Acta*, **54**, 5902 (2009).
- [45] H. L. Yakel, W. C. Koehler, E. F. Bertaut, and E. F. Forrat, *Acta Crystallographica*, **16**, pp. 957-962 (1963).
- [46] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A*, **32**, 751 (1976).
- [47] J. Kreisel, G. Lucazeau, C. Dubourdieu, M. Rosina and F. Weiss, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14**, pp. 5201-5210 (2002).
- [48] J. J. Adkin and M. A. Hayward, *Chem. Mater.*, **19**, pp. 755-762, (2007).
- [49] E. S. Bozin, A. Sartbaeva, H. Zheng, S. A. Wells, J. F. Mitchell, T. Proffen, M. F. Thorpe and S. J. L. Billinge, *J. of Phys. and Chem. of Solids*, **69**, pp. 2146–2150 (2008).
- [50] Z. Zeng, M. Greenblatt and M. Croft, *Phys. Rev. B*, **59**, 13, 8784 (1999).
- [51] J. M. D. Coey, M. Viret and S. Von Molnar, *Advances in Physics*, **48**, 2, pp. 167-293 (1999).
- [52] J. B Goodenough, *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth*, **33**, 214, pp. 331 (2003).
- [53] R. G. Shetkar and A. V. Salker, *J. Mater. Sci. Technol.*, **26**, 12, pp. 1098-1102 (2010).

- [54] H. A. Jahn et al., *Proc. Roy. Soc. A* **161** :220 (1937) ; H. A. Jahn et al., *Proc. Roy. Soc. A* **164** :117 (1938).
- [55] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951)
- [56] J. Kanamori, *J. Appl. Phys.*, **10**, 87 (1959).
- [57] J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnett, and N. Menvuk, *Physical Review*, **124**, 2, pp. 373-384 (1961).
- [58] T. Goto, T. Kimura, G. Lawes, A.P. Ramirez and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 257201 (2004).
- [59] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu and B. Raveau, *Phys. Rev. B*, **60**, 17, 12191 (1999).
- [60] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, Z. Lu and W. I. Su, *J. Phys. Chem. C*, **113**, pp. 12509-12516 (2009).
- [61] J. G. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, E. S. Reddy, E. Guilmeau and C. Goupil, *J. of European Ceramic Society*, **28**, pp. 41-48 (2008).
- [62] P. Laffez, M. Zaghrioui, L. Reversat and P. Ruello, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 081909 (2006).
- [63] C. Napierala, M. Edely, P. Laffez and L. Sauques, *Optical Materials*, **31**, pp. 1498-1501 (2009).
- [64] T. Qian, G. Li, Q. Han, X. Y. Guo, Y. Liu, J. F. Qu and X. G. Li, *J. Appl. Phys.*, **95**, 3, pp. 977 (2004).
- [65] J. Hejtmánek, Z. Jiráček, M. Maryško, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev. B*, **60**, 20, pp. 14057 (1999).
- [66] C. Martin, A. Maignan, F. Damay, M. Hervieu, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **134**, 198 (1997).
- [67] P. Laffez, C. Napierala, M. Zaghrioui, V. Ta Phuoc, A. Hassini and M. R. Ammar, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 1 (2008).
- [68] M. R. Ammar, C. Napierala and P. Laffez, *Smart Mater. Struct.*, **18**, 055002 (2009).

Chapitre II

Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Méthodes de dépôt PVD en conditions réactives

II.1.1. La pulvérisation cathodique magnétron

a) Généralités :

La première partie de ce chapitre a pour vocation de donner un aperçu des techniques de dépôt par pulvérisation physique en phase vapeur (PVD) utilisées au cours de ce travail. Le principe de la pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt de couches minces dans un gaz à pression réduite. Il consiste à éjecter des atomes de la surface d'un solide (cathode) par bombardement ionique d'espèces énergétiques pour les déposer sur un substrat (anode).

C'est au milieu du 19^{ème} siècle que Grove (1852) puis Plücker (1858) montrèrent que lorsque l'on applique une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte à basse pression contenant un gaz inerte, il y a apparition à l'anode d'un dépôt constitué du matériau de la cathode [1]. Jusque dans les années 60, cette expérience demeura une curiosité sans trouver de réelle application. Mais c'est sans doute avec le développement de la microélectronique que le procédé de dépôt a connu un formidable développement. Depuis une quarantaine d'années le phénomène a été largement étudié et de nombreuses variantes ont vu le jour.

b) Description phénoménologique :

Le modèle le plus simple pour décrire le procédé de dépôt physique en phase vapeur est la décharge diode en régime continu. Son schéma équivalent est représenté sur la Fig. II-1. Le dispositif est constitué de deux électrodes placées dans une enceinte sous vide compris entre 10^{-1} et 10^{-3} mbar. La cathode polarisée négativement, est constituée du matériau à déposer (cible) alors qu'en vis-à-vis, l'anode reçoit le substrat. Cette dernière est reliée à la masse. La mise sous tension des deux électrodes produit une décharge électroluminescente associée à un plasma qui est un mélange de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons. Les interactions électroniques au sein du plasma génèrent une émission lumineuse, phénomène observé dans différentes régions de la décharge. Il est dû en partie à l'émission continue de

photons par la décélération des électrons dans le champ électrique des ions et d'autre part, à l'émission d'un photon lors des recombinaisons électrons-ions. Ce second processus est souvent utilisé pour caractériser les espèces présentes dans le plasma grâce à leur signature dans le spectre de raies d'émission associées aux transitions électroniques (spectrométrie d'émission optique).

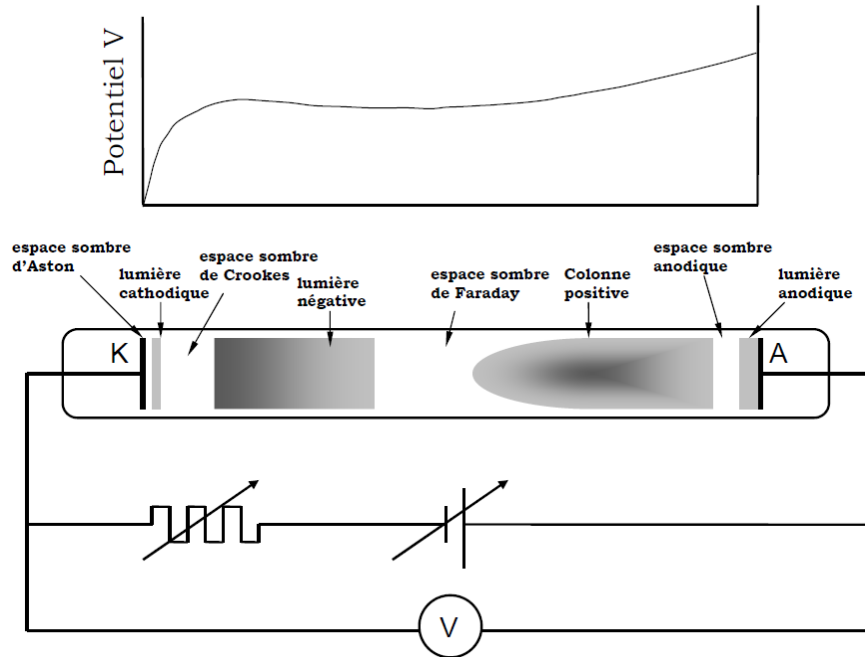


Fig.II-1. Schéma équivalent de la décharge à tension continue et représentation de la décharge électroluminescente.

Au voisinage immédiat de la cathode, un espace sombre dit de Crookes correspond à la chute du potentiel électrique. Il s'agit d'une région où les ions positifs sont fortement accélérés. Les ions accélérés vont ensuite bombarder la surface de la cathode et transférer leur quantité de mouvement aux atomes de la cible. Un certain nombre d'interactions ions-surface coexistent :

- Pulvérisation de particules neutres
- Éjection d'un électron secondaire
- Implantation d'un ion incident
- Réflexion ou rétrodiffusion des ions incidents neutralisés dans le processus
- Réarrangement structural du matériau de la cible (amorphisation par exemple)

A proximité de l'anode, la chute de potentiel est négligeable.

c) L'effet magnétron :

L'utilisation de la configuration magnétron dans les décharges de pulvérisation cathodique vise à augmenter la production d'ions par accroissement du nombre de collisions entre les électrons émis par la cathode et le gaz porteur au voisinage immédiat de la cible. Ce procédé offre l'opportunité d'augmenter la vitesse de pulvérisation et de diminuer ainsi la pression de travail pour accéder à des couches d'une densité plus importante [2].

L'effet magnétron résulte du confinement des électrons près de la cathode par l'effet conjugué du champ électrique créé par la chute de potentiel dans la zone sombre de Crookes et d'un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique. Le champ magnétique est créé par deux aimants concentriques de polarité inverse (Fig. II-2). Un socle en fer doux permet de canaliser les lignes de champ magnétique dans la partie inférieure du magnétron. Les lignes de champ magnétique se referment au-dessus de la cible

Les électrons présents dans le plasma et les électrons secondaires émis par les collisions inélastiques entre les ions Ar^+ et la surface de la cible sont piégés dans le tore formé par les lignes de champ magnétique. Ils décrivent un mouvement cyclotronique hélicoïdal. Il en résulte une augmentation de la probabilité d'ionisation des atomes d'argon qui favorise par ailleurs l'auto-entretien de la décharge magnétron. La densité électronique augmente ainsi le flux d'ions incidents vers la cathode.

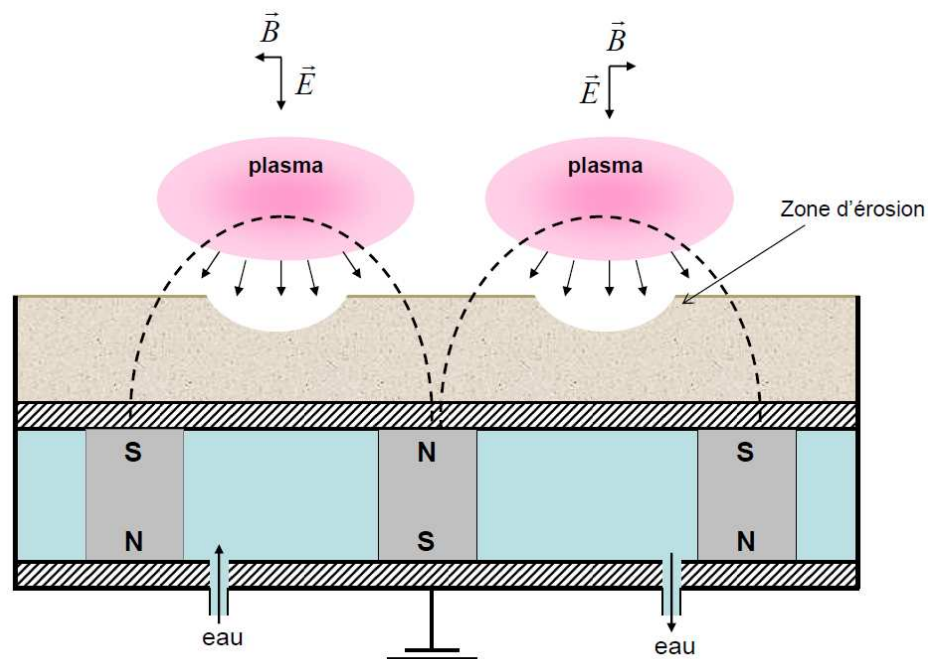


Fig. II-2. Principe de fonctionnement du dispositif magnétron.

L'ensemble du magnétron est étanche et doit être refroidi par un circuit d'eau pour limiter l'échauffement des cibles induit par le bombardement ionique. Il faut également noter que la zone d'érosion caractéristique de l'effet magnétron qui se produit à la surface de la cible provoque une usure inhomogène et prématurée de celle-ci. Aussi, en raison de l'utilisation d'un champ magnétique, l'effet magnétron est optimal pour les cibles amagnétiques. Cependant l'utilisation du nickel (ferromagnétique) nécessite une réduction de la cible (1 mm) pour limiter l'écrantage du champ magnétique.

d) Le dispositif expérimental :

Le dispositif de dépôt est constitué d'une enceinte expérimentale de 30 L à double parois qui assure le refroidissement du réacteur par une circulation d'eau (Fig. II-3). La pression limite, de l'ordre de 10^{-6} mbar, est assurée par un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire. Pour déposer des oxydes, la synthèse se déroule en atmosphère réactive dans un mélange gazeux argon-oxygène. Les flux gazeux sont régulés à l'aide d'un débitmètre. La pression dans l'enceinte est ajustée à l'aide d'une vanne de laminage placée entre l'enceinte et le corps de pompage. La pression de travail accessible s'étend de 0,3 à 8 Pa.

Deux magnétrons accueillent les cibles de pulvérisation d'un diamètre de 50 mm. Il s'agit en fait d'un procédé de co-pulvérisation permettant de déposer deux éléments à la fois voire plus en utilisant des cibles alliées ou composites comme nous le verrons dans le cas des manganites.

A l'opposé des magnétrons, un porte-substrat rotatif garantit l'homogénéité chimique des dépôts. La distance cibles-substrats est ajustable et permet de jouer sur les effets de composition. Le porte-substrat rotatif est polarisable en mode radiofréquences pour décaper le substrat avant l'étape de dépôt. Lors du processus de dépôt, la température typique du substrat est de l'ordre de 70°C.

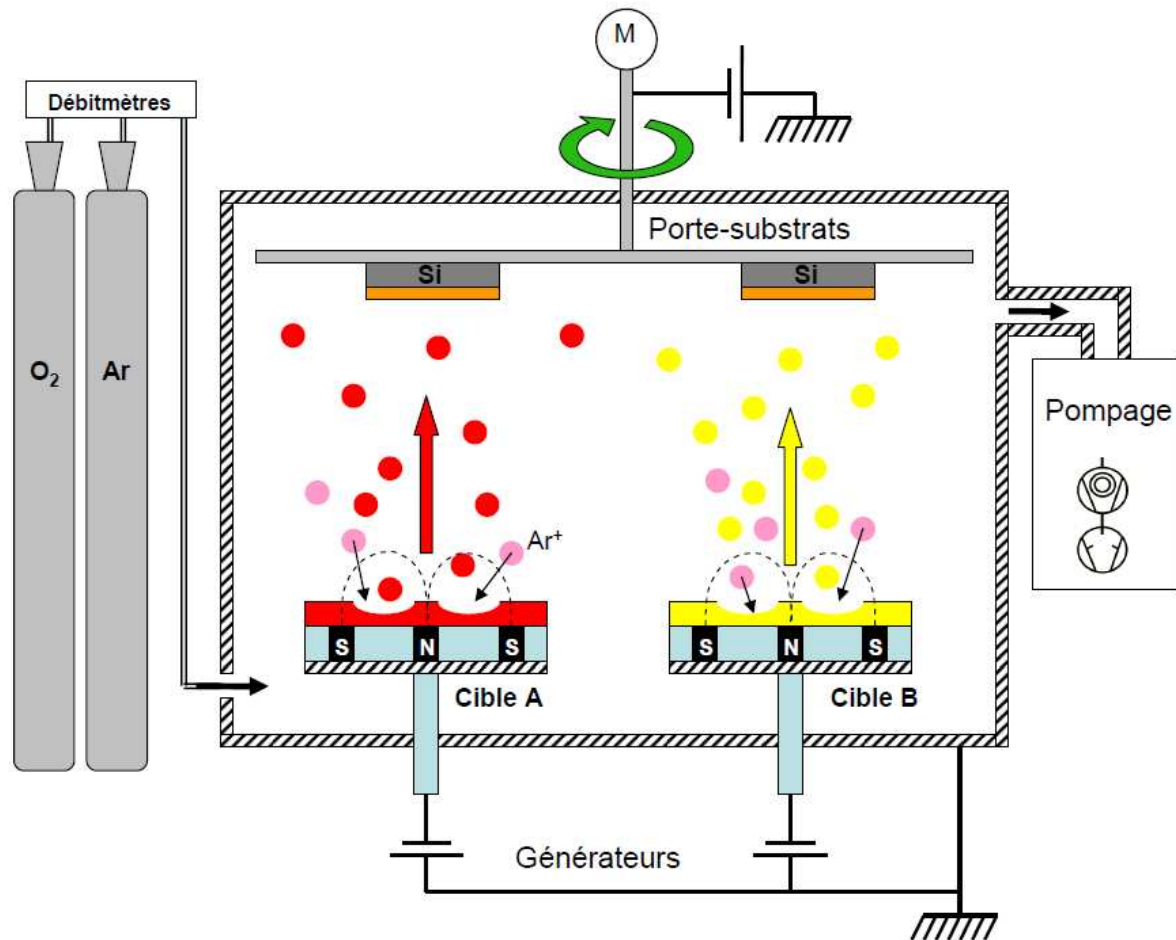


Fig. II-3. Schéma expérimental du procédé de co-pulvérisation magnétron en mode réactif.

II.1.2. Dépôts par pulvérisation en courant continu et pulsé

La pulvérisation en mode de décharge continue (DC) est particulièrement adaptée aux cibles conductrices. Le principe est en tout point similaire à celui de la décharge diode décrit ci-dessus et ne sera donc pas discuté davantage. L'intensité de la décharge est choisie comme étant le paramètre de régulation alors que la tension et la puissance dissipées sur la cible sont des paramètres flottants. Nous avons utilisé des générateurs de type MDX 1500 et 500 (correspondant à la puissance nominale) Advanced Energy.

Cependant, les cibles fortement réactives comme le néodyme, ont tendance à former une couche de contamination diélectrique en dehors de la zone d'érosion où le flux d'ions Ar^+ incidents est le plus faible. Cette fine pellicule est à l'origine d'instabilités électriques de la décharge qui sont de plusieurs types :

- L'accumulation de charges à la surface de la cible conduit au claquage du diélectrique à l'origine de projections qui sont la source d'autant de défauts microstructuraux dans la couche.
- Cette accumulation de charges positives génère une différence de potentiel entre le diélectrique et une surface métallique voisine. Des microarcs se forment et des gouttelettes consécutives sont projetées sur la surface à revêtir.
- Plus rarement, un arc peut s'établir entre le diélectrique et une surface voisine portée au potentiel anodique comme l'écran suppresseur qui est au potentiel flottant.

Pour supporter ces différentes instabilités électriques, le générateur doit nécessairement disposer d'un dispositif rapide de détection et de coupure d'arc. Cependant, une alternative qui tend à se généraliser est l'utilisation d'un courant continu pulsé à moyenne fréquence (50 à 100 kHz) [3]. En effet, lorsqu'il s'agit d'une pulsation unipolaire, les charges s'accumulent sur le diélectrique au cours de la phase de polarisation négative de la cible. Le temps de claquage étant de l'ordre d'une dizaine de microsecondes, la phase de polarisation ne doit pas excéder cet ordre de grandeur. Une fois la décharge coupée, les électrons situés au voisinage de la cible neutralisent les charges accumulées durant la phase de polarisation négative. Le déchargement complet dure également de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Cela nous impose d'utiliser des fréquences typiques de l'ordre de 50 kHz pour éviter le claquage du diélectrique. Pour ce faire, nous avons utilisé un générateur Pinnacle+ Advanced Energy délivrant un courant pulsé de 50 à 350 kHz. L'effet d'une moyenne fréquence est bénéfique sur la qualité physique des revêtements en limitant les effets défauts microstructuraux et les projections. L'utilisation d'une pulsation bipolaire procure l'avantage d'un déchargement plus rapide de la surface contaminée de la cible en présence d'une polarisation positive.

II.1.3. Dépôts par pulvérisation radiofréquence

La pulvérisation en régime de courant continu ou pulsé est dans certains cas inappropriée lorsque le matériau qui constitue la cible présente un caractère fortement isolant. En mode continu, les charges ne peuvent plus être évacuées à cause de la résistivité élevée du matériau. Les ions Ar^+ s'accumulent à la surface de la cible et les ions incidents du plasma sont alors repoussés. La décharge s'interrompt et la pulvérisation devient impossible. On

retiendra qu'une cible dont la résistivité excède $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ne peut pas être pulvérisée en mode DC. De telles cibles isolantes ou semi-conductrices peuvent toutefois être pulvérisées en appliquant une tension radiofréquence (RF). La technique est basée sur la différence de mobilité entre les électrons et les ions au sein de la décharge. Une tension alternative correspondant à une onde radiofréquence de 13,56 MHz est injectée sur la cathode magnétron. Du fait de leur inertie, environ $2 \cdot 10^3$ fois plus importante que celle des électrons, les ions Ar^+ ne peuvent pas suivre l'oscillation temporelle du potentiel. Ils ne sont sensibles qu'aux évolutions moyennes temporelles des paramètres de la décharge. Les électrons qui possèdent une masse plus faible, sont sensibles à la variation du potentiel électrique. Il en résulte que les électrons forment un nuage électronique qui se déplace d'une électrode à l'autre. Pendant l'alternance positive, la cathode attire les ions Ar^+ et se charge positivement. Au contraire, pendant l'alternance négative, les charges de surface positives accumulées sur la cathode pendant l'alternance négative sont neutralisées par le nuage électronique (Fig. II-4).

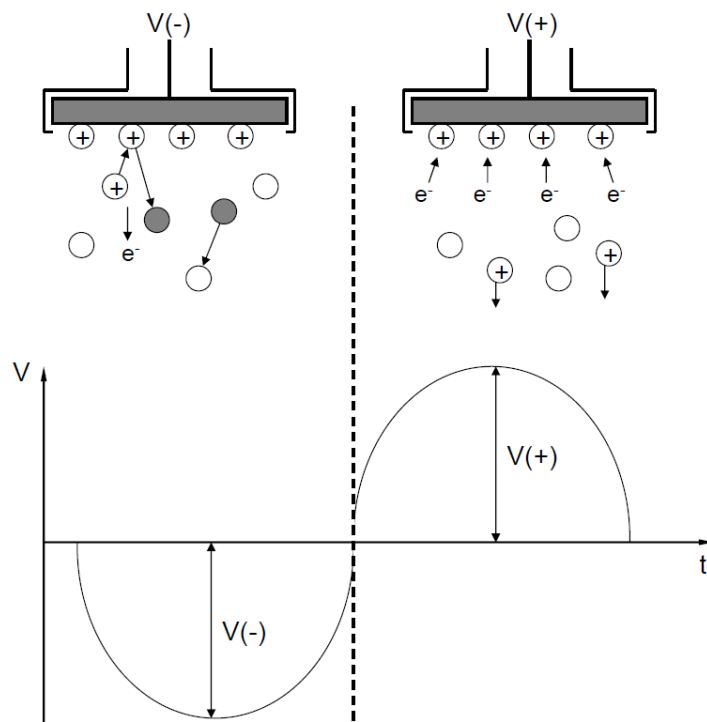


Fig. II-4. Principe de fonctionnement de la pulvérisation RF

En fonction de la dimension des électrodes, il est possible d'augmenter l'énergie de bombardement des ions traversant les gaines de champ électrique, et par conséquent d'améliorer par exemple la pulvérisation du matériau. Le diamètre de l'anode (porte-substrat) est voisin de 20 cm tandis que celui de la cathode (cible) est égal à 5 cm. Le courant total qui

traverse chaque électrode étant le même, une densité de courant plus faible traverse la cathode par rapport à l'anode mais le nombre d'électrons perdus par unité de surface y est plus faible et il n'apparaît toujours pas de différence de potentiel. Pour créer un champ électrique, on place un condensateur de blocage dans le circuit externe entre la cathode et le générateur. Celui-ci génère un potentiel important au niveau de l'électrode la plus petite. Le condensateur va prendre une charge négative (due au courant d'électrons). Cette charge négative sera le potentiel de pulvérisation de la cible, la répartition des potentiels s'effectuant suivant la loi des aires de Köenig et Maissel [4]:

$$\frac{V_A}{V_K} = \left[\frac{S_A}{S_K} \right]^4 \quad \text{avec} \quad V_k(t) = V_{ap} + V_{RF} \cdot \cos \omega t \quad (\text{Éq. II-1})$$

où V_A , S_A et V_K , S_K sont respectivement les potentiels et les aires de l'anode et de la cathode. V_C est la tension d'autopolarisation.

Un potentiel négatif pulsé va se développer sur l'électrode, dont la valeur moyenne est appelée « tension d'autopolarisation ». Pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent, elle se charge positivement. Pendant l'alternance positive, la cathode attire le nuage d'électrons et elle se décharge. Le système ne pulvérisant en haute fréquence que pendant l'alternance négative, les termes « anode » et « cathode » sont conservés.

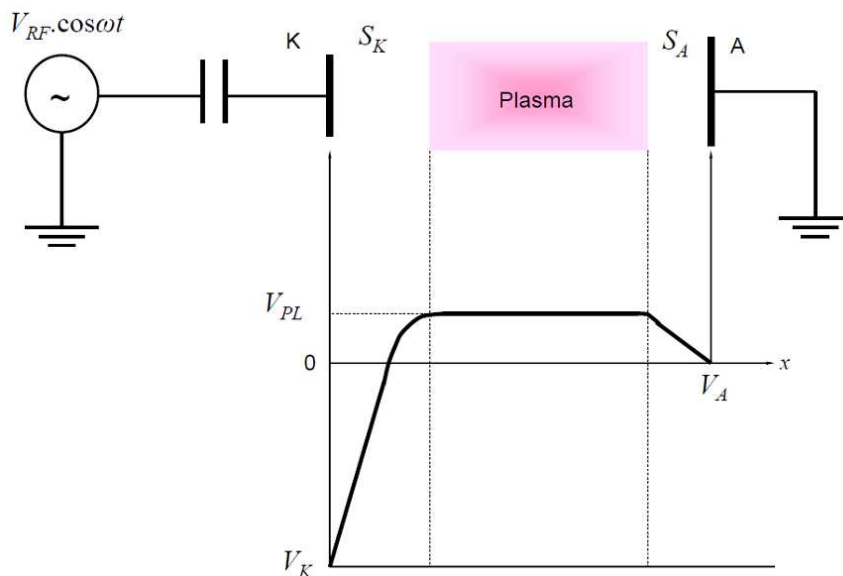


Fig. II-5. Représentation schématique de la distribution moyennée dans le temps du potentiel entre les électrodes pour une décharge RF à couplage capacitif.

Considérons le schéma de la figure II-5. La surface de l'électrode K (S_K) alimentée par le potentiel RF est minimisée par rapport à celle de l'électrode (S_A) qui est reliée à la masse. L'électrode portée au potentiel RF est séparée du générateur par un condensateur de blocage de sorte qu'aucun courant de conduction ne s'écoule de l'électrode vers le plasma et vice versa. La décharge fonctionne en régime de décharge luminescente normal et recouvre la totalité de la surface des deux électrodes. Lorsque le potentiel de gaine diminue, des électrons suffisamment énergétiques sortent du plasma et s'accumulent sur la capacité de blocage. Lorsque le potentiel de gaine augmente de nouveau, les électrons sont repoussés dans le plasma alors que les ions affluent sur l'électrode. La mobilité entre électrons et ions étant très différente, la charge accumulée sur la capacité croît jusqu'à l'égalité des flux d'espèces chargées à travers les gaines. Ainsi un potentiel continu et négatif (tension d'autopolarisation, V_{DC}) apparaît à la cathode et s'ajoute à la tension RF. La chute de potentiel résultante et par conséquent le champ électrique dans la gaine de la petite électrode est plus élevé qu'au niveau de la grande électrode. La densité de courant à la cathode est également supérieure à celle de l'anode. Cette chute de potentiel plus importante moyennée dans le temps, augmente la vitesse dirigée des ions à la cathode. Cet effet est très utile pour des applications comme la pulvérisation et la gravure dont les performances dépendent fortement de l'énergie des ions qui pulvérisent la surface du substrat.

En mode RF, la tension d'amorçage passe à 100 V contre 2000 V en diode DC. On augmente par 10 la pression minimum de travail qui se situe vers 10^{-2} mbar. La puissance standard que nous utilisons est de 200 Watt ce qui crée des tensions de cible d'environ 600 V. Bien que cette technique soit séduisante et permette de pulvériser toutes sortes de cibles, elle présente de nombreux inconvénients dont une vitesse de dépôt limitée, de l'ordre de 40 Å/min. De plus, l'onde radiofréquence perturbe l'ensemble du dispositif expérimental et rend difficile le contrôle des paramètres de dépôt. Cette technique tend à être abandonnée au profit de la pulvérisation en courant continu pulsé.

II.1.4. Énergie des espèces pulvérisées

Le bombardement de l'échantillon par des espèces énergétiques peut avoir une forte influence sur la structure des films et leurs propriétés. Cependant, le dépôt par pulvérisation est un phénomène complexe à modéliser. Il est nécessaire de considérer l'évolution du flux d'atomes, d'ions O^- et dans le cas où $M_{Ar} < M_{Métal}$, des neutres Ar^0 rétrodiffusés à la surface de

la cible jusqu'à leur condensation sur le substrat. Avant d'atteindre la surface du substrat, les atomes Ar^0 et les ions O^+ sont diffusés dans le gaz en subissant un certain nombre de collisions entre la cible et le substrat. La fréquence de collision sera d'autant plus élevée que la pression dans l'enceinte sera importante. La diffusion de la vapeur métallique induite essentiellement par le gaz neutre conduit à une modification de la distribution en énergie et de la répartition spatiale des espèces pulvérisées. La réduction progressive de l'énergie des atomes pulvérisés est appelé *thermalisation*.

On peut distinguer trois régimes de transport impliqués lors du procédé de dépôt par pulvérisation :

- un régime balistique où les espèces pulvérisées sont projetées en ligne droite sans subir de collisions.
- un régime transitoire où les espèces subissent quelques collisions mais conservent l'essentiel ou une partie de leur énergie cinétique.
- un régime de thermalisation ou régime diffusif où toute l'énergie cinétique a été perdue. Le mouvement des espèces est alors associé à une marche au hasard (thermique).

Le modèle que nous allons développer par la suite fait appel à quelques hypothèses simplificatrices concernant la production et le transport des particules dans le gaz :

- les particules pulvérisées et les particules rétrodiffusées sont des atomes neutres dans leur état fondamental
- les particules subissent des collisions uniquement avec les atomes d'argon. Cette condition est acceptable dans la mesure où le degré d'ionisation typique d'un plasma de pulvérisation cathodique est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} . Cependant cette approximation est relativement grossière car les espèces sont pulvérisées dans un gaz plasmagène contenant 1/3 d'oxygène. Cette limitation interviendra sur l'expression de la section efficace de collision. Elle sera cependant prise en compte dans le rapport de masse $M_{\text{Ar}}/M_{\text{Métal}}$ en remplaçant la masse de l'argon par une masse effective. En revanche, la contribution des collisions entre les espèces pulvérisées est négligeable car la

densité d'atomes émanant des cibles est très basse en comparaison de la densité d'un gaz sous une pression de 0,3 à 8 Pa.

- Le gaz neutre étant considéré en équilibre thermique à 300 K, sa distribution de vitesses suit la loi de Maxwell. Les effets liés au réchauffement du gaz ainsi que l'effet de raréfaction près de la cathode ne sont pas pris en compte.
- Le modèle ne prend pas en compte la couche d'oxyde dans le processus de réflexion des neutres Ar^0 sur la surface des cibles. La rétrodiffusion des neutres d'argon est cependant limitée par l'oxygène qui possède en général une masse plus faible que l'élément de la cible.

L'énergie moyenne finale de l'argon ou de l'oxygène arrivant à la surface du substrat peut être estimée à partir de l'équation de Meyer [5] :

$$E_f = (E_i - k_B T) \exp\left(N \ln \frac{E_f}{E_i}\right) + k_B T \quad (\text{Éq. II-2})$$

Où E_i et E_f représentent respectivement l'énergie initiale et l'énergie finale de Ar^0 et O^+ . T est la température du plasma (environ 100°C). E_f/E_i est le rapport de l'énergie avant et après collision et N est le nombre de collisions le long de la distance d cible-substrat. On peut définir E_f/E_i et N de la façon suivante :

$$N = \frac{P_{tot} d \sigma}{k_B T} \quad (\text{Éq. II-3})$$

$$\frac{E_f}{E_i} = 1 - \frac{2\gamma}{(1 + \gamma)^2} \quad (\text{Éq. II-4})$$

Où σ représente la section efficace de collision en supposant un modèle de sphères dures et γ le rapport des masses atomiques des particules en collision. La valeur de σ peut être déduite de l'expression donnée par Robinson [6] :

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{E}{E_0}\right)^{-0,29} \quad \text{avec la condition } E > E_0 = 1 \text{ eV} \quad (\text{Éq. II-5})$$

Où σ_0 la section efficace de collision pour des atomes d'énergie 1eV se déduit de la théorie cinétique dans le cas où les particules de gaz et les atomes pulvérisés sont en mouvement relatif :

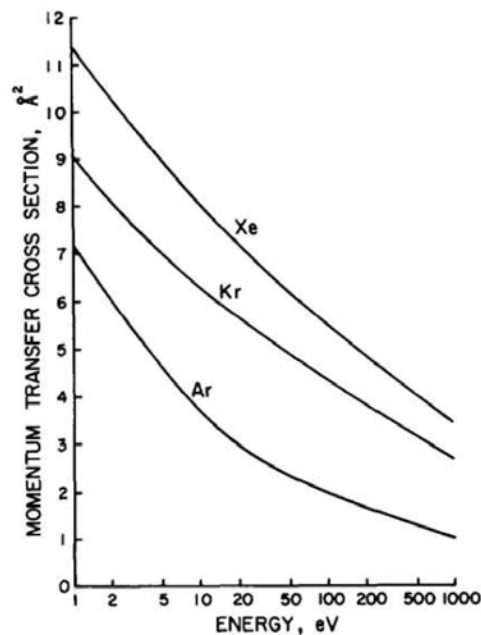


Fig. II-6. Section efficace de transfert de moment ou de diffusion pour Ar, Kr et Xe en fonction de l'énergie d'après Robinson [6].

Énergie des particules pulvérisées :

Les particules éjectées d'une cible par pulvérisation sont émises dans une large distribution en énergie et suivant un angle solide Ω_1 . Ces distributions sont décrites par les taux de pulvérisation différentiels $\frac{\partial Y}{\partial E_1}$ et $\frac{\partial^2 Y}{\partial^2 \Omega_1}$. Pour être éjectés, les atomes de la cible doivent franchir une barrière de potentiel dit planaire U_0 . Cette énergie est associée à l'énergie de sublimation. Cependant, seuls les atomes dont l'énergie est supérieure à U_0 et dont la composante de la quantité de mouvement selon la normale à la surface excède $(2M_2U_0)^{1/2}$ seront pulvérisés. Dans ce modèle appelé *potentiel planaire de pulvérisation*, les trajectoires atomiques sont réfractées en traversant la surface à la manière d'un faisceau lumineux. La conservation des quantités de mouvement d'un atome de la cible (0) et qui la franchi (1) obéissent aux deux conditions suivantes :

$$\begin{cases} E_1 = \cos^2\theta_1 = E_0 \cos^2\theta - U_0 \\ E_1 = \sin^2\theta_1 = E_0 \sin^2\theta_0 \end{cases} \quad (\text{Éq. II-6})$$

Ainsi, Sigmund [7] et Thompson [8] ont proposé une expression du taux différentiel d^3Y dont la dépendance selon E_1 et selon θ_1 s'écrit :

$$d^3Y \approx \frac{E_1}{(E_1 + U_0)^{3-2m}} \cos\theta_1 dE_1 d^2\Omega_1 \quad (\text{Éq. II-7})$$

Cette distribution présente un maximum pour une énergie $E_{1m} = \frac{U_0}{2(1-m)}$. Il est important de noter que cette valeur est indépendante de l'ion incident alors que la distribution spatiale des atomes pulvérisés suit une loi en cosinus. Dans un domaine d'énergie allant de la dizaine à quelques centaines d'électronvolts, le modèle de Sigmund-Thompson prédit une distribution d'énergie comprise essentiellement entre $U_0/2$ et $2U_0/3$ avec une queue s'étalant du côté des hautes énergies. Des simulations de la distribution en énergie des espèces Mo et Si pulvérisées dans un plasma d'argon pour différentes tensions de décharges ont été réalisées dans la thèse de A. Fillon [9] en utilisant le programme de simulation numérique SIMTRA qui utilise un code de calcul de type Monte Carlo [10]. Les résultats montrent que les valeurs d'énergie les plus probables des espèces sont approximativement égales à $2U_0/3$ ce qui est conforme au modèle de Sigmund-Thompson. De plus, l'énergie médiane et l'énergie moyenne de la distribution en énergie des atomes pulvérisés varient relativement peu avec l'énergie des ions incidents. L'effet magnétron et la tension de décharge ne semblent pas être des paramètres déterminant dans les transferts d'énergie.

II.2. Caractérisations structurales

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse structurale des films a été réalisée essentiellement par diffraction des rayons X. Le principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin est basé sur la loi de Bragg $2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$. Plusieurs géométries de diffraction ont été utilisées selon les besoins d'analyse qui sont résumés ci-dessous :

- Identification de phases (amorphes et cristallisées)
- Identification de textures/contraintes
- Taille de cristallites
- Suivi de cristallisation *in situ*

a) Configuration $\theta/2\theta$ et $\omega/2\theta$ (D8 Advance Bruker $\text{CuK}_{\alpha 1}$) :

Les mesures en configuration $\theta/2\theta$ (mode couplé) et $\omega/2\theta$ (mode découplé équivalent à une configuration rasante) dont le principe est celui de la méthode de la diffraction de poudres ont été réalisées sur un diffractomètre $\theta/2\theta$ D8 Advance de Bruker équipé d'un détecteur Lynxeye. Le dispositif expérimental utilise la géométrie Bragg-Brentano représentée sur la figure II-7. Cette configuration présente surtout l'avantage de récolter le maximum d'intensité. En effet, le faisceau incident est divergent, et du fait de la géométrie du système, le faisceau diffracté converge sur le détecteur.

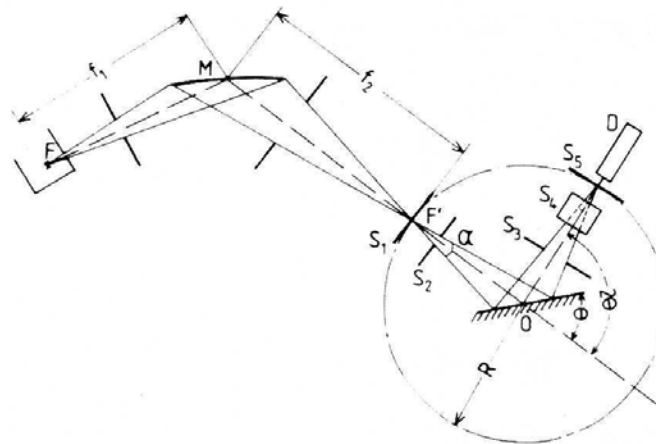


Fig. II-7. Géométrie Bragg-Brentano : La source est fixe, l'échantillon est animé d'une rotation θ , tandis que le détecteur est animé d'une rotation de 2θ .

En appliquant une haute tension à un tube de rayons X, on génère un faisceau de photons X qui irradie l'échantillon placé au centre du goniomètre. Ce faisceau diffracte du fait des caractéristiques cristallines de l'échantillon selon la loi de Bragg. Pendant une mesure l'échantillon tourne à vitesse angulaire constante autour du centre du goniomètre (cercle θ). Simultanément, un détecteur sensible aux rayons X diffractés se déplace autour du centre du goniomètre à une vitesse angulaire double et constante (cercle 2θ). Par ce mouvement combiné $\theta/2\theta$ et la collecte simultanée des photons X diffractés par l'échantillon, on obtient

un diffractogramme ; c'est à dire un diagramme donnant des intensités (coups bruts ou coups par seconde) en fonction d'un angle mesuré en degrés, appelé 2θ . A partir de ces diagrammes enregistrés et à l'aide de programme d'évaluation spécifique, on peut faire une analyse qualitative par comparaison des intensités et positions des réflexions avec une base de données. On arrive ainsi à déterminer les différentes phases cristallines présentes dans un échantillon ; c'est l'identification de phases. Les plans diffusants étant les plans en configuration de Bragg parallèlement à la surface de l'échantillon, cette géométrie est particulièrement adaptée aux échantillons polycristallins non orientés.

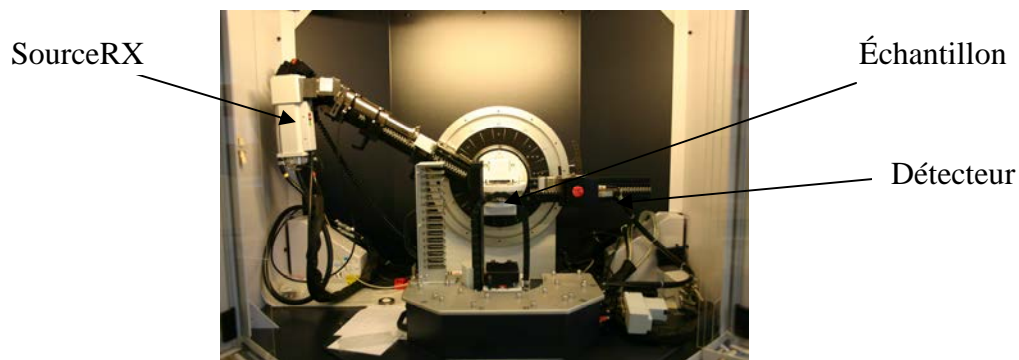


Fig. II-8. Photographie du diffractomètre D8 Advance utilisant la géométrie Bragg-Brentano

La source RX, appelée aussi tube de Coolidge, d'une puissance maximale de 2,2 kW est constituée d'une anode de cuivre bombardée par des électrons accélérés dans un potentiel de 20 kV. Une partie de ces électrons est freinée ce qui provoque un fond continu (rayonnement de freinage) alors qu'une autre partie interagit avec les électrons pour émettre les raies caractéristiques K_{α} et K_{β} correspondant aux transitions électroniques. Un monochromateur primaire focalisant de type Vario 1 Ge(111) permettant de discriminer ensuite la raie $K_{\alpha 1}$ de $K_{\alpha 2}$. Un système de fentes de part et d'autre de l'échantillon (variables ou fixes) permet de collimater le faisceau. On les appelle respectivement fente de divergence et fente d'anti-diffusion. La fente de divergence définit la surface d'échantillon irradiée et la fente d'anti-diffusion la surface d'échantillon vue par le détecteur. Le dispositif comprend également :

- une fente détecteur qui permet selon sa dimension de privilégier l'intensité ou la résolution.
- un filtre nickel ou un monochromateur secondaire qui permet de supprimer le rayonnement K_{β} .

- un détecteur (compteur à scintillations ou détecteur rapide) qui transforme les photons X en impulsions électriques.

b) Configuration rasante (Inel $\text{CuK}_{\alpha 1}$ et $\text{CoK}_{\alpha 1}$) :

Les mesures en configuration rasante sont particulièrement adaptées aux couches minces. Suivant l'angle d'incidence du faisceau RX, et le coefficient d'absorption de la couche, on peut sonder le matériau de l'extrême surface jusqu'au substrat. Cette géométrie qui permet de s'affranchir du signal dominant issu du substrat et des effets de contraintes internes au film, ne peut être cependant appliquée qu'à des échantillons polycristallins.

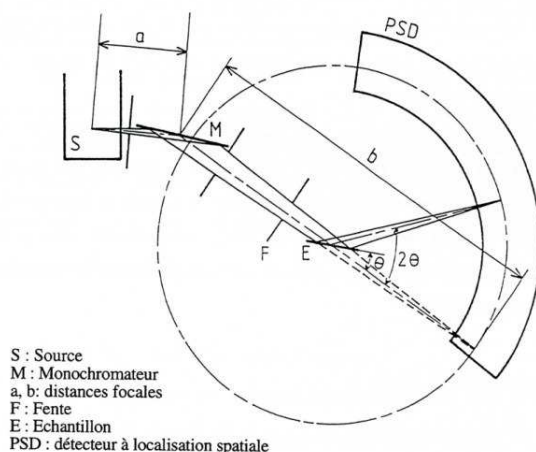


Fig. II-9. Géométrie de mesure en incidence rasante sur le dispositif expérimental Inel.

Une source RX fixe irradie la couche suivant une incidence imposée par l'expérimentateur. L'incidence peut varier de un à quelques degrés selon l'épaisseur à sonder (Fig. II-9). Un détecteur courbe à localisation spatiale PSD (Position Sensitive Detector) recueille ensuite le signal diffracté par l'échantillon.

Les mesures en incidence rasante ont été menées sur un diffractomètre Inel fonctionnant avec une anticathode au cobalt ($\lambda(\text{K}_{\alpha 1}) = 1,78897 \text{ \AA}$) pour les films de nickelates et sur un diffractomètre Inel fonctionnant au Cu ($\lambda(\text{K}_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$) pour les manganites afin de limiter la fluorescence associée au manganèse et au nickel respectivement.

c) DRX en température :

Brut de dépôt, les couches minces sont amorphes. En vue d'obtenir les propriétés électriques et optiques escomptées, elles doivent subir un traitement thermique de cristallisation post-dépôt. Il est intéressant de connaître les paramètres qui influencent la réaction de cristallisation (température, temps, rampe, oxydation/réduction...) et qui sont susceptibles de modifier les propriétés structurales, électriques et optiques des films. Pour ce faire, des suivis de cristallisation *in situ* ont été réalisés sur un diffractomètre D8 Discover de Bruker équipé d'un four Anton Paar DHS1100 permettant de chauffer jusqu'à 1100°C (Fig. II-10).

Le four est constitué d'une platine en AlN sur laquelle est directement positionné l'échantillon. Le chauffage est assuré par une résistante chauffante placée au-dessous de cette platine. Enfin, un dôme en carbone, élément léger relativement transparent aux RX vient assurer la stabilité thermique du système. Les acquisitions se déroulent en configuration rasante (3°).

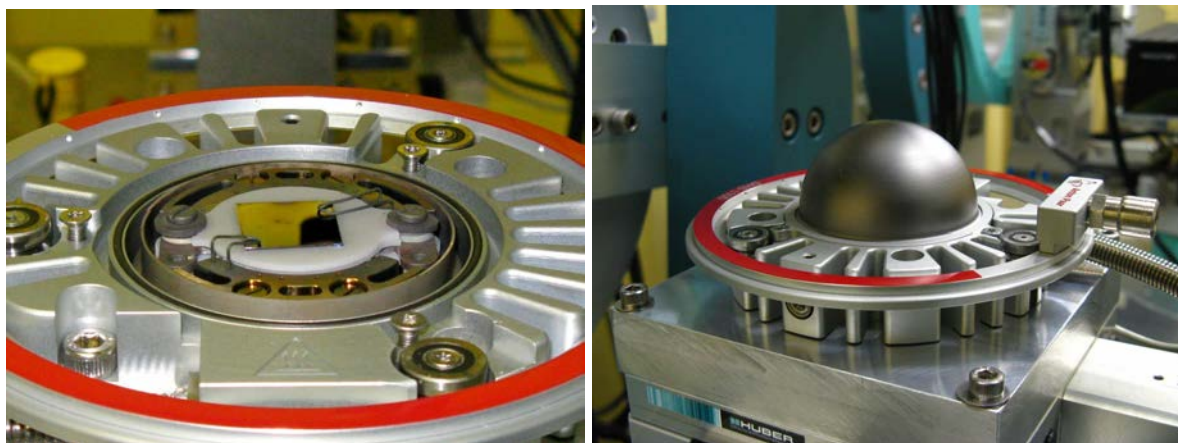


Fig. II-10. Images du four DHS1110 Anton Paar servant à la cristallisation DRX *in situ* (a) four ouvert avec échantillon positionné sur la platine (b) Four fermé avec dôme en carbone en place.

L'ensemble des données DRX, a été traité à l'aide du logiciel *Eva* développé par la société Bruker. Les structures ont été affinées à l'aide du logiciel *Topaz* (Bruker) qui utilise la méthode Rietveld. Le facteur de diffusion $f(\theta)$ d'un rayonnement X étant proportionnel à la masse atomique Z de l'élément diffuseur, la contribution des éléments légers et de leur position dans la maille est relativement faible. Les positions de l'oxygène dans la maille ne peuvent pas être évaluées par un affinement DRX. Seules des mesures en diffraction de neutrons permettraient de réaliser un affinement complet sur les positions et de déterminer

précisément l'angle Ni-O-Ni. Cependant, l'angle d'échange peut être évalué à partir de la formule d'Hayashi qui fait intervenir les paramètres de maille a et b . (Cf. Eq. I-6).

En pratique, l'affinement est effectué en utilisant 7 paramètres expérimentaux (corrections du profil d'émission, du fond, de l'intensité, de l'élargissement de raie, de la position de l'échantillon...) et 4 paramètres structuraux (paramètre de maille, positions dans la maille, taille de grain et intensités relatives, éventuellement faibles texturations...). Les données de bases sont extraites des fiches JCPDS existantes.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse topographique de la surface des films et de leur profil de rupture en section transverse a été étudiée au moyen de l'imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage (MEB) FEG XL 30. Cette technique d'analyse est basée sur la détection d'électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'électrons primaires constituant le faisceau balayant la surface de la zone à analyser.

De manière générale, lorsqu'un faisceau d'électrons primaires accélérés dans un potentiel de l'ordre de quelques kV pénètre dans un échantillon, les électrons subissent un certain nombre d'interactions élastiques et inélastiques avec les atomes constitutifs de l'échantillon.

Lors d'une interaction inélastique, l'électron primaire interagit avec les électrons de l'atome du matériau. Cette interaction conduit à un transfert d'énergie entre les électrons incidents et ceux de la cible entraînant le ralentissement des électrons incidents. Suivant les processus mis en jeu, la perte d'énergie de l'électron incident varie considérablement, l'électron pouvant perdre toute son énergie ou seulement une partie car l'interaction a lieu entre des particules comparables. Lorsqu'un électron est peu lié (électron de valence), il peut acquérir une énergie cinétique suffisante pour être éjecté. Cette interaction conduit à une distribution des électrons éjectés appelés alors électrons secondaires. De part leur faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface.

Les électrons qui peuvent être recueillis par le détecteur proviennent des 3 à 30 premiers nanomètres de l'échantillon (typiquement quelques nm pour les métaux et un peu plus pour les oxydes).

L'intensité émergente varie fortement avec l'angle d'incidence du faisceau primaire. Elle devient maximale en incidence rasante et minimale perpendiculairement à la surface. La variation de l'émission secondaire avec l'angle d'incidence offre la possibilité de mettre en évidence par microscopie électronique à balayage un contraste topographique (Fig. II-11).

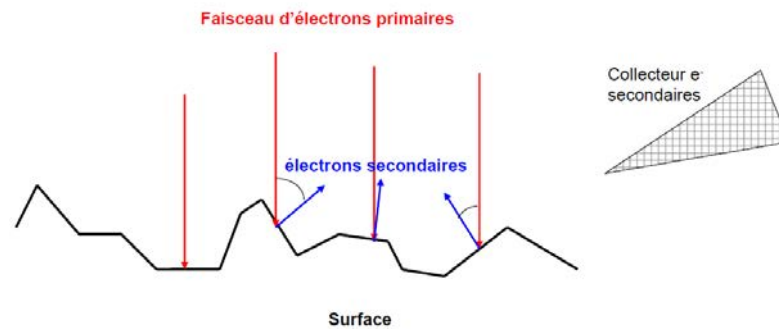


Fig. II-11. Principe de l'imagerie topographique MEB par émission secondaire électronique.

L'imagerie par microscopie à balayage permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur de l'ordre de 5 nm et une très grande profondeur de champ. La résolution dépend essentiellement de l'homogénéité chimique du matériau (homogénéité en masse Z des éléments présents) et de l'émission d'électrons secondaires émis par les électrons rétrodiffusés à plus grande distance du point d'impact du faisceau primaire.

II.3. Caractérisations chimiques

II.3.1. Spectroscopie par dispersion d'énergie des photons X (EDSX)

L'analyse chimique des dépôts est un point primordial avant d'envisager tout traitement qui pourrait modifier la structure des films. Il est nécessaire de vérifier si les conditions expérimentales imposées lors de l'étape de dépôt par pulvérisation (composition des cibles, courant dissipé sur les cibles, distances cibles substrat, pression...) donnent la stoechiométrie attendue. Pour ce faire, le microscope à balayage électronique est équipé d'un système de détection par dispersion d'énergie des photons X émis par la zone analysée (de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$).

Les interactions inélastiques à fort transfert d'énergie des électrons primaires génèrent à la fois des ionisations des niveaux électroniques profonds avec un transfert d'énergie très

variable (de 0,1 à 170 keV) et un freinage radiatif. Ce rayonnement est dû à l'émission de photons lorsque l'électron primaire est ralenti par le champ électromagnétique au voisinage du noyau atomique. Le spectre correspondant est donc continu.

Le transfert d'énergie des électrons primaires incidents d'énergie E_0 avec les électrons des atomes de la cible peut donc conduire à l'ionisation d'un niveau E_j à condition que $E_0 > E_j$. Pour revenir à son état d'équilibre, l'atome excité amorce un processus de désexcitation par des transitions électroniques des niveaux supérieurs vers le niveau lacunaire. Deux types de relaxation peuvent se produire :

- Par éjection d'un électron d'un niveau peu lié (donc de faible énergie) : électron Auger caractéristique de l'atome (Spectroscopie Auger, analyse chimique d'extrême surface).
- Par émission d'un photon X caractéristique de la transition électronique dans l'atome donc de l'élément concerné. L'énergie de la transition est égale à la différence entre l'énergie du niveau initial et l'énergie du niveau final.

Ce second phénomène permet d'utiliser la spectrométrie d'émission X à des fins d'analyse chimique en profondeur. La désexcitation des niveaux supérieurs vers le niveau vacant E_j conduit à des raies d'émission X caractéristiques des transitions entre les niveaux électroniques du cortège électronique de l'atome (couches K, L, M). Le spectre caractéristique d'un échantillon donné permet ainsi d'identifier les éléments constitutifs du matériau et d'en faire une analyse qualitative et quantitative à semi-quantitative pour les éléments dont $Z < 10$.

Expérimentalement, il n'est pas favorable de travailler avec des électrons d'énergie incidente E_0 trop proche de l'énergie d'ionisation E_j car dans ce cas, la section efficace d'ionisation Q est faible. On peut montrer que Q est proportionnel à $\ln(C_j U)/U$ où $U = E_0/E_j$ et C_j représentent respectivement le taux d'ionisation et une constante relative au niveau j . Expérimentalement, on constate que la probabilité d'ionisation est maximale pour U compris entre 2,5 et 4 et décroît lentement pour des valeurs supérieures de U . On choisira donc de manière systématique, une tension d'accélération suffisamment élevée qui permet d'apporter aux électrons primaires une énergie comprise dans la limite de U . Comme l'énergie d'un niveau E_j augmente avec le numéro atomique Z , la détection des transitions relatives aux couches les plus profondes sera donc limitée par l'élément le plus lourd du dépôt c'est-à-dire

la terre rare. On prendra par défaut la tension la plus élevée (25kV) permettant de sonder les niveaux des couches L et M de la terre rare (Nd, Sm) et tous les autres niveaux (K, L et M) des autres éléments présents (Ni, Mn, Ca, O, Si).

L'EDSX peut être couplé à l'imagerie électronique pour donner une image de répartition des éléments. On parle alors de cartographie EDSX.

II.3.2. Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est une technique d'analyse chimique non destructive par faisceau d'ions de grande énergie cinétique. Elle permet de quantifier précisément la composition chimique d'un matériau et de remonter à la structure de la couche selon l'allure du spectre obtenu. La quantification est absolue et ne nécessite pas d'échantillons témoins. Le principe consiste à mesurer les pertes énergétiques caractéristiques des ions après diffusion inélastique par la surface d'un solide.

La RBS a une très bonne résolution en profondeur de l'ordre de quelques nanomètres et une très bonne sensibilité pour les éléments lourds, de l'ordre de la partie-par-million. Cependant, l'inconvénient de la RBS est une faible sensibilité vis-à-vis des éléments légers ($Z < 5$) [11]. Nous verrons par la suite comment accroître cette sensibilité dans le cas de l'oxygène.

Les mesures ont été réalisées au Centre de Microanalyses des Matériaux de Madrid. La source d'ions $^4\text{He}^+$ est produite par un accélérateur électrostatique de type Van de Graff Tandem qui génère une intensité de l'ordre du microampère pour une dispersion en énergie inférieure à 0,2%. Le faisceau d'ions passe ensuite dans un secteur magnétique qui joue le rôle de monochromateur afin d'obtenir un faisceau monocinétique (Cf. Fig. II-12 et 13). Le faisceau résultant de l'interaction du faisceau incident avec l'échantillon arrive ensuite sur un détecteur placé à 180° de l'axe principal. Il est de forme annulaire pour laisser passer le faisceau incident. Il s'agit d'un détecteur solide à barrière de surface Au/Si (silicium intrinsèque de quelques millimètres d'épaisseur recouvert d'un film d'or). L'interaction d'un ion avec le détecteur crée une paire électron-trou qui est ensuite analysée par un système d'acquisition et de traitement. Sa résolution est de l'ordre de 10 keV pour des ions $^4\text{He}^+$ de 5,0 MeV.

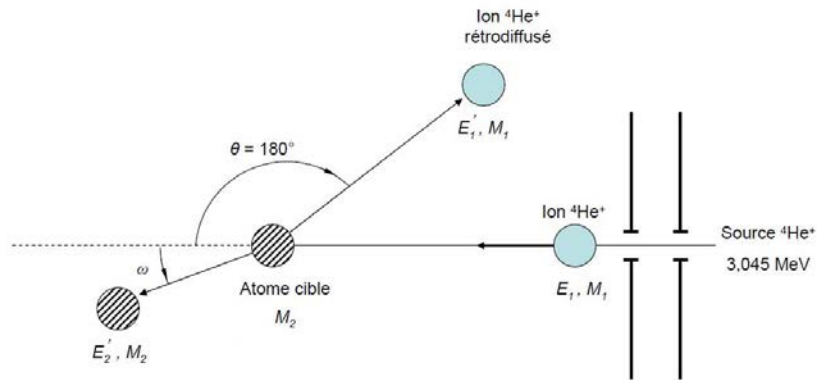


Fig. II-12. Représentation schématique de la collision entre un ion d'hélium de masse M_1 et d'une particule cible de masse M_2 .

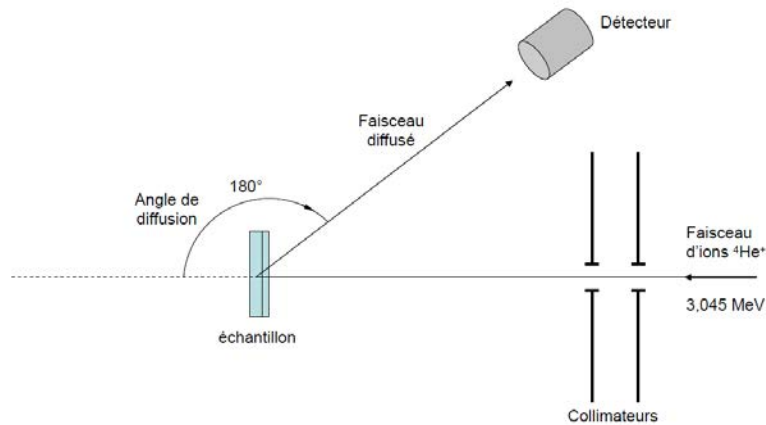


Fig. II-13. Représentation schématique du dispositif expérimental de spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford.

L'énergie des ions réfléchis élastiquement par la surface est mesurée par le détecteur à un angle fixe $\theta=180^\circ$. La perte d'énergie est fonction de la masse M_2 de l'atome qui provoque la réflexion de l'ion. L'énergie E_1' des ions réfléchis de masse M_1 avec une énergie initiale E_1 à un angle θ s'exprime :

$$E_1' = \frac{E_1 M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \left\{ \cos \theta + \left(\frac{M_2^2}{M_1^2} - \sin^2 \theta \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (\text{Éq. II-8})$$

Ainsi, pour un angle de réflexion à 180° , le rapport de l'énergie de l'ion réfléchi à son énergie initiale s'exprime simplement :

$$E_1' = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 . E_0 = K . E_0 \quad \text{avec} \quad M_2 > M_1 \quad (\text{Éq. II-9})$$

K est le facteur cinématique. Il dépend uniquement de la masse des atomes et de l'angle de détection. Après diffusion par la surface, les ions projectiles (M_1) possèdent une énergie cinétique fonction de la nature de l'atome cible (M_2). On peut donc identifier l'atome cible par mesure de l'énergie. Les spectres RBS présentent l'intensité des ions rétrodiffusés en fonction de leur énergie.

On peut montrer que si on connaît pour l'ensemble des éléments de la cible les pouvoirs d'arrêt, on peut déduire des spectres la profondeur à laquelle s'est produite une collision et dans le cas de couches minces, l'épaisseur du film. Par ailleurs, le nombre de particules détectées à une énergie donnée est proportionnel à la concentration de l'élément considéré. Si les facteurs d'arrêt sont connus, on peut donc remonter à la stœchiométrie de la cible. Pour des cibles simples, l'analyse qualitative à semi-quantitative du spectre est relativement simple. Dans le cas des cibles plus complexes l'utilisation d'un logiciel de traitement est indispensable pour une exploitation quantitative des données. En effet, si les couches sont plus épaisses ou si les éléments qui les composent ont des facteurs cinématiques relativement proches, il y aura superposition des signaux et il faudra donc identifier chaque contribution.

Pour accroître la sensibilité de la mesure vis-à-vis de l'oxygène, il est judicieux de se placer à sa résonance qui apparaît à une énergie de 3,045 MeV pour des ions incidents $^4\text{He}^+$ [12] [13]. Dans ce travail, nous nous sommes naturellement placés dans le cas de cette résonance pour améliorer la quantification de cet élément (Fig. II-14).

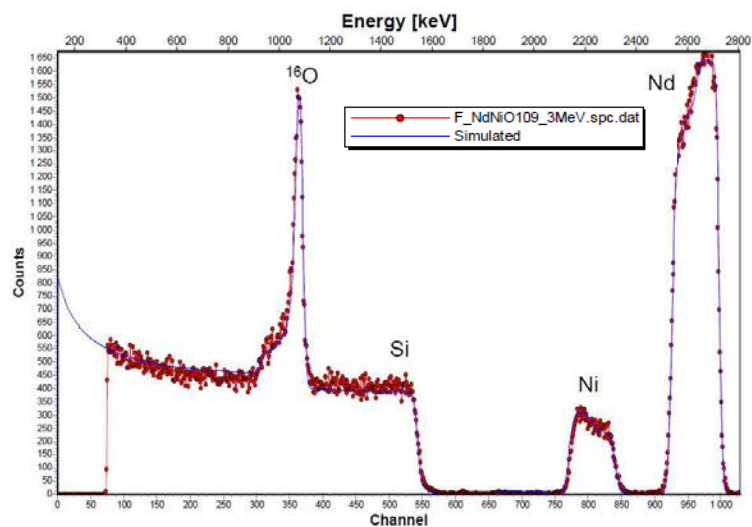


Fig. II-14. Exemple de spectres RBS expérimental (rouge) et simulé (bleu) par SIMNRA pour un dépôt de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ sur silicium.

Pour simuler les spectres expérimentaux, nous avons utilisé le logiciel SIMNRA [14]. Ce programme reconstruit un spectre de rétrodiffusion en prenant en compte les données de l'appareil, les données expérimentales tabulées tels que les facteurs d'arrêt, les sections efficaces de rétrodiffusion ainsi qu'une cible virtuelle qui modélise l'échantillon. C'est à l'utilisateur de construire la cible virtuelle jusqu'à ce que le spectre simulé corresponde avec le spectre expérimental. La cible prend en compte le nombre de couches (par exemple une couche mince et son substrat), leurs compositions respectives en pourcentage atomique et leurs épaisseurs. Ces différents paramètres sont ensuite affinés.

II.3.3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La technique XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une méthode dédiée à l'analyse chimique d'extrême surface. Elle est particulièrement adaptée à la caractérisation chimique des couches minces car la profondeur sondée est de l'ordre de 10 nm. Tous les éléments sont détectables de manière qualitative et semi-quantitative en utilisant des standards de référence. Elle renseigne sur les liaisons chimiques entre les éléments et leurs degrés d'oxydation respectifs. Elle nous sera donc d'une aide précieuse pour étudier le degré d'oxydation du nickel.

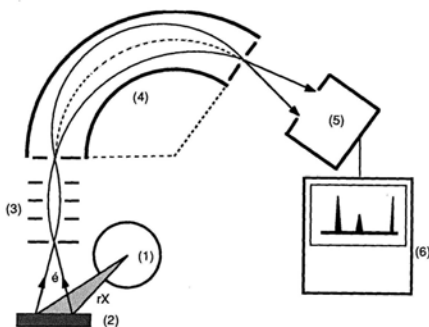


Fig. II-15. Schéma du dispositif d'analyse par spectroscopie de photoémission de rayons X (XPS). (1) Tube à rayons X ; (2) Echantillon ; (3) Système de focalisation électronique ; (4) Spectromètre ; (5) Détecteur à électrons (channeltron) ; (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

La spectroscopie XPS est basée sur l'effet photoélectrique. Un faisceau mono-énergétique $h\nu$ de photons X irradie une zone de l'échantillon. Ces photons X sont absorbés par la matière. L'énergie transférée $h\nu$ sert entre autres, à exciter et expulser les électrons de

cœur des atomes présents. L'énergie de liaison d'un niveau donné caractéristique de l'atome s'exprime en fonction de l'énergie incidente, de l'énergie cinétique E_c et du travail de sortie du photoélectron W comme $E_B = h\nu - E_c - W$. En mesurant $E_c - W$, il est alors possible de déterminer E_B est de remonter à la structure électronique de la surface et à l'environnement chimique des éléments.

En pratique, la détection consiste à filtrer en énergie cinétique les photoélectrons émis. L'analyseur (4), qui effectue une sélection en énergie des photoélectrons, est constitué de deux électrodes hémisphériques. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seuls les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur. A la sortie de l'analyseur se trouve donc un détecteur multiplicateur de type channeltron (5) qui permet de générer des électrons secondaires. Le spectre XPS est ainsi décrit par une succession de pics qui correspondent à une énergie E_B donnée (par exemple pic C 1s = excitation des électrons de la couche 1s du carbone), d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire.

Il y a globalement peu d'interférence entre les pics des différents éléments. Même lorsqu'un pic peut correspondre à plusieurs éléments, il y a en général moyen de lever l'ambiguïté en étudiant l'ensemble du spectre élémentaire: présence/absence d'un pic secondaire, intensité relative des pics caractéristiques des éléments soupçonnés, étude des pics Auger. Le signal sous chaque raie de l'élément étant proportionnel au nombre d'atomes de l'élément correspondant, l'analyse XPS est semi-quantitative. Enfin, l'intensité du signal en fonction de l'épaisseur t de l'échantillon est amortie par un facteur $\exp(-t/\lambda)$ avec λ le libre parcours moyen des électrons dans la matière: plus on s'éloigne de la surface, moins les électrons éjectés auront de chance d'être détectés, c'est-à-dire plus leur contribution au signal total est faible. C'est ainsi que 70 % du signal détecté provient des λ premiers nm, et qu'au delà de 3λ , la contribution est négligeable.

L'analyse XPS de nos dépôts de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ a été réalisée sur un spectromètre KRATOS AXIS Ultra Delay Line Detector (DLD) en utilisant la radiation Al K α d'une énergie de 1786,6 eV monochromatisée avec une largeur à mi-hauteur de 0,26 eV. L'énergie de liaison du niveau $2p_{3/2}$ de Ni^0 , Ni^{2+} dans les poudres de Ni et NiO respectivement égales à 853 eV et 854 eV, ont été prises comme références dans ce travail.

II.3.4. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

L'utilisation de traitements thermiques est à l'origine de phénomènes de diffusion atomique particulièrement accentués au niveau des interfaces du matériau. La spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique d'analyse chimique qui permet de sonder en profondeur la composition élémentaire d'un échantillon et de rendre compte du profil chimique élémentaire de l'hydrogène aux éléments les plus lourds [15]. Nous avons utilisé une sonde SIMS de modèle IMS 7F Cameca (Fig. II-16a)

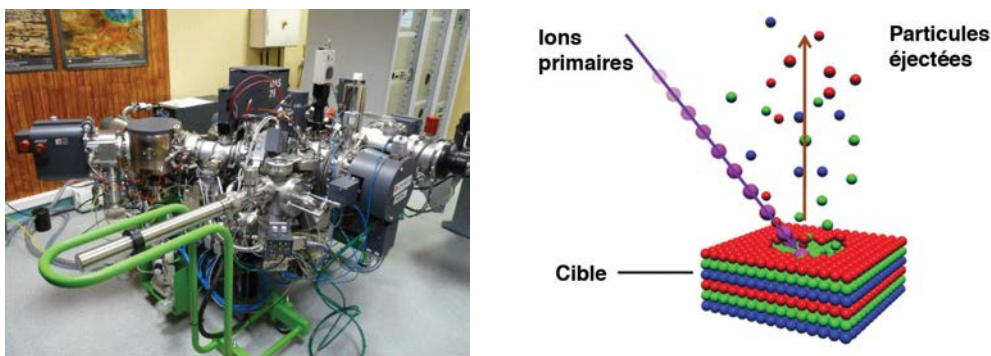


Fig. II-16. (a) Image du spectromètre SIMS IMS 7F Cameca. (b) Principe de la spectroscopie de masse d'ions secondaires.

Le principe consiste à capter et à analyser par spectrométrie de masse les ions secondaires éjectés par pulvérisation d'un faisceau d'ion primaires. On peut ainsi obtenir une analyse superficielle au fil du cratère d'érosion (Fig. II-16b). Le dispositif est équipé pour fonctionner avec deux types de sources. Une première source produit des ions primaires de césium pour augmenter le rendement des ions secondaires négatifs alors qu'une seconde source duoplasmatron génère des ions primaires d'oxygène pour augmenter le rendement en ions secondaires positifs. Si la résolution qui est fonction de l'analyseur utilisé ($M/\Delta M \sim 3000$) est bonne, l'identification atomique peut quelque fois être ardue par la présence d'ions moléculaires avec le même rapport masse sur charge (interférences).

L'intensité du signal recueilli est proportionnelle à la concentration C de l'élément, au volume pulvérisé V_p et au rendement ionique α selon la relation

$$I = C \cdot V_p \cdot \alpha \quad (\text{Éq. II-10})$$

La sensibilité du SIMS est fonction de la masse atomique. La variation de la sensibilité peut atteindre 10^4 . Pour certains matériaux, la limite de détection peut être de 10^{-4} % mais la quantification des résultats est très difficile ; les effets de matrice, par l'intermédiaire du volume pulvérisé V_p jouent un rôle important.

II.4. Caractérisation électrique des films

L'effet thermochrome étant basé sur une transition électrique de type métal-isolant, il est utile de mesurer l'évolution de la résistance électrique en fonction de la température. Cette mesure donne une indication sur les comportements métallique et semi-conducteur de part et d'autre de la transition ainsi que sur son amplitude.

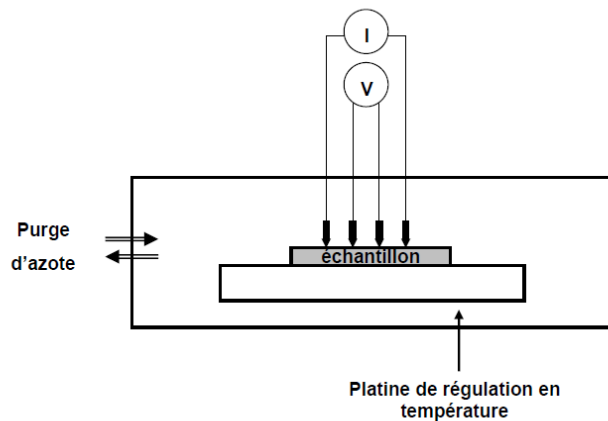


Fig. II-17. Principe de mesure de la résistance électrique en température en configuration quatre points alignées.

La configuration adoptée dite méthode par quatre pointes s'inspire de la méthode Van der Pauw qui permet de mesurer la résistivité d'une couche mince d'épaisseur connue et supposée uniforme. Contrairement à la méthode par deux pointes pour laquelle le générateur et le voltmètre fonctionnent en parallèle, la méthode Van der Pauw permet de s'affranchir des résistances de contact entre le film et les pointes.

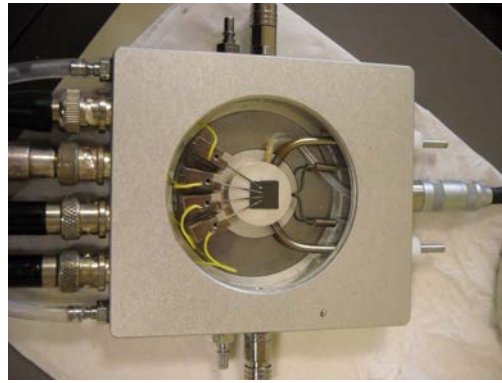


Fig. II-18. Photographie du dispositif de mesure par la méthode 4 pointes en température intégré à la cellule Linkam.

De manière générale, lorsque l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, la résistance peut s'exprimer sous la forme [16] :

$$R_{\square} = \frac{U}{I} = K \cdot \frac{\rho}{e} \quad (\text{Éq. II-11})$$

Dans cette méthode, les quatre contacts doivent être placés de manière symétrique et alignés. La résistance peut alors s'écrire

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot e \cdot R = 4,532 \cdot e(\text{cm}) \cdot R(\Omega) \quad (\text{Éq. II-12})$$

Les pointes sont alignées manuellement sur le dépôt et espacées d'environ un millimètre (Fig. II-17 et 18). Une laque à base d'argent assure le contact entre l'extrémité de la pointe et la couche pour une gamme de température allant de -196°C à 200°C. Le courant injecté entre les deux pointes extérieures est délivré par un générateur Keithley 237. Il peut varier de quelques nano-ampères à quelques milliampères selon le caractère résistif de la couche. La tension est mesurée entre les bornes internes par un voltmètre Keithley 2700. La mesure de la résistance est moyennée sur 400 valeurs pour chaque température. L'ensemble du dispositif est maintenu dans une cellule étanche Linkam HFS600E sous atmosphère contrôlée d'azote.

II.5. Caractérisations optiques des films

Les techniques de spectroscopies optiques infrarouge et visible spéculaires ont été utilisées pour mettre en évidence les propriétés optiques des films. Il s'agit ici d'étudier le

comportement thermochrome des films c'est-à-dire, la variation de l'intensité transmise ou réfléchiée en fonction de la température. La spectroscopie optique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) offre la possibilité de sonder l'activité optique du matériau par le biais des bandes d'absorption actives dans l'infrarouge lointain et qui sont caractéristiques de la structure. La spectroscopie optique dans les domaines du visible et du proche infrarouge a été utilisée pour mesurer le gap optique du matériau. Il est utile de rappeler les différents domaines spectraux et les phénomènes associés que nous observerons :

- Visible (0,38 μm à 0,78 μm) : *gap optique manganites.*
- Proche infrarouge (0,78 μm à 1,4 μm) : *bande I partielle de l'atmosphère.*
- Infrarouge moyen (1,4 μm à 3 μm) : *gap optique nickelates, bande I partielle de l'atmosphère, effet thermochrome.*
- Infrarouge lointain (3 μm à 1 000 μm) : *bandes d'absorption des matériaux, bandes II et III de l'atmosphère, effet thermochrome.*

II.5.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet de sonder le comportement optique d'un échantillon dans le domaine infrarouge entre 1,35 μm (7400 cm^{-1}) et 200 μm (50 cm^{-1}). L'analyse IRTF d'un faisceau à longueurs d'onde multiples ensuite décomposé dans un domaine fréquentiel en fait un outil d'analyse très prisé pour sa rapidité d'acquisition. Il est possible d'opérer en transmittance ou en réflectance spéculaires selon la géométrie adoptée.

Lorsque la longueur d'onde ou l'énergie du faisceau est de l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration de la liaison, cette dernière va absorber le rayonnement IR et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la structure (ou de la molécule) et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

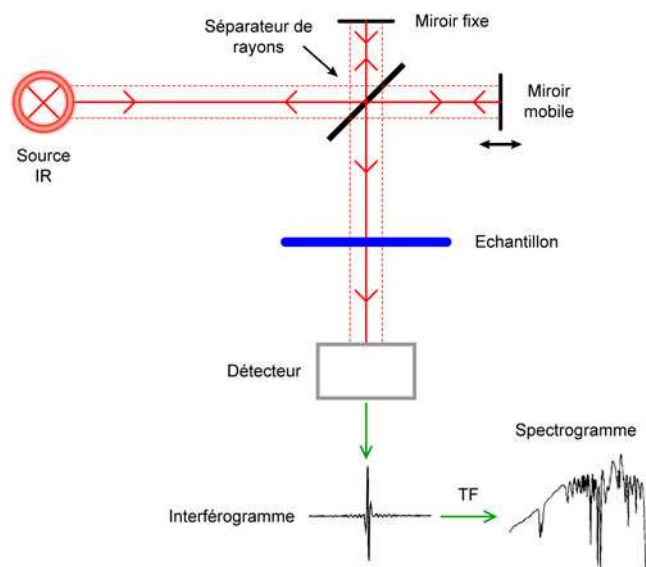


Fig.II-19 Représentation schématique d'un spectromètre IRTF.

Le faisceau infrarouge provenant d'une source émettant de 9600 cm^{-1} à 20 cm^{-1} est dirigé vers un interféromètre de Michelson qui va disperser chaque longueur d'onde du faisceau. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux incident arrive sur une séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. L'interférogramme acquis est ensuite traité numériquement par algorithme de Transformée de Fourier rapide pour être translaté en un spectre représentant la transmittance en fonction de la longueur d'onde.

Le spectromètre utilisé est un Nicolet 6700 opérant sur une gamme spectrale de 7400 à 50 cm^{-1} . Deux modes de détection sont disponibles selon le domaine spectral couvert :

Une séparatrice KBr (7400 à 350 cm^{-1}) et un détecteur DTGS (Deuterated TriGlycide Sulfate)/KBr (12500 à 350 cm^{-1}) sont utilisés dans le proche infrarouge et le moyen infrarouge.

Une séparatrice de type substrat solide en polyéthylène (200 à 20 cm^{-1}) et un détecteur DTGS/PE (700 à 50 cm^{-1}) sont utilisés dans l'infrarouge lointain.

Pour les mesures en température, une cellule de régulation thermique de type Linkam FTIR 600 est positionnée dans le compartiment d'analyse IRTF. Cette cellule est équipée d'une platine en argent régulée thermiquement et percée d'un orifice permettant le passage du faisceau IR. Sa température de fonctionnement va de -196°C à 600°C grâce au couplage d'un système de circulation d'azote liquide et d'une résistance chauffante noyées dans la platine qui accueille l'échantillon. L'ensemble platine et échantillon est placé dans l'enceinte purgée à l'azote afin de limiter la solidification de la glace active dans l'infrarouge. La cellule est équipée de fenêtres de KBr en entrée et en sortie du faisceau. Le bromure de potassium, bien qu'il soit très sensible à l'humidité ambiante, présente l'avantage comme tout sel d'être fortement transparent dans la gamme de longueurs d'onde utilisées. Sa gamme de transparence va du visible à l'infrarouge lointain ($0,4\text{-}20\mu\text{m}$) avec une bonne transmittance (de l'ordre de 90%). Pour les mesures dans l'infrarouge lointain extrême ($20\text{-}100\mu\text{m}$), les fenêtres de KBr sont substituées par des fenêtres en silicium.

a) Mesure en transmittance spéculaire :

Des substrats de silicium {100} intrinsèque sont utilisés pour leur grande transparence dans une large gamme du spectre infrarouge. Chacune des faces du substrat est polie avec une qualité miroir pour éviter la diffusion du faisceau. Un spectre de transmittance est présenté en figure II-20. On peut y décerner les bandes caractéristiques de l'oxyde natif à $9,2\ \mu\text{m}$, $11,3\ \mu\text{m}$, $13,6\ \mu\text{m}$ et $16,3\ \mu\text{m}$ tandis que l'activité du CO_2 et de H_2O sont observables.

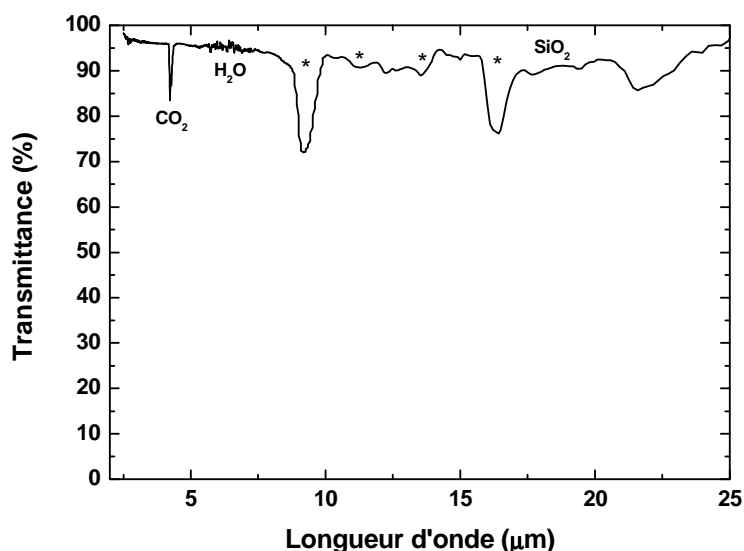


Fig. II-20. Spectre de transmittance infrarouge d'un substrat de silicium.

La géométrie en transmittance spéculaire est un dispositif de mesure relativement simple à mettre en œuvre. L'échantillon à analyser est placé directement sur la platine chauffante de la cellule Linkam (Fig. II-21). Le faisceau IR traverse l'ensemble du dispositif pour être recueilli au niveau du détecteur.

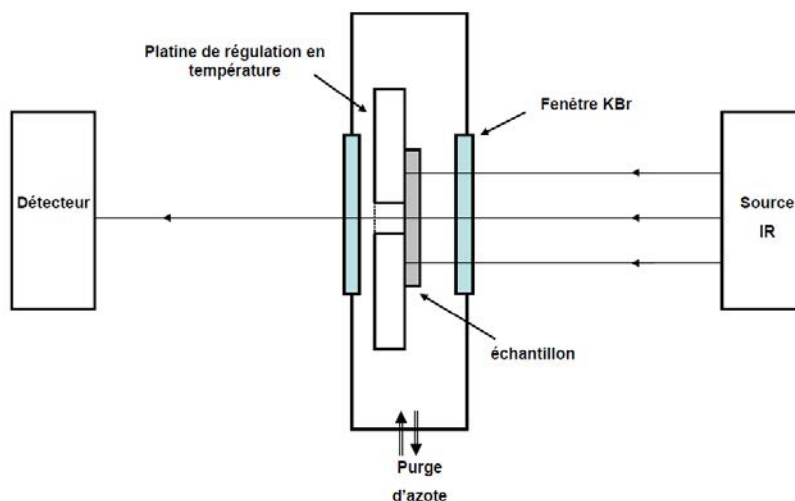


Fig. II-21. Représentation schématique du banc de mesure IRTF en transmittance avec le dispositif Linkam en température.

b) Mesure en réflectance spéculaire :

La géométrie en réflectivité spéculaire utilise un dispositif expérimental basé sur la déviation du faisceau IR vers la surface de l'échantillon et son renvoi vers le détecteur au moyen de deux miroirs d'aluminium concaves Perkin Elmer (Fig. II-22). Pour s'affranchir de l'épaisseur du substrat, les miroirs sont ajustables afin de focaliser le faisceau avec un angle de 16° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Les blancs de référence ont été réalisés en déposant un dépôt d'aluminium hautement réfléchissant sur les différents substrats utilisés. L'aluminium est l'élément retenu car contrairement à d'autres métaux comme les métaux nobles ou le titane et le rhodium, il présente une réflectivité de l'ordre de 90% pour des longueurs d'onde allant du proche UV à l'infrarouge lointain (Fig. II-23). Cela en fait une surface de référence polyvalente pour nos mesures aussi bien dans le domaine visible que dans le domaine infrarouge.

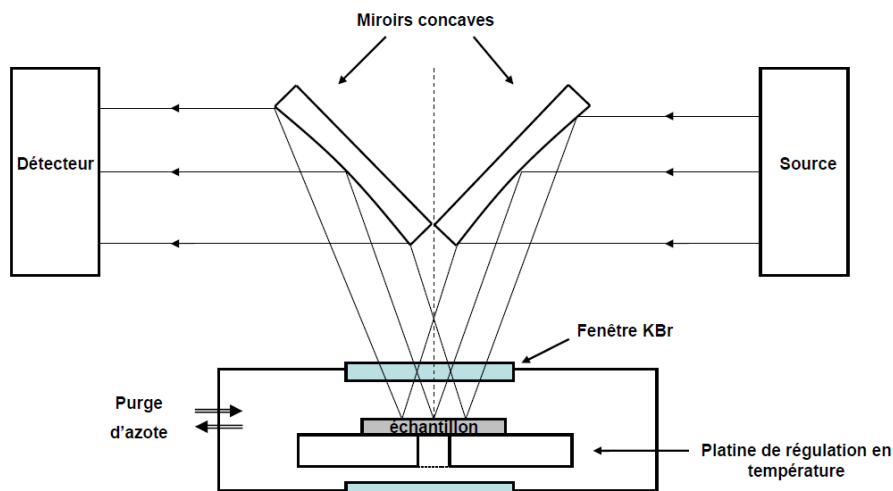


Fig. II-22. Représentation schématique du ban de mesure IRTF en réflexion avec le dispositif Linkam en température.

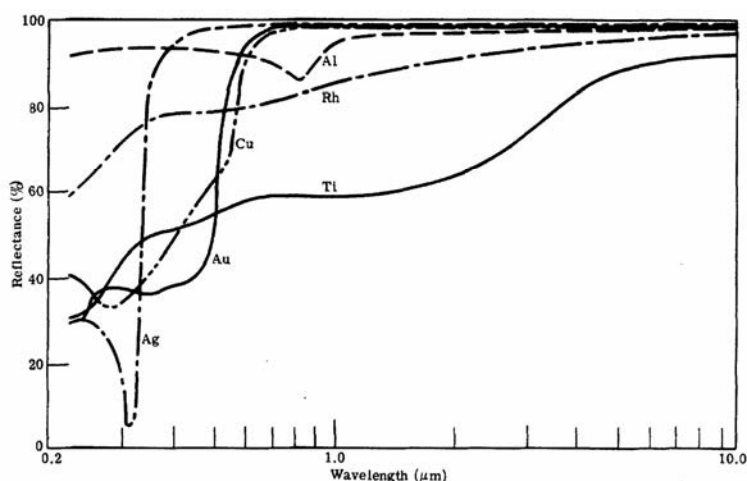


Fig. II-23. Réflectivité de différents métaux dans les domaines UV-Visible et infrarouge [17].

Les standards d'étalonnage ont été réalisés en déposant un dépôt d'aluminium d'un micron d'épaisseur sur les différents substrats utilisés.

II.5.2. Spectrophotométrie UV-Visible en transmittance spéculaire

L'analyse des dépôts dans le domaine UV-Visible est nécessaire pour mettre en évidence l'effet thermochrome dans la bande I (1-2,8 μm) correspondant au proche infrarouge et éventuellement dans le domaine visible. Il s'agit d'une technique adaptée à la mesure du gap optique des films. Comme nous l'avons vu précédemment la limite inférieure de la spectroscopie infrarouge est de l'ordre de 1,35 μm . La caractérisation dans le domaine visible requiert donc un substrat transparent qui doit résister à la température que nous imposons à

nos échantillons lors du traitement thermique. La silice fondue a été retenue pour ce travail. Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible-NIR Varian Cary 5000 couvrant un domaine spectral compris entre 0,175 μm et 3,300 μm .

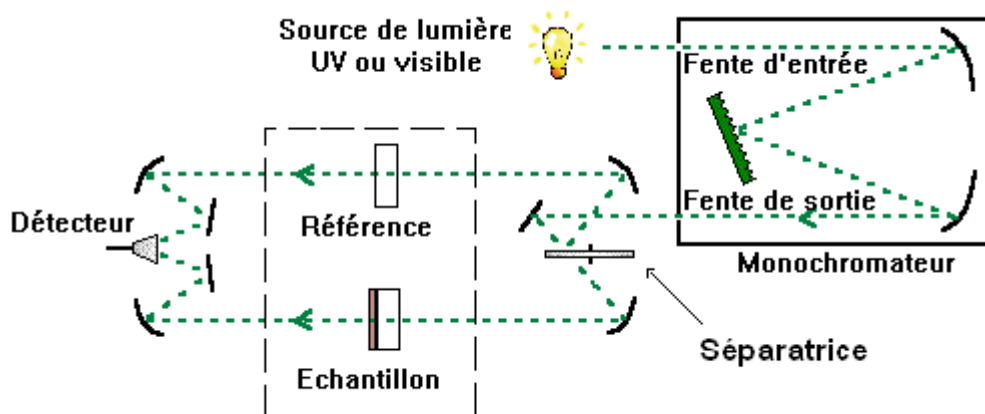


Fig. II-24. Configuration double faisceau et trajet optique du spectrophotomètre Varian Cary 500.

L'appareil est calibré suivant trois étapes. La première étape consiste à établir la ligne de base en traçant l'évolution de la transmittance pour un échantillon dont la valeur de transmittance est de 100%. Il s'agit en fait de caractériser la transmittance d'une fente calibrée correspondant à l'emplacement de l'échantillon. Ensuite, le substrat de silice fondue est enregistré ce qui donne accès à sa transmittance en fonction de la longueur d'onde $T_s(\lambda)$. La mesure de la transmittance du substrat revêtu $T_t(\lambda)$ est alors utilisée pour déterminer la transmittance réelle du film $T_f(\lambda)$ suivant la relation :

$$T_f(\lambda) = \frac{T_t(\lambda)}{\sqrt{T_s(\lambda)}} \quad (\text{Éq. II-13})$$

Le terme en racine au dénominateur tient compte du fait qu'une seule interface air-verre subsiste lorsque le film est déposé sur la lame de verre.

Références bibliographiques :

- [1] A. Anders, *Cathodic arcs*, Editions Springer (2008).
- [2] F. Perry, *Diagnostic d'un plasma de pulvérisation cathodique magnétron : contribution à l'étude des possibilités de contrôle d'un procédé de dépôt à l'alumine en conditions réactives*, Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy (1996).
- [3] A. Billard et F. Perry, *Pulvérisation cathodique magnétron*, Techniques de l'ingénieur, MD3, M 1654 (2005).
- [4] H. R. Koenig and L. I. Maissel, *IBM J. Res. Dev.*, **23**, 16 (1979).
- [5] K. Meyer, I. K. Schuller and C. M. Falco, *J. Appl. Phys.*, **52**, 9, 5803 (1981).
- [6] R. S. Robinson, *J. of Vacuum Science and Technology*, **16**, 2, pp. 185-188 (1979).
- [7] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**, 383-416 (1969).
- [8] M. W. Thompson, *Vacuum*, **66**, 99 (2002).
- [9] A. Fillon, *Interdépendance entre contraintes, transition de phase et nanostructure lors de la croissance par pulvérisation magnétron de films métalliques : application au système Mo-Si*, Thèse, Poitiers (2010).
- [10] K. Van Aeken, S. Mahieu and D. Depla, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 205307 (2008).
- [11] P. Berger et G. Revel, *Microsonde nucléaire - Principes et appareillages*, Techniques de l'Ingénieur, P 2 563 v2 (2005).
- [12] A. Climent-Font, F. Pászti, G. García, M. T. Fernández-Jiménez and F. Agulló, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B Beam Interact. Mater. Atoms*, 219–220, 400 (2004).
- [13] J. L. Endrino, G. S. Fox-Rabinovich, R. Escobar Galindo, W. Kalss, S. Veldhuis, L. Soriano, J. Andersson and A. Gutiérrez, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, pp. 256-262 (2009).
- [14] M. Mayer, SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany (1997).
- [15] E. Darque-Ceretti, H. N. Migeon et M. Aucouturier, *Émission ionique secondaire SIMS - Principes et appareillages*, Techniques de l'Ingénieur, P 2 618 (1998).
- [16] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press (1992).
- [17] M. Bass and E. W. Van Stryland, *Handbook of Optics*, vol. 2 (2nd ed.), McGraw-Hill (1994).

Chapitre III

**Étude des mécanismes conduisant à la
synthèse de films minces thermochromes de
NdNiO₃ par simple recuit sous air**

Chapitre III. Étude des mécanismes conduisant à la synthèse de films minces thermochromes de NdNiO₃ par simple recuit sous air

III.1. Introduction

La synthèse de couches minces d'oxydes par procédé magnétron nécessite des conditions d'élaboration réactives dans un mélange plasmagène d'oxygène plus ou moins dilué dans un flux d'argon. La composition du gaz réactif, le courant appliqué sur les cibles, la pression de travail ou encore la température du substrat sont autant de paramètres qui peuvent induire des instabilités sur les conditions de dépôt et modifier les propriétés structurales, électriques et optiques des films. Le procédé de co-pulvérisation à partir de deux cibles métalliques polarisables en courant continu ou pulsé diffère de la pulvérisation Rf par sa facilité de mise en œuvre et notamment, une grande flexibilité sur l'ajustement de la stœchiométrie du revêtement au cours du dépôt. Les travaux de Zaghrioui [1] ont effectivement montré la difficulté de transposer au dépôt, la stœchiométrie d'une cible céramique (Nd₂O₃, 2NiO) pulvérisée en mode Rf lorsque la température du substrat varie. Ce type d'instabilité peut être lié à une augmentation du coefficient de collage ou de rendement de pulvérisation du Nd. Dans ce travail, l'approche est différente, nous avons utilisé deux cibles métalliques de Ni et de Nd d'un diamètre de 5cm et de pureté supérieure à 99,9%. La distance entre les deux cibles et le substrat est fixée à 7cm.

Les films de Nd-Ni-O sont déposés sur des substrats de silicium monocristallin orienté {100} et polis deux faces pour sa transparence dans le domaine infrarouge. Les échantillons de 1cm² sont positionnés sur le porte-substrat, dans l'axe du magnétron afin de limiter les inhomogénéités chimiques et d'épaisseur liées à la co-pulvérisation magnétron. Un paramètre important influençant la synthèse des films minces est la pression de travail. Jouer sur la pression de travail pourrait ainsi nous révéler des informations primordiales sur le mécanisme de formation de la phase NdNiO₃. L'autre paramètre que nous allons étudier est le temps de dépôt. Changer le temps de dépôt permet de déposer des films d'épaisseurs différentes. Il s'agit donc encore d'un paramètre important, notamment lorsque l'on a besoin d'optimiser et de comprendre les propriétés optiques de films minces thermochromes.

III.2. Effet de la pression de travail

Les dépôts réalisés préliminairement à ce travail avaient été déposés à une pression de 0,5 Pa. Cette étude a montré l'opportunité de synthétiser la phase pérovskite thermochrome sans recourir nécessairement à un recuit post-dépôt sous 200 bar d'oxygène et une température de 800°C [2]. Un simple recuit sous air à 640°C est suffisant pour obtenir la phase pérovskite qui présente certes, des qualités électriques et optiques moindres qu'en utilisant des conditions de synthèse plus drastiques. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'effet de la pression de travail sur la structure et les propriétés thermochromes des films. Le point de départ étant de déterminer si une variation des conditions de dépôt par le biais de la pression (entre 0,3 et 8 Pa) permet de comprendre la stabilisation du Ni³⁺ par ce procédé original. En effet, l'hypothèse initiale à ce travail consiste à postuler que l'énergie cinétique acquise par les espèces pulvérisées ou réfléchies à la surface des cibles (neutres Ar⁰ et/ou des anions O⁻) est suffisante pour stabiliser Ni³⁺ à basse pression. Ainsi, en augmentant la pression de travail, l'accroissement des processus collisionnels au sein du plasma favorise la thermalisation des espèces au cours de leur transport. On devrait donc s'attendre à une perte en Ni³⁺ avec l'augmentation de la pression.

III.2.1. Régime RPE/RPC et caractéristiques électriques de la décharge

Lorsque le gaz et le métal présentent une forte affinité chimique, ce qui est le cas de l'oxygène avec le néodyme et dans une moindre mesure avec le nickel, la synthèse d'oxydes en conditions réactives est conditionnée par les instabilités de pulvérisation inhérentes à la nature du mélange plasmagène injecté dans l'enceinte et à l'état des parois du réacteur. Avant toute chose, il est donc nécessaire d'optimiser les paramètres de croissance de la couche et en particulier, la teneur en oxygène dans le flux d'argon injecté. Cette étude préliminaire a pour objectif de garantir une oxydation optimale du matériau au cours du dépôt et d'assurer ainsi, ses propriétés à la fois électriques et optiques résultant directement de l'état d'oxydation du nickel et du néodyme. Comme l'enceinte est à volume constant et la température est quasi-constante, le nombre d'atomes d'oxygène est dans l'hypothèse des gaz parfaits, directement proportionnel à la pression partielle d'oxygène. La pression totale mesurée dans l'enceinte correspond à la somme des pressions partielles d'oxygène et d'argon selon l'énoncé de la loi de Dalton. Ainsi, le tracé de la pression totale en fonction du débit d'oxygène injecté reflète la quantité d'oxygène présente dans l'enceinte et l'état d'oxydation de l'ensemble du bâti.

Dans un premier temps, nous avons donc étudié l'évolution de la pression totale mesurée à l'aide d'une jauge de type Baratron en fonction du débit d'oxygène injecté pour un flux d'argon fixé à 21 cm³.min⁻¹. Cette mesure a été réalisée en partant du flux nominal d'argon progressivement enrichi jusqu'à 10 cm³.min⁻¹ d'oxygène puis de nouveau appauvri en oxygène. Au cours de ce cycle, la vanne de laminage située entre la chambre expérimentale et le corps de pompage et que nous utilisons pour ajuster la pression de l'enceinte est maintenue en position fixe. La pression totale va donc sensiblement augmenter avec l'accroissement du débit d'oxygène.

Nous avons retenu trois domaines de pression. Un premier domaine, autour 0,5 Pa a été choisi car c'est la gamme de pression d'élaboration couramment utilisée sur cette enceinte pour former des films minces denses de pérovskite [3] [4]. Cette valeur est proche de la limite inférieure accessible par le système de pompage située vers 0,3 Pa. *A contrario*, nous avons utilisé une pression proche de 8 Pa qui est la limite supérieure que nous pouvons atteindre sans risque d'endommager notre système de pompage. Enfin nous avons choisi une gamme de pression intermédiaire, située autour de 4 Pa.

La mesure a donc été répétée dans les trois domaines de pression de travail en ajustant l'ouverture de la vanne de laminage. Le flux d'oxygène a ensuite été modulé, ceci sans décharge (droite en pointillé Fig. III-1) et avec décharge selon les conditions de polarisations donnant un rapport cationique Nd/Ni équivalent :

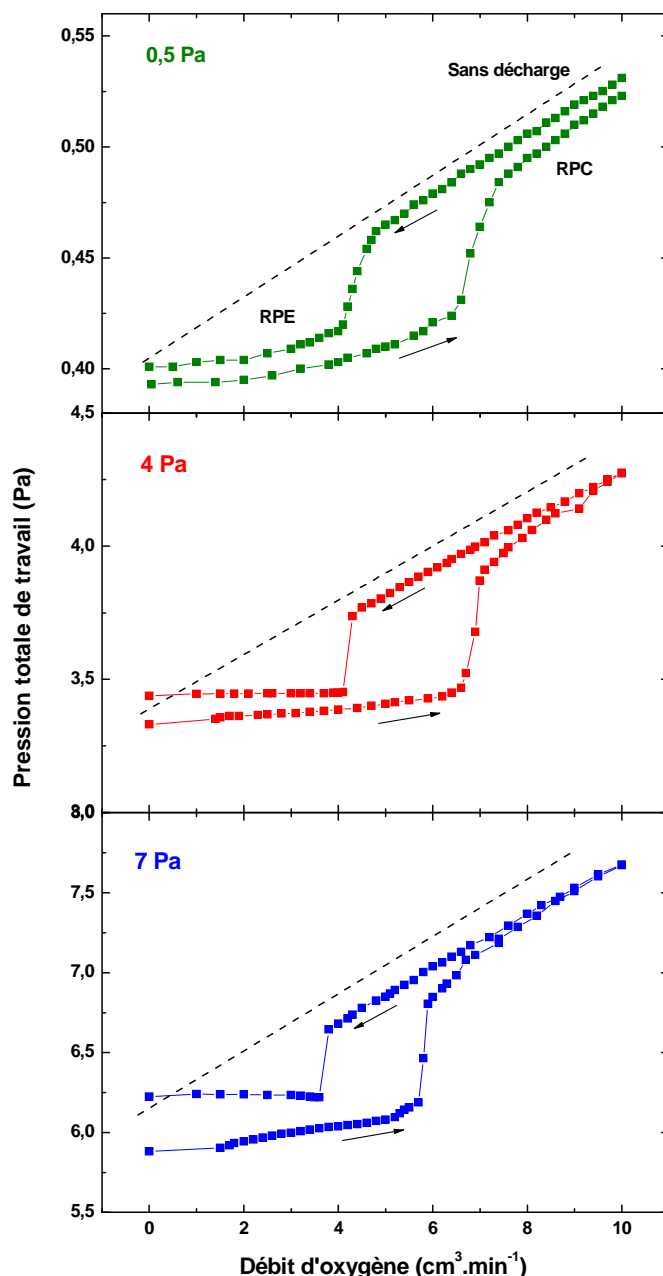


Fig. III-1. Courbes RPE-RPC – Pression totale-débit d’oxygène – pour les films de NdNiO_{3-δ} déposés autour de 0,5, 4 et 7 Pa.

Lors d’un cycle, les différentes courbes – pression totale-débit d’oxygène – reportées sur la figure III-1 montrent une forte dépendance de la pression totale en fonction du débit en oxygène. Sans décharge, la pression totale P_T suit la droite discontinue lorsque le flux en oxygène est modifié. En présence de la décharge, une hystérésis est mise en évidence lorsque le flux en oxygène est augmenté puis diminué. Ce comportement transitoire indique l’existence d’une instabilité sur les conditions de pulvérisation du système Nd-Ni quelle que soit la pression de travail P_T . L’hystérésis résulte de la combinaison de plusieurs phénomènes

qui prennent place dans l'enceinte lorsque de l'oxygène est introduit. Ces phénomènes occasionnent un auto-emballement du processus d'oxydation et une forte instabilité du régime de pulvérisation. L'oxygène qui est introduit est adsorbé par les parois de l'enceinte (*effet getter*). On assiste en même temps à un empoisonnement progressif de la cible métallique formé d'une couche diélectrique à sa surface, préférentiellement à sa périphérie et dans la zone centrale. L'empoisonnement de la cible entraîne une diminution du taux de pulvérisation de la cible et du flux de vapeur métallique.

Le débit d'oxygène étant utilisé comme unique paramètre ajustable, on observe alors une importante augmentation de la pression totale entre un régime de pulvérisation élémentaire (RPE) caractéristique de la pulvérisation d'une cible essentiellement métallique et un régime de pulvérisation composé (RPC) correspondant à la pulvérisation d'une cible contaminée par la couche d'oxyde diélectrique.

Lorsque la gamme de pression de travail passe de 0,5 à 7 Pa, deux phénomènes sont observables. Premièrement, le régime transitoire est plus abrupt et l'élargissement de l'hystérésis tend à diminuer avec l'augmentation de P_T . Pour les pressions les plus élevées, ce phénomène dénote un empoisonnement rapide des surfaces réceptrices et à l'inverse, une désorption rapide due à l'augmentation de la température au cours d'un cycle. Par ailleurs, on peut également noter que la pression totale post-cycle P_T est plus élevée que sa valeur initiale. Cet effet est d'autant plus important que la pression de travail est élevée. Ce comportement peut être occasionné par un effet dynamique du pompage. En effet, en réduisant la capacité de pompage par l'accroissement de la pression de travail, le système retourne plus lentement à son état initial.

L'étude de la tension cible en fonction du débit en oxygène permet également de mettre en évidence les instabilités liées à la présence des deux régimes de pulvérisation par de fortes variations des caractéristiques électriques de la décharge. La figure III-2 reporte la tension relevée respectivement sur les cibles de Ni et de Nd lors des cycles d'oxygène réalisés précédemment.

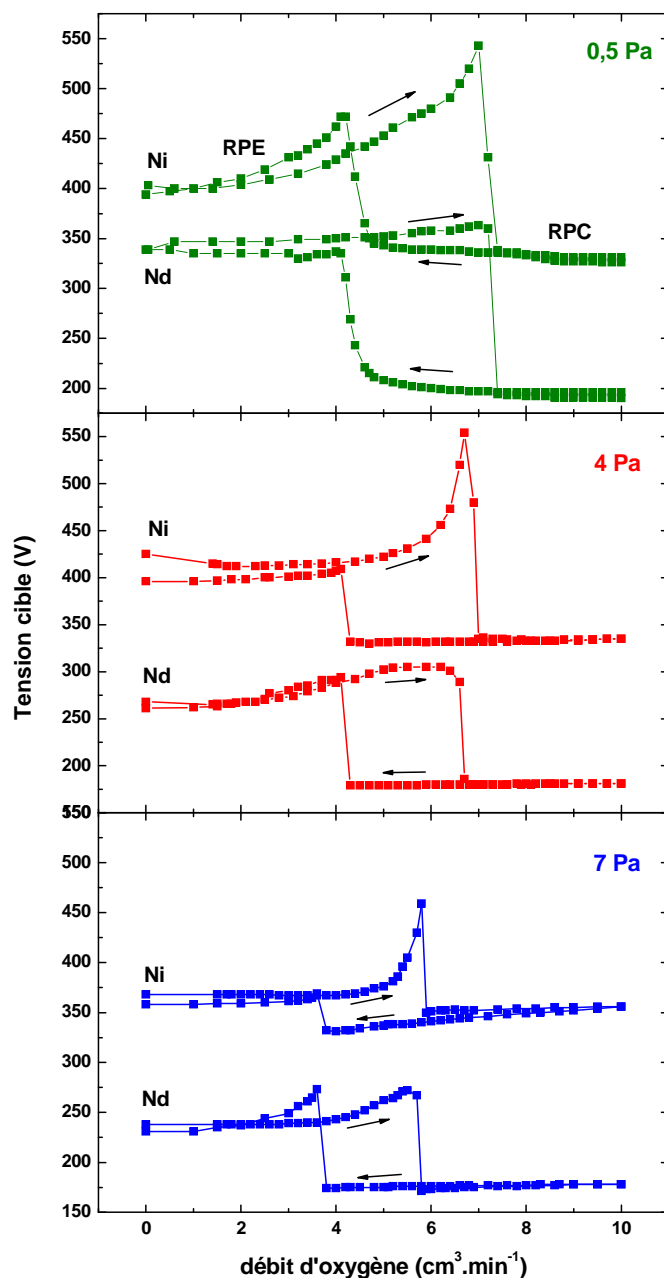


Fig. III-2. Courbes RPE-RPC – Tension cible-débit d'oxygène – pour des dépôts de NdNiO_{3-δ} déposés autour de 0,5, 4 et 7 Pa.

Les courbes de tension suivent un comportement similaire à celui observé avec l'évolution de la pression totale. Le mode de pulvérisation essentiellement métallique dans le régime RPE est caractérisé par une tension de pulvérisation de l'ordre de 400 V pour le Ni et de 350 V pour le Nd. Cet écart provient essentiellement de la différence de conductivité entre ces deux métaux et de leurs coefficients d'émission secondaire électronique respectifs. On relève effectivement une conductivité de $1,57 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ pour Nd et $14,3 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ pour Ni [5]. Lorsque l'on augmente la température, en début de cycle, un pic est observé sur les courbes

du nickel à proximité du basculement vers le mode RPC. Il peut être attribué à l'état physicochimique de la surface qui tend à se recouvrir progressivement d'une couche isolante lorsque l'oxygène est introduit : la surface métallique va peu à peu diminuer et la densité de courant augmenter. La densité de courant étant proportionnelle à la conductivité du milieu, à la tension de la décharge et à l'inverse de la distance entre les électrodes (qui est fixe dans notre cas), la tension va naturellement augmenter jusqu'au basculement dans le domaine composé. En outre, l'accroissement de la température en début de pulvérisation va diminuer la conductivité de la cible donc augmenter le potentiel de la décharge pour une densité de courant constante.

Dans le régime composé, la formation de quelques monocouches diélectriques à la surface de la cible conduit à une chute importante de la tension de pulvérisation de l'ordre d'une centaine de volts au-dessous de la tension mesurée en régime élémentaire.

Au regard des différentes courbes –pression totale-débit d'O₂– et –tension-débit d'O₂– au-dessous d'un certain débit critique en oxygène, la procédé de dépôt se déroule dans un régime de pulvérisation élémentaire qui aboutit généralement à des conditions partiellement oxydantes. En se référant aux caractéristiques établies pour une pression de travail de 0,5 Pa qui possède le domaine RPE le plus étendu, un débit d'oxygène de 7 cm³.min⁻¹ est nécessaire pour atteindre des conditions de synthèse stables en régime RPC. Les pressions d'élaboration utilisées ultérieurement seront donc fixées à 0,5, 4 et 7 Pa pour chaque gamme de travail. Dans ce cas, toutes les surfaces réceptrices (cibles, parois,...) sont pourvues en oxygène adsorbé et la consommation intempestive de l'oxygène présent dans le plasma par effet *getter* est achevée. Dans ces conditions, l'oxygène est alors dédié à la croissance du film. En outre, les variations brutales des paramètres expérimentaux (pression totale, tension cible, vitesse de dépôt) sont fortement limitées. En pratique, la décharge est initiée pour un flux initial de 10 cm³.min⁻¹ d'O₂ durant quelques secondes de façon à garantir le positionnement de l'opération dans le régime RPC. Le flux d'oxygène est ensuite ramené à 7 cm³.min⁻¹ pour optimiser la vitesse de dépôt. Ces conditions sont conservées indépendamment de la pression totale de travail (0,5 ; 4 et 7 Pa).

III.2.2. Rapport atomique Nd/Ni

Afin d'étudier l'influence de la pression de travail sur les propriétés des films, nous avons dû ajuster les conditions d'élaboration en fonction de la pression. L'un des paramètres

les plus sensibles à l'effet de la pression est le courant dissipé sur les cibles. Pour obtenir des films stœchiométriques, il est donc nécessaire de définir le courant donnant un rapport équiatomique Nd/Ni pour chaque pression de travail.

Le rapport atomique Nd/Ni est ajusté par l'intermédiaire du courant injecté sur la cible de Ni en mode continu alors qu'un courant unipolaire pulsé est imposé sur la cible de Nd. Ce dernier est fixé à 1A pour une fréquence de 50 kHz. Le rapport cyclique (*duty cycle*) correspondant au rapport de la durée d'une impulsion sur la période totale du signal est de l'ordre de 20%. Le rapport Nd/Ni estimé par analyse EDS post-déposition, est reporté sur la figure III-3 en fonction du courant appliqué sur la cible de Ni et de la pression de travail :

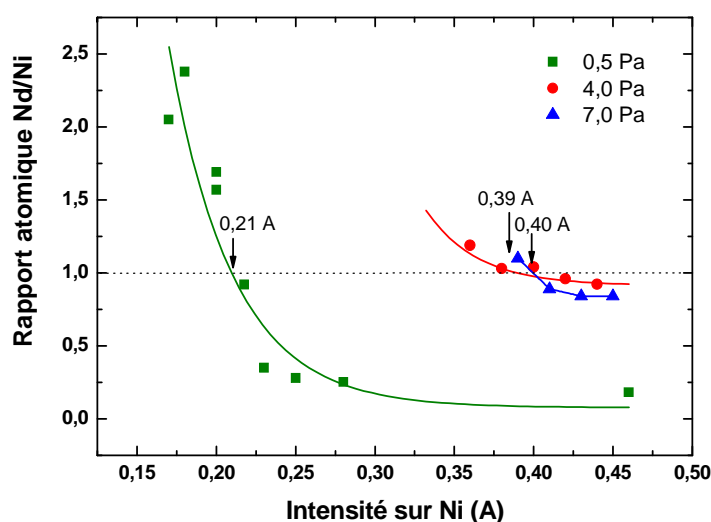


Fig. III-3. Évolution du rapport atomique Nd/Ni mesuré par EDS en fonction du courant appliqué sur la cible de nickel.

Pour une pression de travail de 0,5 Pa, une variation du pourcentage atomique de l'ordre de 50% sur une plage de courant relativement étroite (0,075A) montre que la teneur en nickel mesurée dans le dépôt varie rapidement avec le courant appliqué sur la cible. En revanche, aux pressions les plus élevées, la composition chimique reste relativement stable vis-à-vis de la variation du courant.

L'instabilité de la composition peut s'expliquer par les lois d'émission des particules pulvérisées. En effet, la distribution spatiale des particules est étroitement liée à leur numéro atomique [6]. Le lobe d'émission est d'autant plus étroit et la diffusion par les atomes d'argon [7] d'autant plus marquée que le numéro atomique est faible (Fig. III-4). Le nickel présentant une masse environ deux fois inférieure à celle du néodyme, une modification de la tension de

décharge, reliée à la densité de courant appliquée à la cible, implique des variations relatives des lois d'émission [8]. Ces phénomènes se manifestent lorsque la pression de travail est basse et entraîne une modification de l'hétérogénéité chimique et de l'épaisseur des revêtements. Cependant, lorsque la densité du mélange plasmagène augmente avec la pression, la thermalisation des espèces pulvérisées est favorisée au sein du plasma ce qui limite leur condensation sur le substrat. Ainsi, les variations induites par la densité de courant seront relativement limitée à pression plus élevée et le lobe d'émission peu modifié.

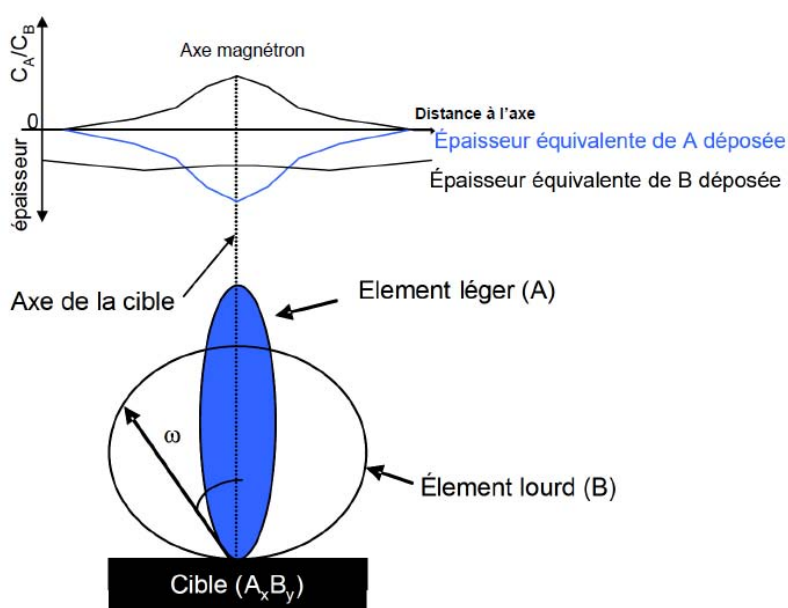


Fig. III-4. Évolution schématique de la forme des lois d'émission avec la masse atomique. Lobes d'émissions de deux espèces (en bas) ; épaisseurs équivalentes déposées et évolution de la composition du film pour une cible alliée en fonction de la distance par rapport à l'axe du magnétron (en haut).

On retiendra finalement que pour une pression de travail de 0,5 Pa, un courant de l'ordre de 0,21A sur le Ni permet d'obtenir un film de composition visée. Ce courant est plus important à pression élevée, de l'ordre de 0,40A avec surtout une meilleure maîtrise et une meilleure reproductibilité de la stœchiométrie des films.

III.2.3. Caractérisations structurales

Les échantillons de 300 nm ont été synthétisés à 0,5, 4 et 7 Pa sur des substrats de silicium {100} suivant les conditions de polarisation évoquées ci-dessus. Les compositions cationiques des films amorphes ont été vérifiées après dépôt par analyse EDS. Les mesures

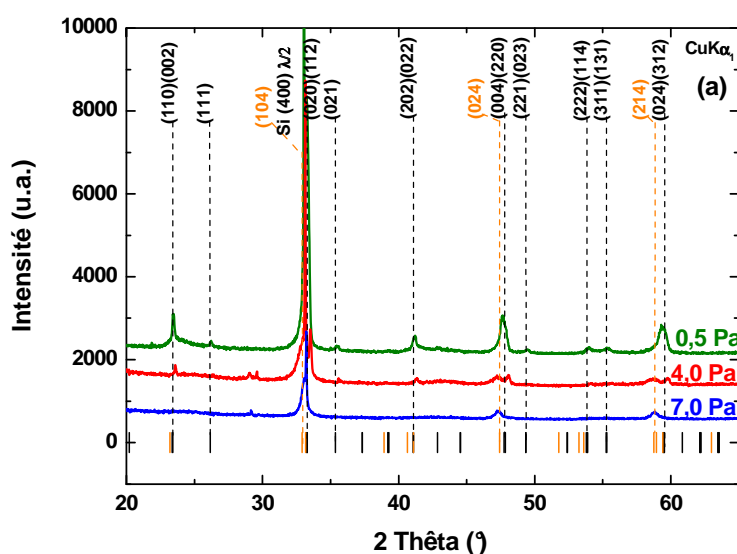
sont reportées dans la table III-1 en fonction de la pression de travail. Le rapport cationique Nd/Ni varie peu d'un échantillon à l'autre.

Pression de dépôt	Nd %at.	Ni %at.	Rapport Nd/Ni
0,5 Pa	48,34	51,66	0,94
4 Pa	48,58	51,42	0,94
7 Pa	48,79	51,21	0,95

Table III-1. Composition cationique des films amorphes mesurée par EDS.

Les dépôts ont ensuite été recuits à 550°C pendant 15 heures dans un four traditionnel sous air. Ces conditions ont été choisies de manière à minimiser la diffusion de l'oxygène qui est thermiquement activée dès 350°C. Ces conditions se sont révélées satisfaisantes pour cristalliser la phase pérovskite. Pour une température inférieure à 525°C-550°C et pour des temps de recuit plus courts, les films présentent une cristallisation partielle.

La caractérisation structurale des revêtements a été principalement réalisée par diffractions des rayons X et par microscopie électronique à balayage. Les diffractogrammes des échantillons de 300 nm d'épaisseur après recuit sous air (Fig. III-5 a et b) montrent que les conditions sont suffisantes pour induire la cristallisation de la pérovskite. La taille des cristallites est estimée à partir de la relation de Debye-Scherrer en prenant en compte la résolution instrumentale du diffractomètre. Elle est de l'ordre de 80 nm et ne semble pas dépendre de la pression de travail.



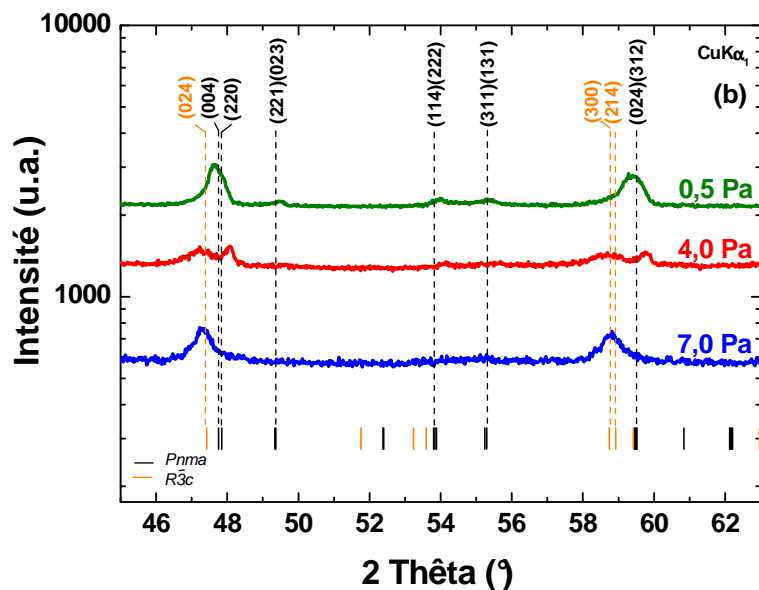


Fig. III-5. Diagrammes DRX des couches de NdNiO_{3-δ} déposées à 0,5, 4 et 7 Pa et recuites à 550°C pendant 10 heures. Les deux indexations correspondent à une structure orthorhombique (*Pnma*) (noir) et une structure rhomboédrique $R\bar{3}c$ (orange). (a) Diagramme complet et (b) agrandissement dans le domaine angulaire 45°-61°.

L'indexation des réflexions correspondant au film déposé à 0,5 Pa se réfère à une structure purement orthorhombique *Pnma* (Fig. III-6a). Les paramètres moyens de la maille après affinement Rietveld sont égaux à $a = \sqrt{2} \cdot a_p = 0,539(4)$ nm, $b = 2 \cdot a_p = 0,763(2)$ nm et $c = \sqrt{2} \cdot a_p = 0,537(3)$. Le paramètre pseudo-cubique $a_p = 0,380(9)$ nm de la maille est par conséquent très légèrement inférieur à celui mesuré dans le composé massif ($a_p = 0,3810$ nm) par Medarde [9] ce qui peut être attribué à la présence de contraintes résiduelles compressives et/ou à un écart à la stœchiométrie en oxygène. En augmentant la pression de travail à 4 Pa, il apparaît des réflexions supplémentaires au niveau des pics (004)(220) et (024)(312). L'apparition de ces réflexions est attribuée à la germination d'une phase rhomboédrique $R\bar{3}c$ en compétition avec la phase orthorhombique. Il est assez difficile d'identifier précisément son origine car elle peut provenir à la fois de la perte en oxygène et d'une variation des contraintes internes au sein du film. En revanche, une transition structurale est clairement mise en évidence à 7 Pa. La pérovskite adopte une structure purement rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ (Fig. III-6b) avec l'augmentation de la pression.

Dans la description hexagonale, les paramètres de maille de la phase rhomboédrique de l'échantillon élaboré à 7 Pa sont $a = 0,542(5)$ nm et $c = 1,333(7)$ nm. Les paramètres

cristallins réduits sont égaux à $a=0,543(0)$ nm et $\alpha=60,05^\circ$ dans la description proposée par Niggli. Ainsi, l'angle rhomboédrique est proche de 60° et les réflexions observées peuvent être décrites selon l'indexation cubique (200) et (211) suggérant que le matériau est sur le point d'adopter une symétrie cubique avec un angle de superéchange Ni-O-Ni proche de 180° [10].

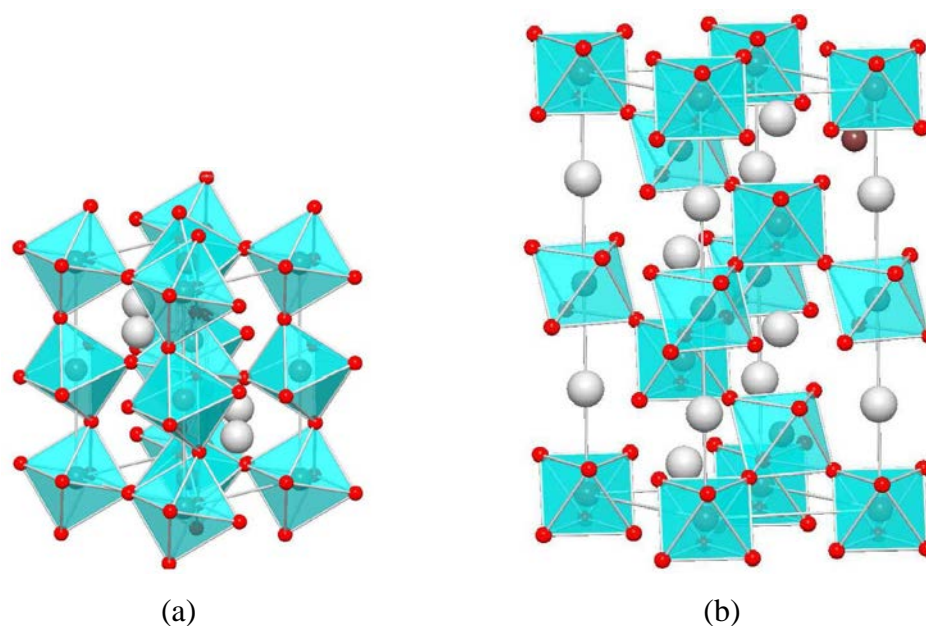
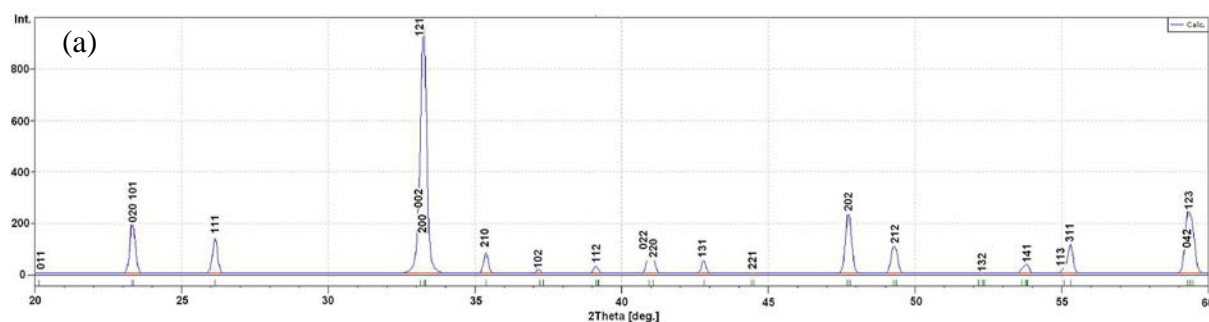


Fig. III-6. Maille orthorhombique (a) et maille rhomboédrique (b) de NdNiO₃.

Afin de rendre compte du changement de symétrie, nous avons calculé les diagrammes de diffraction théoriques des différentes structures (Fig. III-7). Les structures rhomboédrique et cubique ont été respectivement modélisées à partir des structures modèles LaAlO₃ et CaTiO₃ en transposant les paramètres de maille à ceux calculés expérimentalement. On peut constater que les diffractogrammes expérimentaux et théoriques présentent une forte corrélation :



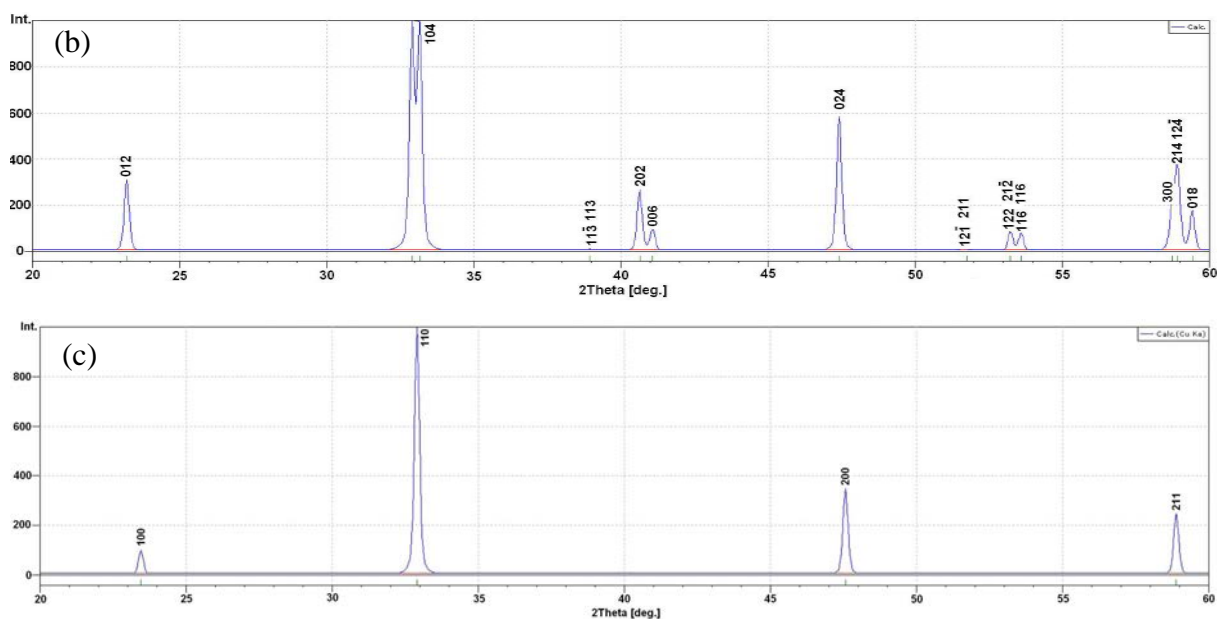


Fig. III-7. Diagrammes de diffraction théoriques de NdNiO₃ dans les symétries orthorhombique $Pnma$ (a), rhomboédrique $R\bar{3}c$ (b) et cubique $Pm\bar{3}m$ (c).

Les variations du rapport cationique, le dopage ou l'écart à la stœchiométrie en oxygène sont autant de facteurs qui contribuent à modifier la structure de la pérovskite et qui induisent une déformation quadratique, orthorhombique, hexagonale-rhomboédrique ou monoclinique selon les cas. Les différentes déformations généralement observées dans les pérovskites sont schématisées sur la figure III-8a [11]. Ainsi, dans la structure rhomboédrique, l'octaèdre NiO₆ tourne autour de l'axe [111] et provoque une distorsion qui s'accompagne de la perte de la symétrie cubique. La structure orthorhombique est quant à elle observée lorsque la distorsion devient plus importante. Dans ce cas, les octaèdres tournent autour des axes [110] et [001] (figure III-8b). Le rapport Nd/Ni étant un paramètre constant dans nos dépôts (Cf. Table III-1), la modification structurale est essentiellement attribuée à la variation du taux d'oxygène dans la structure. La condition d'électroneutralité du matériau implique la compensation de la perte en oxygène pendant le recuit par la réduction du cation Ni^{(3-δ)+}. Nous pensons que la diminution de la taille du nickel dans la cage octaédrique occasionne une contraction des octaèdres qui se traduit par une atténuation de la distorsion de la structure. La transition de phase de la structure orthorhombique vers la structure rhomboédrique s'accompagne alors d'un redressement de l'angle Ni-O-Ni et par conséquent, d'une augmentation du paramètre de maille telle que nous l'avons observée ($a_p(Pnma)=0,380(9)$ nm et $a_p(R\bar{3}c)=0,383(9)$ nm).

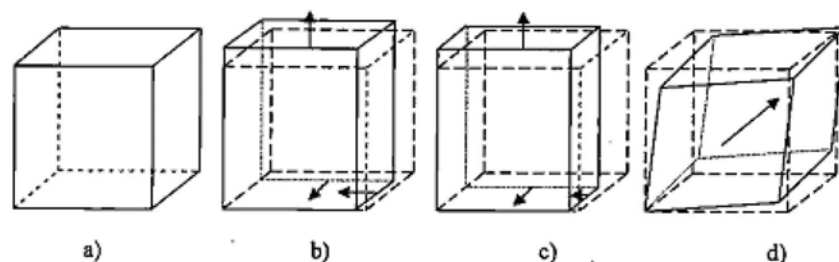


Fig. III-8a. Représentation schématique de la déformation de maille dans une structure pérovskite : cubique (non déformée) (a), quadratique (b), orthorhombique (c) et rhomboédrique (d). D'après Petitjean [11].

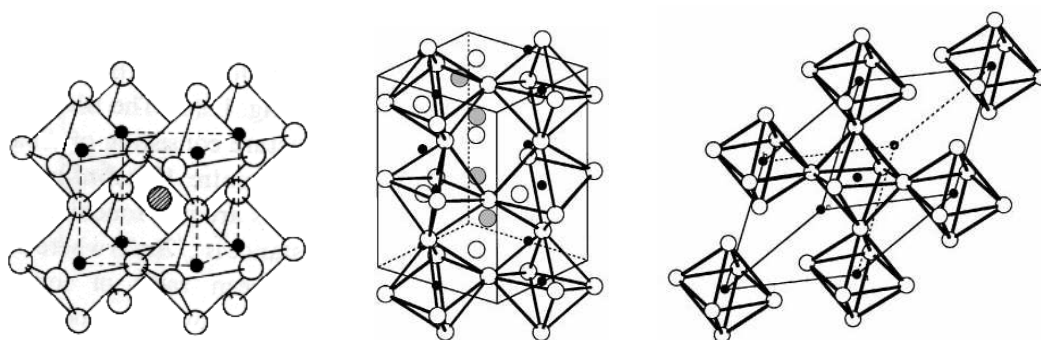


Fig. III-8b. Représentations de la déformation de réseau dans la structure pérovskite. (a) structure cubique idéale non déformée. (b) structure orthorhombique avec rotation des NiO₆ autour des axes [110] et [001] et (c) structure rhomboédrique avec rotation des NiO₆ autour de l'axe [111].

L'apparition d'une structure rhomboédrique lorsque la pression partielle en oxygène est la plus élevée, n'est donc pas cohérente avec les conditions expérimentales d'oxydations adoptées. En effet, cette structure est probablement déficiente en oxygène. La structure rhomboédrique a déjà été observée dans NdNiO_{2,95} préparée selon la méthode sol-gel à basse température (650°C) par Vassiliou *et al.* [12]. Les auteurs montrent clairement que les conditions partiellement oxydantes du recuit génèrent ce type de structure. Dans notre cas, l'échantillon élaboré à 7 Pa devrait au contraire contenir davantage d'oxygène pour cristalliser dans une structure orthorhombique. Nous pouvons donc supposer qu'une combinaison d'autres phénomènes est à l'origine de cette transition de phase tels l'effet du recuit et la microstructure induite par la pression totale lors du dépôt. L'estimation de la quantité d'oxygène présent dans nos dépôts ainsi que l'étude de la microstructure des films constitueront de ce fait un point essentiel de nos caractérisations qui nous permettra d'identifier les mécanismes d'oxydation et de réduction de la pérovskite.

La figure III-9 montre les micrographies du faciès de rupture et de la surface des dépôts en fonction de la pression de dépôt avant traitement thermique. Compte tenu de la

difficulté d'observation inhérente à l'épaisseur des films de 150 nm et 300 nm, nous avons été contraints de mener cette étude morphologique uniquement sur les films de 860 nm.

A 0,5 Pa, une structure dense et homogène constitue la totalité de l'épaisseur et la surface du film. En revanche, pour une pression de 7 Pa, une structure colonnaire prend place progressivement à partir de l'interface. On peut noter la présence de quelques défauts de croissance sur ce dépôt. Le film élaboré à 4 Pa se rapproche davantage d'une structure dense. La pression critique entre les deux structures est certainement comprise entre 4 et 7 Pa.

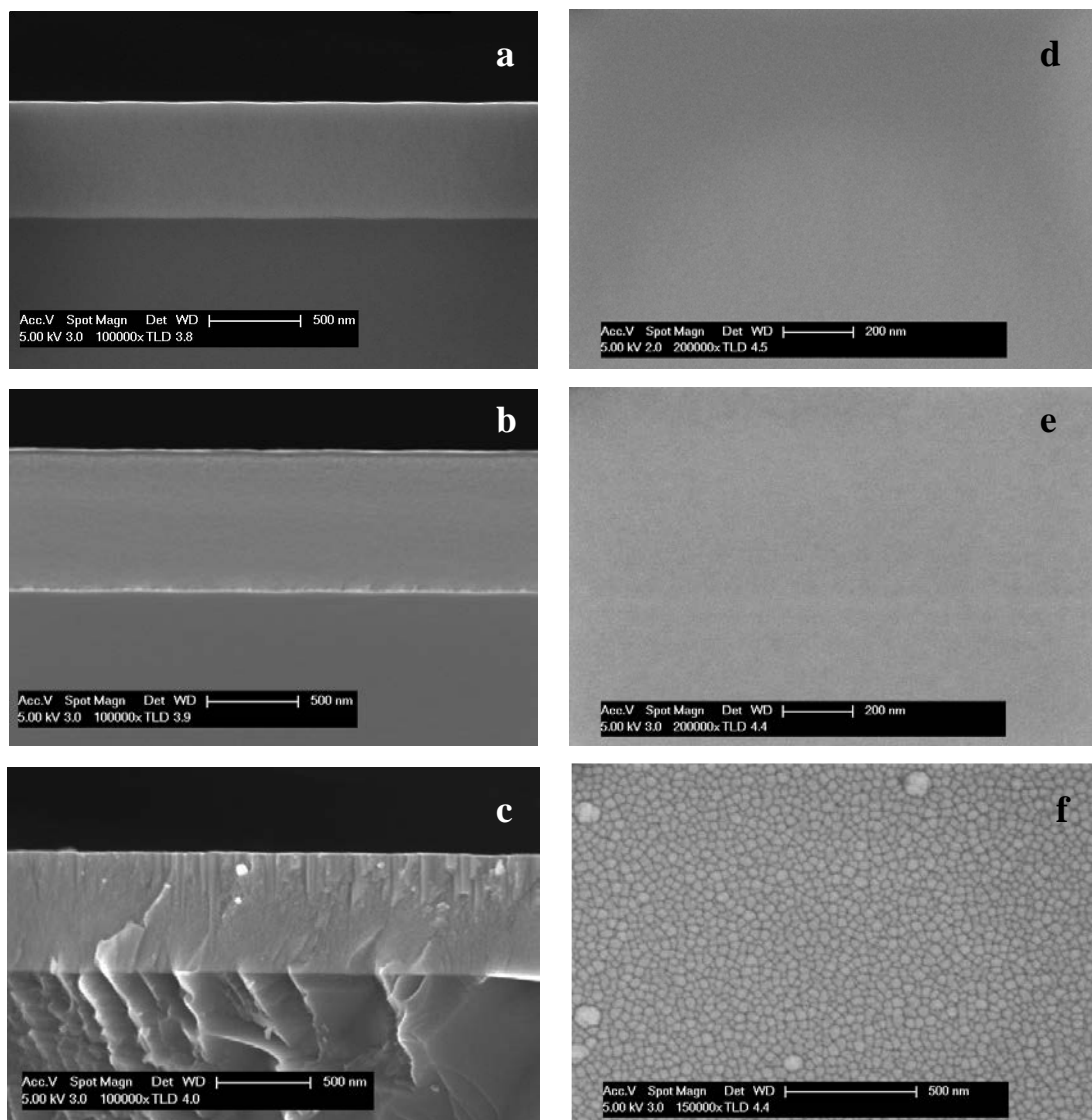


Fig. III-9. Faciès de rupture des couches de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ amorphes déposées sur Si à 0,5 Pa (a), 4 Pa (b) et 7 Pa (c) montrant l'évolution vers une structure colonnaire à haute pression. Surface des couches de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ amorphes déposées sur Si à 0,5 Pa (d), 4 Pa (e) et 7 Pa (f) montrant l'évolution vers une structure colonnaire à haute pression.

Pour les dépôts de 300 nm, les micrographies optiques et MEB (Fig. III-10) révèlent des défauts structuraux à l'origine de la délamination des films. La présence de trous qui mettent le substrat à nu dans le film élaboré à 7 Pa, indique un effet des contraintes en compression plus important qu'à 4 et 0,5 Pa. A l'inverse, le film élaboré à 0,5 Pa présente majoritairement un réseau de fissures caractéristiques de contraintes en tension. A cette pression, nous observons aussi sur la micrographie optique, la présence de trous moins nombreux mais qui attestent que des contraintes en compression en sont encore à l'origine. L'intégrité du film est relativement préservée à 0,5 Pa. Ces observations après recuit sont cependant différentes de l'évolution attendue pour ce type de défauts en fonction de la pression d'élaboration. Par exemple, Tranvouez [13] observe un accroissement du nombre de trous et de leur taille avec l'augmentation de la pression pour des films de pérovskite La₂CuO₄. L'état de contrainte est induit par la microstructure des films ; l'augmentation de la pression de dépôt permet de passer d'une microstructure dense favorisant un état de contrainte en compression à une microstructure ouverte favorisant le relâchement de ces contraintes.

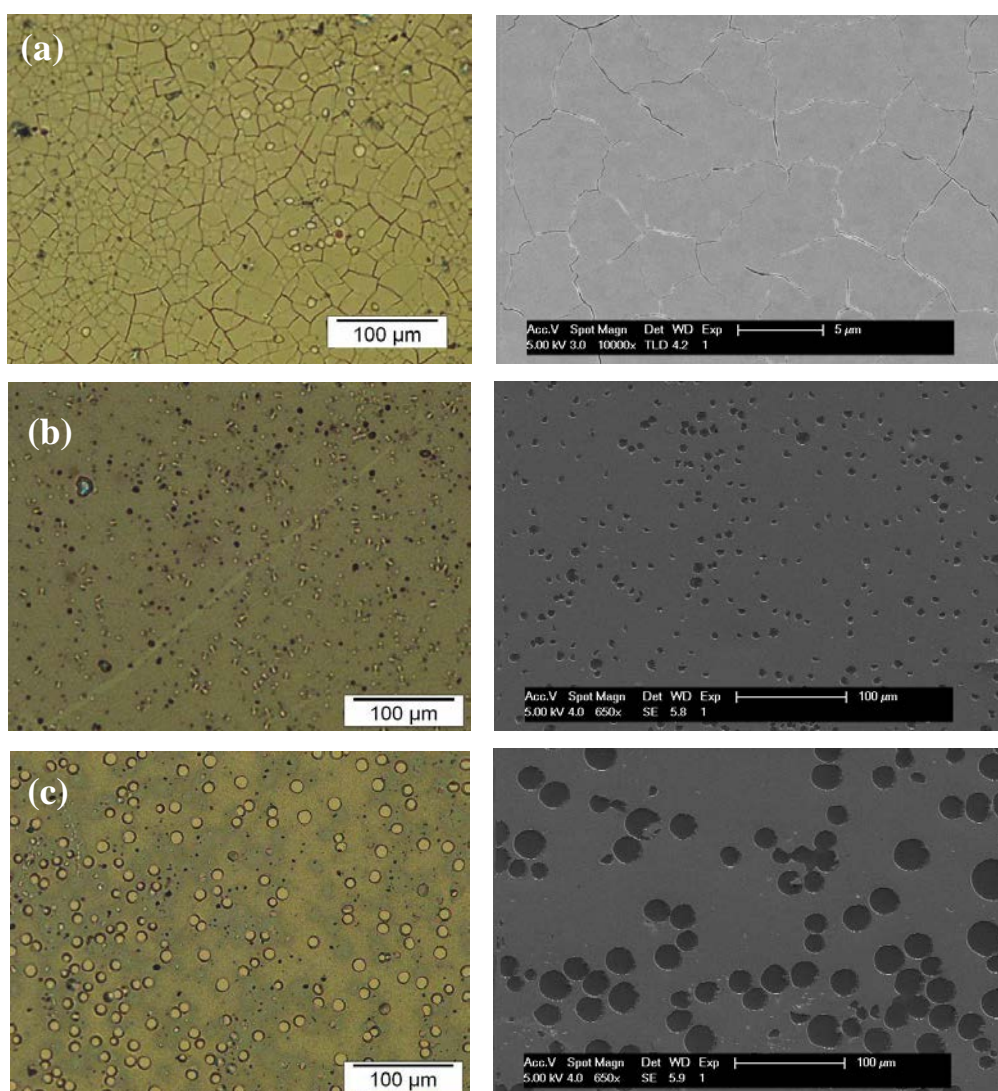


Fig. III-10. Micrographies optiques et MEB réalisées après recuit des dépôts de 300 nm d'épaisseur élaborés à 0,5 Pa (a), 4 Pa (b) et 7 Pa (c).

L'apparition de ces défauts durant la cristallisation est consécutive à la fois à la relaxation des contraintes internes au film ainsi qu'à l'apparition de contraintes thermiques liées à la différence de coefficient d'expansion thermique entre le substrat et le film (Fig. III-11).

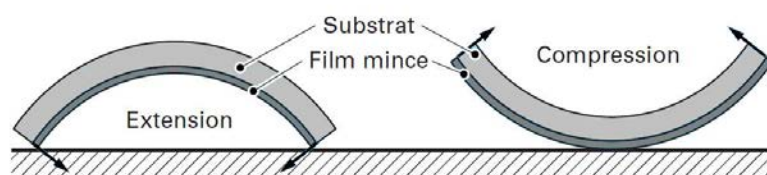


Fig. III-11. Représentation schématisée de la courbure d'un système film/substrat en présence de contraintes résiduelles lorsque le film est en tension ou en compression.

Afin de clarifier l'influence du substrat, le coefficient d'expansion thermique apparent α a été déterminé par mesure DRX en température pour chacune des deux structures obtenues. La configuration rasante a été ici retenue car elle permet de minimiser l'effet des contraintes sur la détermination de α en se positionnant à la surface du film. Celui-ci est estimé à $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la phase orthorhombique et à $15,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la phase rhomboédrique. Dans les deux cas, l'expansion thermique du film est largement supérieure à celle du silicium pour lequel α vaut $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Les films seront donc en compression dans le plan de l'échantillon lors du recuit ce qui se traduit par l'apparition de trous dans la couche qui sont visibles quelle que soit la pression de dépôt. Par ailleurs, le coefficient d'expansion thermique de la phase orthorhombique est inférieur à celui de la phase rhomboédrique. La contrainte de compression induite dans le plan par la différence de dilatation thermique entre le silicium et le film est donc plus importante lorsque la cristallisation de la phase rhomboédrique est favorisée avec l'augmentation de la pression de dépôt.

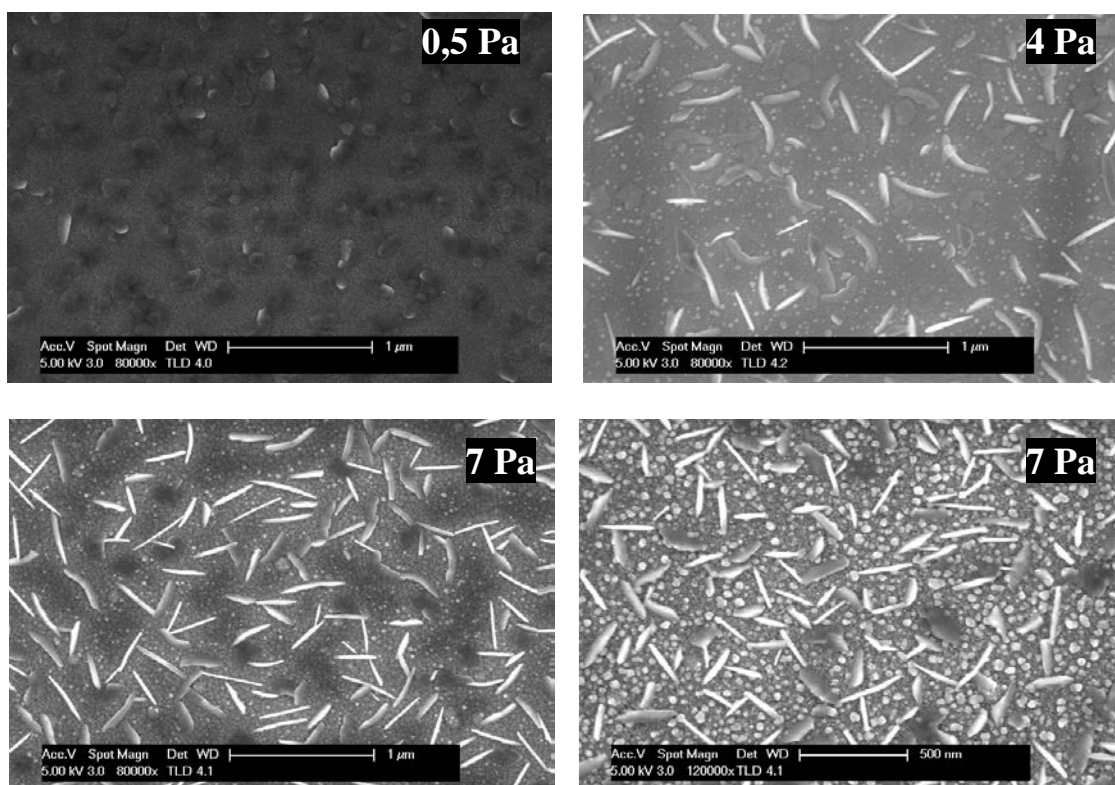


Fig. III-12. Micrographies MEB des surfaces de NdNiO_{3-δ} à 0,5, 4 et 7 Pa après recuit à 550°C pendant 15 heures.

Après recuit, la morphologie des films se trouve largement modifiée par l'apparition d'une microstructure granulaire due à la cristallisation (Fig. III-12). La couche déposée à 0,5 Pa présente des grains sphéroïdaux dont le diamètre est estimé autour de 100 nm. Leur dimension correspond approximativement à la taille moyenne des cristallites calculée à partir de la méthode de Scherrer (environ 80 nm). Pour le dépôt élaboré à 4 Pa, deux types de morphologies sont discernables. On peut en effet identifier à la fois des entités sphériques et des entités lamellaires disséminées de manière homogène. L'observation de l'échantillon déposé à 7 Pa, donne le même type de microstructure. Toutefois, l'aspect granulaire visible en surface est également présent avant recuit. Par conséquent, la granulométrie sphéroïdale de cet échantillon est associée à la microstructure colonnaire induite par l'effet de la pression et non par la cristallisation. En revanche, le dépôt élaboré à 4 Pa ne présente pas de relief avant recuit. Il s'agit probablement dans ce cas, d'une différenciation morphologique due à la coexistence de deux structures cristallines distinctes, l'une orthorhombique associée à des grains plutôt sphériques et l'autre rhomboédrique, donnant des grains plutôt lamellaires. La formule de Scherrer étant adaptée à des grains de géométrie équiaxe, il est donc difficile de conclure quant à l'estimation DRX de la taille de grain dans le cas de la phase rhomboédrique. La croissance compétitive de ces deux phases et l'aspect morphologique seront abordés ultérieurement dans la partie cinétique.

La transition de phase induite par l'augmentation de la pression de travail nous amène donc à suspecter un déficit en oxygène à l'origine de la cristallisation de la structure rhomboédrique. Afin de vérifier s'il s'agit bien d'une oxydation déficitaire, nous avons finalement été conduits à mesurer le pourcentage en oxygène des films en fonction de la pression de travail avant et après recuit.

III.2.4. Analyse chimique des films

a) Quantification de la teneur en oxygène des couches :

L'analyse chimique EDS est quantitative uniquement sur la détection des éléments lourds comme le nickel et le néodyme mais seulement semi-quantitative sur les éléments légers tel que l'oxygène. L'EDS ne permet donc pas de suivre précisément l'évolution de la teneur en oxygène en fonction de la pression de dépôt et l'influence du traitement thermique.

Afin de mesurer précisément le taux d'oxygène dans des pérovskites sur ou sous-stœchiométriques en oxygène, la littérature fait état de différentes méthodes telles que la titration iodométrique [10] ou la thermogravimétrie [14] [15] [16] [17]. Dans ce travail, nous avons retenu la technique de dosage par spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Elle permet de manière quantitative et absolue, de mesurer la quantité d'oxygène dans les dépôts pour une énergie incidente du faisceau correspondant à la résonance de l'oxygène. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle nécessite l'utilisation d'un équipement lourd dont un accélérateur de particules ⁴He⁺ hautement énergétiques. Les mesures ont été réalisées au Centre de Micro-analyses des Matériaux de l'Université Autonome de Madrid. La figure III-13 représente un spectre RBS caractéristique pour un dépôt de NdNiO_{3-δ} après recuit. On peut remarquer les différents pics caractéristiques de Nd, de Ni et de la résonance de l'oxygène. Lorsque l'épaisseur de la couche augmente, le pic tend à s'élargir. Cela est évidemment le cas du substrat de Si qui forme un palier caractéristique aux plus basses énergies. Le décrochement observé entre 1450 et 1650 KeV est dû à l'apparition du silicium sur la surface apparente de l'échantillon. Sa présence s'explique par la délamination du film pendant le recuit. Cet artefact a été pris en compte dans nos simulations en incorporant du silicium dans la couche représentant le dépôt.

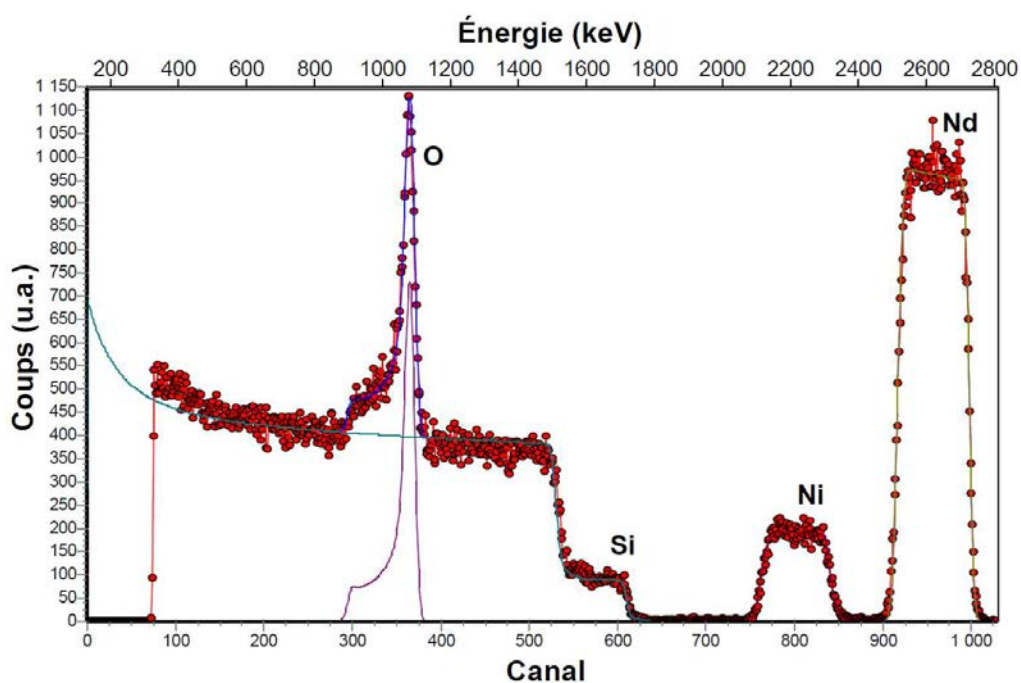


Fig. III-13. Exemple d'un spectre RBS d'une couche de NdNiO_{3-δ} sur silicium simulé par le logiciel SIMNRA.

La figure III-14a rassemble les spectres RBS des dépôts amorphes pour les trois pressions. La dissymétrie des pics de Ni et de Nd de l'échantillon réalisé à 0,5 Pa signale une variation du profil chimique en épaisseur. On peut expliquer cette hétérogénéité chimique par une dérive des conditions d'élaboration au cours de la synthèse qui est plus importante à basse pression. En particulier, la phase de dépôt ne durant que 15 min, un échauffement progressif des cibles est envisageable et peut modifier les lois d'émission des espèces pulvérisées. L'enrichissement du néodyme est ainsi favorisé au niveau de la surface du substrat. Nous avons évidemment tenu compte de ce profil chimique particulier en le simulant comme un empilement de trois couches successivement enrichies en Nd et appauvries en Ni.

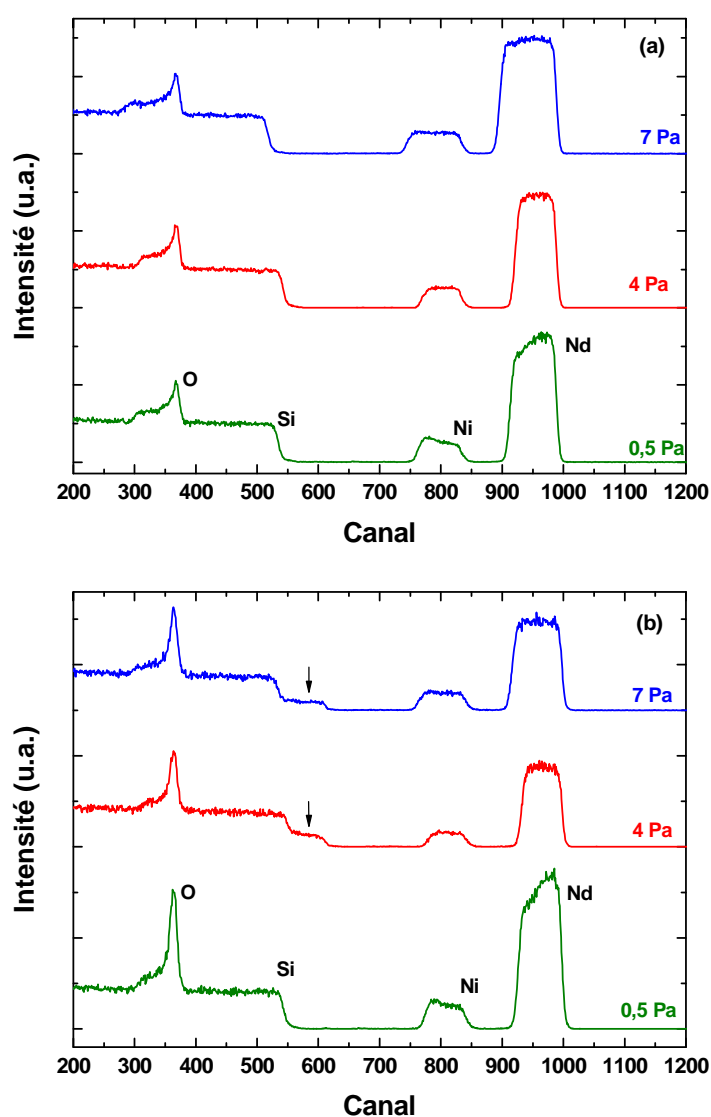


Fig. III-14. Spectres RBS des dépôts de NdNiO_{3-δ} élaborés à 0,5, 4 et 7 Pa avant recuit (a) et après recuit (b). La marche apparaissant sur le signal du silicium est due à la délamination du film lors du recuit.

Les spectres RBS rassemblés sur la figure III-14b correspondent aux mêmes échantillons après le recuit sous air. On retrouve l'hétérogénéité chimique du dépôt réalisé à 0,5 Pa. En outre, la marche caractéristique de la délamination du dépôt sur le signal du silicium est observable à 4 et 7 Pa alors que l'adhérence du dépôt est maintenue à 0,5 Pa. La largeur de la marche étant directement liée à la surface apparente du substrat, son étalement traduit la variation des contraintes internes selon l'apparition de la structure rhomboédrique à plus haute pression.

L'écart à la stœchiométrie en oxygène δ dans NdNiO_{3- δ} est directement déduit des simulations RBS (Table III-2). Il est reporté sur la figure III-15 pour les différents échantillons avant recuit (colonnes inférieures) et après recuit (colonnes supérieures) :

		Nd (at%)	Ni (at%)	O (at%)	δ
0,5 Pa	Amorphe	21,0	18,0	60,7	-0,087
	Recuit	21,5	19,0	59,5	0,061
4 Pa	Amorphe	21,3	16,8	62,9	-0,107
	Recuit	22,8	17,8	59,3	0,084
7 Pa	Amorphe	18,9	16,4	63,4	-0,117
	Recuit	21,6	19,6	58,7	0,162

Table III-2. Résultats des simulations RBS pour les couches de NdNiO_{3- δ} de 300 nm d'épaisseur.

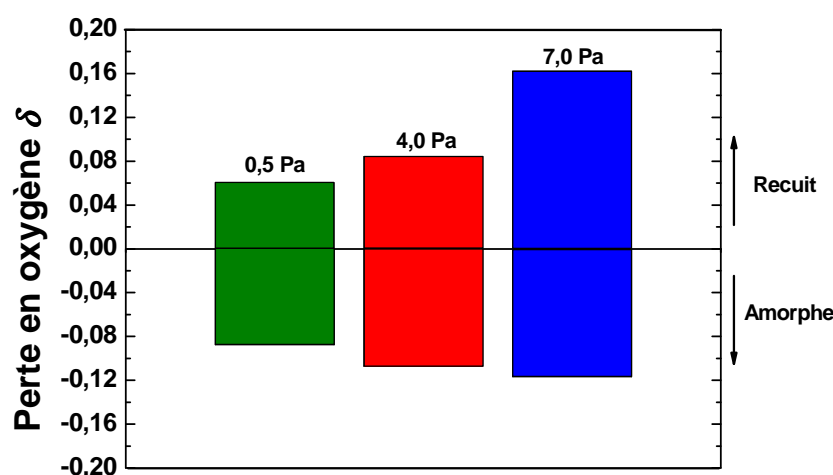


Fig. III-15. Représentation de l'écart à la stœchiométrie en oxygène δ mesuré par RBS dans les films de NdNiO_{3- δ} déposés à 0,5, 4 et 7 Pa avant et après recuit à 550°C pendant 10 heures.

Avant recuit, on observe un excès d'oxygène quelle que soit la pression de dépôt ce qui suggère que le matériau est entièrement oxydé durant l'étape de pulvérisation. Cette incorporation en oxygène est assurée par le régime de pulvérisation composé. Il est également intéressant de noter que l'oxygène est sur-stœchiométrique et que sa proportion augmente avec la pression totale. Plusieurs explications sont envisageables. La première relie l'insertion de l'oxygène additionnel au niveau des sites de la matrice amorphe préfigurant les sites interstitiels du réseau à une suroxydation des cations Ni^{(3+δ)+} ou Nd^{(3+δ)+}. La seconde hypothèse attribue l'excès d'oxygène à son incorporation dans le dépôt sous forme moléculaire. Cet aspect sera développé ultérieurement lors de l'analyse XPS des films. Dans les deux cas, l'augmentation de la pression partielle en oxygène avec la pression totale s'accompagne d'une augmentation du nombre de molécules d'oxygène à l'intérieur de la chambre. L'incorporation de l'oxygène dans le dépôt est donc facilitée à pression plus élevée.

Après un recuit à 550°C, δ devient toutefois positif pour la totalité des échantillons. La perte d'oxygène augmente aussi avec la pression de dépôt : en travaillant à 0,5 Pa, elle est égale à $\delta = 0,06$ (i.e. NdNiO_{2,94}). En augmentant la pression à 4 Pa, la perte en oxygène atteint $\delta = 0,08$ (i.e. NdNiO_{2,92}) et pour une pression de 7 Pa elle est encore plus importante avec une perte $\delta = 0,12$ (i.e. NdNiO_{2,89}).

Le relargage de l'oxygène pendant le recuit peut s'expliquer par la microstructure de la couche induite par la pression de dépôt. En effet, à 0,5 Pa la microstructure de la couche est dense ce qui limite la diffusion de l'oxygène à la fois vers la surface mais aussi vers le silicium pour former une couche interfaciale de SiO₂. La présence de cette couche interfaciale a par ailleurs été clairement mise en évidence par des mesures de profils chimiques SIMS. Avec l'accroissement de la pression de dépôt, une microstructure colonnaire va au contraire favoriser de tels processus diffusionnels.

Ainsi, tant que la perte en oxygène reste faible, la couche amorphe cristallise dans une structure pérovskite orthorhombique *Pnma*. Lorsque la perte en oxygène devient trop importante il se produit un réarrangement des octaèdres pour satisfaire l'encombrement stérique. Ce réarrangement engendre la structure rhomboédrique $R\bar{3}c$. On peut estimer que la transition de phase se produit autour d'une perte critique proche de $\delta = 0,12$.

En outre, l'insertion d'oxygène additionnel dans la phase amorphe doit favoriser l'apparition de contraintes compressives intrinsèques au film en même temps que l'accroissement de la pression de travail. Néanmoins, l'action de l'oxygène additionnel ne

peut avoir un effet uniquement jusqu'aux températures de décomposition de la phase pérovskite qui se produit vers 350°C et 450°C [17]. Au-dessus de ces températures l'oxygène additionnel est majoritairement relargué et les contraintes relaxées. Toutefois, il a été montré récemment, qu'un phénomène de cloquage identique à ce que nous observons intervient dès le commencement de la phase de chauffe de couches minces de pérovskites La₂CuO₄ déposées sur silicium selon un procédé similaire [13]. L'apparition des cloques a été observée dès 300°C alors que ce composé cristallise vers 480°C. La différence d'expansion thermique entre le film et son substrat est également évoquée dans ce travail. Cependant, dans notre cas, le problème vient qu'indépendamment de la phase cristallisée (orthorhombique ou rhomboédrique), le coefficient d'expansion thermique de la phase amorphe qui n'est d'ailleurs pas accessible par analyse DRX doit être identique avant la cristallisation. La différence d'expansion thermique entre le film cristallisé et le substrat ne semble donc pas entièrement satisfaisante pour expliquer l'augmentation de la densité de trous avec la pression de dépôt (*i.e.* avec la phase rhomboédrique) observée sur les micrographies optiques et MEB (Fig. III-10). Ainsi, nous pouvons soupçonner que les contraintes compressives liées à l'insertion d'oxygène additionnel et leur relaxation lors du relarguage entre 350 et 450°C sont davantage privilégiées à pression élevée. Ces contraintes associées aux contraintes thermiques sont les principaux vecteurs de contrainte qui provoquent la délamination du film à pression élevée. En perspective, le suivi de la cristallisation par MEB prédéfini selon une rampe de chauffe identique à la nôtre pourrait trancher en faveur de l'une ou de l'autre de ces hypothèses en identifiant précisément la température de cloquage.

b) Détermination du degré d'oxydation du Nickel :

La problématique consiste à savoir dans quelle mesure le cation Ni³⁺ est stabilisé pendant l'étape de pulvérisation et si la pression de travail peut en modifier l'état. En outre, il est intéressant d'étudier l'influence du traitement thermique à 550°C sur Ni³⁺ en comparant les échantillons amorphes et recuits. Le degré d'oxydation du nickel a donc été déterminé par spectrométrie de photoémission de rayons X sur le niveau le plus intense Ni2p_{3/2} des six échantillons précédemment étudiés en RBS (0,5, 4 et 7 Pa amorphes et cristallisés à 550°C). Les spectres XPS d'une poudre de bunsenite NiO(+II) et du métal Ni(0) ont été préalablement enregistrés pour constituer une référence à notre travail (Fig. III-16). Les spectres ont été étalonnés sur le signal C1s du carbone. Malheureusement, nous n'avons pas de références

relatives à Ni³⁺ en raison de la rareté commerciale du composé Ni₂O₃ et de la difficulté à le synthétiser. Nous utiliserons les références compulsées dans la littérature.

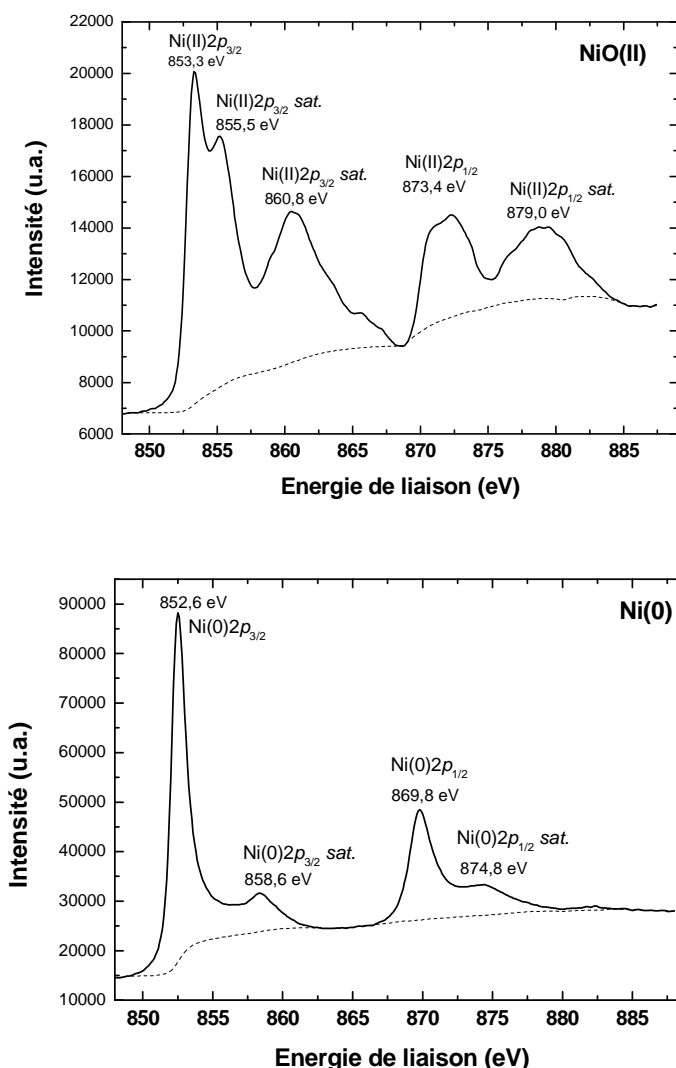


Fig. III-16. Spectres XPS d'un échantillon d'une poudre de NiO(+II) et d'un surface de Ni(0) après 8min de bombardement.

Le spectre de NiO présente plusieurs raies caractéristiques des niveaux de cœurs $2p$ dont la plus intense $2p_{3/2}$ se situe à 853,3 eV et ses raies satellites à 855,5 eV et 860,8 eV. Le niveau $2p_{1/2}$ (873,4 eV) et son satellite (879,0 eV) sont également discernables. Le spectre de Ni(0) a été acquis après 8 min de bombardement sous argon afin d'éliminer la couche d'oxydation. La raie $2p_{3/2}$ et sa raie satellite légèrement décalées par rapport à NiO, se situent respectivement à 852,6 eV et 858,6 eV. La raie $2p_{1/2}$ est mesurée à 869,8 eV. Les spectres XPS des six nickelates sont présentés sur la figure III-17 :

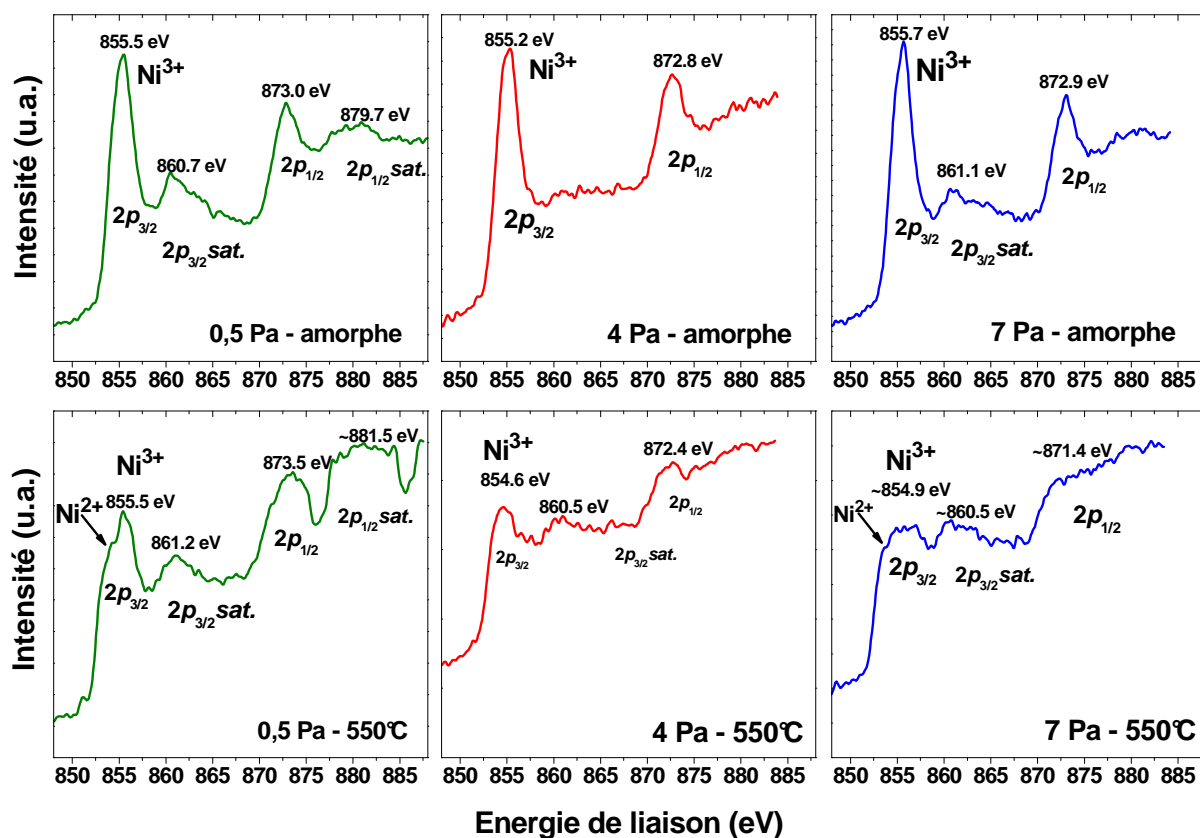


Fig. III-17. Spectres XPS réalisés sur les niveaux Ni2p avant et après recuit à 550°C des couches de nickelates déposées à 0,5, 4 et 7 Pa.

Avant recuit, l'allure des spectres est très semblable quelle que soit la pression d'élaboration. La raie principale émise respectivement à 855,5, 855,2 et 855,7 eV pour les pressions de 0,5, 4 et 7 Pa ne correspond pas aux états Ni(0) et Ni(II) $2p_{3/2}$ des échantillons références. L'énergie de liaison mesurée étant plus importante, nous pouvons donc l'attribuer à un état d'oxydation supérieur tel que Ni³⁺. Kim *et al.* [18] ont mesuré dans le composé référence Ni₂O₃ une énergie de liaison à 855,8 eV et à 861,4 eV pour l'état Ni(III) $2p_{3/2}$ et sa raie satellite. Concernant le composé NdNiO₃ Galicka *et al.* [19] ont sondé le niveau de Fermi de couches minces déposées par procédé RF magnétron ainsi que les niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du nickel dans les états semi-conducteur et métallique. La déconvolution du niveau $2p_{3/2}$ pour la mesure réalisée à température ambiante permet de différencier deux états d'oxydation l'un à 854,3 eV et l'autre à 855,5 eV, qui peuvent être attribuées respectivement à l'état divalent et l'état trivalent du nickel. Ces valeurs reportées correspondent aux énergies mesurées ce qui permet d'affirmer qu'il s'agit bien de Ni³⁺ et que sa stabilisation est assurée par le processus de pulvérisation.

Dans l'hypothèse de l'insertion d'oxygène excédentaire dans le réseau avec l'élévation de la pression, le degré d'ionisation des cations Ni³⁺ et Nd³⁺ doit augmenter. L'examen des potentiels de quatrième ionisation de ces deux éléments (Cf. Table III-3) indique que le cation Nd⁴⁺ est plus facile à stabiliser que le cation Ni⁴⁺. Afin de vérifier l'état d'oxydation de Nd dans le composé amorphe, le niveau Nd5d_{5/2} a été sondé. Les spectres sont présentés sur la figure III-18 pour les trois échantillons amorphes.

	1 ^{ère} ion.	2 ^{ème} ion.	3 ^{ème} ion.	4 ^{ème} ion.	Electronégativité	ΔE(M-O)
Ni	7,63	18,16	35,19	54,9	1,91	1,53
Nd	5,52	10,72	22,1	40,4	1,14	2,30
O	-	-	-	-	3,44	-

Table. III-3. Potentiels d'ionisation (en eV) et électronégativité selon à l'échelle de Pauling pour les atomes Ni, Nd et O.

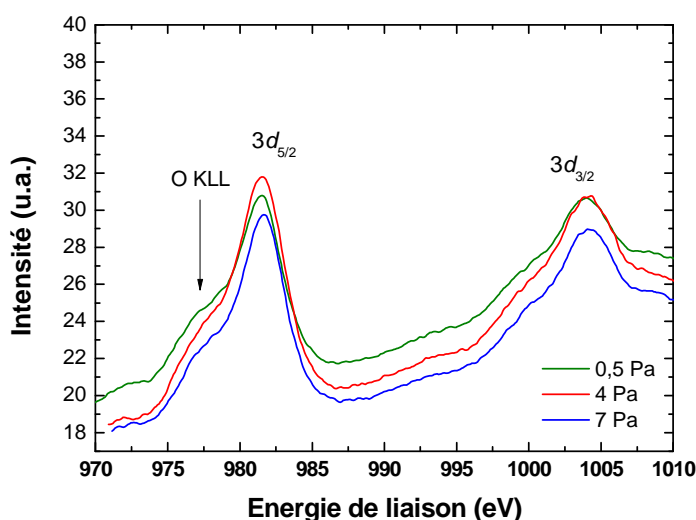


Fig. III-18. Spectres XPS du niveau Ni3d des dépôts amorphes de NNO élaborés à 0,5, 4 et 7 Pa.

La présence d'une raie d'échappement Auger issue du niveau KLL de l'oxygène interfère avec le niveau 3d_{5/2} du Nd. Malgré tout, la raie caractéristique peut être estimée autour de 981,7 eV. Ce résultat est assez proche de la valeur reportée par Sarma *et al.* [20] à 982,0 eV dans l'oxyde Nd₂O₃. Ce signal peut ainsi être facilement attribué à l'état Nd³⁺. Par ailleurs, la limite de détection de la mesure XPS se situant autour de 0,1% atomique, la présence de l'état Nd⁴⁺ devrait apparaître sous la forme d'un épaulement caractéristique autour de 983 eV. L'absence d'un tel signal aussi bien sur les niveaux 3d_{5/2} que 3d_{3/2} plaide en faveur de l'insertion de l'oxygène excédentaire sous forme moléculaire. La présence d'O₂

moléculaire a déjà été suggérée par Yuste *et al.* [21] dans des films de ZnO élaborés par procédé magnétron. Les auteurs ont constaté une augmentation de la teneur en oxygène qui s'accompagne d'une élévation des contraintes internes aux films lorsque le mélange plasmagène est enrichi en oxygène. L'augmentation de la pression de dépôt peut dans notre cas, jouer un rôle similaire.

Après recuit, les spectres du niveau Ni2p (Fig. III-17) témoignent d'une forte décroissance du signal 2p_{3/2} attribué à l'ion Ni³⁺. Par ailleurs, cette décroissance s'accroît avec la pression de travail. Deux conclusions émergent de ces analyses. D'abord, la perte de l'état Ni³⁺ après un chauffage à 550°C révèle le caractère réducteur du traitement thermique sur le nickel via la perte en oxygène. De plus, l'influence de la microstructure colonnaire sur la perte en oxygène est confirmée. Cependant, il est difficile d'attribuer sans ambiguïté la perte de l'état Ni³⁺ à l'apparition d'un épaulement indiqué à plus basse énergie pouvant correspondre à Ni²⁺. En effet, la discrimination de ces deux états est entravée par la proximité des raies satellites 2p_{3/2} de Ni²⁺ avec la raie principale et la raie satellite du niveau 2p_{3/2} de Ni³⁺. De plus, les résultats DRX ne révèlent ni la présence de la phase NiO ni de la phase Nd₂NiO₄ correspondant à l'état d'oxydation Ni²⁺.

Dans la plupart des cas, la stabilisation du cation Ni³⁺ est assurée par épitaxie ou grâce à des conditions de recuit plus drastiques. Les conditions douces du recuit sous air ne peuvent pas expliquer la stabilisation de Ni³⁺ contenu dans la phase orthorhombique. Ces résultats suggèrent que les propriétés du plasma et les mécanismes impliqués lors de l'étape de dépôt en sont à l'origine. Les mesures XPS ont en effet montré qu'il est possible d'oxyder entièrement le matériau pendant le dépôt. A ce jour, aucune autre étude n'a été conduite dans le but de déterminer l'état d'oxydation de la pérovskite avant l'étape de recuit indépendamment de la méthode de synthèse. Cependant, les travaux de Zaghrioui [1] menés au cours de sa thèse, tendent à montrer que l'oxydation des couches minces déposées en mode Rf est assurée par recuit prolongé à 800°C sous 190 bar d'oxygène (Fig. III-19). Il est probable que le nickel soit initialement sous-oxydé mais cela reste encore une fois non vérifié. Il est clair que dans notre cas, le traitement thermique sert uniquement à induire la cristallisation de la phase amorphe oxydée.

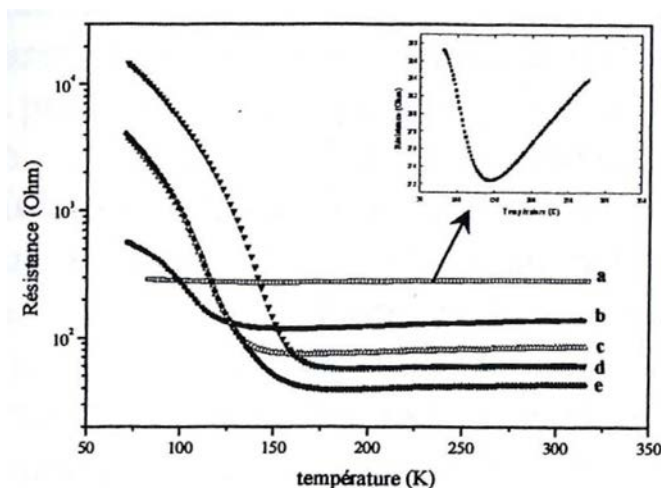


Fig. III-19. Résistance électrique de couches minces de NdNiO₃ déposées par pulvérisation Rf et recuites (a) 30min, (b) 4h, (c) 1 jour, (d) 2 jours et (e) 4 jours à 800°C sous 190 bar d'oxygène. D'après Zaghrioui [1].

III.2.5. Caractérisations électriques et optiques

a) Propriétés électriques :

Pour avoir une idée de l'effet de la perte en oxygène induite par la pression sur les propriétés de transport électronique, la résistivité électrique a été mesurée en fonction de la température (figure III-20) :

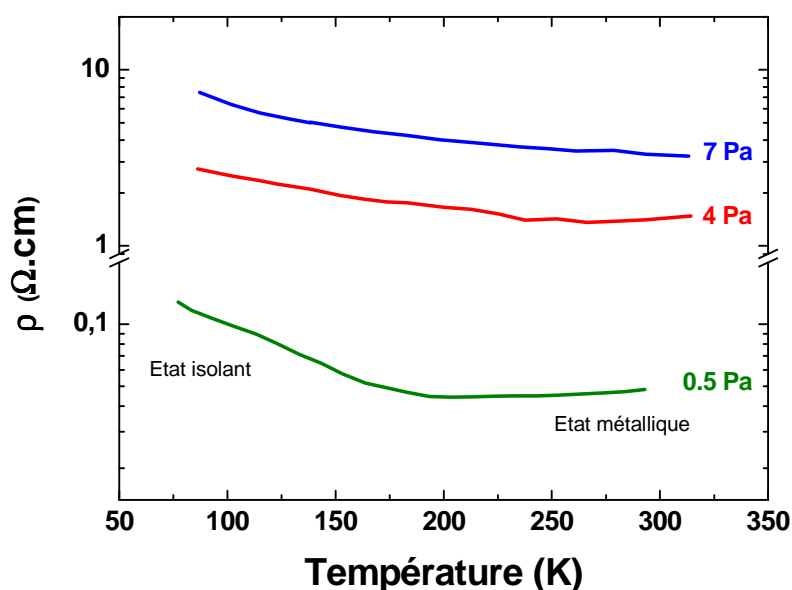


Fig. III-20. Évolution de la résistivité électrique en fonction de la température des couches de NdNiO_{3-δ} déposées à 0,5, 4 et 7 Pa. Seul le film déposé à 0,5 Pa présente une transition électrique métal-insolant.

On peut constater qu'une légère variation de la teneur en oxygène affecte fortement les propriétés de transport des couches de NdNiO_{3- δ} . La transition électrique entre l'état isolant et l'état métallique est relativement bien définie uniquement dans le cas du film élaboré à 0,5 Pa. Un saut de la résistivité d'un demi-ordre de grandeur est atteint sans qu'une hystérésis ne soit observée. Le contraste électrique devient négligeable pour les échantillons déposés à 4 et 7 Pa, c'est-à-dire pour une perte en oxygène supérieure à $\delta = 0,08$. En outre, on peut supposer que la taille de grain relativement petite (80 nm) et les microfissures apparues pendant le recuit se comportent localement comme des barrières vis-à-vis des porteurs de charges ce qui augmente ainsi la résistivité des films dans l'état métallique. De manière similaire, la microstructure colonnaire s'oppose à la conductivité électrique perpendiculairement à la surface du film expliquant en partie la détérioration de l'état métallique avec la pression de dépôt.

Par ailleurs, la dégradation des propriétés de transport électronique avec l'augmentation du déficit en oxygène peut être vue comme une augmentation des centres de diffusion constitués par les orbitales $2p$ d'O₂ dans le réseau qui expliquerait une diminution de la mobilité des charges et donc une augmentation de la résistivité. Les porteurs sont alors davantage confinés au sein du réseau.

Dans la région basse température, le caractère semiconducteur des films est altéré avec la progression du déficit d'oxygène. D'un point de vue de la structure de bande, les lacunes en oxygène sont assimilables à l'incorporation de niveaux d'impuretés dans le gap électrique. Ces impuretés conduisent à un dopage progressif d'un semiconducteur intrinsèque qui s'accompagne d'un abaissement de la résistivité de la phase isolante. Cet effet a également été observé par d'autres auteurs [16].

De surcroît, la perte critique en oxygène estimée à $\delta = 0,12$ semble moins importante que la valeur proposée par Nikulin [16]. En effet, les auteurs ont observé une diminution drastique du contraste métal-isolant jusqu'à $\delta = 0,2$. Au-dessous de cette valeur, la transition n'est plus décelable. Cependant, leurs travaux ne reportent aucune transition structurale à l'exception d'un paramètre de maille qui tend à augmenter avec δ . Nous pensons néanmoins que de telles différences observées au niveau du comportement électrique ont pour origine la transition structurale de la phase orthorhombique vers la phase rhomboédrique. L'altération structurale induite par la perte en oxygène correspond dans l'approche ZSA [22] [23], à un redressement de l'angle de superéchange Ni-O-Ni qui stabilise l'état métallique à basse température. Ainsi, un recouvrement entre les états Ni_{3d} et O_{2p} promeut le transfert de charge et améliore le caractère métallique.

Au-dessus de la transition métal-isolant, lorsque NdNiO_{3- δ} adopte une structure orthorhombique, l'angle de superéchange Ni-O-Ni est proche 158,99°. Cette valeur qui est évaluée à température ambiante à l'aide de la formule d'Hayashi est légèrement supérieure à l'angle déterminé par diffraction neutronique à 157,16° par Garcia *et al.* [24] [25]. Par conséquent, la bande remplie O_{2p} recouvre la bande de conduction Ni_{3d} vide et la conduction est assurée. La diminution de la température induit une transition de phase dans une structure monoclinique P2_{1/n} dans laquelle l'angle Ni-O-Ni est proche de 156,17° à 100 K. Par conséquent, un gap électrique apparaît entre les bandes de valence du nickel et de l'oxygène et la pérovskite suit un comportement semiconducteur. A l'inverse, le composé LaNiO₃ cristallise dans une structure rhomboédrique avec un angle de superéchange égale à 165,21° à température ambiante [24]. Son comportement électrique est purement métallique quelle que soit la température. L'angle de superéchange de la phase rhomboédrique NdNiO_{3- δ} est évalué à 165,12°. Cette valeur est très proche de l'angle observé dans LaNiO₃. La présence de la structure rhomboédrique à haute pression explique finalement dans la théorie ZSA, le caractère métallique stabilisé à basse température et la perte du contraste électrique.

b) Propriétés infrarouges :

Les spectres de transmittance infrarouge de -180°C à 20°C confirment les résultats structuraux et électriques. Un saut entre l'état transparent à basse température et l'état opaque à haute température est observé uniquement à 0,5 Pa (Figure III-21). La T_{MI} optique est proche de -100°C. Les bandes d'absorption indexées sur le spectre discontinu représentent le signal transmis par la couche de SiO₂ du substrat.

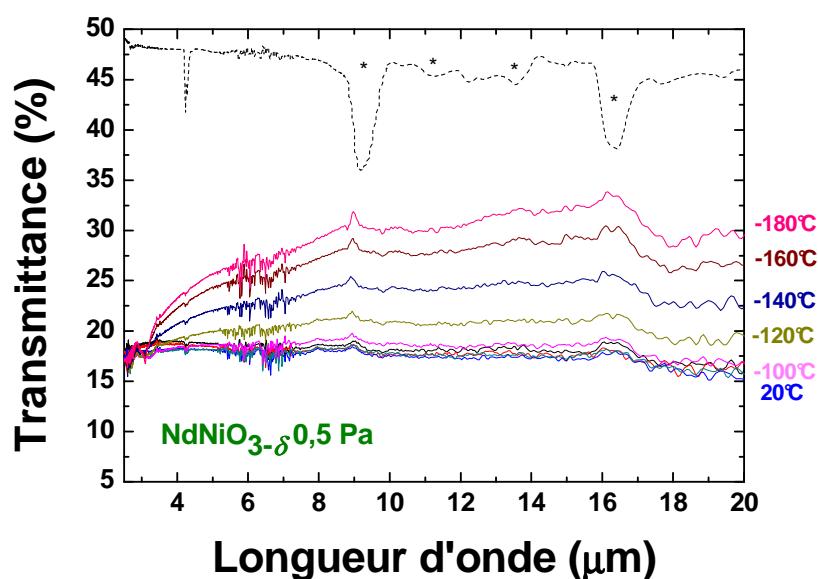


Fig. III-21. Spectres de transmittance IR entre -180°C et 20°C de la couche de NdNiO_{3-δ} de 150 nm d'épaisseur déposée à 0,5 Pa. La ligne discontinue représente le spectre de la silice native SiO₂/Si et le symbole (*) ses différentes bandes d'absorption.

De manière à quantifier le contraste optique dans les différentes bandes de transparence de l'atmosphère, l'intensité moyenne $1/(\Delta\lambda) \int I(\lambda)/I_0.d\lambda$ est calculée pour chaque température. Les courbes sont tracées sur la figure III-22 pour les bandes de transparence II (3-5 μm) et III (8-12 μm). Il est également pratique de définir le facteur de contraste $\tau(\lambda) = (\tau_{LT} - \tau_{HT})$ où τ_{LT} et τ_{HT} sont respectivement les transmittances à -180°C et à 20°C pour une longueur d'onde donnée. Le facteur de contraste de bande $\tau(\Delta\lambda)$ relatif à la bande spectrale $\Delta\lambda$ est défini de manière similaire pour les courbes d'intensité moyenne.

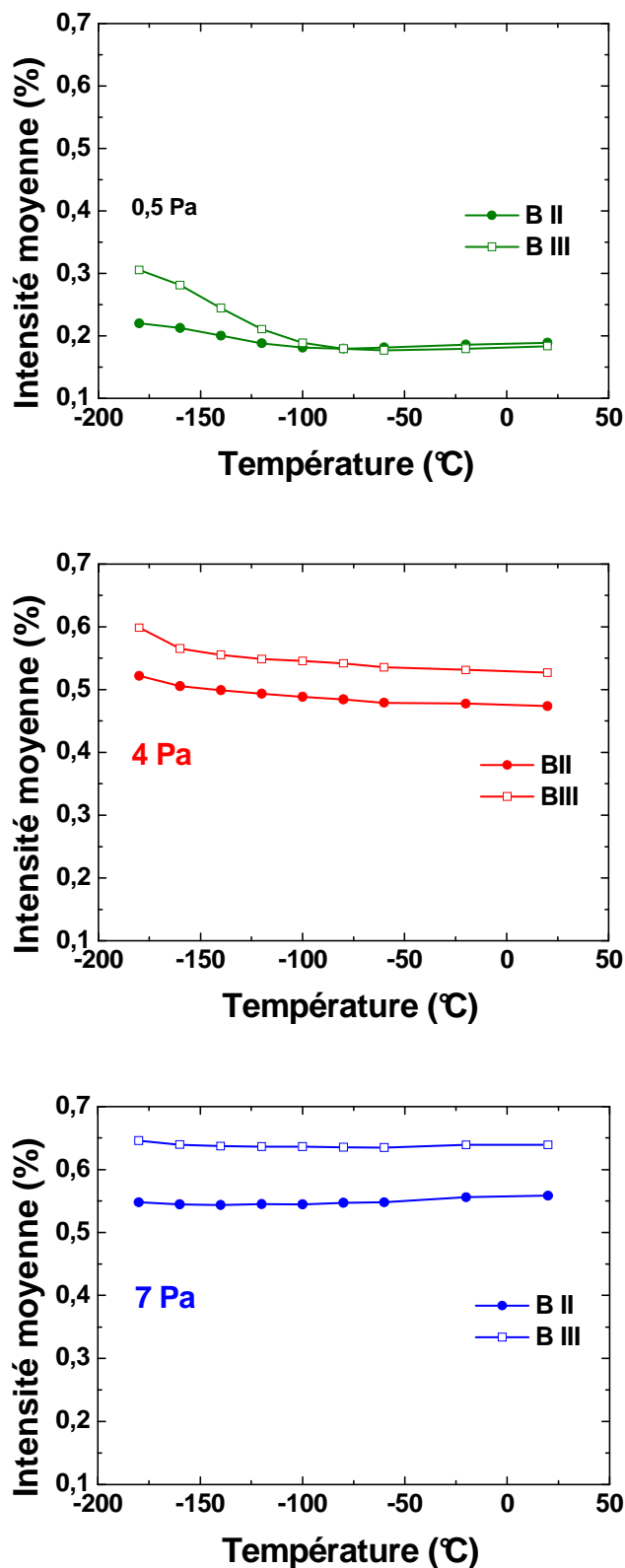


Fig. III-22. Intensité intégrée calculée à partir des spectres de transmittance IR dans les bandes II et III pour les couches de NdNiO_{3-δ} déposées à 0,5 Pa (vert), 4 Pa (rouge) et 7 Pa (bleu).

L'effet thermochrome est maximal dans le cas du dépôt réalisé à 0,5 Pa. A cette pression, le facteur de contraste de bande atteint 3% et 12% respectivement dans les bandes II et III alors qu'il devient négligeable à pression plus élevée : 1% (BII) et 5% (BIII) à 4 Pa et moins de 1% (BII et BIII) à 7 Pa. L'augmentation de la pression de travail s'accompagne d'une augmentation de l'intensité du faisceau transmis. Cet accroissement du signal peut résulter de la combinaison de plusieurs phénomènes. D'abord, l'augmentation de la rugosité avec l'apparition de la structure colonnaire peut affecter les propriétés thermochromes à pression élevée en engendrant la diffusion du faisceau transmis. Cependant, ce scénario est peu probable. Des simulations théoriques sur le coefficient transmission (en négligeant l'absorption) ont été effectuées en fonction du type d'interface. Les calculs indiquent que l'effet de la rugosité RMS est négligeable au-dessous de 200 nm. En revanche, les micrographies MEB (Fig. III-10) montrent que les trous sont plus nombreux lorsque la pression de dépôt augmente. La présence de trous générés par les contraintes limite évidemment l'opacité de l'échantillon dans l'état métallique ce qui tend à diminuer le contraste optique. Enfin les courbes de transmittance IR suivent fidèlement le comportement électrique précédemment mesuré. La transmittance augmente avec l'augmentation de la résistivité électrique du film. Par conséquent, la pression de travail altère fortement les propriétés thermochromes principalement par le biais de la structure électronique (angle de superéchange Ni-O-Ni) induite par la transition structurale. L'effet thermochrome est donc observé tant que la phase orthorhombique est stabilisée.

III.2.6. Effet de la pression sur la distribution en énergie des espèces

Comme nous l'avons évoqué précédemment (Cf. chapitre II), le bombardement de l'échantillon par des espèces énergétiques tels les anions O⁻, les neutres Ar⁰ réfléchis et les espèces pulvérisées (Nd et Ni) ont une forte influence sur la microstructure des films et leurs propriétés. D'autre part, dans l'hypothèse où Ni³⁺ est stabilisé par l'intermédiaire d'espèces possédant une énergie cinétique suffisante, la modélisation de leur énergie à leur arrivée sur la surface du film en fonction des conditions de dépôt, permettrait de valider ou non l'effet de la pression de travail. Il est donc nécessaire de considérer l'évolution de ce flux d'atomes, d'ions O⁻ et de neutres Ar⁰ au travers du plasma. Avant d'atteindre la surface du substrat, les atomes Ar⁰ et les ions O⁻ sont diffusés dans le gaz en subissant un certain nombre de collisions entre la cible et le substrat. La pression de travail varie de 0,5 à 7 Pa et par conséquent, la

probabilité que les espèces entrent en collision avec les atomes du gaz ne peut être négligée à pression plus élevée. La diffusion de la vapeur métallique induite essentiellement par le gaz neutre, conduit à une modification de la distribution en énergie et de la répartition spatiale des espèces pulvérisées ainsi qu'à la thermalisation des espèces à pression élevée. Cependant, pour avoir accès à la distribution énergétique des espèces selon le modèle de Meyer, il nous est nécessaire de connaître l'énergie cinétique initiale des atomes de Ni et Nd pulvérisés. Celle-ci est estimée à partir de la relation $2U_0/3$ issue de l'approximation de la relation de Sigmund-Thompson (Cf. chap. II, équation II-7). Les valeurs sont reportées dans la table III-4.

Énergie des particules O⁻ et Ar⁰ :

En régime de pulvérisation composé, la production d'ions O⁻ énergétiques est due à la décontamination de la cible recouverte par une couche d'oxyde. Ces ions sont créés à la surface de la cible par la désorption immédiate des O⁻ ou par la désorption d'oxygène atomique qui est immédiatement recombinaison avec un électron. Les ions O⁻ sont ensuite accélérés dans la chute du potentiel cathodique. D'autres espèces de type M_xO_y⁻ constituées de l'élément métallique pulvérisé et encore O₂⁻ coexistent. Cependant elles sont nettement moins énergétiques et moins nombreuses que les ions O⁻ [26] [27]. Des codes de calcul de type Monte Carlo simulant les distributions spatiales et énergétiques ont été récemment développés [28]. Les simulations et les résultats expérimentaux montrent que l'énergie des ions O⁻ est très proche de l'énergie cinétique acquise par les ions dans la différence de potentiel entre les électrodes. La différence peut toutefois être due au potentiel flottant du porte-substrat [29].

L'énergie moyenne \bar{E}_{Ar^0} des neutres réfléchis sur la cible après recombinaison électronique est fonction de l'énergie moyenne \bar{E}_{Ar^+} des ions Ar⁺ accélérés dans la chute de potentiel cathodique. Une partie de l'énergie cinétique des ions incidents est cédée aux atomes de la cible selon le rapport de masse entre l'argon et les atomes métalliques. Dans un régime de collisions de sphères dures, l'énergie moyenne transférée est définie par la relation suivante :

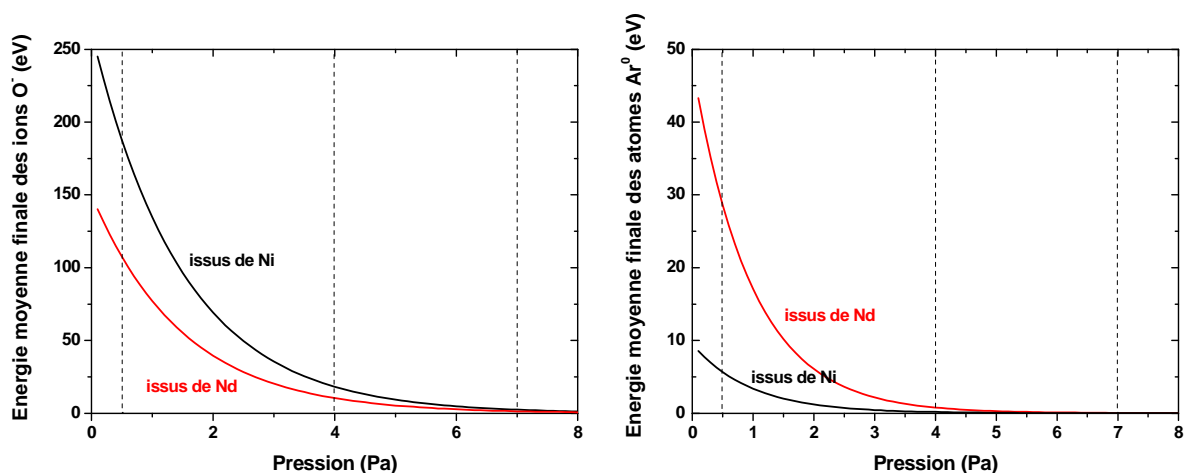
$$\bar{E}_{Ar^0} = \left(1 - \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right) \cdot \bar{E}_{Ar^+} \quad (\text{Éq. III-1})$$

Les valeurs en énergie des différentes espèces sont reportées dans la table III-4 pour chacune des cibles :

	Cible Ni	Cible Nd
Masse molaire M (g.mol ⁻¹)	58,7	144
Tension de décharge (V)	350	200
Énergie de sublimation U_0 (eV) [30] [5]	3,40	3,64
Énergie moyenne des atomes pulvérisés $2U_0/3$ (eV)	2,27	2,43
Énergie moyenne des Ar ⁺ incidents $\langle E_{Ar^+} \rangle$ (eV)	~ 262	~ 150
Énergie moyenne des Ar ⁰ réfléchis $\langle E_{Ar^0} \rangle$ (eV)	9,5	48
Énergie moyenne des O ⁻ (eV)	~262	~150

Table III-4. Valeurs des conditions expérimentales typiquement utilisées et des énergies des différentes espèces associées à la pulvérisation en atmosphère réactive O₂/Ar.

L'énergie moyenne des particules Ar⁰ (a) et O⁻ (b) issues de chaque cibles ainsi que l'énergie moyenne des atomes de Ni (c) et Nd (d) atteignant le substrat, sont représentées sur la figure III-23 en fonction de la pression totale de travail selon le modèle de Meyer :



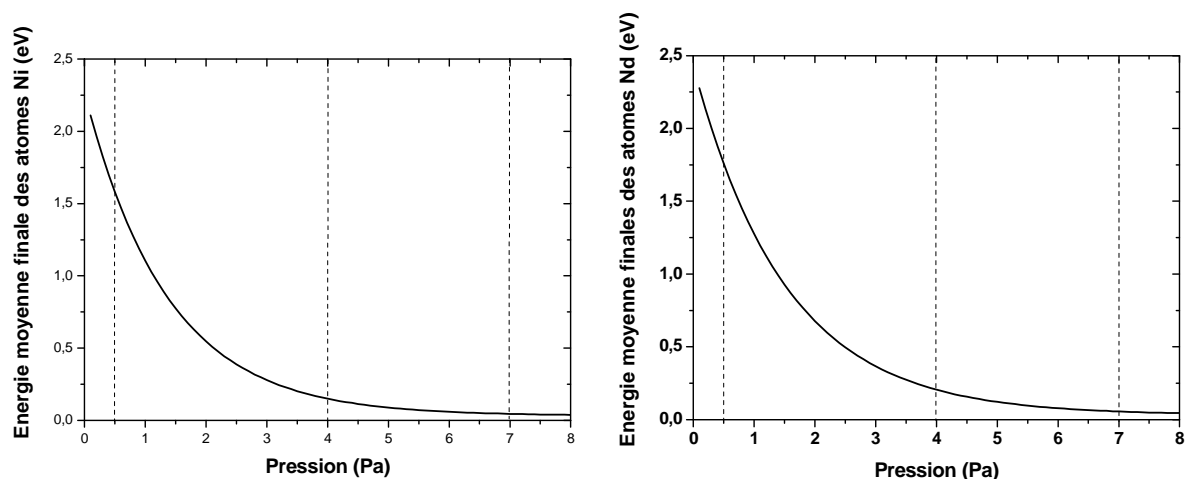


Fig. III-23. Énergie moyenne calculée à partir du modèle de Meyer des espèces O⁻, Ar⁰, Ni et Nd arrivant sur le substrat en fonction de la pression de travail. Les barres verticales représentent les pressions utilisées.

Indépendamment des espèces considérées, on peut différencier deux régimes de transport distincts : la zone de transition entre les particules énergétiques et les particules fortement thermalisées se situe autour de 4 Pa. En ce qui concerne l'argon, il existe deux distributions en énergie relatives aux neutres Ar⁰ réfléchis sur la cible de Ni et ceux réfléchis sur la cible de Nd. Nd possédant une masse atomique supérieure à celle de Ni, les neutres Ar⁰ issus de cette cible seront plus énergétiques. En revanche, Les ions O⁻ issus de la cible de Nd sont beaucoup plus énergétiques que ceux issus de la cible de Ni en raison de la différence de potentiel plus élevée. On relève respectivement une énergie de 30 eV et 6 eV à 0,5 Pa. A partir de 4 Pa, les neutres Ar⁰ et les ions O⁻ ont perdu la quasi-totalité de leur énergie lorsqu'ils arrivent sur le substrat. A 7 Pa, toutes les espèces sont totalement thermalisées et ne peuvent plus générer une microstructure aussi compacte qu'à 0,5 Pa. La densification de la microstructure est donc probablement induite par les phénomènes de re-pulvérisation des espèces les moins énergétiques et de migration surfacique durant le dépôt. La morphologie des films va donc évoluer naturellement vers une microstructure colonnaire avec l'augmentation de la pression et la diminution de l'énergie des espèces. Par ailleurs, la présence de contraintes dans les films déposés à 0,5 Pa peut être générée par l'effet du bombardement atomique des atomes neutres Ar⁰ et des ions négatifs (O⁻) qui sont suffisamment énergétiques [31].

Le bombardement de la surface par les ions O⁻ et dans une moindre mesure par les neutres Ar⁰, n'explique pas la stabilisation du Ni³⁺ confirmée à 4 et 7 Pa par analyse XPS. En effet, lorsque le régime de transport devient diffusif avec l'accroissement de la pression et

provoque la thermalisation des différentes espèces, l'énergie cinétique des ions O⁻ arrivant sur le film est très réduite. Il est donc difficile d'envisager la stabilisation de Ni³⁺ à pression élevée en se fondant uniquement sur le critère énergétique des espèces pulvérisées.

Il est clair que lorsque la pression totale est augmentée, deux phénomènes sont en compétition. D'une part, la diffusion des espèces due à l'élévation de pression tend à diminuer l'énergie cinétique des ions oxygène. Par opposition, l'augmentation de la pression partielle d'oxygène tend à augmenter le nombre de molécules dans la chambre et favoriser ainsi l'incorporation d'oxygène dans le dépôt en partie sous forme moléculaire.

III.3. Synthèse de couches de NiO

A l'aide des mesures RBS et XPS, nous avons montré qu'il est possible d'oxyder entièrement le matériau en utilisant un régime de pulvérisation composé. Afin d'interpréter ce résultat, deux dépôts d'oxyde de nickel ont été synthétisés avec un mélange plasmagène différent. Pendant le dépôt, nous utilisons une seule cible de nickel mais des débits d'oxygène judicieusement choisis. Dans un cas nous nous plaçons dans les conditions semblables à la présence de néodyme où la moitié de l'oxygène est consommé par Nd (O₂/Ar : 3,5/21 cm³.min⁻¹) et dans l'autre cas, à une pression et des flux non modifiés (O₂/Ar : 7/21 cm³.min⁻¹).

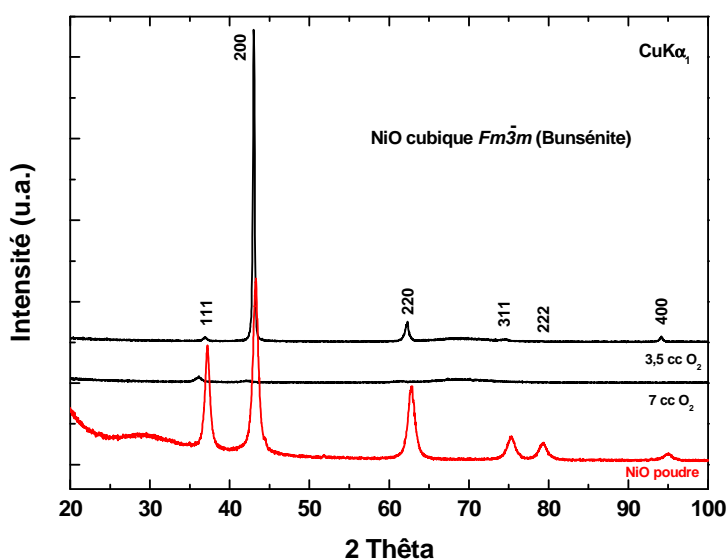


Fig. III-24. Diffractogrammes DRX de deux couches minces de NiO réalisées à 3,5 cm³.min⁻¹ et 7 cm³.min⁻¹ d'O₂ pour 21 cm³.min⁻¹ d'Ar et d'une poudre commerciale de NiO.

Une poudre commerciale de NiO (bunsénite) est utilisée comme référence. Elle est indexée selon une structure cubique $Fm\bar{3}m$ de type NaCl et de paramètre de maille $a = 0,418(4)$ nm. La couche élaborée pour un débit d'oxygène de $3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ cristallise *in situ* dans une structure identique avec cependant une orientation préférentielle selon l'axe [200] et avec un paramètre de maille de $0,421(1)$ nm qui est plus grand que dans le cas du massif. La couche élaborée avec un débit d'oxygène plus élevé ($7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), présente une amorphisation importante qui peut être attribuée au bombardement des ions O⁻. Elle présente aussi un changement de la texture selon [111]. Son paramètre cristallin a été ajusté à $0,428(6)$ nm par affinement. Il est plus grand ce qui signifie que les contraintes en tension dans le plan y sont plus importantes. De manière générale, plusieurs facteurs peuvent contribuer à l'apparition d'une contrainte en tension dans les films déposés. Les conditions de dépôt dans un mélange riche en oxygène favorisent l'insertion d'oxygène dans les sites interstitiels de la structure et/ou l'incorporation éventuellement d'oxygène moléculaire au niveau des joints de grains. Les joints de grains sont en effet plus nombreux lorsque le débit en oxygène diminue. La taille de grain mesurée est de l'ordre de 13 nm pour un débit d'oxygène de $3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ alors qu'elle atteint 80 nm pour un débit de $7 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Lors de l'élaboration de films de NiO par pulvérisation Rf, Ruy *et al.* [32] ont également observé une diminution de la cristallinité et de la taille de grain proportionnellement à la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte ce qui conforte cette hypothèse.

Ces résultats montrent bien que le procédé magnétron ne permet pas d'expliquer à lui seul la formation du Ni³⁺ au cours de la pulvérisation. L'ajout de néodyme permet de stabiliser le Ni³⁺. Par ailleurs, P. Laffez *et al.* [33] ont montré que lorsque la température du substrat atteint 600°C lors du dépôt, on ne stabilise toujours pas Ni³⁺ mais on forme deux phases dont une isotype Nd₂NiO₄ et NiO dans lesquelles Ni possède un degré d'oxydation II+. Le chauffage du substrat *in situ* modifie la microstructure du film et permet de passer d'un matériau amorphe à un matériau cristallisé possédant une orientation préférentielle suivant l'axe *c*. Ce n'est donc pas l'énergie apportée par la température du substrat, du moins au-dessous de 600°C, qui permet de stabiliser d'un point de vue thermodynamique Ni³⁺. Dans notre cas, il s'agirait davantage de l'effet attracteur du néodyme vis-à-vis de l'oxygène (Cf. électronégativité : Table III-3) qui serait le principal vecteur de la stabilisation thermodynamique de l'ion Ni³⁺. Il est envisageable que l'ion Ni³⁺ soit stabilisé par la sphère de coordination du Nd³⁺ ce qui préfigure avant recuit, l'existence d'un ordre local au sein de la phase amorphe.

III.4. Effet de l'épaisseur des films

L'épaisseur d'une couche mince contribue à modifier ses propriétés optiques principalement en géométrie de transmission et influe sur le contraste de l'effet thermochrome. Afin d'identifier précisément l'effet de l'épaisseur sur les propriétés structurales et optiques des films de NdNiO_{3-δ}, différentes épaisseurs (150 nm, 300 nm et 860 nm) ont été déposées sur silicium pour une pression de travail fixée à 0,5 Pa. Les échantillons ont ensuite subi un traitement thermique de cristallisation dans un four traditionnel maintenu à 650°C pendant 3 jours.

III.4.1. Caractérisations structurales

Avant traitement thermique, le procédé de pulvérisation magnétron produit une couche mince homogène et amorphe en DRX. Un recuit de cristallisation modifie la qualité structurale du dépôt. La figure III-25 reporte les diffractogrammes pour les trois épaisseurs :

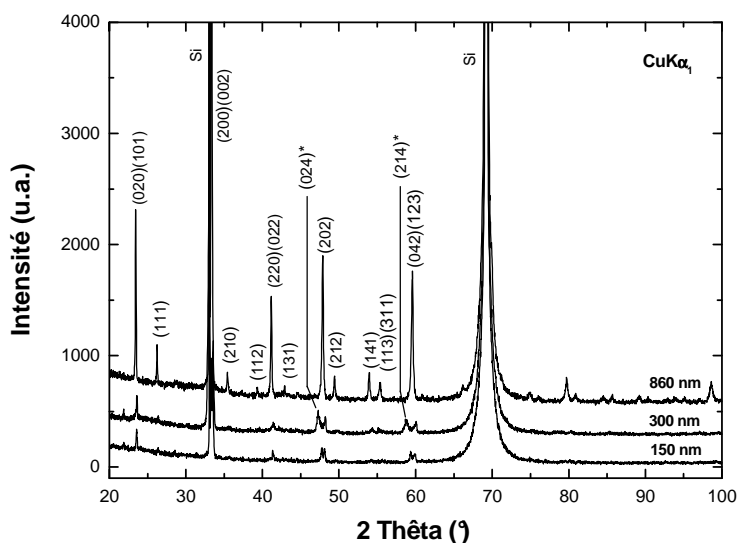


Fig. III-25. Diffractogrammes DRX de couches minces NdNiO_{3-δ} de 150 nm, 300 nm et 860 nm déposées sur Si.

Les trois dépôts cristallisent dans une phase pérovskite orthorhombique *Pnma* de type GdFeO₃ exempte d'impuretés de type interfacial. Pour les films de 150 et 300 nm d'épaisseur, la décroissance de l'intensité des pics correspond à la diminution de l'épaisseur du film. On note également l'apparition de réflexions supplémentaires (024) et (214) dues à la cristallisation de la phase rhomboédrique. L'apparition de cette phase parasite peut être

provoquée à la fois par la perte en oxygène comme nous l'avons vu, mais également par les contraintes internes du film qui varient fortement avec son épaisseur. C'est pourquoi il est difficile d'en identifier précisément l'origine. Cependant, le relargage de l'oxygène sera d'autant plus facile que l'épaisseur de la couche est faible. Nous pouvons donc supposer que la cristallisation de la pérovskite dans la symétrie rhomboédrique est principalement due à la diminution de l'épaisseur des films.

III.4.2. Caractérisations optiques

Les échantillons de NdNiO_{3-δ} ont été caractérisés en transmission infrarouge, configuration pour laquelle la totalité de l'épaisseur du matériau est sondée. L'évolution des spectres de transmittance en fonction de la température est reportée sur les figures III-26 a, b et c pour les épaisseurs de 150, 300 et 860 nm respectivement.

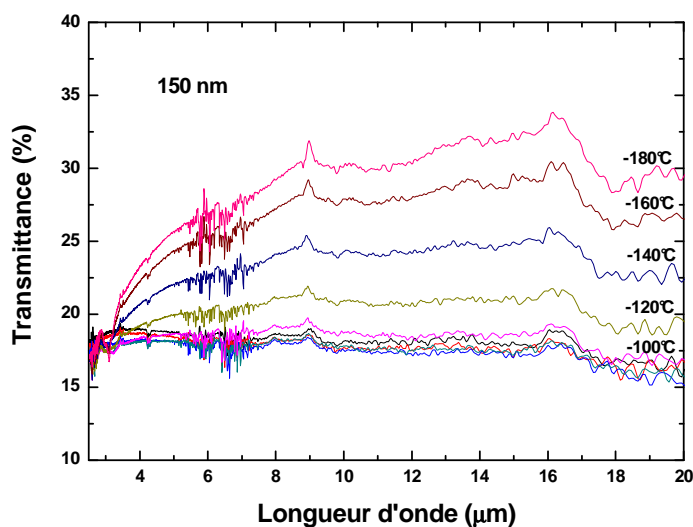


Fig. III-26a. Spectres en transmittance infrarouge d'une couche mince de NdNiO_{3-δ} de 150 nm d'épaisseur.

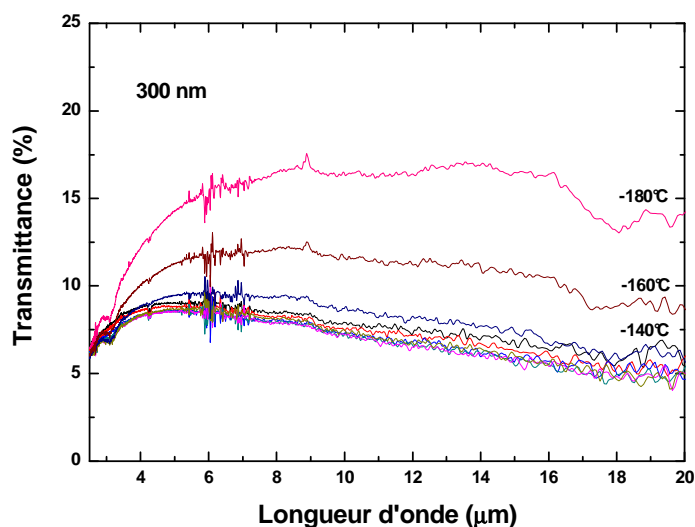


Fig. III-26b. Spectres en transmittance infrarouge d'une couche mince de NdNiO_{3-δ} de 300 nm d'épaisseur.

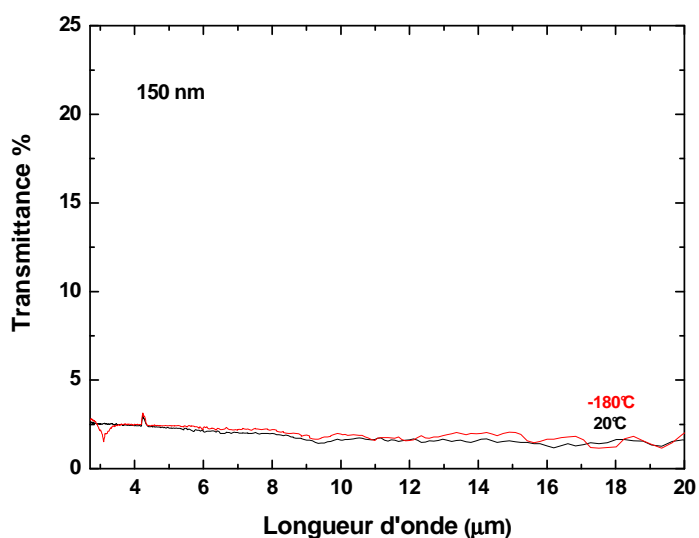


Fig. III-26c. Spectres en transmittance infrarouge d'une couche mince de NdNiO_{3-δ} de 860 nm d'épaisseur.

L'augmentation de l'épaisseur du film atténue l'intensité du faisceau transmis selon un facteur d'atténuation dépendant de l'épaisseur. Cependant, la coexistence de la phase rhomboédrique à faible épaisseur influe également sur le signal transmis. Les mesures optiques IRTF réalisées précédemment (Cf. Fig. III-22) sur le film déposé à 7 Pa qui possède une structure purement rhomboédrique montrent d'une part que le contraste optique est inexistant et d'autre part, que l'intensité transmise augmente par rapport à l'état opaque d'un

film orthorhombique. On peut donc supposer que l'apparition de la phase rhomboédrique aura un effet de second ordre par rapport à l'effet de l'épaisseur sur la transparence d'une couche orthorhombique. Par conséquent, nous considérerons en première approximation, uniquement l'influence de l'épaisseur.

Dans un milieu absorbant, l'intensité lumineuse à la côte z pour une longueur d'onde donnée, est proportionnelle à la valeur de l'intensité I_0 et pondérée par un facteur d'atténuation $e^{-\alpha z}$ selon la loi de Beer-Lambert $I(z, \lambda) = I_0 e^{-\alpha z}$ où α est le coefficient d'absorption de la couche. On rappellera que le coefficient α dépend directement de l'inverse de la longueur d'onde du faisceau et d'un coefficient K dit coefficient d'extinction ou absorbance. Pour un milieu totalement transparent, on peut considérer que l'absorbance est nulle. Cette situation idéale n'est pas le cas de NdNiO_{3- δ} dans l'état semi-conducteur par extension, transparent aux infrarouges.

La pente de la courbe $\ln(T)$ en fonction de l'épaisseur du film donne le coefficient d'absorption. Le tracé reporté sur la figure III-27 à -180°C pour la transmittance mesurée à 11 μm , donne un coefficient d'absorption égal à $4,13 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Par comparaison, celui du silicium est inférieur à $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Si on considère que l'état d'opacité est atteint lorsque moins de 1% du faisceau est transmis, l'épaisseur critique du film est proche du micron.

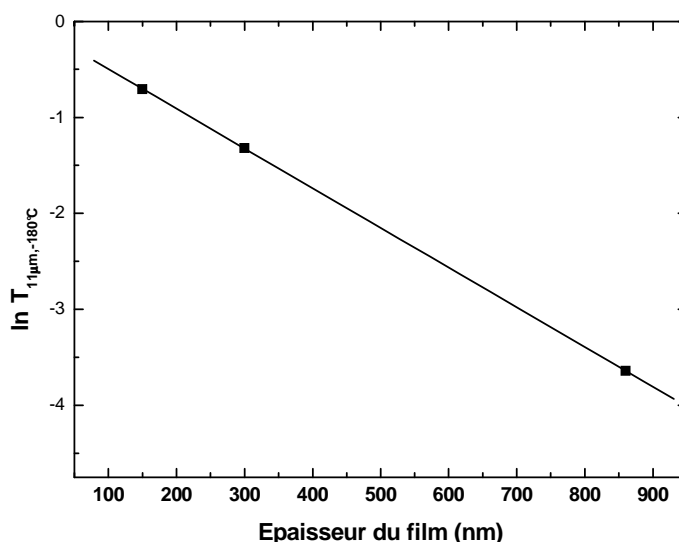


Fig. III-27. Logarithme de la transmittance en fonction de l'épaisseur du film. La pente de la droite donne le coefficient d'absorption.

Ainsi, une épaisseur trop importante (>500 nm environ) atténue la transparence de l'état semiconducteur et provoque une perte du contraste optique et de l'effet thermochrome. Cependant, dans le cas d'applications militaires comme la furtivité, l'absence de transmission engendrée par un échantillon trop épais n'est pas un problème. En effet, la variation d'émissivité est la grandeur physique la plus importante pour ce type d'applications où au contraire, il y a tout intérêt à avoir un matériau qui transmet peu.

L'épaisseur du film a également un impact sur la T_{MI} du nickelate. Comme le montre la figure III-28 qui reporte la transmittance mesurée à 11 μ m en fonction de la température pour les films de 150 et 300 nm suffisamment transparents pour révéler l'effet thermochrome, l'accroissement de l'épaisseur est accompagné d'une diminution de la T_{MI} passant respectivement de -80°C à -110°C.

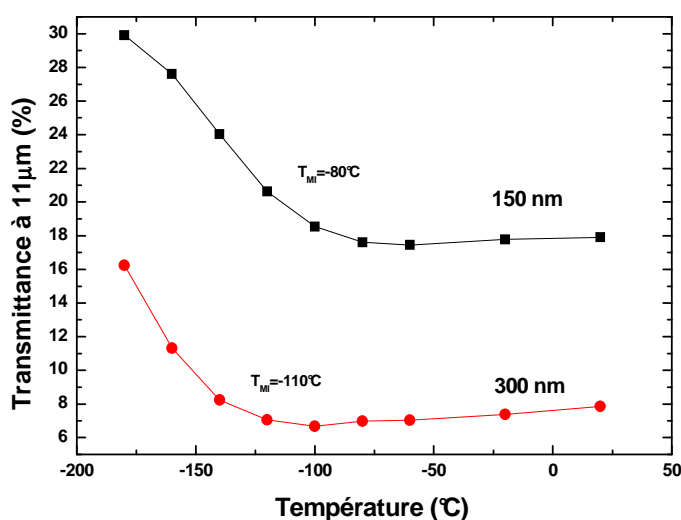


Fig. III-28. Transmittance infrarouge à 11 μ m reportée en fonction de la température pour deux films de 150 et 300 nm d'épaisseur.

Les couches minces présentent ordinairement une T_{MI} inférieure à un NdNiO₃ massif pour lequel la T_{MI} est proche de -73°C [23]. Dans la plupart des cas, le paramètre le plus important fréquemment évoqué, est la contrainte film-substrat. L'état de contrainte peut être modulé en changeant à la fois la température du substrat, les conditions de recuit [34] ou l'écart à la cohérence film-substrat pour des films épitaxiés [35]. Tiwari *et al.* [36] [37] ont montré que dans le cas de substrats engendrant des contraintes en compression la T_{MI} augmente avec l'épaisseur. A l'inverse, dans le cas de contraintes en tension, l'augmentation

de l'épaisseur diminue la température de transition. Cependant, dans notre cas, les films ne sont pas épitaxiés et l'effet du substrat est relativement limité. En effet, nous avons vu précédemment que le silicium induit des contraintes thermiques en compression dans le film lors du recuit en raison de la différence d'expansion thermique film-substrat. Celles-ci sont en grande partie relaxées par la délamination du film lors du recuit. Bien qu'il soit difficile de différencier l'effet des contraintes de la perte en oxygène sur les paramètres de maille des films de 150 et 300 nm, il pourrait s'agir davantage de contraintes résiduelles intrinsèques à l'épaisseur de la couche. Récemment, Abadias *et al.* [38] ont mesuré un gradient de contrainte selon le profil d'épaisseur dans des couches minces de nitrures de titane et de zirconium déposées sur Si {100} par pulvérisation Dc magnétron. Durant les premiers stades de la croissance, la contrainte compressive augmente linéairement avec l'épaisseur. D'autre part, Obradors *et al.* [39] ont montré que dans les nickelates de terres rares, la température de transition varie en fonction de la pression hydrostatique imposée au système. Dans la description ZSA, la pression tend à redresser l'angle Ni-O-Ni et à stabiliser l'état métallique à plus basse température. De manière similaire, la diminution de la T_{MI} avec l'augmentation de l'épaisseur de nos films oriente favorablement l'hypothèse d'une contrainte compressive qui augmente avec l'épaisseur. Ce résultat est cependant à prendre avec précaution car la quantité d'oxygène peut également décaler la T_{MI} .

En conclusion, nous avons montré qu'un recuit sous air à 650°C permet d'obtenir la phase orthorhombique avec une qualité structurale qui augmente avec l'épaisseur du film. Cependant, lorsque l'épaisseur se rapproche du micron, le signal infrarouge transmis est limité par l'absorption. Notre travail s'intéressera donc à l'étude de films de faible épaisseur (150-300 nm) dont le contraste optique reste mesurable en transmission. Cependant, l'amincissement du film accroît probablement le déficit d'oxygène pendant le recuit. La synthèse de couches plus minces, déficitaire en oxygène offre l'opportunité de mieux cerner les mécanismes d'oxydation et de réduction mis en jeu pendant le procédé d'élaboration et de dissocier l'influence des paramètres de dépôt et de recuit sur la stabilité chimique du matériau.

III.5. Effet du traitement thermique

Le procédé thermique utilisé doit garantir à la fois la réaction de cristallisation et le maintien du degré +III du Ni. Dans la suite de ce travail, nous avons étudié plus précisément

quels sont les processus qui interviennent durant la cristallisation. Dans un premier temps, nous avons utilisé un recuit sous haute pression d'oxygène. Un tel recuit doit permettre à nos films minces de conserver une structure entièrement oxydée qui transite. Ces recuits constituent de ce fait, une référence du point de vue de l'oxydation. En outre, ils permettent de comparer l'effet des contraintes internes aux films sur les propriétés électriques et optiques en fonction de la pression de travail.

Enfin, l'acquisition d'un diffractomètre équipé d'un four nous a permis de contrôler les modifications structurales qui interviennent en fonction de la température et du temps de recuit. La cinétique de cristallisation sera abordée afin de clarifier les mécanismes de diffusion et de croissance mis en jeu.

III.5.1. Recuits haute température sous pression d'oxygène

Dans le cas de couches minces non épitaxiées, un traitement thermique utilisant une pression d'oxygène et une température élevées, est souvent indispensable pour induire la cristallisation et assurer la stabilisation et/ou le maintien de Ni³⁺ [40]. Nous avons donc employé ce procédé de manière à conserver la proportion à la fois d'oxygène et de Ni³⁺ dans nos films et améliorer les propriétés électriques et optiques des couches élaborées à pression élevée.

Les films amorphes de 150 et 300 nm d'épaisseur élaborés à 0,5, 4 et 7 Pa ont été recuits à 750°C sous 170 bar d'oxygène pendant 48 heures. Ces conditions reprennent les paramètres de synthèse optimisés pour des couches déposées par pulvérisation Rf magnétron conformément aux travaux décrits par Zaghrioui [1].

Les diagrammes de diffraction RX de la figure III-29 montrent que l'on peut indexer les films dans la structure orthorhombique indépendamment de la pression et de l'épaisseur. Cependant, à 0,5 Pa, l'apparition de réflexions supplémentaires au niveau des pics (004)(220) et (024)(312) indique une détérioration de la symétrie orthorhombique. Par ailleurs, la présence d'une impureté interfaciale est visible sur le dépôt de 300 nm. Elle peut provenir d'une diffusion interfaciale importante en raison de la température élevée du recuit. Les mesures RBS et XPS ayant confirmé à la fois l'oxydation complète des films bruts et la stabilisation de Ni³⁺ pendant le dépôt, il est peu envisageable qu'un recuit sous pression d'O₂ engendre une désoxydation du film à 0,5 Pa. En revanche, aux pressions de 4 et 7 Pa, là où

l'on observait une perte en oxygène lors d'un simple recuit sous air et la cristallisation d'une phase rhomboédrique, on observe maintenant la cristallisation de la phase pérovskite orthorhombique. La perte en oxygène et la réduction de Ni³⁺ est par conséquent évitée.

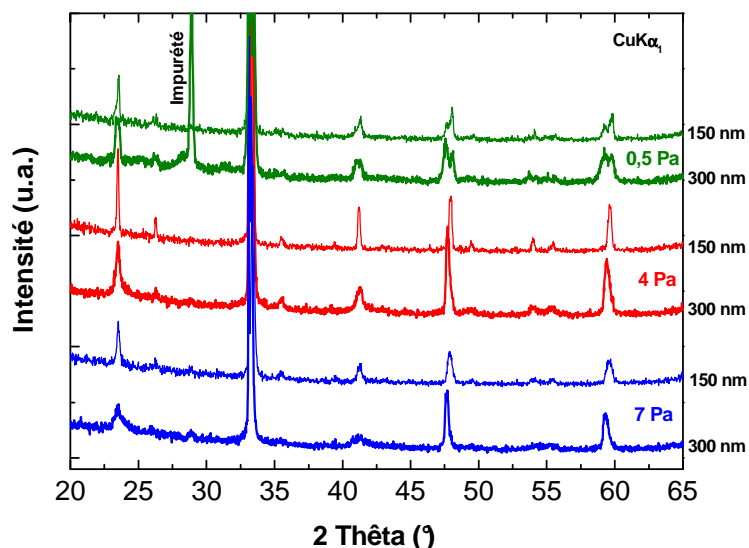


Fig. III-29. Diffractogrammes RX des dépôts de 150 nm et 300 nm recuits 48 h à 750°C sous 200 bar d'O₂.

Les affinements de structure ont été effectués à l'aide du logiciel Topaz commercialisé par la société Bruker. L'évolution du paramètre de maille pseudo-cubique a_p est reportée sur la Fig. III-30 en fonction de la pression de dépôt pour chaque épaisseur (150 et 300 nm) :

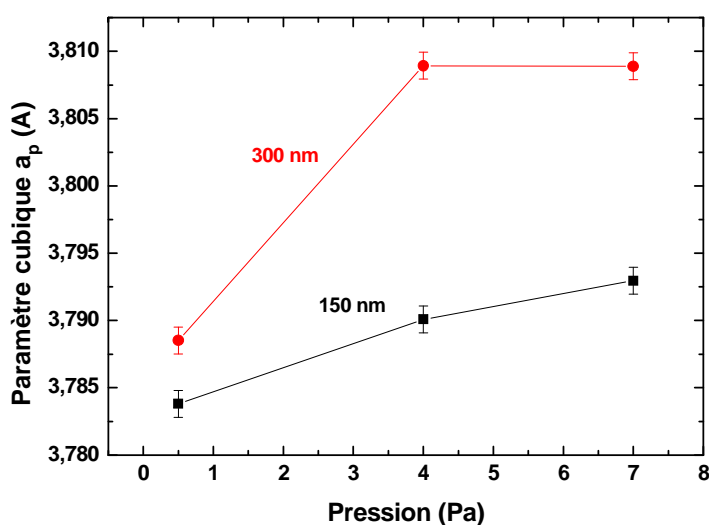


Fig. III-30. Évolution du paramètre de maille ramené à une pérovskite idéale en fonction de la pression de travail pour des films de 150 et 300 nm recuits à 750°C sous 170 bar d'O₂.

D'une manière générale, les valeurs de a_p mesurées ici sont systématiquement inférieures au paramètre de maille reporté par Medarde [9] pour NdNiO₃ massif ($a_p=0,3810$ nm). Seuls les dépôts de plus forte épaisseur (300 nm), élaborés à 4 et 7 Pa possèdent un paramètre cristallin qui s'approche du massif. Lorsque la pression diminue, nous observons alors une décroissance du paramètre pseudo-cubique pour chaque épaisseur. Cet effet peut être associé à la densification de la couche qui génère des contraintes compressives. Les simulations réalisées à la fois sur l'énergie cinétique des espèces pulvérisées, des ions O⁻ et des neutres Ar⁰ réfléchis à la surface des cibles montrent que la différence de régime énergétique se situe vers 4 Pa. A partir de cette pression, les particules incidentes sont quasiment thermalisées. Ces résultats suggèrent que les espèces les plus énergétiques Ar⁰ et O⁻ contribuent sérieusement à la densification de la couche amorphe et occasionnent de ce fait, un état de contraintes compressif. Un mécanisme similaire a déjà été reporté par Thornton qui incrimine O⁻ et Ar⁰ comme les principaux vecteurs de la densification [31]. D'autres travaux [38] [41] ont mis en évidence l'existence d'une pression critique au-dessus de laquelle le film passe dans un état de contraintes en compression à un état de contraintes en tension dans des couches d'oxydes (Fig. III-31). Cependant, une telle inversion de l'état de contrainte n'a pas été observée dans notre cas. Par ailleurs, les contraintes internes aux films sont la plupart du temps relaxées après recuit. Une telle évolution est mise en évidence dans les films d'ITO et IZO avant et après recuit de la Figure III-31. Il est donc très probable que la contrainte compressive de nos films soit également relaxée après cristallisation.

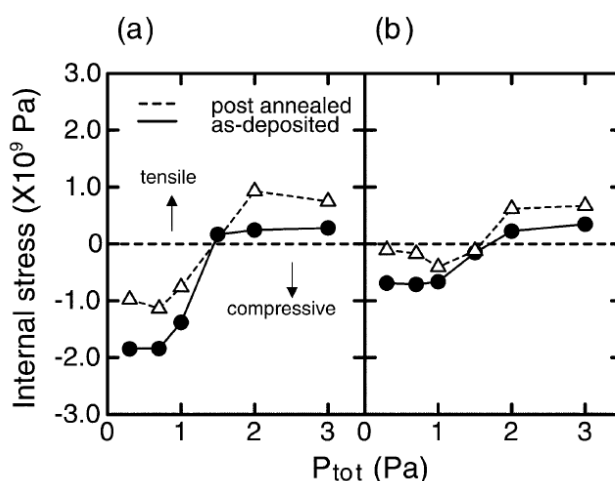


Fig. III-31. Contrainte interne dans des films d'ITO (a) et IZO (b) de 180-240 nm déposés par pulvérisation magnétron Rf avant et après recuit. D'après Sasabayashi *et al.* [41].

Laffez *et al.* [42] ont déposé par procédé Rf des films de NdNiO₃ sur différents types de substrats dont l'écart à la cohérence avec NdNiO₃ varie d'un substrat à un autre. Les échantillons recuits sous pression d'oxygène et à haute température montrent que les paramètres de maille des films déposés ne diffèrent pas significativement suivant le substrat. Selon les auteurs, cette différence proviendrait plutôt d'une combinaison de paramètres comme la nature du substrat, la texture du film, les conditions de dépôt (notamment la température) et de recuit [42]. Cela montre que l'effet du substrat est beaucoup moins important que dans le cas de films épitaxiés. Cependant, ces dépôts avaient été réalisés dans des conditions d'élaboration et notamment de pression similaires. En outre, comme nous l'avons montré dans le cas des recuits sous air, la différence de coefficient d'expansion thermique entre le substrat et le film peut jouer un rôle majeur dans l'apparition de contraintes thermiques compressives lors de la cristallisation du film par recuit *ex situ*. Finalement, la contrainte microstructurale générée par la pression de dépôt semble donc être la cause principale à l'origine du décalage du paramètre pseudo-cubique.

Les mesures électriques en température (Fig. III-32) montrent que les dépôts qui sont les plus contraints, c'est-à-dire de plus faible épaisseur (150 nm) et élaborés à plus faible pression possèdent une transition métal-isolant bien définie. Pour ces films, le saut de la résistivité électrique avoisine la décade. Nous pouvons également remarquer que le phénomène d'hystérèse augmente avec la pression de dépôt. L'apparition d'une hystérésis est révélatrice d'une amélioration des propriétés structurales de la pérovskite et de la qualité de la transition. Au contraire, les dépôts de 300 nm montrent une détérioration significative de la transition métal-isolant. Par conséquent, la diminution de la contrainte en compression dégrade fortement la transition métal-isolant.

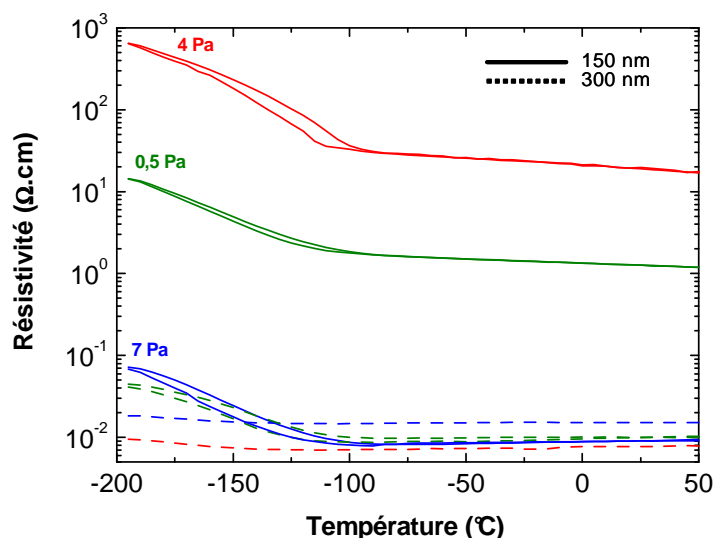


Fig. III-32. Résistivité électrique des films de 150 et 300 nm élaborés à 0,5, 4 et 7 Pa ayant été recuits sous 200 bar d'O₂ à 750°C.

Le contraste optique de la TMI mesuré en transmission infrarouge (Cf. spectres de la fig. III-33) est amélioré pour les films d'épaisseur 150 nm. Cette différence provient en partie de la contribution de la partie absorbée du signal qui augmente avec l'épaisseur du film. Pour le film déposé à 0,5 Pa, le contraste est de l'ordre de 20-30% ce qui est finalement peu différent d'un recuit sous air comme le laissait attendre l'analyse structurale des films par DRX. En revanche, l'effet thermochrome s'intensifie considérablement à 4 Pa et dans une moindre mesure, à 7 Pa où il atteint respectivement 70% et 40% autour de la bande III. Ces deux dépôts ont la particularité d'être plus contraints. Par conséquent, la diminution des paramètres de maille et l'apparition d'une contrainte compressive s'accompagne ainsi d'une amélioration significative des propriétés thermochromes.

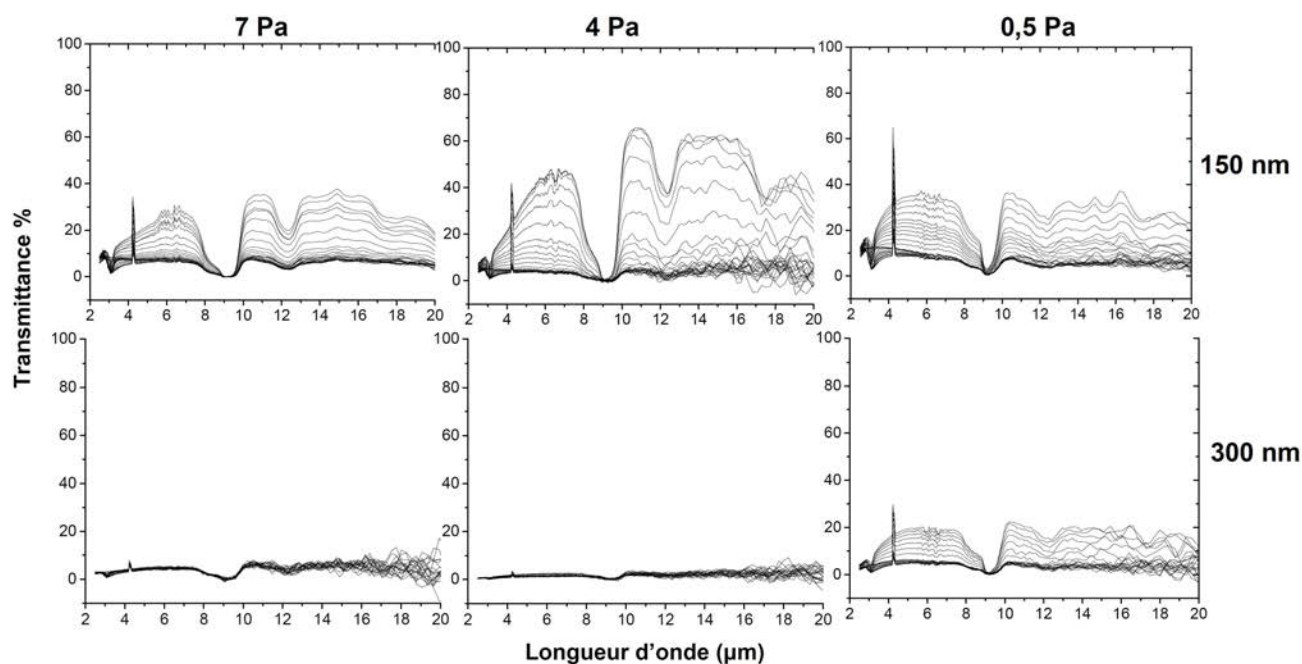


Fig. III-33. Spectres de transmittance infrarouge des dépôts recuits sous 200 bar d'O₂ à 750°C.

La couche de 150 nm d'épaisseur élaborée à 4 Pa et qui présente la transmittance optique la plus élevée, a été analysée en transmission dans le domaine de l'infrarouge lointain (Fig. III-34). Les spectres ont été enregistrés de -190°C à 30°C en utilisant la séparatrice en polyéthylène.

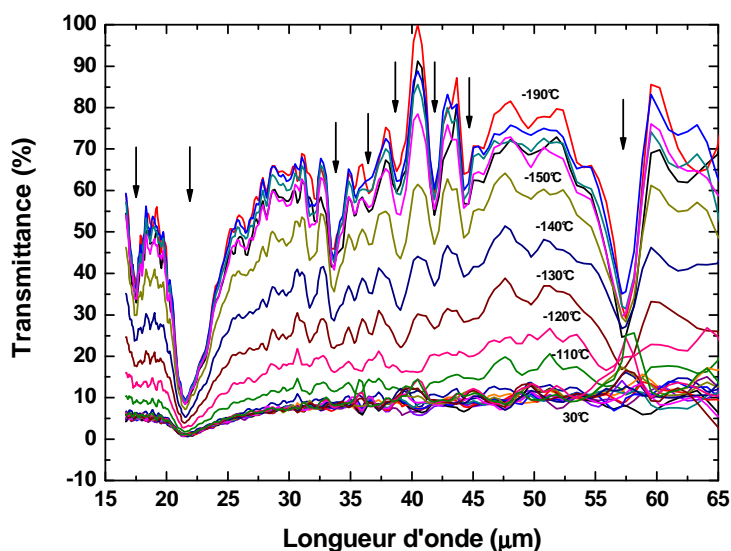


Fig. III-34. Spectres de transmittance dans l'infrarouge lointain en fonction de la température pour une couche de NdNiO_{3-δ} recuite à 750°C sous 200 bar d'O₂. Les flèches indiquent les modes de vibration de la pérovskite.

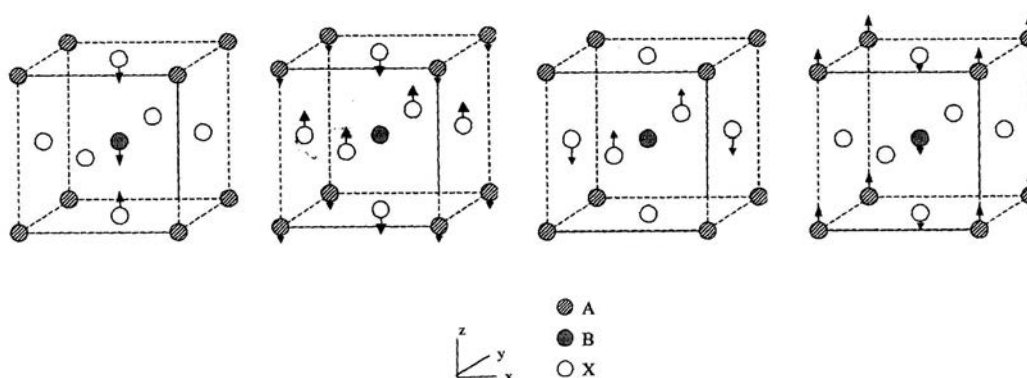


Fig. III-35. Modes de vibration infrarouge d'une maille pérovskite cubique idéale [43].

Nous pouvons répertorier plusieurs modes de vibration caractéristiques de la structure pérovskite dans l'infrarouge lointain :

- Le 1^{er} groupe est constitué d'une raie vers 17,5 μ m. Il correspond au mode d'élongation de la liaison Ni-O (Fig. III-35a)
- Le 2^{ème} groupe qui comprend plusieurs raies entre 28 et 20 μ m. Dans le cas d'une structure cubique idéale, cet ensemble est une bande unique large. L'éclatement de ce mode en plusieurs composantes est dû à la distorsion de la pérovskite et à l'augmentation du nombre de motifs par maille (Fig. III-35b). Il s'agit du mode de déformation Ni-O-Ni.
- le 3^{ème} groupe entre 30 et 50 μ m. Il s'agit d'un mode silencieux qui n'existe pas dans les pérovskites cubiques mais qui devient actif dans le cas d'une pérovskite distordue. Ce mode correspond à une déformation dans laquelle les ions O²⁻ se déplacent suivant l'axe z (Fig. III-35c).
- le 4^{ème} groupe de vibration est constitué de la raie vers 55,6 μ m qui correspond au déplacement du réseau des ions Nd par rapport au réseau des ions Ni et O (Fig. III-35d).

III.5.2. Recuits sous air

Les qualités structurales et optiques de la pérovskite sont fortement assujetties au traitement de cristallisation imposé au film amorphe. L'atmosphère ambiante n'assurant plus le rôle protecteur que joue l'oxygène sous pression vis-à-vis de la stabilité de Ni³⁺, la

pérovskite est beaucoup plus sensible à la vitesse de chauffe, à la température de recuit et au temps de recuit. Le suivi structural de la croissance cristalline est proposé dans cette étude grâce à l'acquisition d'un four placé sur le goniomètre DRX. Les conditions de chauffe sont semblables aux recuits réalisés dans le four traditionnel. Nous reportons ici la cristallisation d'un revêtement de 150 nm déposé à 0,5 Pa et chauffé à 550°C (Fig. III-36). Le pas d'acquisition entre chaque mesure est de 7 min. La fenêtre angulaire a été choisie autour de la réflexion principale (002) de la phase orthorhombique.

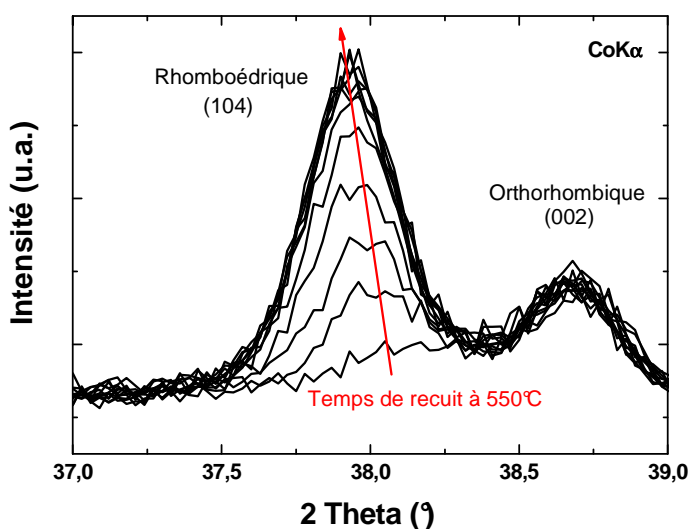


Fig. III-36. Évolution temporelle de la cristallisation suivie par DRX *in situ* d'un échantillon de NdNiO_{3-δ} amorphe de 150 nm d'épaisseur recuit à 550°C sous air.

L'initiation de la réaction débute par la cristallisation de la phase orthorhombique. L'épaule visible aux plus petits angles dès le début de la croissance croît rapidement au cours du temps. Ce pic peut clairement être attribué à la croissance de la phase rhomboédrique en raison de la perte progressive d'O₂. Cette analyse suggère la coexistence compétitive des deux phases au sein du matériau : la croissance de la phase orthorhombique étant bloquée par la cristallisation de la phase rhomboédrique.

La mesure étendue à tout le domaine angulaire à cette fois a été réalisée en modifiant la température de recuit (Fig. III-37) sur des échantillons similaires au précédent :

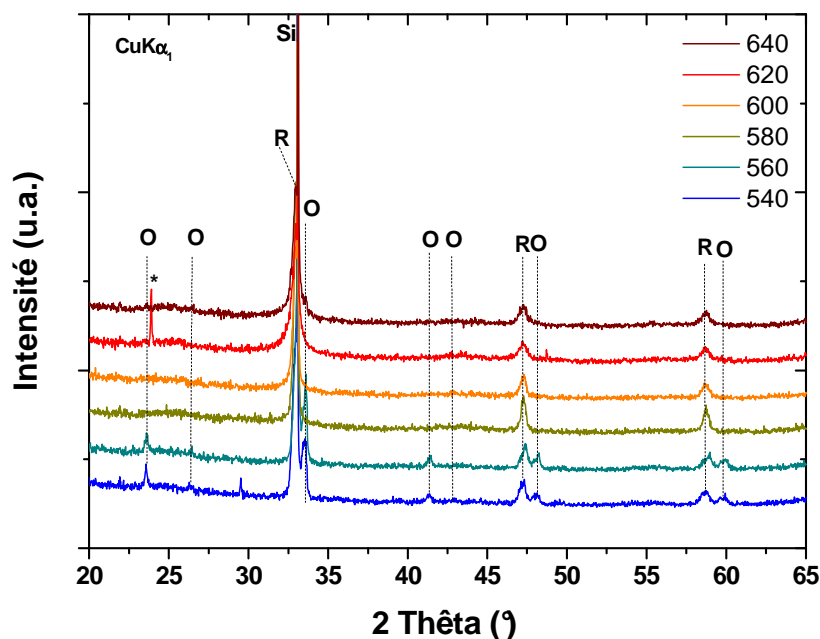


Fig. III-37. Diffractogrammes DRX des échantillons de NdNiO_{3-δ} après recuit. La perte progressive de l'oxygène est mise en évidence par un changement structural lorsque la température augmente : phase orthorhombique (O), phase rhomboédrique (R), impureté (*).

Les dépôts recuits à 540°C et 570°C présentent un dédoublement déjà important sur les réflexions (200)(121), (202)(040) et (240)(312) relatives à la structure orthorhombique. L'apparition de ces réflexions additionnelles indique que la cristallisation de la couche s'oriente vers une symétrie rhomboédrique. A partir de 580°C, la transition de phase rhomboédrique est clairement établie. L'épaisseur étant un paramètre constant entre les différents films, l'apparition de la structure est favorisée ici par l'activation thermique de la diffusion d'oxygène au sein de la matrice amorphe en cours de transformation.

III.6. Nécessité de couches barrières de SiO₂ et/ou de dépôts épais

Bien que le nickel +III soit stabilisé pendant l'étape de dépôt, le recuit de cristallisation sous air favorise la dégradation physico-chimique du matériau induite par la perte de l'oxygène. La synthèse de dépôts de faibles épaisseurs pour lesquels l'effet thermochrome est observable en transmission, est alors limitée par les conditions de recuit sous air insuffisantes pour obtenir une pérovskite présentant des propriétés optiques optimales. Pour y remédier, nous avons envisagé de déposer une couche barrière anti-diffusionnelle de SiO₂ sur la surface de nos films Nd-Ni-O amorphes. Cette couche a pour vocation de limiter le processus de relargage d'O₂ et de s'approcher des conditions de recuit

sous pression d'oxygène. En outre, les profils de composition SIMS réalisés sur les dépôts NdNiO_{3-δ}/Si ont également montré que des phénomènes interdiffusionnels ont lieu au niveau de l'interface film-substrat. A proximité de l'interface, on peut supposer que la diffusion modifie localement la stœchiométrie du film et ses propriétés. Ainsi la structure de bande se trouve modifiée par un dopage de substitution qui dégrade les propriétés électriques et optiques de la phase isolante. La réalisation de multicouches SiO₂/NdNiO_{3-δ}/SiO₂ a été retenue pour limiter ces différents effets.

Les substrats de silicium ont été recouverts par une couche SiO₂ de 150 nm d'épaisseur, déposée par pulvérisation magnétron. Les films de Nd-Ni-O ont ensuite été réalisés à 0,5 Pa suivant deux épaisseurs (150 nm et 800 nm) puis une nouvelle couche SiO₂ identique à la première a enfin été déposée. Les épaisseurs successives ont été vérifiées par profilométrie. Les dépôts ont ensuite subi un traitement thermique à 650°C sous air pendant 15 heures. La figure III-38 reporte les diffractogrammes RX des films SiO₂/NdNiO_{3-δ}/SiO₂ de 150 nm et 800 nm et d'un film référence de 150 nm n'ayant pas reçu de couches barrières.

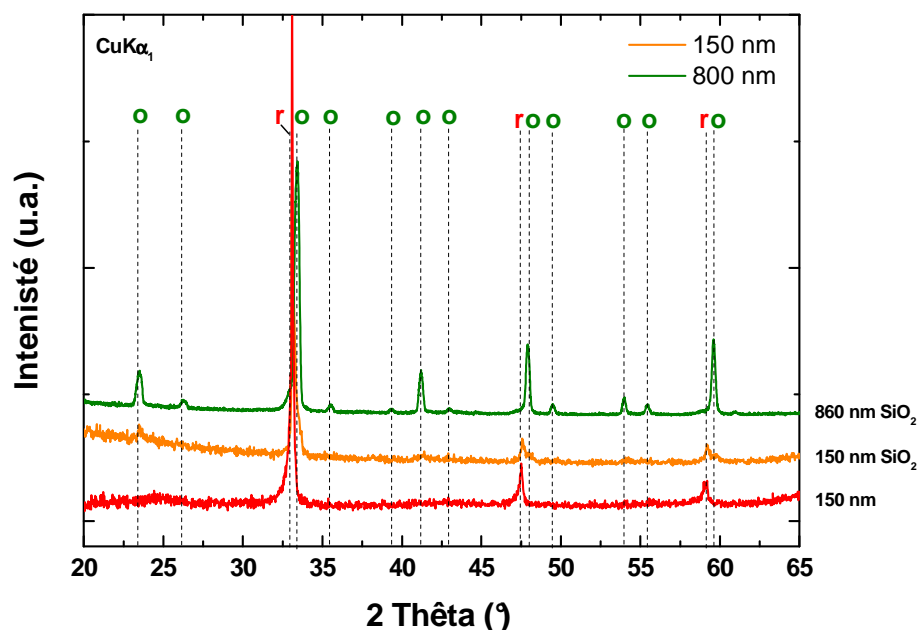


Fig. III-38. Diffractogrammes DRX de couches NdNiO_{3-δ} de 150 et 800 nm d'épaisseur sans couche barrière de SiO₂ et d'un multicouche SiO₂/NdNiO_{3-δ}/SiO₂.

Le film référence de 150 nm non protégé cristallise selon la structure rhomboédrique. Par contre, la couche barrière sur le film d'épaisseur identique limite largement le relargage d'O₂ car la phase orthorhombique y est cette fois détectable.

Par ailleurs, en augmentant l'épaisseur du dépôt on peut considérer que le processus de diffusion est considérablement limité ce qui favorise la stabilisation de la phase orthorhombique. Pour identifier le domaine de stabilité de la phase orthorhombique, des dépôts approchant une épaisseur de l'ordre du micron et protégés par la couche barrière SiO₂ ont été recuits entre 450°C à 800°C sous air (Fig. III-40). L'analyse des diffractogrammes (Fig. III-39) en incidence rasante montre que la pérovskite orthorhombique est très stable dans un large domaine de températures grâce à la présence de la couche de silice.

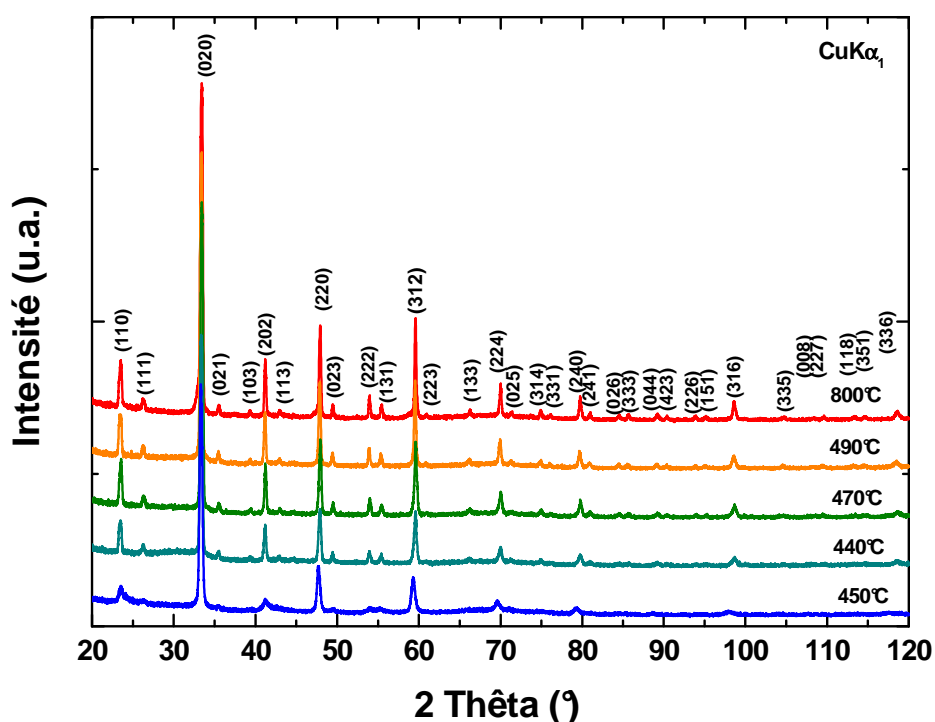


Fig. III-40. Effet de la température de recuit sur un multicouche SiO₂/NdNiO₃/SiO₂ : 150/1000/300 nm par suivi DRX.

Malheureusement, la caractérisation électrique des dépôts est entravée par la présence de la couche de SiO₂. La présence des deux couches de silice limite fortement la transmission infrarouge de l'échantillon de 150 nm. Cependant, les dépôts d'épaisseur avoisinant le micron ont pu être étudiés en réflexion. Les spectres en température de l'échantillon recuit à 650°C (Fig. III-41) montrent un contraste optique de l'ordre de 20% dans la bande III avec une transition qui se situe à -80°C. En général, le contraste en réflectance est moins important que le contraste en transmission (partie diffuse, pertes).

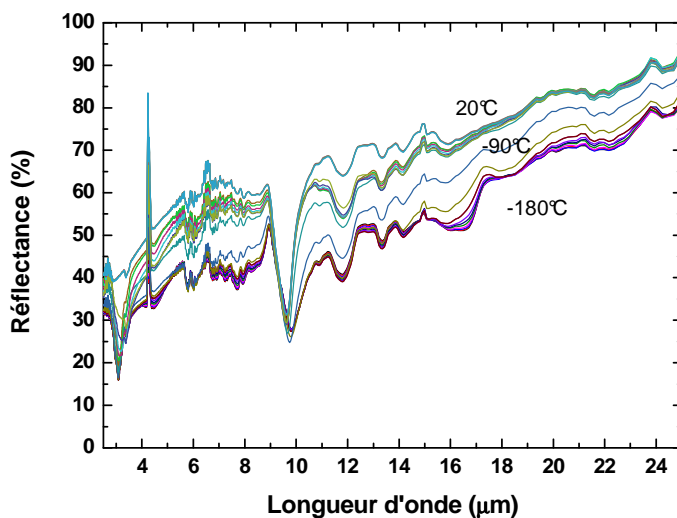


Fig. III-41. Spectre en réflexion infrarouge d'un multicouche SiO₂/NdNiO₃/SiO₂ : 150/1000/300 nm.

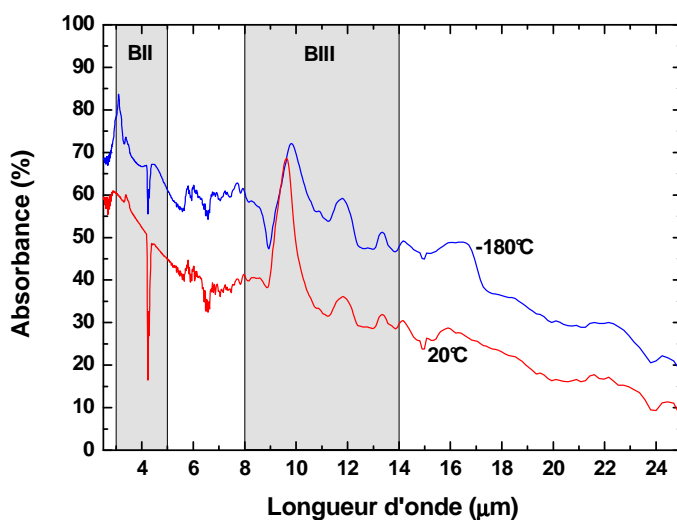


Fig. III-42. Spectre d'absorption infrarouge d'un multicouche SiO₂/NdNiO₃/SiO₂ : 150/1000/300 nm.

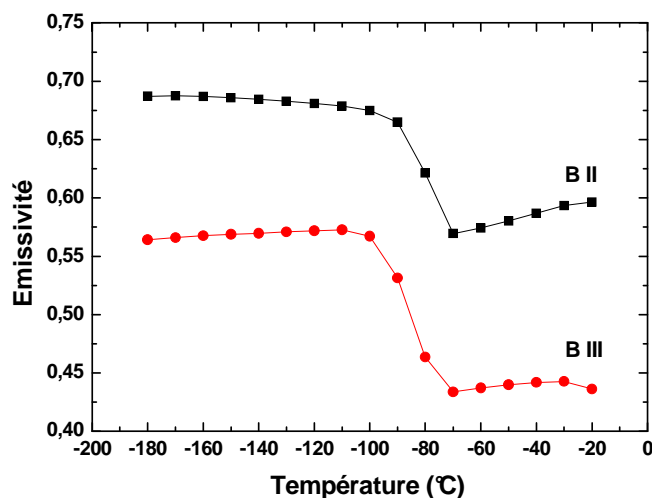


Fig. III-43. Évolution de l'émissivité d'un multicouche SiO₂/NdNiO₃/SiO₂ : 150/1000/300 nm dans les bandes II (3-5 μm) et III (8-14 μm).

Cet échantillon étant totalement opaque en transmission infrarouge du fait de son épaisseur, la transmittance T peut être négligée dans la relation de Kirchoff $A+R+T = 1$. On obtient donc directement l'absorbance A du film en fonction de sa réflectance R : $A=1-R$. L'évolution de l'absorbance est représentée sur la Fig. III-42. En outre, nous pouvons considérer qu'à chaque mesure, l'échantillon est à l'équilibre thermique. Dans ce cas, l'absorbance est directement égale à l'émissivité ε de l'échantillon. Nous avons donc reporté l'évolution de l'émissivité pour chacune des bandes II et III (Fig. III-43). Dans les deux domaines, l'émissivité diminue drastiquement autour de la température de transition située vers -80°C . La variation d'émissivité $\Delta\varepsilon$ entre -180°C et -20°C est de l'ordre de 11% dans la bande II et de 12% dans la bande III.

III.7. Étude de la réaction de cristallisation

III.7.1. Température de cristallisation

L'accès à la température de cristallisation T_c du nickelate est un paramètre essentiel en vue de l'optimisation du traitement thermique et de la qualité structurale des films. Par ailleurs, la détermination de la température de cristallisation du matériau est essentielle pour ajuster au mieux les paramètres thermiques de l'étude cinétique. En effet une cristallisation trop rapide à température élevée serait impossible à suivre temporellement. Les films de NNO de 150 et 300 nm d'épaisseur ont donc été recuits dans le four DRX de 150 à 800°C . La durée d'acquisition d'un spectre avoisine 15 min. Le film de 1000 nm a été recouvert d'une couche de SiO₂.

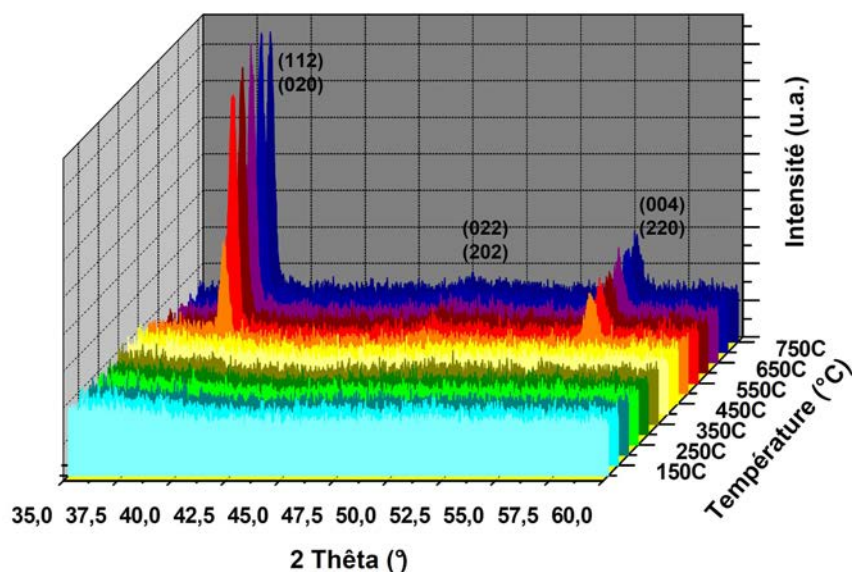


Fig. III-44. Suivi par DRX d'une montée en température d'un échantillon de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ amorphe de 300 nm sans barrière protectrice de SiO_2 (cristallisation de la phase rhomboédrique).

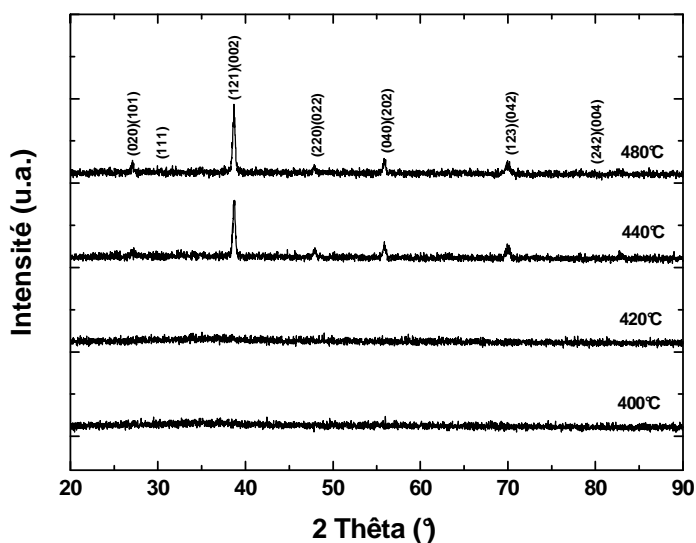


Fig. III-45. Suivi par DRX d'une montée en température d'un échantillon de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ amorphe de 300 nm avec une barrière protectrice de SiO_2 (cristallisation de la phase orthorhombique).

Les diffractogrammes DRX de la cristallisation des phases rhomboédrique (Fig. III-44) et orthorhombique (Fig. III-45) montrent que la T_c de la phase orthorhombique (430°C) est inférieure à la T_c de la phase rhomboédrique (470°C). La cristallisation se produit donc à une température bien plus faible que les valeurs minimales reportées jusqu'ici dans la littérature et qui se situent plutôt autour de 650°C [2] [12].

III.7.2. Cinétique de cristallisation

A ce stade de l'étude, nous abordons la cinétique de la réaction de cristallisation des films de NdNiO_{3-δ} amorphes. D'un point de vue conceptuel, il est envisageable de rendre compte plus précisément des mécanismes de diffusion et de croissance liés à la fois à la perte de l'oxygène et à la réaction de cristallisation de la phase amorphe lorsque celle-ci est chauffée. Le suivi cinétique peut donner des informations complémentaires sur le mode de germination et de croissance de la phase cristallisée et sur la manière dont l'oxygène diffuse dans le matériau. Nous exposerons dans un premier temps, quelques notions théoriques relatives à la germination qu'elle soit homogène ou hétérogène et à la cinétique de cristallisation des couches amorphes. La théorie classique de la cinétique de cristallisation et les différents modes de croissance qui en résultent seront aussi développés. A travers ce modèle et les résultats expérimentaux relatifs à la cristallisation des films de NdNiO_{3-δ}, nous déterminons les modes de croissance de ces films ainsi que certains paramètres les caractérisant.

a) Transformation en phase solide :

La cristallisation thermique en phase solide d'un matériau amorphe correspond à un changement de phase associé à la transformation de la phase amorphe en phase cristallisée. Pour qu'une transformation de phase puisse avoir lieu, il est nécessaire que l'enthalpie libre du système diminue lors de la transformation ($\Delta G < 0$). Cette condition purement thermodynamique est cependant loin d'être suffisante. En effet, la transformation d'une phase dans une autre exige généralement l'apparition de germes de la nouvelle phase lors de l'amorçage de la transformation. Ce sont de petits éléments de volume ayant une structure proche de la phase finale et qui sont séparés de la phase initiale par une interface d'énergie élevée. Ces germes qui sont caractérisés par un rapport surface sur volume élevé, possèdent une enthalpie libre de transformation plus importante que celle de la phase finale. La cristallisation des couches minces amorphes se produit donc généralement par germination (nucléation) suivie de la croissance de cristallites (germes).

b) Germination homogène et hétérogène :

L'apparition d'une nouvelle phase dans la phase initiale se produit, la plupart du temps de manière discontinue. Dans le domaine thermique où la transformation se produit

spontanément, on observe la formation d'îlots microscopiques correspondant aux germes qui croissent progressivement pour former les grains jusqu'à occuper tout l'espace disponible par coalescence. Dans une couche mince, la germination peut démarrer soit à la surface du solide, soit dans la totalité du volume de la couche, soit enfin à l'interface substrat-couche mince.

Lorsque le processus de création de nouveaux germes de taille critique suffisante pour être stables est permanent et homogène dans le matériau, on parle de germination homogène. La vitesse de formation des nouveaux germes, g' est alors proportionnelle au nombre de germes de taille critique à l'équilibre thermique et à la vitesse à laquelle ces germes sont susceptibles de croître. Le modèle permet d'exprimer la vitesse de germination en fonction de l'énergie libre de formation du germe de taille critique et de l'énergie libre de migration Δg_m . [44].

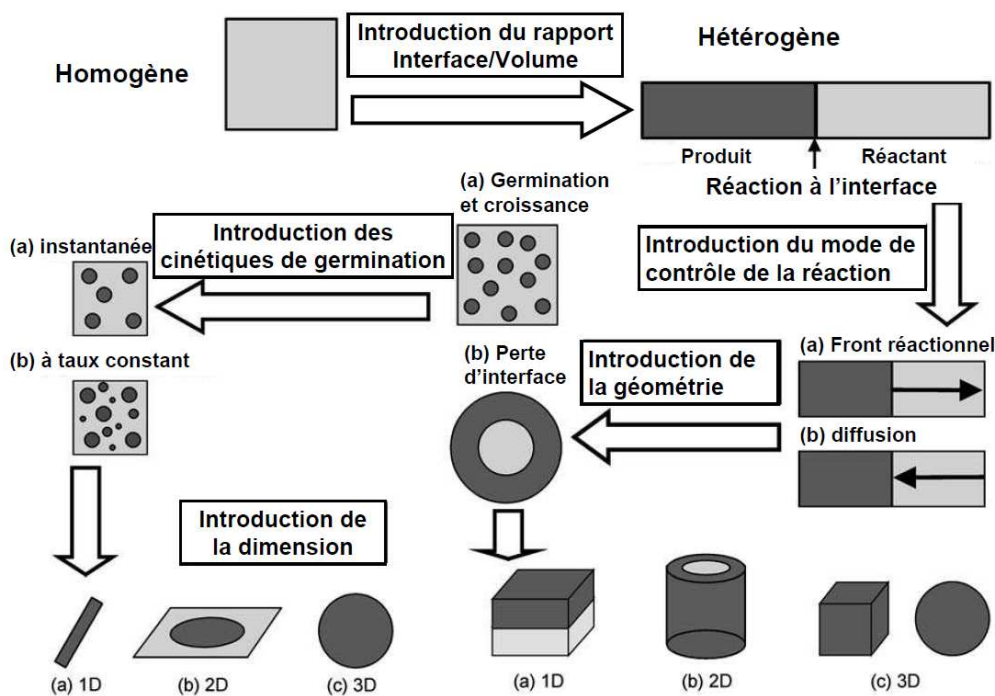


Fig.III-46. Diagramme schématisant les différents modes de cristallisation. D'après Koga *et al.* [45].

Au contraire, les inhomogénéités du matériau ou la présence d'impuretés à l'intérieur du dépôt constituent des défauts ponctuels qui réduisent l'enthalpie libre nécessaire à la formation d'une cristallite de taille critique. Ces variations locales de l'enthalpie libre critique favorisent la création des germes cristallins. On parle alors de processus de germination

hétérogène. En phase solide cristallisée, les germes se forment préférentiellement aux joints de grains ou sur les dislocations [46]. De la même manière, les germes peuvent apparaître préférentiellement à l'interface amorphe-cristal [47] [48]. En général, la germination est souvent hétérogène et se produit à l'interface couche-substrat. Cette interface réduit considérablement l'énergie libre critique de formation d'un germe stable. La présence d'impuretés au niveau de l'interface accroît la germination interfaciale. Dans la plupart des cas, les sites potentiels de germination hétérogène sont actifs dès le début de la transformation.

c) Théorie classique de la germination - Modèle de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami :

La cinétique globale de formation d'une phase au détriment d'une autre est décrite comme la succession de deux étapes : la germination des germes cristallins à laquelle est associé un taux de germination puis la croissance de ces germes. La fraction volumique transformée à un temps t pour un germe initié au temps τ s'exprime alors :

$$X_c(t) = \frac{4\pi}{3V_c} \int_0^t I(\tau) \left[\int_{\tau}^t g(t') dt' \right]^3 .d\tau \quad (\text{Éq. III-2})$$

où V_c représente le volume de la couche, $I(\tau)$ le taux de germination par unité de volume non transformé pour un germe formé au temps τ et $g(t')$ la vitesse de croissance du germe au temps t' pris après l'incubation. En supposant que la transformation est homogène dans tout le volume, la coalescence des zones cristallisées conduit à la fraction volumique cristallisée vraie :

$$X(t) = \frac{V - V_0}{V_m - V_0} = 1 - \exp[-X_c(t)] \quad (\text{Éq. III-3})$$

Où V est le volume du cristal, V_0 le volume initial du cristal (habituellement pris à zéro) et V_m le volume cristallisé maximal après une transformation complète. $X(t)$ est alors décrite par le modèle Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) [49] :

$$X(t) = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (\text{Éq. III-4})$$

La constante de vitesse k , dépendant essentiellement de la température, contient les termes associés à la cinétique et n , appelé exposant d'Avrami donne les informations sur la dimensionnalité de la transformation qu'elle soit contrôlée par la propagation d'une interface ou par un processus diffusionnel. Dans le cas de transformations pour lesquelles un seul mécanisme gouverne la transformation, les paramètres n et k sont significatifs des mécanismes de croissance ou de germination croissance.

On peut ainsi déduire aisément les paramètres n et k à partir de la représentation de l'équation linéarisée de KJMA :

$$\ln[-\ln(1 - X(t))] = n \ln(kt) \quad (\text{Éq. III-5})$$

Selon la valeur de l'exposant d'Avrami n , on peut distinguer plusieurs cas de croissance cristalline :

- lorsque la transformation s'effectue à partir de sites de germination saturés : $n=d/m$ (vitesse de germination nulle pour $t>0$).
- au contraire, lorsque le processus de germination est constant au cours de la transformation : $n=d/(m+1)$ (vitesse de germination constante pour $t>0$).

Le paramètre m décrit le mode de croissance de la phase cristallisée : $m=1$ pour une croissance interfaciale et $m=2$ pour un mécanisme de croissance volumique diffusionnelle. Le paramètre d représente la dimensionnalité de la croissance ($d=1, 2, 3$) [50]. Ces différents modes sont reportés sur la figure III-46.

Le principe de la mesure consiste donc à suivre par DRX l'évolution au cours de la transformation, l'aire du pic le plus intense de la phase attendue. L'aire maximale obtenue en fin de réaction lorsque la bosse amorphe a totalement disparu, est assimilée à un taux de transformation proche de l'unité. Les aires intermédiaires entre le début et la fin de la transformation sont alors ramenées à la fraction cristallisée selon cet étalonnage. Le suivi du pic de diffraction (020) et (104) respectivement pour les phases orthorhombique et rhomboédrique, donne un profil sigmoïdal caractéristique de la transformation (Fig. III-47). La courbe de cristallisation peut être décomposée en trois parties distinctes : une zone d'incubation des germes plus ou moins importante, un régime d'accélération de la

cristallisation dû à la croissance des grains puis enfin, une zone de saturation correspondant à la coalescence des grains (ralentissement de la cristallisation) puis à l'amélioration de la cristallinité.

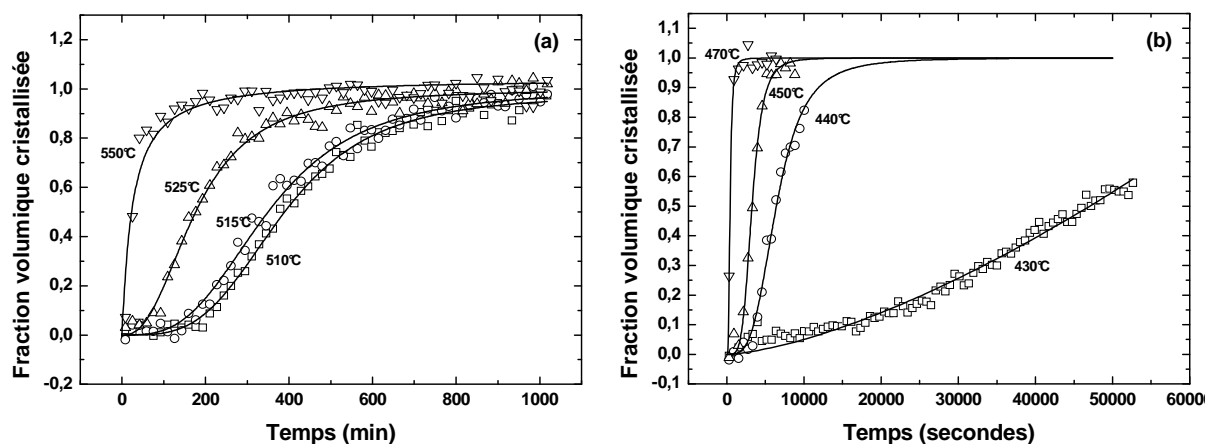


Fig. III-47. Représentation de l'avancement de la cristallisation au cours du temps des phases rhomboédrique (a) et orthorhombique (b)

En réalité, lorsqu'on applique la dépendance temporelle en t dans l'équation KJMA pour les courbes expérimentales, la linéarisation dans un repère $\ln[-\ln(1-X(t))]$ et $\ln(t)$ ne conduit pas tout à fait à des droites. Cette divergence a surtout été observée en début de réaction, principalement pour la phase rhomboédrique la plus déficitaire en oxygène. Cette évolution est probablement due à un changement des mécanismes de germination et/ou de croissance de la phase cristalline pendant la transformation. L'écart à la linéarité indique une variation des paramètres k et n au cours de la transformation. Avrami a d'ailleurs proposé différentes définitions de ces coefficients en fonction du taux de germination $I(\tau)$ et de la vitesse de croissance $g(t')$ qui varient fortement au cours de la transformation. Cependant, par simplicité, il est souvent d'usage de prendre les coefficients k et n constants et d'ajuster les courbes expérimentales par une droite dite droite d'Avrami [51]. Néanmoins, de telles variations peuvent être limitées en définissant judicieusement l'origine du temps apparent. L'approche qui a été adoptée (Éq. III-2) sépare le temps de germination τ et le temps de croissance t' . Comme la transformation est isotherme, le taux de germination varie très fortement pendant la période d'incubation alors que la vitesse de croissance va passer d'une valeur nulle à une valeur finie. De ce fait, en plaçant l'origine des temps après l'incubation, les paramètres n et k intègrent des variations moins importantes de $I(\tau)$ et $g(t')$. Le fait de prendre k et n constants au cours de la réaction est donc un argument en faveur de l'origine des temps au début de la croissance et une régression linéaire de type Avrami. La prise en

compte du temps d'incubation τ permet de définir de cette manière le temps réel de réaction $t' = t - \tau$. Les courbes linéarisées qui intègrent le temps réel de réaction présentent ainsi une meilleure linéarité sur le domaine étudié, là où la transformation est la plus importante (Fig. III-48). Les paramètres d'Avrami issus des ajustements aux points expérimentaux sont reportés dans la table III-5.

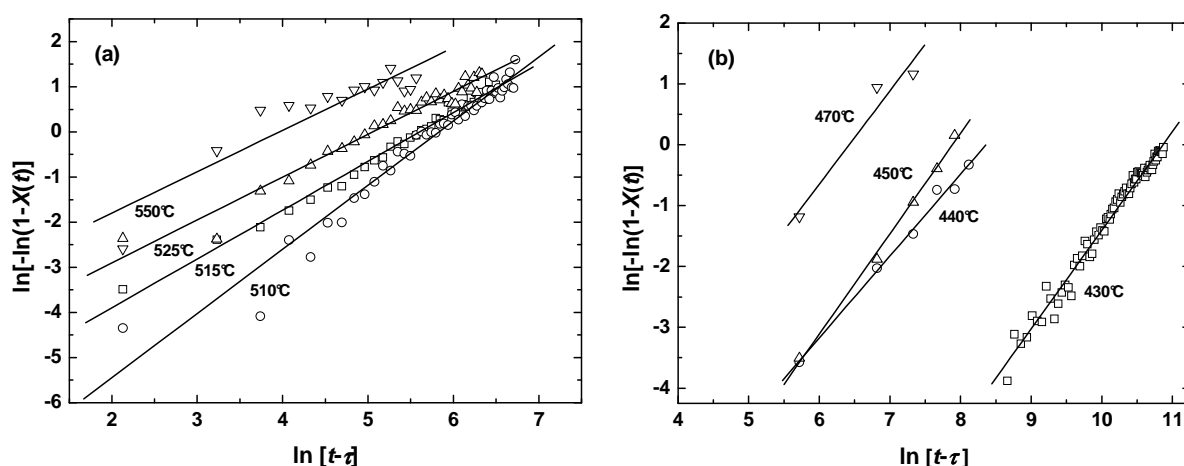


Fig. III-48. Linéarisation d'Avrami pour chaque courbe en température de la phase rhomboédrique (a) et de la phase orthorhombique (b).

structure	T(°C)	τ (s)	$k \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)	n
Orthorhombique	430	5 436	0,19 ± 0,05	1,62 ± 0,3
	440	604	2,27 ± 0,06	1,34 ± 0,3
	450	604	3,78 ± 0,12	1,65 ± 0,6
	470	0	15,96 ± 0,50	1,53 ± 0,6
Rhomboédrique	510	10 605	29,15 ± 0,8	1,42 ± 0,05
	515	5 555	36,90 ± 0,9	1,08 ± 0,02
	525	3 535	63,90 ± 1,3	0,95 ± 0,04
	550	0	185,18 ± 4	0,91 ± 0,11

Table III-5. Paramètres d'Avrami associés à la réaction de cristallisation de NdNiO_{3- δ} recuit avec et sans une barrière de diffusion en silice.

Le coefficient d'Avrami de la phase orthorhombique est proche de 1,50. Cette valeur de pente comprise entre 1 et 2 suggère que deux combinaisons paramétriques sont envisageables : soit une croissance à germination constante au cours de la réaction ($d/(m+1)$ avec $d=3$ et $m=1$), soit une croissance à partir des sites de germination présents (d/m avec $d=3$ et $m=2$). Dans les deux cas $d=3$ et la croissance des germes s'effectue selon une géométrie tridimensionnelle. Les micrographies MEB de la surface des échantillons après recuit montrent la présence de grains sphéroïdaux dans le film orthorhombique (Fig.III-49a). Cette

observation corrobore donc une croissance à trois dimensions suggérée par le modèle d'Avrami ($d=3$). En revanche, l'hypothèse d'une croissance volumique à caractère diffusionnel ($m=2$) est peu probable car la cristallisation de la phase orthorhombique implique une diffusion limitée (en particulier celle de l'oxygène). En outre, la cristallisation d'une phase cristalline dans un film amorphe se produit en général depuis une interface où l'énergie est la plus élevée [52] [53]. La vitesse de germination est dans ce cas constante au cours du temps.

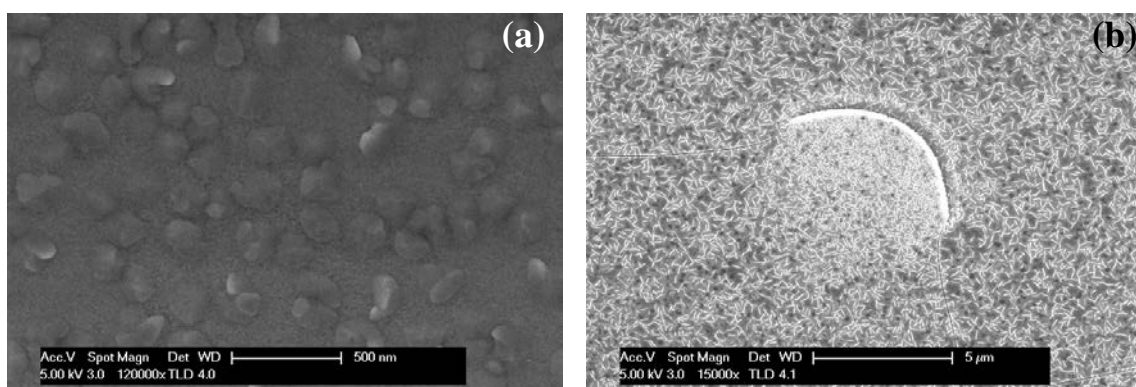


Fig. III-49. Micrographies MEB de la surface d'un échantillon cristallisé dans une structure orthorhombique (a) et rhomboédrique (b).

La croissance de la phase rhomboédrique suit la loi d'Avrami avec un coefficient sensiblement proche de 1. Le mode de croissance est nécessairement de la forme d/m soit avec $d=1$ et $m=1$ ou soit avec $d=2$ et $m=2$. Dans les deux cas, la transformation s'effectue à partir d'une germination instantanée. Dans le premier cas, la cristallisation de la phase rhomboédrique est gouvernée par une croissance à partir de l'interface film-substrat. Ce mode génère une croissance unidimensionnelle qui est particularisée par une morphologie granulaire de géométrie cylindrique. Cependant, la micrographie MEB de l'échantillon recuit à 550°C (Fig. III-49b) révèle une structure complètement différente de l'échantillon orthorhombique ou même d'une granulosité cylindrique. La présence de grains lamellaires suggère au contraire une croissance bidimensionnelle. Cette observation concorde avec le mode $d=2$, $m=2$ pour lequel la diffusion joue un rôle prépondérant pendant la transformation. Il est également intéressant de remarquer que le coefficient d'Avrami diminue légèrement avec la température. Il passe en effet de 1,5 à 510°C à 1 pour une température de 550°C. Cette décroissance est la signature d'un changement des mécanismes de croissance probablement lié à l'accroissement des processus diffusionnels avec l'expansion thermique du réseau.

Quelle que soit la symétrie considérée, la croissance de la phase cristalline est dominée par des phénomènes de transport au sein de la couche. Malheureusement, le modèle d'Avrami ne nous permet pas d'identifier précisément quelles sont les espèces qui diffusent lors du traitement thermique. En revanche, la période d'incubation précédant la cristallisation de la phase rhomboédrique est largement supérieure à celle de la phase orthorhombique bien que la température de cristallisation soit plus haute. Ce temps de latence laisse penser que l'oxygène est le principal élément impliqué. En effet, les analyses RBS ont clairement montré que le traitement thermique de cristallisation engendre un relargage d'une partie de l'oxygène contenu dans le dépôt. Par ailleurs, il a été montré que dans le composé Sm_xNd_{1-x}NiO₃, la réduction du nickel se produit par l'intermédiaire de deux décompositions successives qui apparaissent dès 350°C et 450°C [17]. Ces deux réactions se situent dans le même domaine thermique que la température de cristallisation de nos dépôts. Ainsi, des conditions de dépôt et de recuit engendrant des films rhomboédriques entraînent une réaction de cristallisation qui est précédée d'une période d'incubation plus importante et pendant laquelle une partie de l'oxygène moléculaire et de l'oxygène atomique recombinaient va être expulsée. Ce processus peut se poursuivre dans la phase amorphe non cristallisée pendant l'étape de croissance de la phase cristallisée expliquant finalement la présence de phénomènes diffusionnels pendant la croissance.

d) Énergie d'activation de la réaction de cristallisation :

D'une manière générale, la stabilité thermique d'un système est décrite par son enthalpie libre G . La transformation d'une phase amorphe en une phase cristalline est gouvernée par la différence d'enthalpie libre ΔG entre les deux états.

En fournissant une énergie suffisante, le système initialement amorphe pourra se transformer pour atteindre son état le plus stable (phase cristallisée). Ce phénomène est schématisé sur la Fig. III-50. L'énergie d'activation représente la barrière d'enthalpie libre à franchir pour passer de la phase amorphe à la phase cristalline. Étant donné que cette énergie n'est apportée que par des effets thermiques, l'énergie d'activation E_A est liée à la température de cristallisation du matériau. Plus ces deux paramètres seront importants, plus la phase amorphe sera thermiquement stable et difficile à cristalliser.

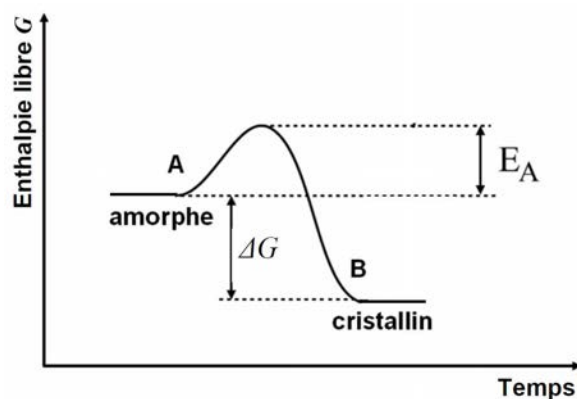


Fig. III-50. Variation de l'enthalpie libre d'un système en fonction de l'avancement de la réaction cristallisation à l'état solide.

Pour un processus thermiquement activé, l'énergie d'activation associée à la réaction de cristallisation peut être décrite selon l'équation d'Arrhenius :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{Éq. III-6})$$

La pente correspondant à la linéarisation de cette équation donne l'énergie d'activation de la réaction. Le tracé de ces courbes obtenues à partir des constantes de vitesses est proposé ci-dessous pour chaque structure :

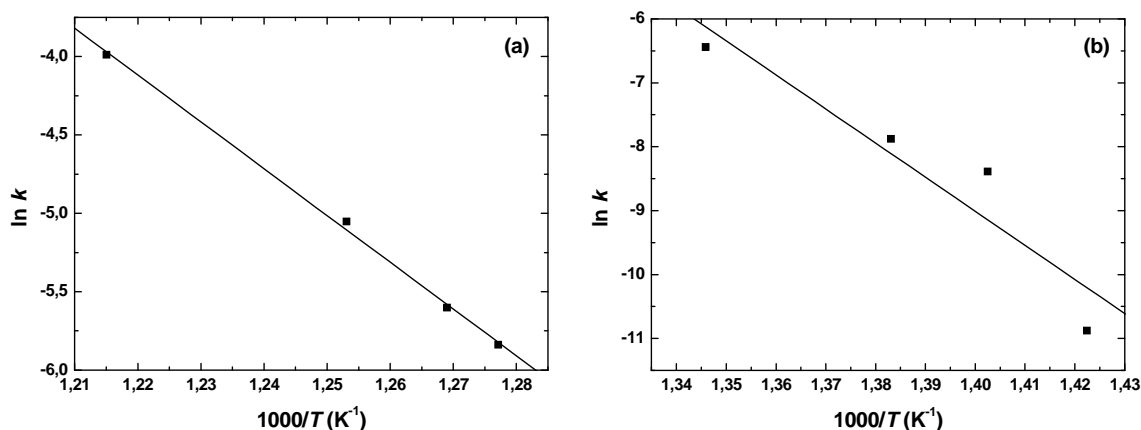


Fig. III-51. Linéarisation de la loi d'Arrhenius donnant l'énergie d'activation de la pérovskite rhomboédrique (a) et orthorhombique (b).

L'ajustement des points expérimentaux par une droite donne une énergie d'activation de cristallisation égale à $248 \pm 77 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la phase rhomboédrique. Cette valeur correspond typiquement à l'ordre de grandeur de l'énergie qu'il faut apporter pour cristalliser une couche mince de pérovskite. Wu *et al.* [54] reportent une énergie d'activation de

crystallisation de la pérovskite Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ élaborée par méthode sol-gel de l'ordre de 270 kJ.mol⁻¹ à 310 kJ.mol⁻¹. Cependant, les auteurs notent que l'énergie peut évoluer significativement selon le procédé et les conditions d'élaboration. En revanche, l'énergie d'activation de la cristallisation orthorhombique est estimée à 455 ± 113 kJ.mol⁻¹. L'énergie qu'il faut fournir pour cristalliser la phase orthorhombique est environ deux fois plus importante ce qui justifie l'emploi de recuits sous pression d'oxygène à haute température (750-800°C), un recuit à plus basse température donnant généralement la phase rhomboédrique [12].

Pour rendre compte de la vitesse de cristallisation de chaque phase en fonction de la température, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ a été calculé à partir des constantes de vitesse issues du modèle d'Avrami selon l'expression $t_{1/2}=(\ln 2)/k$. La représentation de $t_{1/2}$ en fonction de la température est proposée sur la Fig. III-52.

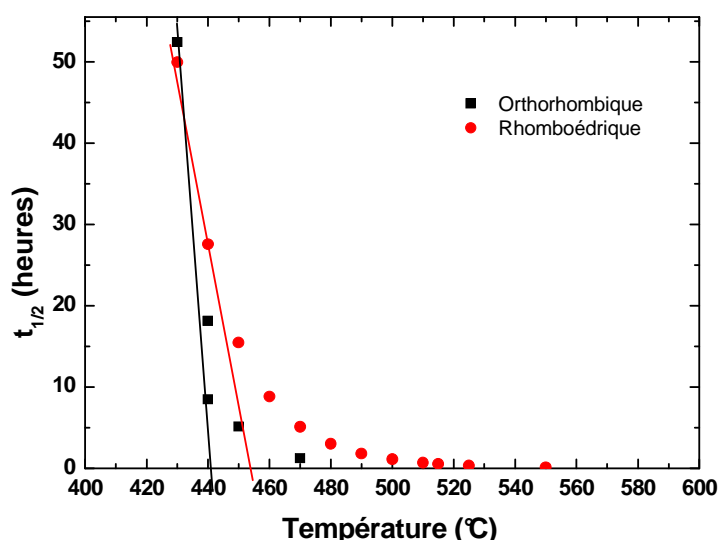


Fig. III-52. Représentation du temps de demi-réaction en fonction de la température pour les phases orthorhombique et rhomboédrique. La partie inférieure de la courbe rhomboédrique a été extrapolée à partir de l'énergie d'activation.

Le tracé de l'asymptote verticale de cette fonction permet d'évaluer la température de cristallisation et de comparer celle-ci à la température estimée par le suivi DRX. Les températures de cristallisation de la phase rhomboédrique ayant été prises entre 510°C et 550°C, la partie inférieure de la courbe (400-510°C) a été extrapolée en recalculant les constantes de vitesse à partir de la loi d'Arrhenius. Les températures de cristallisation ont ainsi été évaluées par cette méthode à 441°C pour la phase orthorhombique et 453°C pour la phase rhomboédrique. Ces valeurs sont plus faibles que les températures de cristallisation

évaluées par suivi DRX en raison de la latence de la réaction à basse température. Mais ces deux tracés suggèrent que $t_{1/2}$ de la phase orthorhombique est minimisé entre 441°C et 490°C. On peut donc estimer la fenêtre de cristallisation de la pérovskite entre 440°C et 450°C.

Le temps de demi-réaction de la phase orthorhombique est inférieur à celui de la phase rhomboédrique. Ce résultat corrobore l'apparition de la phase orthorhombique avant la phase rhomboédrique sur les échantillons les moins épais et non protégés par une barrière de SiO₂.

III.8. Conclusions

La synthèse de couches minces de NdNiO_{3- δ} par co-pulvérisation magnétron a été réalisée selon un procédé se déroulant en deux temps. D'abord, l'étape de dépôt permet de déposer une phase métastable amorphe sur-stœchiométrique en O₂ contenant exclusivement Ni³⁺. Dans un second temps, les revêtements subissent un traitement thermique *ex situ* qui permet de cristalliser sous air la phase orthorhombique dès 470°C. Les conditions thermiques explorées au cours de ce travail sont bien plus basses que les valeurs reportées dans la littérature. Ces conditions douces sont obtenues grâce à la stabilisation du Ni³⁺ avant le recuit qui dans notre cas, a uniquement pour but de cristalliser le matériau.

Les aspects cinétique et thermodynamique sont fortement corrélés au cours du processus de cristallisation. Leur contrôle est déterminant et permet de privilégier la cristallisation de la phase orthorhombique. Nous avons vu que l'on peut en effet orienter favorablement la cristallisation vers la structure orthorhombique en limitant la diffusion de l'oxygène qui est un processus thermiquement activé dès 350°C. L'énergie d'activation de la réaction de cristallisation de la phase orthorhombique est deux fois supérieure à celle de la phase rhomboédrique. Par conséquent, le procédé thermique doit assurer une cinétique de cristallisation suffisamment rapide pour limiter la diffusion d'O₂ et former la phase orthorhombique. Alternativement, l'augmentation de la densité et de l'épaisseur des films limite les processus diffusionnels occasionnés. Enfin, la réalisation de couches barrières de diffusion en SiO₂ a été testée. Elle a montré qu'il est possible de maintenir l'oxygène au sein de la couche durant le recuit et de s'approcher des conditions de recuit sous pression d'oxygène. La couche barrière de SiO₂ est garante des propriétés thermochromes des revêtements de faible épaisseur pouvant par la suite s'intégrer à des systèmes fonctionnant en transmission.

Références bibliographiques :

- [1] M. Zaghrioui, *Synthèse par pulvérisation et caractérisation de couches minces de NdNiO₃. Etude de la transition métal isolant par la spectrométrie Raman*. Thèse, Université du Maine (2000).
- [2] F. Capon, D. Horwat, J. F. Pierson, M. Zaghrioui and P. Laffez, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 182006 (2009).
- [3] P. Briois, F. Perry and A. Billard, *Thin Solid Films*, **516**, pp. 3282-3286 (2008).
- [4] N. Tranvouez, J.F. Pierson, F. Capon and Ph. Bauer, *Surface and Coatings Technology*, **205**, S254–S257(2011).
- [5] Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition, CRC Press, pp. 10-202 (2007-2008).
- [6] T. Yamazaki, K. Matsuda and H. Nakatami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, pp. 1304-1309 (1990).
- [7] H. Windishmann, *Crit. Rev. Sol. State Mat. Sci.*, **17** (6), pp. 547-596 (1992).
- [8] D. Merces, *Effet de la température de la cible ou d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de la décharge sur l'instabilité du processus de pulvérisation réactive du titane ou du zirconium par un plasma Ar/N₂ ou Ar/O₂*. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (2001).
- [9] M. L. Medarde, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 1679 (1997).
- [10] R. Mahesh, K. R. Kannan and C. N. R. Rao, *J. of Solid State Chem.*, **114**, pp. 294-296 (1995).
- [11] M. Petitjean, *Propriétés et réactivité de ferromanganites de lanthane strontium, cathodes de piles à combustible SOFC*, Thèse, Université de Bourgogne (2003).
- [12] J. K. Vassiliou, M. Hornbostel, R. Ziebarth and F. J. Disalvo, *J. Solid State. Chem.*, **81**, 2, 208-216 (1989).
- [13] N. Tranvouez, *Elaboration et caractérisation de films minces de cuprates de lanthane*, Thèse, Université de Lorraine (2012).
- [14] J. H. Kuo, H. U. Anderson and D. M. Sparling, *J. of Solid State Chemistry*, **83**, pp. 52-60 (1989).
- [15] A. N. Grundy, B. Hallstedt and L. J. Gauckler, *Computer Coupling of the Phase Diagrams and Thermochemistry*, **28**, 191-201 (2004).
- [16] I. V. Nikulin, M. A. Novojilov, A. R. Kaul, S. N. Mudrestova and S. V. Kondrashov, *Material Research Bulletin*, **39**, pp. 775-791 (2004).
- [17] C. Napierala, C. Lepoittevin, M. Edely, L. Sauques, F. Giovanelli, P. Laffez and G. van Tedeloo, *J. of Solid State Chem.*, **183**, 7, pp.1663-1669 (2010).

- [18] K. S. Kim, W. E. Battinger, J. W. Amy and N. Winograd, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **5**, pp. 351-367 (1974).
- [19] K. Galicka, J. Szade, P. Ruello, P. Laffez and A. Ratuszna, *Appl. Surf. Science*, **255**, pp. 4355-4361 (2009).
- [20] D. D. Sarma and C. N. R Rao, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **20**, 25 (1980).
- [21] M. Yuste, R. Escobar Galindo, I. Caretti, R. Torres and O. Sánchez, *J. of Phys. D : Appl. Phys.*, **45**, 025303 (2012).
- [22] J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 418 (1985).
- [23] P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang and T. C. Huang, *J. Solid State Chem.*, **91**, 225 (1991).
- [24] J. L. Garcia Munoz, J. Rodriguez Carvajal, P. Lacorre and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **46**, 4414 (1992).
- [25] J. L. García-Muñoz, M. A. G. Aranda, J. A. Alonso and M. J. Martínez-Lope, *Phys. Rev. B*, **79**, 134432 (2009).
- [26] M. Zeuner, H. Neumann, J. Zalman and H. Biederman, *J. Appl. Phys.*, **83**, 5083 (1998).
- [27] S. Mraz and J. M. Schneider, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 051502 (2006).
- [28] K. Van Aeken, S. Mahieu and D. Depla, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 205307 (2008).
- [29] S. Mahieu and D. Depla, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 121117 (2007).
- [30] E. G. Spencer and P. H. Schmidt, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**, S52 (1971).
- [31] J. A. Thornton and D. W. Hoffman, *Thin Solid Films*, **171**, 5 (1989).
- [32] H. W. Ryu, G. P. Choi, W. S. Lee and J. S. Park, *J. of Materials Science*, **39**, pp. 4375-4377 (2004).
- [33] P. Laffez, M. Zaghrioui, R. Retoux and P. Lacorre, *J. of Magn. Magn. Mater.*, **211**, pp. 111-117 (2000).
- [34] P. Laffez, P. Ruello and P. Edely, *Leading-Edge Material Science Research*, Ch. 5, pp. 139-174 (2007).
- [35] G. Catalan, R.M. Browman and J. M. Gregg, *J. Appl. Phys.*, **87**, 1606 (2000).
- [36] A. Tiwari, J. Narayan, C. Jin and A. Kvit, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 8 (2002).
- [37] A. Tiwari, C. Jin and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 21 (2002).

- [38] G. Abadias and Ph. Guerin, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 111908 (2008).
- [39] X. Obradors, L. M. Paulius, M. B. Maple, J. B. Torrance, A. I. Nazzal, J. Fontcuberta and X. Granados, *Phys. Rev. B*, **47**, 12353 (1993).
- [40] A. Tiwari and K. P. Rajeev, *Solid State Commun.*, **109**, 119 (1999).
- [41] T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P. K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo and Y. Shigesato, *Thin solid films*, **445**, pp. 219-223 (2003).
- [42] P. Laffez, M. Zaghrioui, I. Monot, T. Brousse and P. Lacorre, *Thin Solid Films*, **354**, pp. 50-54 (1999).
- [43] M. Couzi et P. Van Huong, *J. de Chimie Physique*, **9**, 1339-1347 (1972).
- [44] K. Zellama, *Contribution à l'étude des transports atomiques dans les semiconducteurs amorphes du groupe IV*, Thèse, Université de Paris Sud (1981).
- [45] N. Koga and H. Tanaka, *Thermochimica Acta*, **388**, pp. 41-61 (2002).
- [46] J. W. Christian, "Phase transformation physical Metallurgy", *Ed. P. W. Cahn*, North Holland, NY, Chap. X (1970).
- [47] R. Sinclair, J. Morgiel, A. S. Kirtikar, L. W. Wu, and A. Chiang, "Direct observation of crystallization in silicon by In situ high resolution electron microscopy", *Ultramicroscopy*, **51**, p. 41 (1993).
- [48] C. Spinella, S. Lombardo and F. Priolo, *J. Appl. Phys.*, **84**, p.5383 (1998).
- [49] M. Avrami, Kinetics of phase change III, *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941).
- [50] Y. Choi, M. Jung and Y. K. Lee, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **12**, 7, F17-F19 (2009).
- [51] A. M. Habraken, *Contribution à la modélisation du formage des métaux par la méthode des éléments finis*, Thèse, Université de Liège (1989).
- [52] R. Bisaro, J. Magarifio, K. Zellama, S. Squelard, P. Germain and J. F. Morhange, *Phys. Rev. B*, **31**, 3568 (1985).
- [53] J. Morgiel, I. W. Wu, A. Chiang and R. Sinclair, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **182**, 191 (1990).
- [54] A. Wu, P. M. Vilarinho, I. Reaney and I. M. Miranda Salvado, *Chem. Mater.*, **15**, pp. 1147-1155 (2003).

Chapitre IV

Étude du système $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$

Chapitre IV : Étude du système $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$

IV.1. Synthèse en mode de co-pulvérisation hybride radiofréquences – courant continu

Dans la première partie de ce travail, nous avons choisi d'adopter la composition proposée par Laffez *et al.* [1] dans le cas du manganite massif $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ (notée SCMO 35/65). Cette composition présente un effet thermochrome autour de 13°C et un contraste optique de l'ordre de 77% dans la bande III. La transposition de cette composition dans le cas de couches minces a d'abord pour objectif de valider la faisabilité de manganites thermochromes par procédé magnétron et ensuite de comparer nos résultats à ceux obtenus par Laffez *et al.* [1] [2] [3] dans le cas du massif.

L'élaboration de couches minces $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ thermochromes par pulvérisation cathodique magnétron est fortement conditionnée par la maîtrise de la stœchiométrie du revêtement lors du procédé de dépôt. En effet, dans les pérovskites, la température de transition et le contraste optique du matériau sont nettement dépendant du taux de substitution de la terre rare et des écarts à la stœchiométrie. La pulvérisation simultanée de trois éléments au moyen de deux cathodes peut être réalisée de plusieurs manières : en utilisant à la fois une cible pure et une cible alliée [4] ou bien une cible composite, c'est-à-dire constituée de la juxtaposition de plusieurs métaux. L'utilisation d'une cible alliée a été dans un premier temps privilégiée car sa fabrication est simple, peu coûteuse et sa stœchiométrie facilement ajustable selon la composition visée. Une cible $\text{Ca}_{0,39}\text{Mn}_{0,61}$ d'une pureté égale à 99,5 % a donc été acquise auprès d'*Inland Europe*. Cette stœchiométrie a été calculée pour réaliser un dépôt SCMO 35/65 et de fixer sur la composition proposée par Laffez *et al.* dans le cas du massif. Cependant, il a été difficile de travailler avec cette cible car les premiers tests de pulvérisation ont montré que les polarisations Dc et Dc pulsé génèrent des micro-arcs qui s'opposent à l'auto-entretien de la décharge. Nous avons donc cherché l'origine de cette instabilité électrique. En réalité, la cible présente un comportement électrique fortement résistif. Les analyses structurales et chimiques par DRX et par MEB/EDS (Fig. IV-1 a et b) révèlent qu'elle est constituée des oxydes CaO et MnO_x et possède une microstructure très poreuse. Ce type de microstructure associée à la présence d'oxydes suggère que la cible a été probablement réalisée selon un procédé de fabrication faisant intervenir un frittage des oxydes constitutifs en conditions non réductrices.

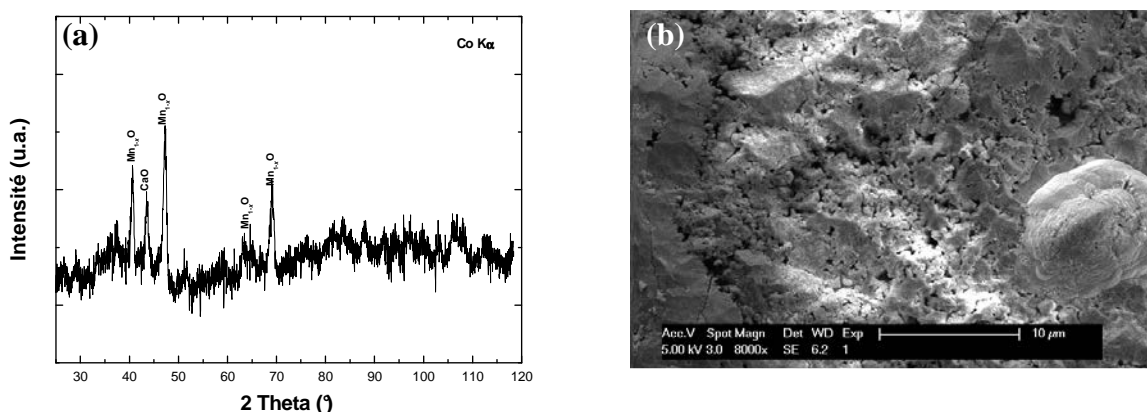


Fig. IV-1. Diagramme de diffraction RX avec identification des oxydes CaO et MnO_x (a) et micrographie MEB de la cible frittée $\text{Mn}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{O}_x$ (b).

En raison de son comportement fortement résistif, seule la polarisation en mode radiofréquence assure l'entretien de la décharge et la pulvérisation de la cible $\text{Mn}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{O}_x$. Nous avons donc utilisé ce mode de pulvérisation en réglant en puissance à l'aide d'un générateur de type ACG-5 ENI Power systems. La décharge relative à la cible de Sm est quant à elle réglée à courant constant avec un générateur MDX 500 Advanced Energy. Les conditions de synthèse sont reportées dans la table IV-1. Elles montrent que pour obtenir la composition souhaitée et une vitesse de dépôt acceptable, une puissance de 250 W est nécessaire sur la cible $\text{Mn}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{O}_x$ alors que l'intensité imposée sur la cible de Sm est très faible.

	Cible $\text{Mn}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{O}_{1-x}$	Cible Sm
Puissance (W)	250 (régulation)	induite
Intensité (A)	-	0,05 à 0,15
Distance cible-substrat (cm)	5	10
Pression de dépôt (Pa)		0,3
Débit O_2/Ar (sccm)		10/20
Vitesse de dépôt (nm/min)		2,3

Table IV-1. Conditions de synthèse de SCMO 35/65 à partir d'une cible $\text{Mn}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{O}_x$ et d'une cible de Sm pulvérisées respectivement en modes RF et DC.

L'incorporation de Sm dans le dépôt est importante en comparaison de l'intensité appliquée sur la cible (0,05 A à 0,15 A). La pulvérisation préférentielle de cette cible est due à la propagation et à la perturbation de l'onde Rf au sein du bâti expérimental dont la conception n'est pas adaptée à ce type de polarisation. En effet, l'onde Rf appliquée à la cible

alliée passe par les circuits de refroidissement des magnétons et crée un effet de « sur-pulvérisation » de la cible de Sm. Pour minimiser ce phénomène, la distance cible-substrat a été augmentée dans le cas du Sm (10 cm) et diminuée dans le cas de la cible $\text{Mn}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{O}_x$ (5 cm). L'embranchement des circuits de refroidissement en eau a été par ailleurs éloigné pour amplifier l'amortissement de l'onde Rf entre les deux magnétons.

IV.1.1. Homogénéité chimique des films

Les premiers dépôts de SCMO ont été élaborés selon les conditions expérimentales reportées *ut supra*. Rappelons que les flux en oxygène et en argon sont respectivement égaux à $10 \text{ cm}^{-3}.\text{min}^{-1}$ et $20 \text{ cm}^{-3}.\text{min}^{-1}$. Dans un premier temps, le but est d'optimiser la composition chimique des dépôts. Nous avons mené une étude systématique portant sur l'homogénéité chimique en fonction de la position du substrat par rapport à l'axe des magnétons, du courant appliqué à la cible de Sm et de la composition chimique du gaz plasmagène.

Un film de SCMO a été déposé sur une languette de cuivre positionnée suivant le rayon du porte-substrat selon les conditions reportées dans la Table IV-1. Le cuivre a été ici retenu afin d'éviter tout recouvrement des raies d'émission des constituants avec celles du substrat en analyse EDS. La Fig. IV-2 reporte l'évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la distance au centre du porte-substrat. La courbe en cloche est caractéristique des lois d'émission des particules pulvérisées. Toutefois, on peut remarquer que son maximum n'est pas exactement centré en face de l'axe des magnétons mais plutôt vers le centre du porte-substrat en raison de la pulvérisation simultanée des deux cibles.

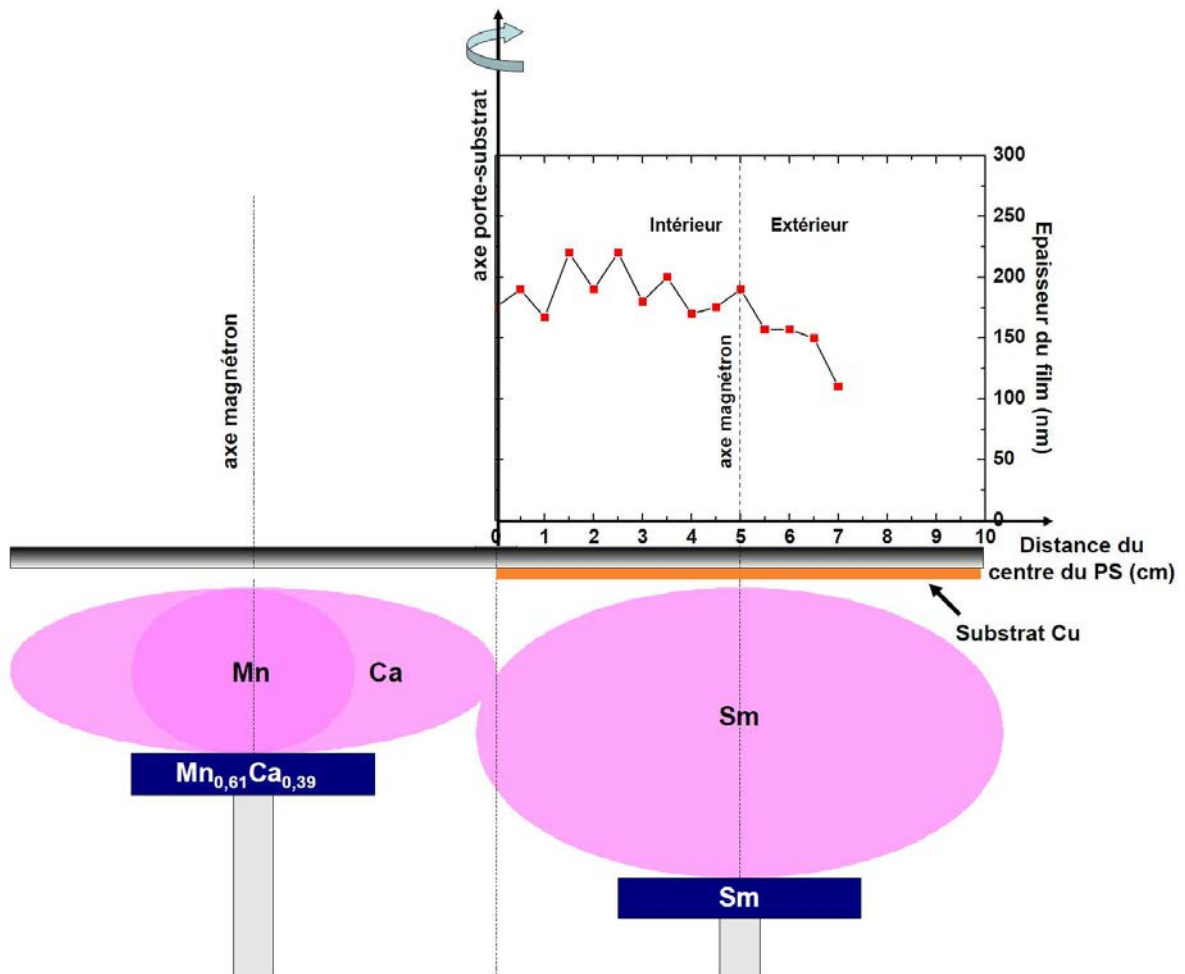


Fig. IV-2. Représentation du dispositif expérimental et évolution de l'épaisseur du film le long du porte-substrat pour un dépôt de SCMO déposé en mode hybride Rf-Dc pulsé à 10ccO₂/20ccAr.

La composition chimique a été mesurée par EDS sur toute la longueur de l'échantillon avec un pas de 0,5 cm. Les rapports atomiques Mn/Ca et Sm/Ca sont illustrés sur la Fig. IV-3 en fonction de la distance par rapport au centre du porte-substrat.

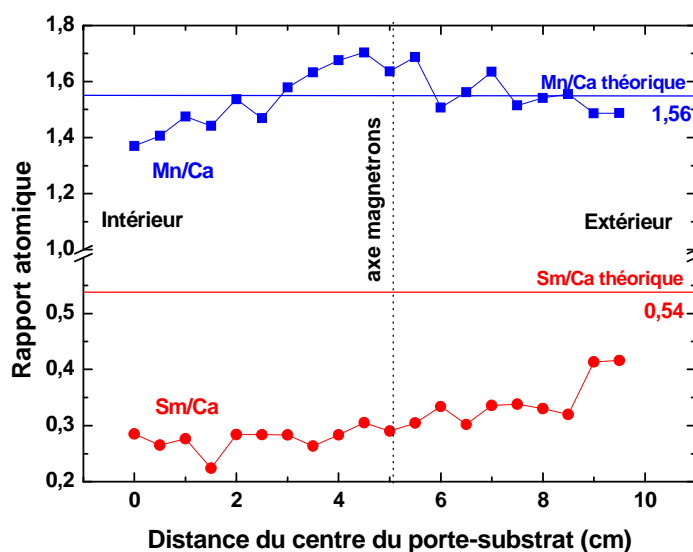


Fig. IV-3. Évolution de la composition chimique le long du porte-substrat pour un dépôt de SCMO déposé en mode hybride Rf-Dc à $10\text{ccO}_2/20\text{ccAr}$.

Le profil du rapport atomique Mn/Ca est également décrit par une courbe en cloche caractéristique des lois d'émission d'une cible diatomique. Cependant, l'élément le plus lourd, le Mn, est prépondérant dans l'axe du magnétron. En général, la répartition spatiale des atomes pulvérisés est d'autant plus étroite que leur masse est faible mais dans notre cas, les lois d'émission sont modifiées par les processus collisionnels qui interviennent au sein du plasma. Un atome léger sera d'autant mieux dévié au cours d'une collision que sa masse est faible. Par conséquent, l'inversion de la répartition entre les deux éléments est probablement due à la diffusion du Ca, élément le plus léger, par les atomes d'argon. Deux zones situées à 2,5 et 8 cm correspondent à des dépôts où la stœchiométrie est atteinte. Nous pouvons donc retenir ces deux zones de travail où positionner judicieusement le substrat : l'une située à 2,5 cm étroite mais possédant une vitesse de dépôt plus élevée et l'autre à 8 cm plus large mais donnant un dépôt de plus faible épaisseur.

En outre, le rapport atomique Sm/Ca est bien en deçà du rapport théorique. Nous tenterons dans la suite de ce travail d'ajuster la teneur en Sm dans le film en augmentant le courant Dc appliqué à la cible de Sm.

IV.1.2. Influence de la pression partielle en oxygène

De manière à modifier les lois d'émission des espèces pulvérisées, le gaz plasmagène a été enrichi en oxygène à hauteur de $20\text{ cm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ pour $10\text{ cm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ d'argon. La pression

totale dans l'enceinte n'a pas été modifiée. Le film de SCMO a été déposé également sur un substrat de cuivre. L'évolution de sa composition chimique est reportée sur la Fig. IV-5. Elle a été déterminée par analyse EDS suivant le rayon du porte-substrat avec un espacement régulier de 0,5 cm entre chaque mesure.

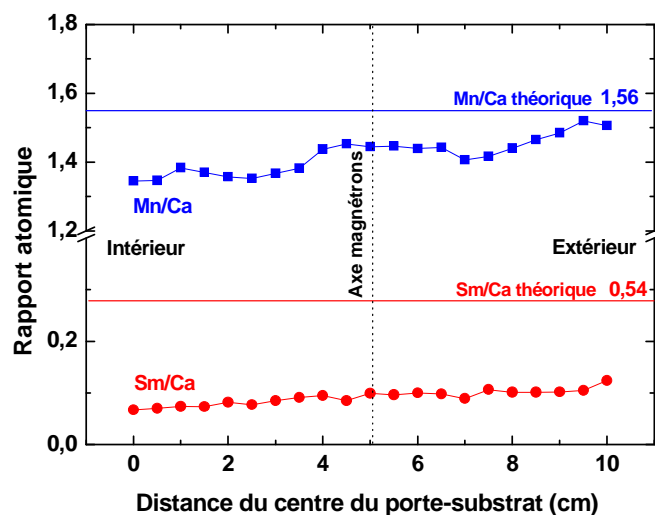


Fig. IV-5. Profils de composition chimique le long du porte-substrat d'un échantillon de SCMO pour les conditions de dépôt $20\text{ccO}_2/10\text{ccAr}$.

Comparativement à l'échantillon élaboré avec un flux en oxygène de $10\text{ cm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ pour $20\text{ cm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$ d'argon, nous observons une diminution de la concentration en manganèse dans le film. Alors que nous pouvions définir auparavant deux zones à 2,5 cm et 8 cm où la stœchiométrie de la cible Mn-Ca était retrouvée, le rapport atomique Mn/Ca reste toujours inférieur au rapport théorique égal à 1,56. De manière analogue, le rapport atomique Sm/Ca est plus faible lorsque le gaz réactif est enrichi en oxygène. L'enrichissement du dépôt en calcium montre que la pulvérisation en milieu plus oxydant favorise l'incorporation de l'élément le plus léger dans le film. D'autre part, la pulvérisation du manganèse est moins directionnelle et conduit à une dispersion plus importante des espèces au sein du plasma. L'incorporation de gaz réactif modifie fortement les lois d'émission des espèces pulvérisées. Le profil de composition chimique présente donc une meilleure homogénéité le long du porte-substrat. Cependant, le rapport atomique Mn/Ca étant toujours inférieur à 1,56, le transfert de la stœchiométrie de la cible MnCa à plus fort débit d'oxygène est plus compliqué. Enfin, quelle que soit la composition gazeuse utilisée, il est nécessaire d'augmenter le rapport atomique Sm/Ca en réajustant l'intensité imposée sur la cible de samarium.

IV.1.3. Régulation en courant de la cible Sm - Reproductibilité

Si les premiers tests effectués avec des flux en oxygène et en argon respectivement égaux à $10 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ et $20 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ont montré qu'il est possible de pulvériser la cible alliée en mode Rf et de transférer avec succès la stoechiométrie Mn/Ca au dépôt, il est cependant indispensable d'ajuster l'intensité imposée sur la cible de Sm. Les conditions de pulvérisation décrites précédemment conduisent à des dépôts déficitaires en Sm. Nous avons donc naturellement augmenté l'intensité appliquée sur la cible de Sm. La figure IV-6 représente les rapports atomiques Sm/Ca et Mn/Ca dans les revêtements en augmentant progressivement le courant injecté sur la cible de Sm.

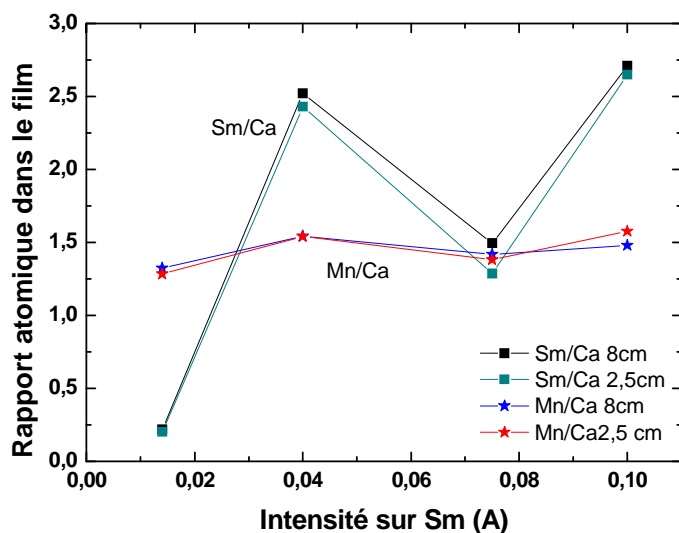


Fig. IV-6. Représentation des rapports atomiques Sm/Ca et Mn/Ca mesurés à 2,5 et 8 cm du centre du porte-substrat pour plusieurs dépôts en fonction du courant appliqué à la cible Sm.

L'étude de la composition des films mesurée à 2,5 et 8 cm par rapport au centre du porte-substrat par analyses EDS, montre que le rapport Mn/Ca est très proche de la composition de la cible $\text{Mn}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{O}_x$ et que celui-ci est constant comme attendu. En revanche, le contrôle de l'incorporation de Sm en fonction de l'intensité appliquée sur la cible est impossible. Une légère augmentation de l'intensité imposée sur le Sm de 0,015 à 0,04 A produit un basculement du régime de pulvérisation essentiellement Ca-Mn, dans un régime de pulvérisation essentiellement Sm (pour rappel $\text{Sm}/\text{Ca}=0,54$). Le courant délivré par le générateur est sans doute trop faible et se situe en limite de la marge de stabilité du générateur ; d'autant plus que celui-ci est également perturbé par l'onde radiofréquence. La vitesse de dépôt du Ca et du Mn étant très faible en mode Rf et la vitesse de dépôt du Sm

importante en mode Dc, la pulvérisation hybride Rf-Dc produit des films surenrichis en Sm lorsque la limite de délivrance de générateur est atteinte. Le procédé hybride (Rf/Dc) a donc un caractère fortement aléatoire qui n'assure aucune reproductibilité d'un dépôt à l'autre. On peut noter par ailleurs que les deux positions précédemment choisies à 2,5 cm et 8 cm pour fixer le substrat sont équivalentes. Aucune différence n'est constatée lorsque la teneur en Sm augmente certainement parce que la cible de Sm est suffisamment éloignée des substrats.

IV.1.4. Influence de la composition chimique des films

Bien que le procédé Rf ne soit pas dans notre cas, une technique de synthèse reproductible, l'exploration des conditions expérimentales les plus favorables a permis de réaliser quelques films dont la composition chimique s'approche d'un manganite de type $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. L'ensemble des dépôts stœchiométriques a été recuit à 650°C sous air pendant 3 jours. L'examen des diffractogrammes obtenus par DRX montre que le matériau cristallise dans une structure orthorhombique de type *Pnma* indépendamment de sa composition (Fig. IV-7). Quelques impuretés structurales telles que CaO et Mn_5O_8 sont toutefois présentes dans certains films recuits. Leur présence est due aux écarts à la stœchiométrie induite par le caractère peu contrôlable du mode de pulvérisation Rf hybride.

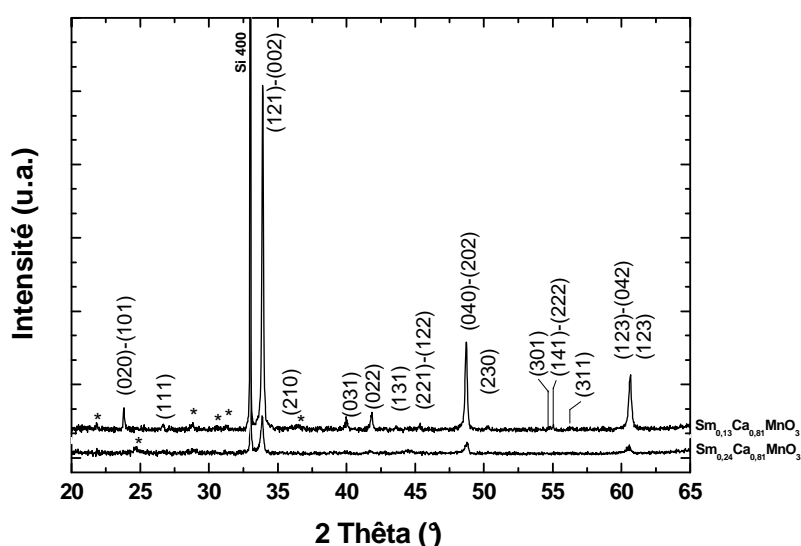


Fig.IV-7 Diagrammes de diffraction de deux dépôts SCMO 13/81 et 24/81. Indexation selon une structure orthorhombique *Pnma* en présence d'impuretés (*).

L'affinement Rietveld des structures a été réalisé à partir des diffractogrammes avec une symétrie $Pnma$. Les valeurs des paramètres cristallins a , b et c de la maille pérovskite sont reportées sur la figure Fig. IV-8 en fonction du taux de substitution en Sm mesuré par EDS. Plusieurs phénomènes contribuent à déformer conjointement l'agencement octaédrique de la maille pérovskite. D'abord, la déformation de la structure, d'origine purement stérique est due au rayon ionique du samarium qui est légèrement inférieur à celui du calcium dans la coordination XII (respectivement 1,24 Å et 1,34 Å). L'insertion progressive de Sm en substitution du Ca s'accompagne d'une distorsion des octaèdres pour satisfaire la taille du cation inséré. Cette déformation conduit à une augmentation des paramètres a et c appartenant au plan basal de la maille et à une diminution du paramètre b avec l'ajout de Sm. Cependant, une seconde déformation s'adjoint à l'incorporation de samarium. Pour satisfaire l'électroneutralité, la substitution du calcium par le samarium s'accompagne d'un enrichissement en ions Mn^{3+} dont le rayon ionique est supérieur à celui de l'ion Mn^{4+} (respectivement 0,64 Å et 0,53 Å). Par conséquent, le volume de la cage octaédrique va augmenter avec l'insertion de samarium et provoquer une expansion de l'ensemble de la structure. En tenant compte des deux déformations, les paramètres cristallins vont globalement augmenter avec l'ajout de samarium comme on peut le voir sur la Fig. IV-8 :

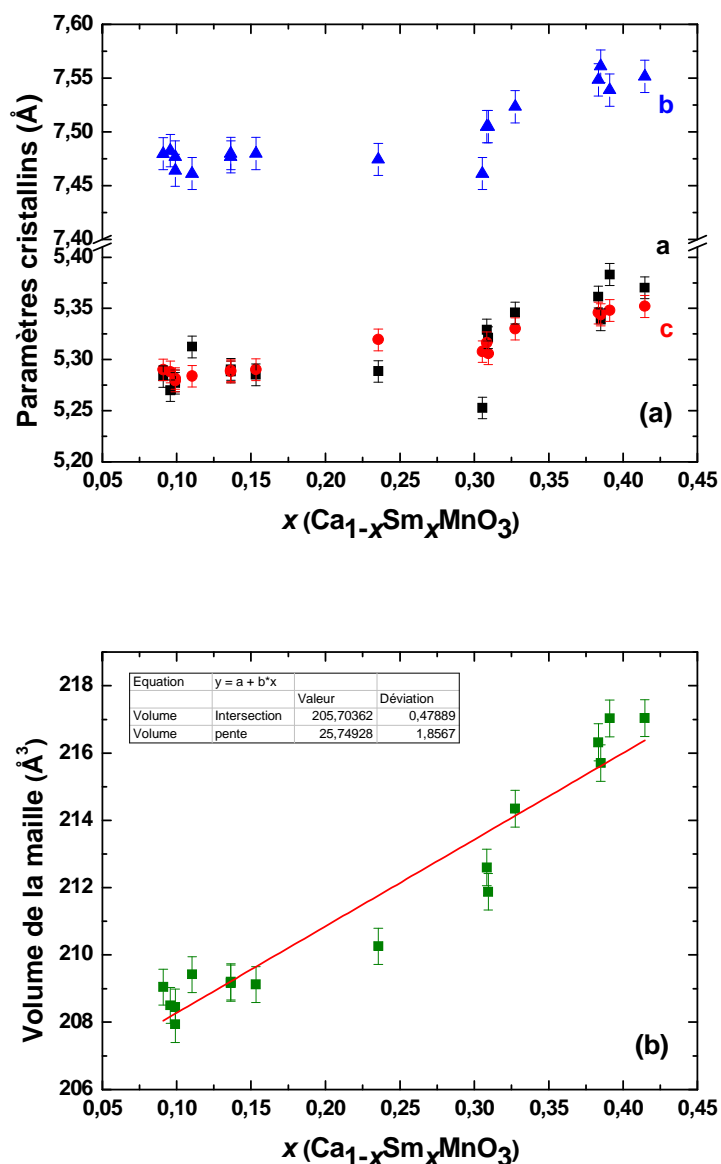


Fig. IV-8. Évolution des paramètres cristallins (a) et du volume de la maille (b) du manganite suivant le taux de substitution en Sm.

Dans le cas de solutions solides où il y a miscibilité sur toute l'échelle de concentration, le volume de la maille élémentaire varie de façon linéaire entre les paramètres respectifs des deux composés purs selon la loi de Végard. Afin de déterminer quel est l'effet de l'incorporation de Sm dans le réseau CaMnO_3 et vérifier qu'une solution solide de substitution est bien formée, nous avons reporté le volume de la maille en fonction du taux de substitution x . Une variation quasi-linéaire est obtenue dans le domaine étudié avec cependant, un léger écart positif à la linéarité (convexité). L'extrapolation linéaire de la courbe en $x=0$ et $x=1$ donne le volume de la maille de CaMnO_3 et de SmMnO_3 . Les valeurs obtenues sont reportées dans la table IV-2 et sont proches des volumes reportés dans la littérature. Les

rayons ioniques de Ca et de Sm sont respectivement de 1,24 Å et 1,34 Å en coordination XII. Le volume de la maille CaMnO_3 est donc bien inférieur à celui de la maille SmMnO_3 . Après recuit, nous pouvons ainsi vérifier que l'on forme une solution solide $\text{Ca}_x\text{Sm}_{1-x}\text{MnO}_3$ orthorhombique.

	V extrapolé (Å ³)	V littérature (Å ³)
CaMnO₃	205,70	206,97 ^[5]
SmMnO₃	231,49	231,58 ^[6]

Table IV-2. Comparaison des volumes de maille extrapolés à ceux de la littérature.

IV.1.5. Caractérisation infrarouge des dépôts

Les couches les plus épaisses (300 nm) ont été analysées en transmission infrarouge en fonction de la température dans deux finalités précises. La première motivation est de comparer la T_{MI} optique mesurée et la température d'ordre de charge reportée par ailleurs dans la littérature et qui est représentée sur le diagramme de phases magnétiques en fonction de la composition [7] (Cf. Fig. I-24 et IV-10). Cette comparaison permet de mettre en évidence l'effet de la substitution sur la température de transition optique. La seconde motivation est de valider l'effet thermochrome et les propriétés optiques associées au manganite. Compte-tenu de la similitude des spectres de transmission infrarouge entre les différents échantillons élaborés, seul les spectres en température d'un échantillon de SCMO 12/76 déposé sur silicium sont présentés en figure IV-9 a.

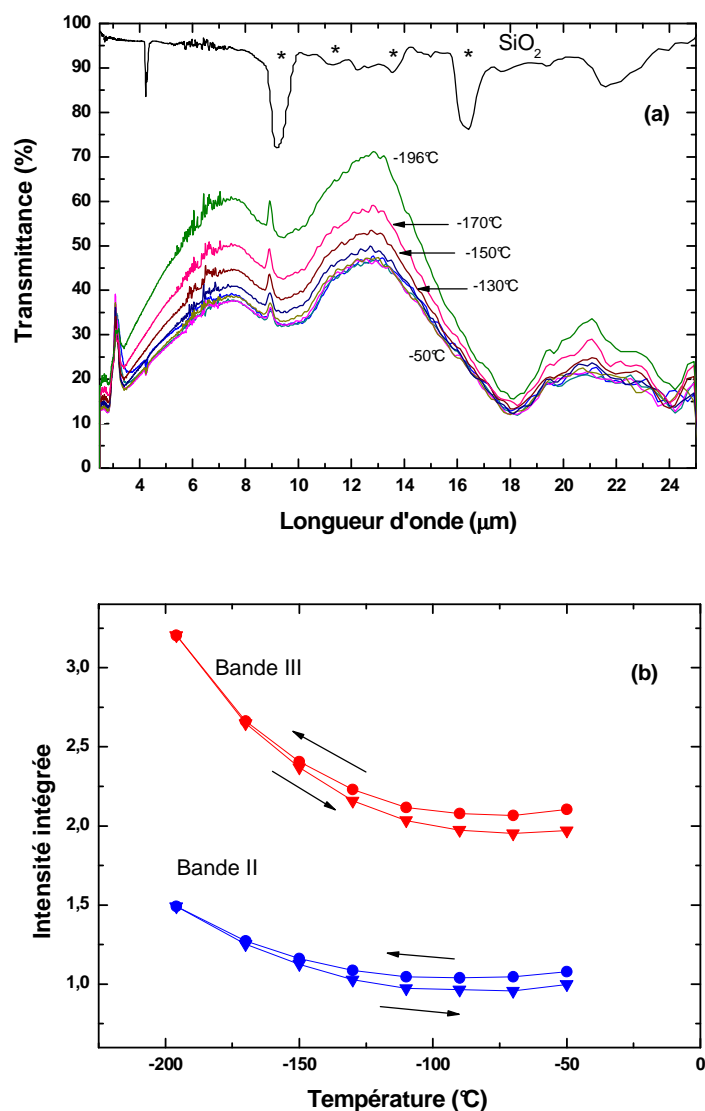


Fig. IV-9. (a) Spectres de transmission IR d'un dépôt de SCMO 12/76 (23-2,5-656) en fonction de la température et (b) intensité intégrée dans les bandes II et III.

Les spectres de transmission infrarouge en température montrent une augmentation de la transmittance à partir de -130°C . Au-dessous de cette température, aucune évolution de la transmittance n'est observée. L'effet thermochrome se situe entre 3 et 22 μm avec un contraste optique maximum autour de 10 μm . L'effet est donc observable autour de la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission d'un corps à 25°C . Pour des longueurs d'ondes plus importantes le contraste est quasi inexistant. Le spectre d'absorption d'un substrat de silicium recuit dans les mêmes conditions est reporté en référence. Les bandes d'absorption principales de la silice sont identifiées à 9,2, 11,3, 13,6 et 16,3 μm . Les bandes d'absorption de la structure pérovskite sont visibles quant à elles à 18,5 μm pour le

mode d'élongation antisymétrique $\nu_{\text{Mn-O}}$ de la liaison MnO (mode $T_{1u,s}$) et à 24 μm pour le mode de déformation $\delta_{\text{Mn-O}}$ des octaèdres MnO_6 (mode $T_{1u,d}$) [8] [9] [10].

Les courbes représentant l'intensité moyenne intégrée sur les bandes II et III sont présentées sur la figure IV-9 b. La température de transition de cet échantillon qui est par ailleurs déterminée lorsque la dérivée première change de signe, peut être évaluée autour de -110°C. Enfin, le contraste optique est environ de 30 % en bande III et de 10 % en bande II ce qui confirme le maximum observé autour de 10 μm .

Les températures de transition optique ont été obtenues dans le cas de trois compositions différentes. Elles sont reportées sur le diagramme de phases magnétiques qui reprend par ailleurs les différentes valeurs de T_{CO} relevées dans la littérature.

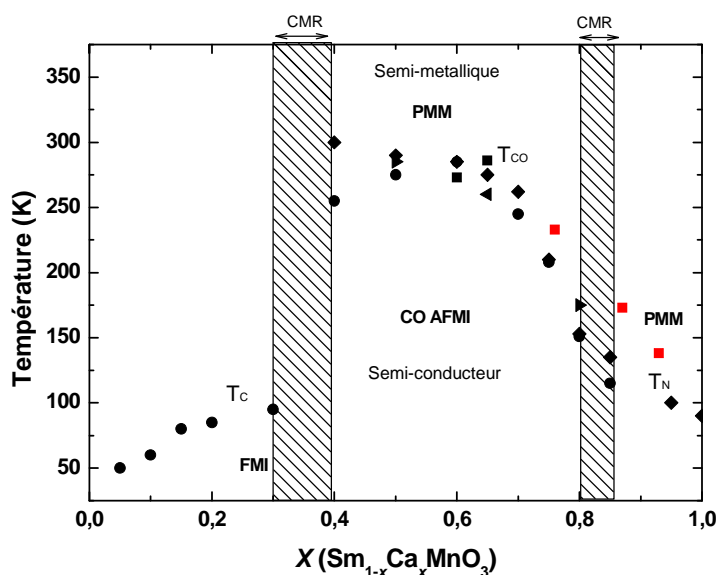


Fig. IV-10. Diagramme de phases magnétiques reportant la T_{MI} optique mesurée dans nos dépôts et la T_{MI} (électrique) reportée dans la littérature [7].

La température de transition mesurée dans nos films suit le comportement électronique lié à la l'incorporation progressive d'électrons dans la bande e_g avec l'augmentation de la teneur en Sm. L'état métallique tend à être stabilisé à plus basse température ce qui s'accompagne d'une diminution de la TMI. Cependant, la température de transition optique est un peu plus importante que la température de transition électrique reportée dans la littérature. Cette différence a déjà été constatée dans les nickelates [11]. Il n'existe pas de lien direct entre le gap déterminé à partir des courbes de résistivité et le gap optique. Comme le

remarque Medarde, les énergies d'activation électroniques sont en général plus faibles que les gaps mesurés en optique.

IV.1.6. Limitations

Pour résumer cette partie, l'approche adoptée qui consiste à pulvériser simultanément une cible de $\text{Mn}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{O}_x$ selon un mode Rf hybride est une technique de synthèse inadaptée à la configuration du bâti expérimental dont nous disposons. Les dépôts obtenus présentent une grande dispersion en termes de composition chimique. Malgré l'ajustement de certains paramètres de dépôt, ce procédé souffre d'un manque de reproductibilité qui empêche d'atteindre la composition initialement visée (SCMO 35/65). Cependant, quelques unes des solutions solides élaborées ont permis de vérifier la présence d'un effet thermochrome correspondant à la T_{CO} reportée dans la littérature. Nous avons tenté d'apporter des solutions telles que l'ajustement des distances cibles-substrats, l'augmentation de la pression partielle en O_2 ... mais ces subterfuges expérimentaux n'ont pas permis d'atteindre aisément la composition chimique visée. Autre inconvénient majeur en mode Rf, la vitesse de dépôt est très faible. Le temps moyen pour déposer 150 nm est de l'ordre de 5 heures. Il est donc indispensable de revoir la configuration des cibles afin que celles-ci puissent être pulvérisées aisément en mode Dc.

IV.2. Synthèse en mode de co-pulvérisation en courant continu

IV.2.1. Définition de la configuration géométrique et chimique des cibles

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la pulvérisation de la cible Mn/Ca 35/65 % at. en mode Rf est un procédé d'élaboration qui n'accorde que très peu de reproductibilité et ne facilite pas la transposition de la stœchiométrie de la cible vers le revêtement. Nous avons donc adapté la configuration des cibles afin que celles-ci soient pulvérisables en modes Dc continu ou pulsé. Nous conservons le principe de co-pulvérisation mais en utilisant des cibles métalliques : une cible métallique monoatomique et une seconde cible dite composite c'est-à-dire, constituée par la juxtaposition de deux métaux différents. Plusieurs géométries sont envisageables : cible dispersée, cible en quartiers ou cible avec insert concentrique. La principale difficulté à surmonter est de définir le rapport surfacique de chaque métal pour

obtenir un revêtement de stœchiométrie souhaitée, notamment à cause de l'usure concentrique de la zone de pulvérisation liée à l'effet magnétron. Les cibles en quartiers sont les plus intéressantes (Fig. IV-11) car la composition du dépôt peut être rapidement approchée en négligeant l'effet de la dispersion de chaque métal au sein du plasma.

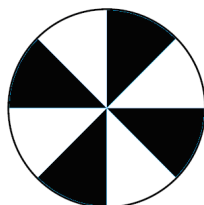


Fig. IV-11. Représentation schématique d'une cible composite en quartiers.

Lors de la pulvérisation de deux métaux A et B à partir d'une cible composite, la surface relative S_M de chaque métal est pondérée par rapport à son rendement de pulvérisation Y_M suivant la relation approximative [12] :

$$C_B = Y_B S_B / (Y_A f_A + Y_B f_B) \quad (\text{Éq. IV-1})$$

Où C_B représente la composition atomique en B du revêtement et le couple Y_A, Y_B , les taux de pulvérisation respectifs de A et de B. f_A et f_B correspondent à la fraction surfacique respective de A et de B. Le choix des métaux est conditionné à la fois par la pulvérisation et la réalisation de la cible composite. D'abord, les deux métaux doivent posséder des rendements de pulvérisation suffisamment proches afin de limiter la pulvérisation préférentielle d'un métal par rapport à l'autre lors de l'usure de la cible. Leur affinité chimique vis-à-vis de l'oxygène est aussi un paramètre essentiel car la formation de la couche diélectrique en condition réactive affecte fortement l'émission électronique secondaire. Ainsi, la juxtaposition de deux métaux présentant une affinité chimique et des conductivités électriques éloignées peut se solder par une pulvérisation préférentielle d'un élément par rapport à l'autre. Enfin, l'assemblage de la cible est facilité par des rapports surfaciques similaires.

	Sm	Ca	Mn
Électronégativité de Pauling [13]	1,17	1,00	1,55
Conductivité électrique (10^6 S/m)	0,956	29,8	0,695
Conductivité thermique à 25°C (W/cm.K) [13]	0,133	2,00	0,0782

Table IV-3. Quelques propriétés physiques des métaux pulvérisés.

L'écart d'électronégativité entre le Sm et le Ca étant faible, leur avidité vis-à-vis de l'oxygène sera assez proche (Cf. Table IV-3). La dynamique de création et d'équilibre de la couche diélectrique due à la contamination de la surface de la cible en régime RPC sera par conséquent relativement semblable pour ces deux métaux.

Enfin, la réalisation d'une nouvelle cible nous permet de redéfinir pour plusieurs raisons, la composition du dépôt que nous avons initialement fixée à $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$. D'abord, au regard du diagramme de phases magnétiques (Fig. IV-10), la T_{CO} maximale est atteinte pour la composition SCMO 50/50. De cette façon, on peut espérer une transition optique autour de 25°C. D'autre part, la T_{CO} est relativement stable sur le domaine de composition allant de SCMO 60/40 à SCMO 35/65. Cette stabilité autorise de légers écarts à la stœchiométrie sans variation importante de la température de transition et accroît ainsi la reproductibilité des résultats électriques et optiques de nos échantillons.

IV.2.2. Ajustement du rapport surfacique de la cible composite Sm-Ca

La principale difficulté consiste à évaluer les rendements de pulvérisation de chaque élément dans les conditions de dépôt réactives. En 1983, Matsunami *et al.* [14] ont établi une relation empirique qui permet d'estimer le rendement de pulvérisation d'un élément en fonction de l'énergie des ions Ar^+ incidents. Ce coefficient va dépendre de nombreux paramètres dont :

- l'énergie de l'ion primaire, son angle d'incidence et sa masse.
- l'état chimique de la cible, sa température ainsi que sa nature cristallographique (cristallisée ou amorphe) qui peut engendrer des phénomènes de canalisation.
- le numéro atomique de l'atome cible.

La plupart de ces paramètres sont difficiles à appréhender ce qui empêche une formalisation analytique globale du taux de pulvérisation. De plus, ce modèle est difficilement transposable à un mélange argon-oxygène. Les cibles de Mn, Ca et Sm ont donc été préalablement pulvérisées dans des conditions identiques dans le but de déterminer leur rendement de pulvérisation. Trois échantillons de CaO , Mn_2O_3 et Sm_2O_3 ont ainsi été réalisés permettant d'estimer le nombre de moles déposées et *in fine*, le rendement de pulvérisation de

chaque cible. Concrètement, les films d'oxydes ont été déposés à partir des cibles à découper en utilisant toujours le même magnétron afin de s'affranchir d'une éventuelle disparité de configuration (champ magnétique, refroidissement...). L'épaisseur des films a ensuite été évaluée et la structure déterminée par DRX ce qui permet d'en déduire le nombre de moles déposées par unité de temps et de surface. Les rapports de pulvérisation ont ainsi pu être évalués dans les trois cas de figures possibles :

$$\frac{Y_{Mn}}{Y_{Ca}} = 11,82 \qquad \frac{Y_{Sm}}{Y_{Ca}} = 6,63 \qquad \frac{Y_{Mn}}{Y_{Sm}} = 1,72$$

Les métaux constituant les deux systèmes Mn/Sm et Sm/Ca ont un taux de pulvérisation plus proche que le couple Mn/Ca. Au premier abord, le couple Mn/Sm pourrait ainsi constituer un système intéressant. Cependant, d'un point de vue purement mécanique, le manganèse est un métal extrêmement fragile qui possède une tenue médiocre en température. Cela se traduit par une fissuration importante de la cible sous l'effet de l'échauffement induit par le bombardement des ions Ar^+ . Cette contrainte expérimentale nous oblige à coller la cible de manganèse sur un support en cuivre adapté. De plus, sa dégradation nous interdit de l'usiner pour réaliser une cible composite ou de réajuster ultérieurement son rapport surfacique en cas de besoin. Le système Sm/Ca a donc été retenu en priorité. En outre, ces deux éléments présentent une réactivité similaire vis-à-vis de l'oxydation.

La composition de la cible réalisée par découpe de cibles pures et d'épaisseur identique représente 80% Ca et 20 % Sm en surface (Fig. IV-12).

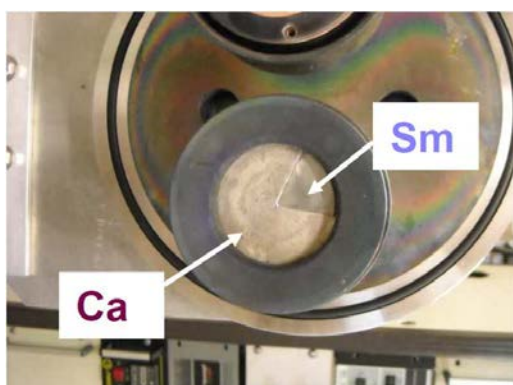


Fig. IV-12. Photographie illustrant la cible composite Sm-Ca (20-80% surf.).

a) Étude des paramètres de pulvérisation de la cible composite :

L'étude des caractéristiques électriques de la décharge en fonction du débit d'oxygène injecté à l'intérieur de l'enceinte permet de définir les conditions de pulvérisation les plus adéquates en mode réactif du point de vue de l'oxydation de la couche, de la reproductibilité du procédé et de l'optimisation de la vitesse de dépôt (Cf. Ch.III). Afin d'identifier précisément le domaine RPC, nous avons pulvérisé la cible composite Sm-Ca (20-80% surf.) et la cible de Mn en augmentant puis en diminuant progressivement le débit d'oxygène dans un flux d'argon égal à 21 sccm. La vanne laminaire a été maintenue dans sa position intermédiaire lors de ce cycle. La Fig. IV-13 reporte l'évolution de la pression totale en fonction du débit d'oxygène injecté.

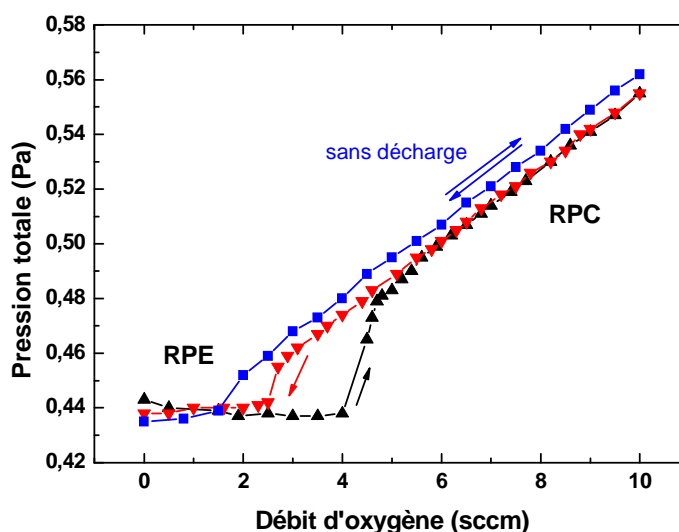


Fig. IV-13. Régimes de pulvérisation RPE-RPC décrits par la pression totale en fonction du débit d'oxygène injecté dans l'enceinte lors de la pulvérisation de la cible composite Sm-Ca et de la cible Mn.

Lorsque le flux d'oxygène est additionné au flux nominal d'argon, une stagnation de la pression totale est observée jusqu'à 4 sccm d' O_2 . Dans ce domaine, la pression devrait augmenter linéairement en l'absence de décharge (courbe bleue) mais l'effet getter qui se produit au niveau des parois réceptrices consomme l'oxygène introduit et conduit à un régime de pulvérisation purement métallique (RPE). Lorsque toutes les surfaces réceptrices sont saturées, la quantité d'oxygène en phase gazeuse peut alors augmenter et on assiste alors à l'augmentation linéaire de la pression en fonction du débit d' O_2 . Il s'agit du régime RPC associé à la pulvérisation en mode réactif. Un phénomène identique à celui décrit

précédemment est observé lorsque le débit d'oxygène est diminué avec toutefois la présence d'une hystérésis qui correspond à la désorption progressive de l'oxygène. Le régime transitoire se situe ainsi à plus faible débit d' O_2 (2,5 sccm).

Le suivi des paramètres électriques de chacune des cibles permet de clarifier leur comportement et leur sensibilité quant aux instabilités dues au caractère transitoire du régime de pulvérisation. La figure IV-14 présente la tension mesurée sur les cibles de Sm-Ca et de Mn en fonction du débit d' O_2 .

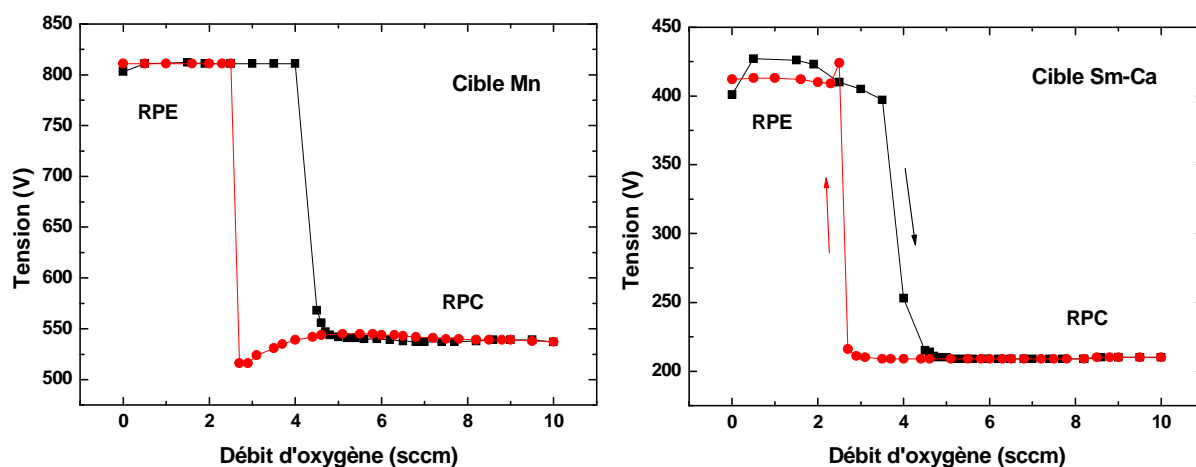


Fig. IV-14. Courbes de régime transitoire RPE-RPC de la tension en fonction du débit d'oxygène pour la cible de Mn et la cible composite Sm-Ca.

Dans le régime RPE, la tension dissipée sur la cible Sm-Ca reste peu sensible par rapport à la quantité d' O_2 introduite dans le mélange gazeux. En revanche, la stabilité de la tension mesurée sur la cible de Mn est due à la saturation à 800 V de la tension délivrée par le générateur. Les courbes ne sont donc pas représentatives de la passivation de la cible de Mn dans le domaine élémentaire. Dans les deux cas, on observe le basculement dans le régime RPC pour un débit critique de $4 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ lors de la montée. Ce débit critique est légèrement inférieur lors de la descente ($3 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'allure des courbes de la Fig. IV-14 s'explique par le fait que d'une manière générale, l'amplitude de la tension de la décharge électrique est inversement proportionnelle au rendement effectif d'émission électronique secondaire γ . Ce coefficient est le produit direct de la contribution de la cible via le coefficient d'émission électronique secondaire γ_{on} induit par le bombardement ionique des ions Ar^+ sur la cible et de la contribution des processus

d'ionisation des ions Ar^+ dans le gaz via la probabilité d'ionisation effective E par les électrons émis depuis la cible [15]. Dans le régime RPC, la diminution de la tension de décharge indique que les oxydes formés à la surface des cibles ont un coefficient d'émission secondaire bien plus important que les métaux purs.

Pour éviter les instabilités dues au régime transitoire RPE-RPC, et pour être certain de se placer pleinement dans le régime de pulvérisation composé, le flux d'oxygène doit nécessairement être supérieur à $5 \text{ cm}^{-3}.\text{min}^{-1}$. Nous prendrons dans la suite de ce travail un flux de $10 \text{ cm}^{-3}.\text{min}^{-1}$ d' O_2 pour $20 \text{ cm}^{-3}.\text{min}^{-1}$ d'argon pour se placer dans les conditions utilisées lors de la détermination des rendements de pulvérisation.

b) Effet du vieillissement de la cible composite :

La vérification systématique de la composition chimique des revêtements par analyse EDS a permis de mettre en évidence une dérive de la teneur en Sm et en Ca au fil des dépôts. Pour rendre compte de cette évolution, le rapport atomique Sm/Ca mesuré dans les films est reporté sur la Fig. IV-15 en fonction du temps de pulvérisation cumulé de la cible Sm-Ca (20-80% surf.). Nous observons un enrichissement progressif en Ca au cours du temps.

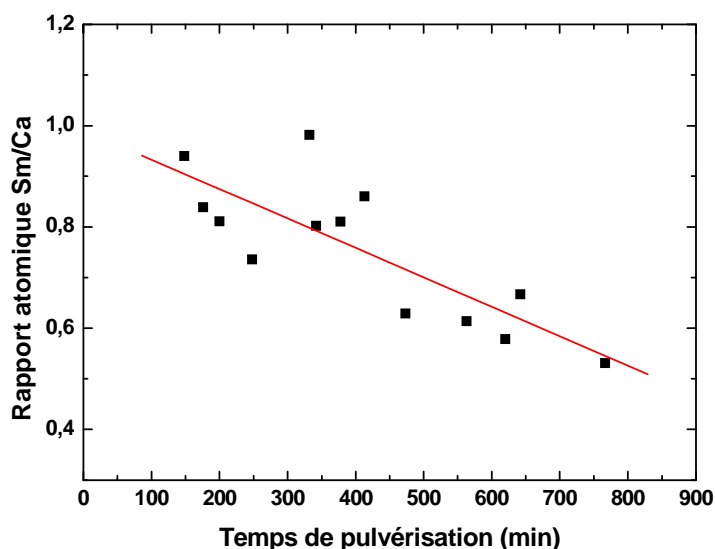


Fig. IV-15. Évolution de la stoechiométrie du dépôt en fonction du temps de pulvérisation de la cible Sm-Ca (20-80 % surf.).

Cette dérive peut être liée au vieillissement de la cible composite. Afin de vérifier cette hypothèse et rendre compte de l'usure de chaque portion métallique de la cible composite, le profil d'épaisseur de chaque zone d'érosion a été acquis par profilométrie après 13 heures de pulvérisation cumulées (Fig. IV-16) :

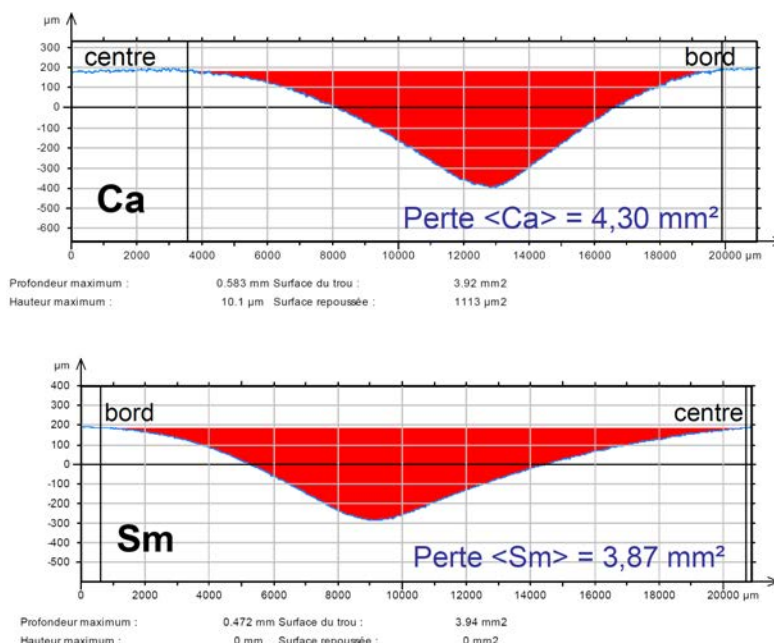


Fig. IV.16. Profilométrie des surfaces de Ca et de Sm de la cible composite Sm-Ca (20-80 % surf.).

Ces deux profils permettent de tirer quelques informations pertinentes relatives au vieillissement de la cible. D'abord, la zone d'érosion représentée en rouge, est plus profonde dans le Ca ($\Delta e=0,111$ mm) et moins large que dans le Sm ($\Delta e=3$ mm). On peut évaluer que la perte de matière du calcium est environ 10% supérieure à celle du Sm. L'étalement du cratère d'érosion résulte de la combinaison simultanée de plusieurs paramètres physiques. Le phénomène de redéposition immédiate des espèces pulvérisées est un phénomène qui a été évoqué dans la littérature par Rossnagel [16]. Cependant, nous pensons que cette contribution n'est pas majoritaire. Le rendement de pulvérisation du samarium étant 7 fois supérieur à celui du calcium, on devrait s'attendre au contraire, à une perte de matière plus importante sur la terre rare. Les rendements de pulvérisation ayant toutefois été évalués pour des cibles entières et non composites, d'autres effets peuvent intervenir. En particulier, la différence de conductivité électrique entre des cibles juxtaposées peut générer un « écrantage électrique » de la cible la moins conductrice. En effet, la conductivité du Ca est égale à $29,8 \cdot 10^6$ S/m alors que celle du Sm n'est que de $0,956 \cdot 10^6$ S/m. Les électrons seront majoritairement émis sur la

surface du Ca et les ions Ar^+ préférentiellement attirés sur cette zone. A ce phénomène va s'adjoindre une intensification de l'effet magnétron en raison de l'amincissement de la cible de Ca au cours de son usure ce qui aura pour conséquence d'accroître davantage le rendement de pulvérisation apparent du calcium. Le volume pulvérisé est donc plus important dans le cas du Ca ce qui rend bien compte de l'enrichissement observé dans les dépôts au cours du temps.

Ce phénomène aurait sans doute été limité en assemblant une cible composite Sm/Mn, deux métaux dont les conductivités électriques sont moins éloignées mais encore une fois, le manganèse possède une tenue mécanique médiocre ce qui limite son utilisation dans ce type de configuration. Le vieillissement de la cible nécessite de redéfinir à terme, les proportions surfaciques de chaque métal à partir de la composition mesurée dans les films pulvérisés. Une méthode limitant la pulvérisation préférentielle par cet « écrantage électrique » consisterait à partitionner et à alterner davantage les quartiers de Ca et de Sm.

IV.2.3. Étude de la réaction de cristallisation

a) Température de cristallisation :

A ce jour, aucune étude systématique n'a été réalisée sur la cristallisation des manganites de terres rares. L'acquisition d'un nouveau diffractomètre disposant d'un système de chauffe *in situ*, nous a conduit à déterminer précisément la température de cristallisation des couches minces de SCMO 50/50 amorphes déposées sur silicium de façon similaire au travail effectué sur les nickelates (Cf. Chapitre III). Un dépôt de 700 nm d'épaisseur a donc été recuit de 400°C à 800°C avec un pas d'acquisition de 20°C. La durée d'acquisition est d'une heure par diagramme. Les mesures en température sont reportées sur la figure IV-17 :

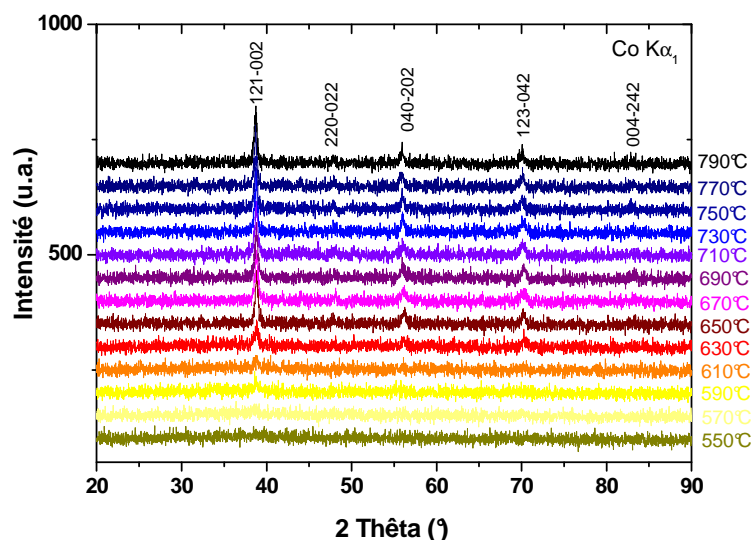


Fig. IV-17. Suivi par DRX d'une montée en température d'un échantillon de SCMO 50/50 amorphe de 740 nm d'épaisseur déposé sur silicium.

L'apparition du pic principal (002) vers 39° se produit dès 570°C . La température de cristallisation semble donc bien inférieure aux conditions thermiques reportées dans la littérature. En effet, Laffez *et al.* [1] ont synthétisé dès 2006, SCMO 35/65 en utilisant le procédé polyacrilamide. Le gel obtenu a d'abord été recuit à 600°C pendant 12 heures puis porté à 1200°C pendant une journée. En ce qui concerne les couches minces, Gélard [17] a élaboré des films minces de manganites de terres rares déposées par MOCVD entre 700 et 925°C et recuites 15 min entre 800°C et 925°C sous 1 bar d' O_2 . Plus récemment, Chen *et al.* [18] ont déposé SCMO 50/50 par PLD alors que le substrat de STO était maintenu à 700°C sous 60 Pa d'oxygène. Les procédés d'élaboration en couches minces (PVD, CVD, PLD) requièrent un traitement thermique moins drastique que les procédés sol-gels. La discordance entre ces deux voies de synthèse est certainement due à la difficulté à stabiliser l'ion Mn dans le second cas. En effet, le procédé polyacrilamide nécessite le précurseur $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ dans lequel le manganèse est sous la forme Mn^{2+} . Il est donc nécessaire d'imposer des conditions d'oxydation assez sévères pour que le couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ puisse être atteint. Il est intéressant d'établir ici, un comparatif avec le système NdNiO_3 précédemment étudié. Les énergies d'ionisation des ions Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} sont respectivement égales à 1 509, 3 248 et 4 940 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que l'énergie d'ionisation du Ni^{3+} est seulement égale à 2 130 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, le Ni^{3+} est stabilisé durant la condensation de la vapeur métallique sur le substrat grâce à la présence de néodyme. Il est fortement probable

que les états électroniques Mn^{3+} et Mn^{4+} soient également stabilisés suivant le même processus. Par ailleurs, ces espèces sont extrêmement stables puisqu'aucune phase secondaire n'est détectée après traitement thermique à 800 °C (Fig. IV-17).

b) Cinétique de cristallisation :

Le modèle KJMA appliqué à la réaction de cristallisation des nickelates a été également utilisé pour modéliser à la fois la cinétique et le mode de croissance du manganite au cours du recuit. Des films de SCMO 50/50 déposés sur silicium ont été recuits à différentes isothermes (630, 640, 650 et 670°C) dans le four adapté au dispositif de DRX. La croissance du pic principal (020) a été suivie en fonction du temps. L'aire totale mesurée sous le pic (002) a été ensuite convertie en fraction de volume cristallisé X en considérant une réaction complète ($X=1$) pour un temps de réaction infini. Les sigmoïdes de cristallisation sont présentées sur la figure IV-18a.

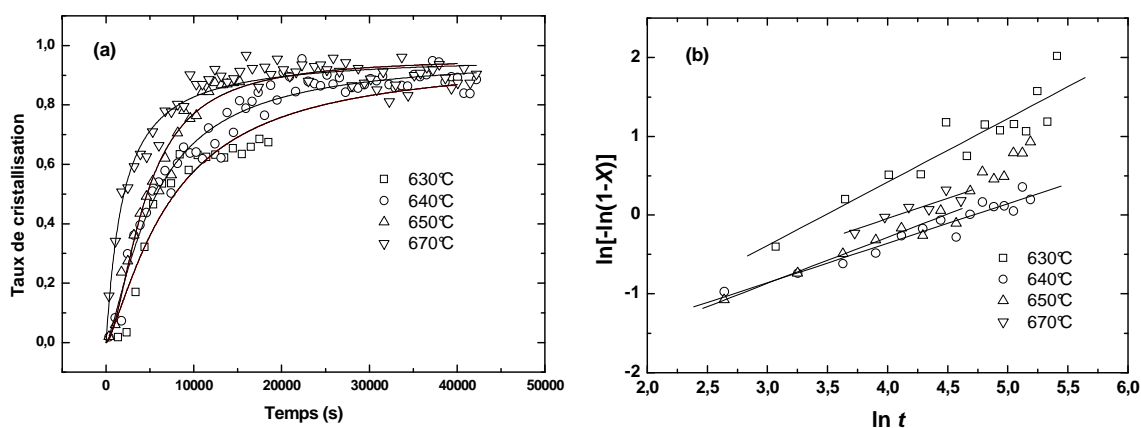


Fig. IV-18. (a) Représentation de l'avancement de la cristallisation au cours du temps et (b) linéarisation d'Avrami pour chaque isotherme.

L'examen des sigmoïdes associées à la croissance de la phase cristalline à partir de la phase amorphe, montre que le taux maximal de cristallisation est très vite atteint et que la réaction s'effectue sans incubation en raison de la température élevée de la réaction. L'ajustement linéaire résultant de la linéarisation de ces courbes de croissance conformément à la loi d'Avrami (Fig. IV-18b), donne les paramètres cinétiques k et n reportés dans la table IV-4 :

structure	$T(^{\circ}\text{C})$	$k \times 10^{-2} (\text{s}^{-1})$	n
Orthorhombique	630	$6,08 \pm 0,08$	$0,80 \pm 0,10$
	640	$9,44 \pm 0,06$	$0,72 \pm 0,04$
	650	$7,28 \pm 0,10$	$0,77 \pm 0,05$
	670	$12,24 \pm 0,08$	$0,86 \pm 0,10$

Table. IV-4. Paramètres d'Avrami associés à la réaction de cristallisation de SCMO 50/50.

La valeur moyenne du coefficient d'Avrami n est proche de 0,8 et ne semble pas évoluer dans le domaine de température imposé. La valeur obtenue est donc proche de 1. Selon les mécanismes de germination-croissance, plusieurs combinaisons paramétriques sont envisageables. Un premier faisceau combinatoire fait intervenir une croissance à partir d'un réservoir de germes initiaux qui vont se développer ($n=d/m$): soit la croissance est unidimensionnelle et de type interfaciale ($n=1/1$) ou soit la croissance est de type lamellaire avec des effets de diffusion volumique ($n=2/2$). Enfin, il existe un dernier groupe combinatoire à partir d'une croissance gouvernée par une germination à taux constant ($n=d/(m+1)$): soit la croissance est lamellaire et se développe depuis une interface ($n=2/(1+1)$) ou soit la croissance est tridimensionnelle avec une diffusion volumique ($n=3/(2+1)$). Les micrographies MEB réalisées en section transverse, montrent une morphologie de type granulaire correspondant à des grains équiaxes tridimensionnels (Fig. IV-19a). Nous pouvons donc affirmer que la réaction de cristallisation du manganite se déroule majoritairement à partir de germes progressivement formés qui croissent de manière uniforme selon un mécanisme de diffusion volumique. Ce résultat est conforme à l'absence d'une période d'incubation des germes en début de réaction. Nous pouvons toutefois remarquer que le coefficient d'Avrami est légèrement inférieur à 1 et donc compris entre 0,5 et 1. L'analyse de DRX étant réalisée en configuration rasante, les résultats n'intègrent pas la totalité du volume de la couche. Il est possible qu'à la surface, les mécanismes soient légèrement différents comme l'atteste la densification de la structure au niveau de la surface du film (Fig. IV-19a). Cette variation peut être due à la présence d'une énergie de surface. En outre, les grains semblent plus allongés au niveau de la surface du film (Fig. IV-19b). Le paramètre de dimensionnalité d est par conséquent plus faible à la surface ce qui tend à abaisser n en moyenne sur l'ensemble du film.

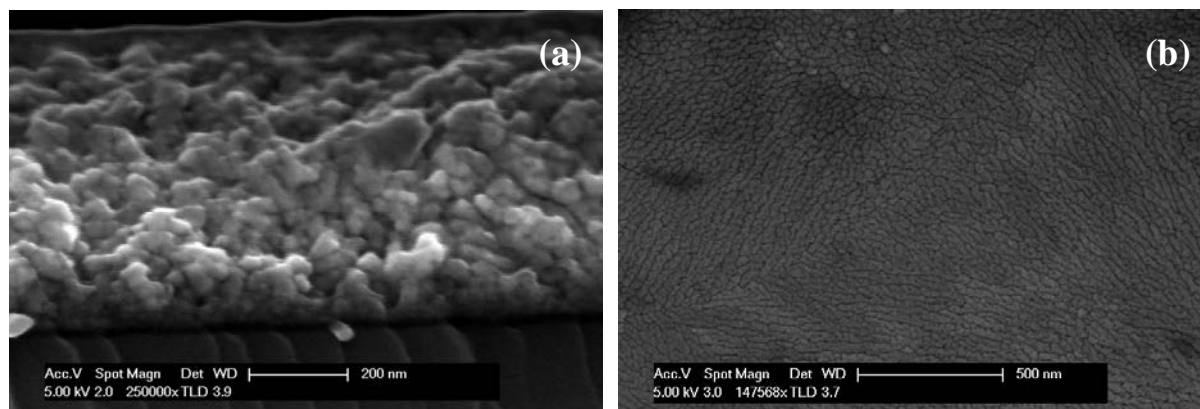


Fig. IV-19. Micrographies MEB de la section transverse (a) et de la surface (b) d'un échantillon de SCMO 50/50 recuit à 630°C.

L'énergie d'activation associée à la réaction de cristallisation a été calculée à partir de la loi d'activation thermique proposée par Arrhenius (Cf. Eq III-12). La linéarisation de cette loi à partir des constantes de vitesse k précédemment obtenues est proposée sur la figure IV-20 :

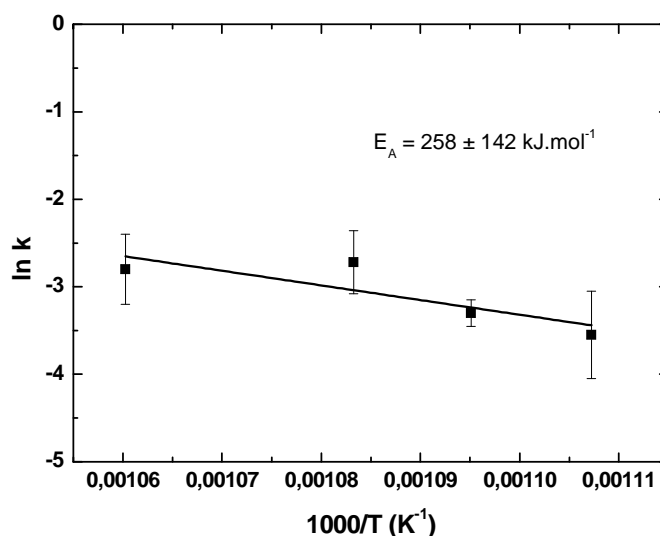


Fig. IV-20. Linéarisation de la loi d'Arrhenius donnant l'énergie d'activation de la réaction de cristallisation d'un film de SCMO 50/50.

L'ajustement linéaire des données expérimentales donne une énergie d'activation de l'ordre de $258 \pm 142 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'incertitude est relativement élevée et provient de la rapidité de la réaction. L'erreur aurait été minimisée en imposant des températures de recuit prises juste au-dessus de la température de début de cristallisation (570°C). La vitesse de réaction aurait été plus lente et les profils sigmoïdaux mieux séparés. Toutefois, cette barrière

énergétique est proche de l'énergie d'activation apparente estimée à $266,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ par Jin *et al.* [19] pour le composé $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$.

L'échantillon recuit de 400°C jusqu'à 800°C ne révèle pas d'impuretés structurales par analyses de DRX (Cf. ci-dessous Fig. IV-21). La phase orthorhombique formée est donc très stable thermodynamiquement dans ce domaine thermique. Néanmoins, Kononchuk *et al.* [20] reportent une énergie d'activation de l'ordre de 83 kJ.mol^{-1} pour la diffusion de l'oxygène dans le composé $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_{3-\delta}$. Cette valeur est inférieure à l'énergie nécessaire pour cristalliser la phase orthorhombique et doit être représentative de l'activation thermique de la diffusion de l'oxygène dans un SCMO. Il n'est donc pas exclu que nos dépôts recuits soient légèrement déficitaires en oxygène.

IV.2.4. Caractéristiques structurales des films

Nous allons par la suite comparer les caractéristiques structurales et électriques des films de SCMO 50/50 recuits dans les deux domaines thermiques distincts : le premier se situant entre 630 et 670°C et le second à 800°C . Ce dernier domaine correspond aux températures souvent reportées dans la littérature. L'étude structurale des films recuits a été effectuée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes montrent que les films amorphes cristallisent dans une structure orthorhombique $Pnma$ quelle que soit la température de recuit (figure IV-21) :

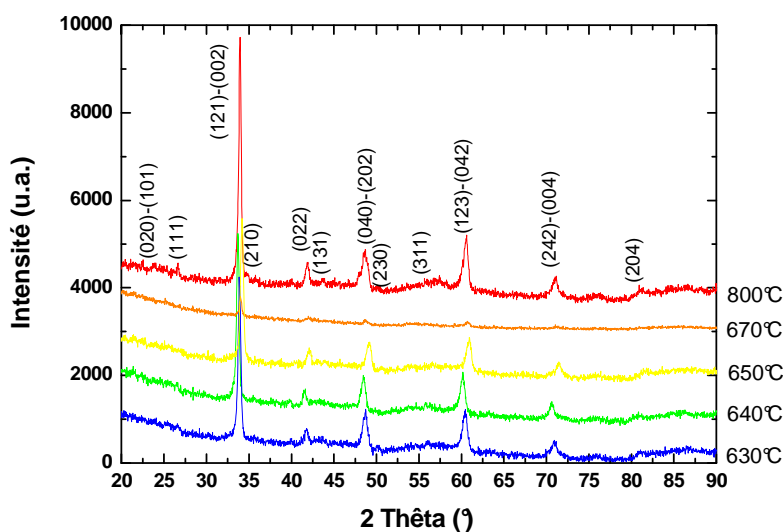


Fig. IV-21. Diffractogrammes à température ambiante des dépôts de SCMO 50/50 après recuit à différentes températures dans le four de DRX.

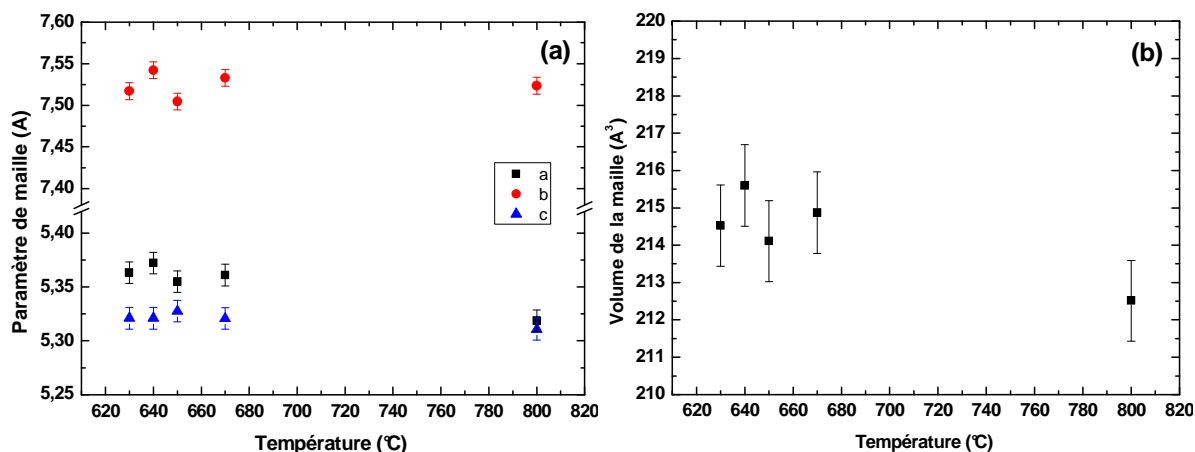


Fig. IV-22. Évolution des paramètres cristallins (a) et du volume de la maille pérovskite (b) du manganite SCMO 50/50 en fonction de la température de recuit.

Les différentes structures ont été affinées suivant la méthode Rietveld à l'aide du logiciel *Topaz* et les paramètres de maille ainsi que le volume de la maille reportés sur les figures IV-22 (a) et (b). La température de recuit semble avoir un effet que très limité sur les paramètres cristallins de la maille entre 630°C et 670°C. En revanche, l'échantillon recuit à 800°C montre clairement une diminution significative du volume de la maille attribuée à une compression suivant les paramètres *a* et *c* contenus dans le plan basal de la maille.

Nous avons examiné l'homogénéité chimique des dépôts afin de déceler une éventuelle précipitation ou démixtion. Les cartographies EDS de la surface de l'échantillon recuit à 800°C ont donc été acquises pour chaque élément du dépôt (Ca, Sm, Mn et O) et du substrat (Si). Seul le silicium prédomine dans les zones de fissuration et de délamination du film. Elles montrent aussi une répartition homogène des éléments du dépôt à l'échelle du micron (Fig. IV-23) ce qui tend à confirmer les résultats obtenus par DRX (diagrammes monophasés) et une bonne stabilité du matériau en température.

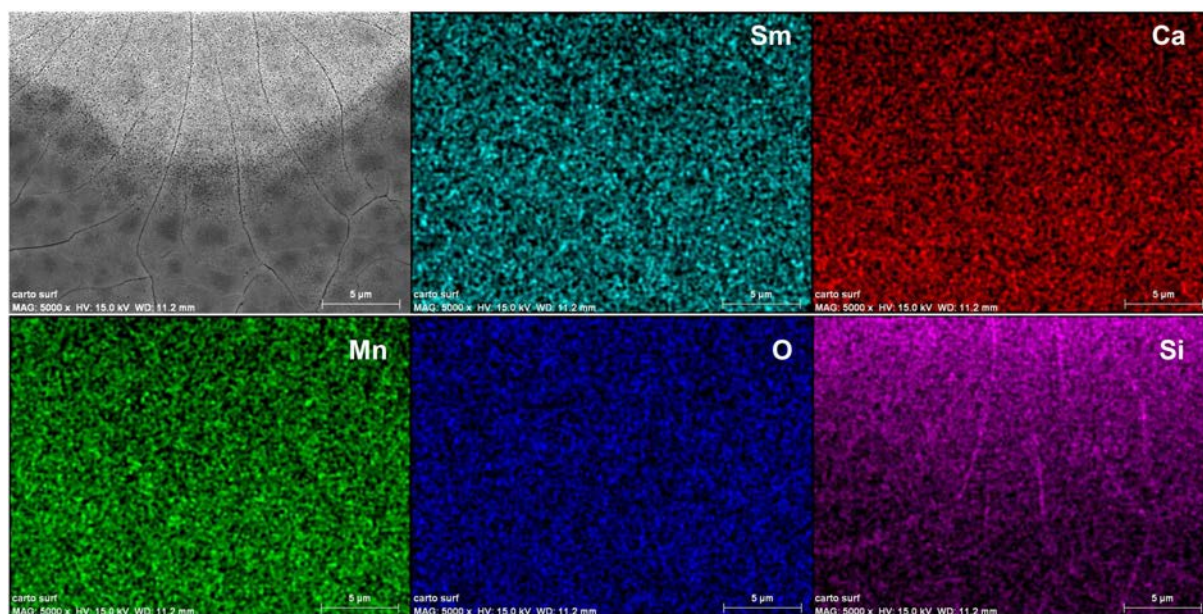


Fig. IV-23. Cartographies EDS du faciès de rupture du dépôt de SCMO recuit à 800°C.

L'observation micrographique par MEB de la section transverse des films recuits montre que la morphologie des films après recuit est largement influencée par les conditions de traitement thermique (Fig. IV-24). Brut de dépôt (a), les couches de SCMO 50/50 présentent une structure dense ce qui correspond bien au domaine basse pression utilisé lors du procédé de dépôt (0,5 Pa). En revanche, un traitement thermique bouleverse fortement la morphologie des dépôts en raison de la cristallisation de la pérovskite. Nous pouvons regrouper les morphologies obtenues suivant deux catégories en fonction du domaine de température imposé. A basse température (630°C-670°C), les couches présentent un aspect granulaire correspondant à la juxtaposition des grains cristallisés. A 800°C, la morphologie de la couche est plus complexe. L'épaisseur du dépôt est constituée de trois zones distinctes (Fig. IV-25). Une première zone relative à la partie centrale du film, contient un grand nombre de porosités d'un diamètre moyen de 50 nm. Son extension est de l'ordre de 500 nm. De part et d'autre de cette zone, une zone plus dense caractérise les interfaces du film sur une épaisseur de 150 nm.

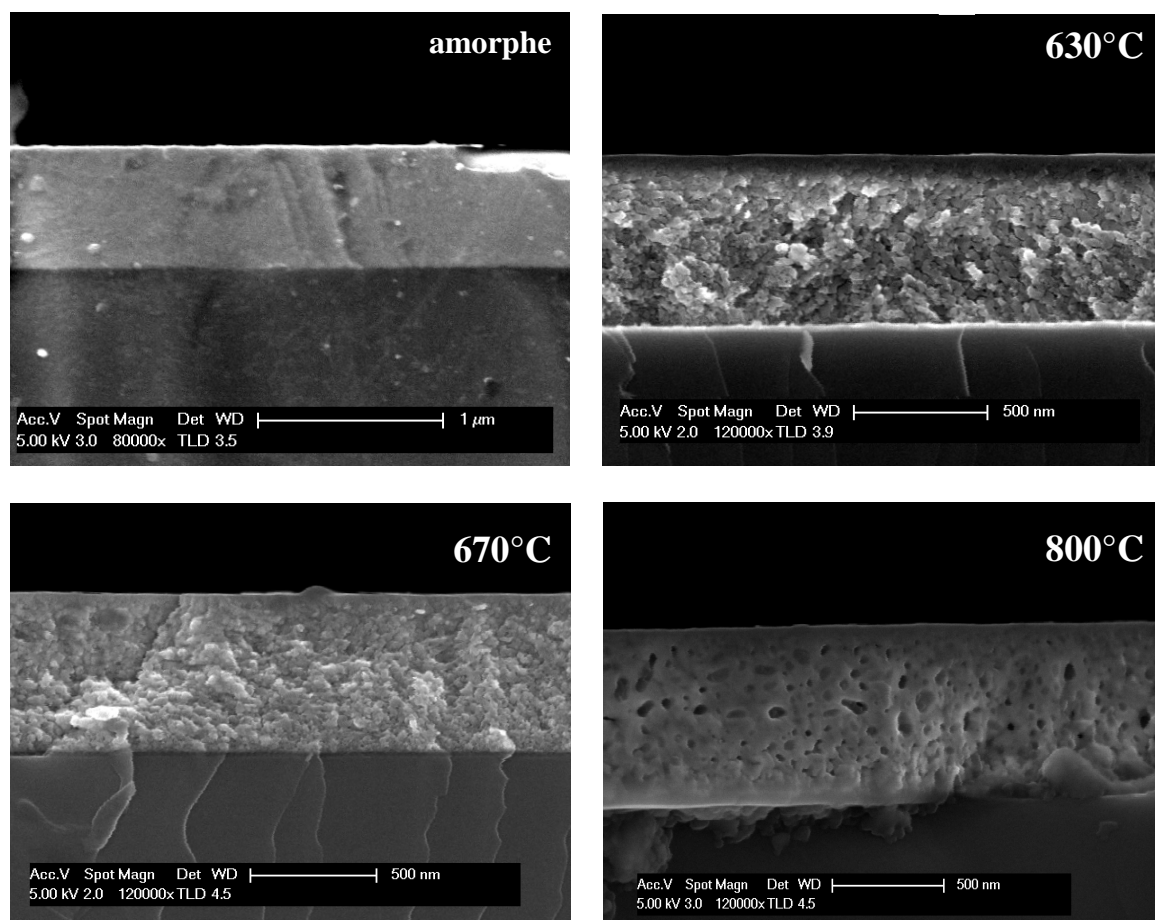


Fig. IV-24. Micrographies MEB du faciès de rupture des couches de SCMO 50/50 amorphes et recuites sous air.

L'estimation de l'épaisseur des couches à partir des observations micrographiques montre que l'épaisseur varie avec le traitement thermique :

amorphe : 670 nm
 630°C : 640 nm
 670°C : 650 nm
 800°C : 800 nm

L'épaisseur des films après recuit semble confirmer l'évolution de la microstructure décrite précédemment. L'épaisseur des dépôts recuits à 630°C et à 650°C est légèrement inférieure à l'épaisseur du film non recuit ce qui est évidemment associé à la diminution du volume spécifique lors de la transition de phase amorphe-cristal. En revanche, nous observons une augmentation assez importante de l'ordre de 130 nm entre le dépôt amorphe et le dépôt recuit à 800°C. Cette augmentation assez importante est liée à l'apparition de porosités dans le film.

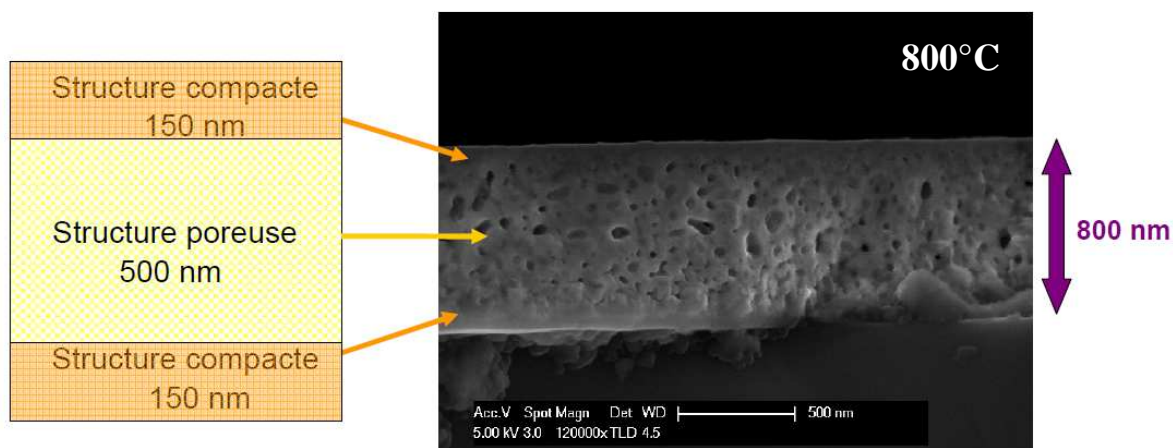


Fig. IV-25. Identification des différents zonages morphologiques suivant l'épaisseur pour le faciès de rupture de la couche SCMO 50/50 recuite à 800°C.

Plusieurs hypothèses peuvent justifier l'apparition d'une structure poreuse à haute température. La première implique la présence de calcium dans les dépôts amorphes. L'hydratation du calcium après dépôt produit à l'air libre un hydrate $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Lors de la chauffe, l'eau présente dans le film va ensuite se vaporiser pour former des bulles de vapeur qui vont laisser les porosités observées (Fig. IV-26 (a)). Le second mécanisme fait intervenir des phénomènes de diffusion thermiquement activés (Fig. IV-26 (b)). Sous l'effet de la température, il peut apparaître une densité de flux pour un élément A dirigée vers la surface du film et une densité de flux d'un élément B dirigée vers le substrat. Si les densités de flux de A et de B et de direction opposée ne sont pas équivalentes, alors la conservation de la matière implique l'apparition d'une densité de flux de lacunes opposée au flux le plus important. La précipitation de ces lacunes forme des cavités appelées pores de Kirkendall.

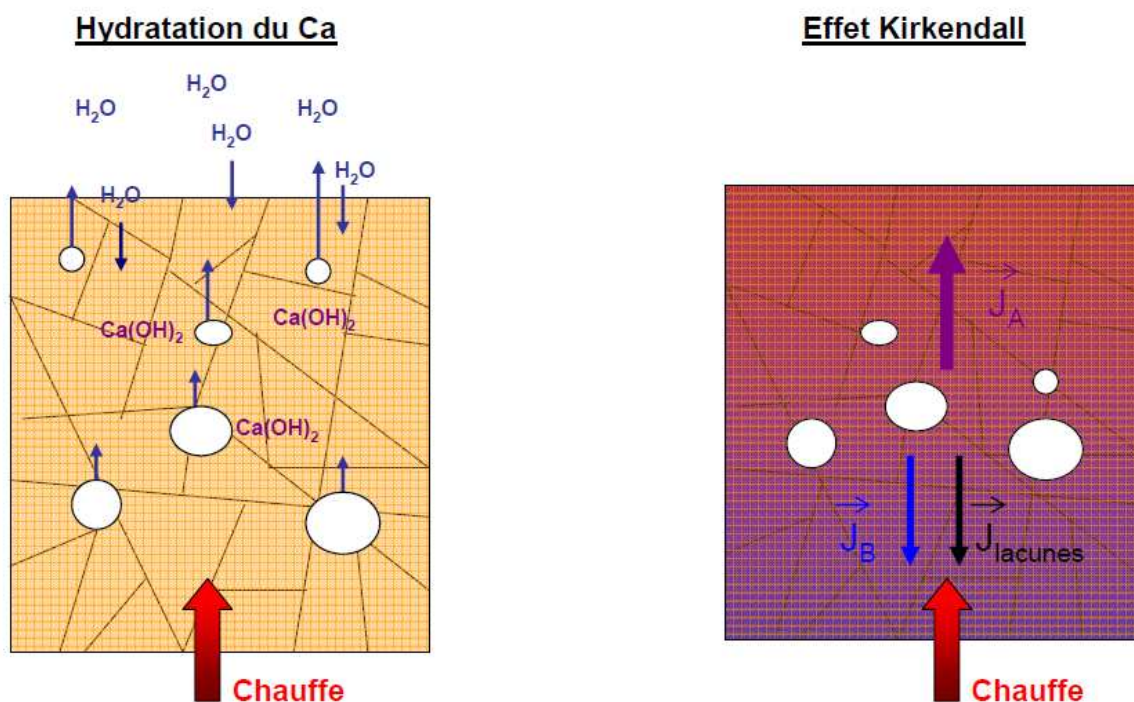


Fig.IV-26. Schémas résumant les deux mécanismes possibles associés à l'observation de la morphologie poreuse de la couche de SCMO 50/50 recuite à 800°C . (a) hydratation du calcium et (c) diffusion avec effet Kirkendall.

Afin d'identifier des effets diffusionnels suspectés, nous avons réalisé une analyse chimique EDS en section transverse et mesuré également les profils chimiques par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) sur deux échantillons : l'un recuit à 630°C et le second à 800°C . Les analyses EDS réalisées en section transverse ne sont pas significatives en raison d'un fort effet de charge et ne sont donc pas présentées dans ce travail.

Les profils SIMS en section transverse sont reportés sur la figure IV-27 à 630°C (a) et à 800°C (b). Le principe de la mesure consiste à bombarder la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires Cs^+ qui va former un cratère d'érosion qui s'accroît en fonction du temps de pulvérisation. Les espèces éjectées sont ensuite analysées par un spectromètre de masse. Les spectres représentent en ordonnée l'intensité relative des constituants du film (Ca, Mn, Sm et O) et du substrat (Si) en fonction du temps de pulvérisation qui a été reconverti en profondeur analysée selon l'épaisseur de la couche évaluée par MEB.

A 590°C , l'analyse SIMS montre que la marche du profil de composition correspondant au silicium est bien définie au niveau de l'interface. Les éléments constituant le dépôt (Sm, Ca, Mn et O) sont détectés au-delà de l'interface film/substrat sur une profondeur de l'ordre

de 250 nm. Si les éléments du film sont toujours détectés au-delà de l'interface sur une distance approximativement équivalente (200 nm), l'échantillon de SCMO 50/50 recuit à 800°C possède en revanche un profil chimique relatif au silicium très étendu à l'intérieur du dépôt. Son extension dans le film atteint 75 % de l'épaisseur totale. Une diminution de la teneur en silicium est également relevée dans le substrat. Nous pouvons également remarquer un léger élargissement du signal de l'oxygène qui est dû à la présence de la couche de SiO_2 native formée au niveau de l'interface.

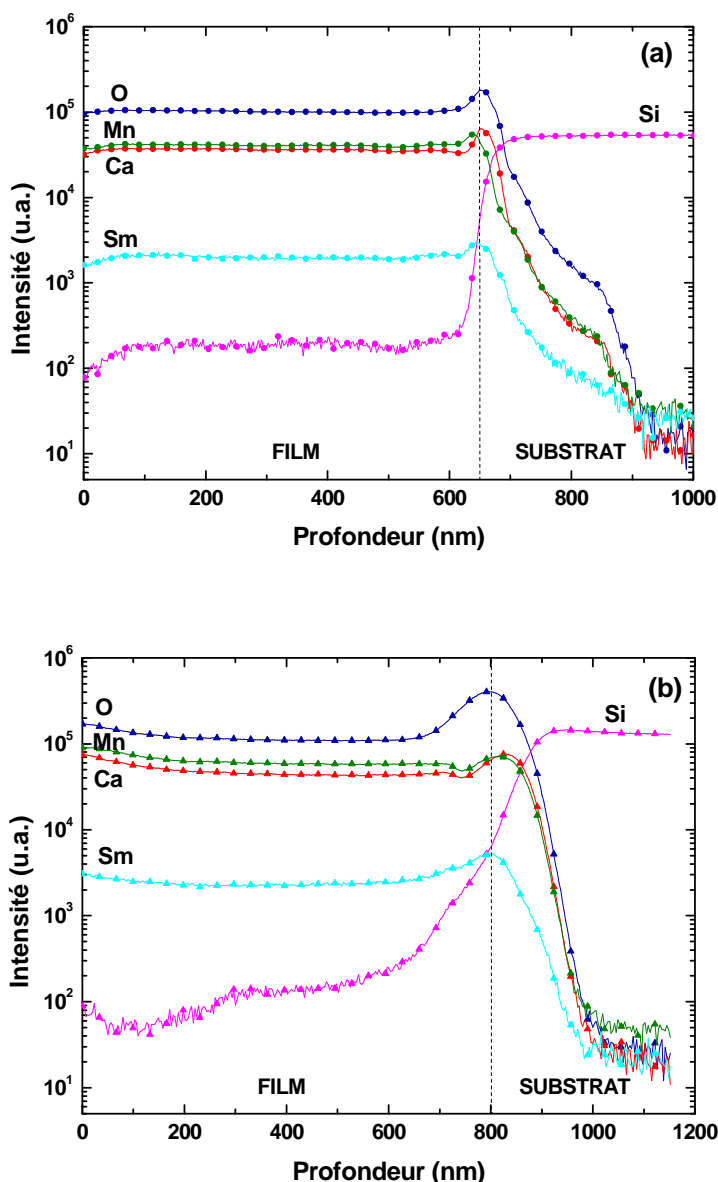


Fig. IV-27. Comparaison des profils de composition chimique SIMS des dépôts de SCMO 50/50 recuits à 590°C et 800°C.

Les porosités présentes au sein de la couche recuite à 800°C créent un effet de matrice qui altère la résolution de la mesure. Si nous pouvons clairement rendre compte de la diffusion du silicium dans la couche, il est toutefois hasardeux de tirer des informations plus précises sur une évolution plus minime des concentrations relatives aux autres éléments. Dans le cas où les phénomènes inter-diffusifs seraient néanmoins prédominants, le samarium serait le cation le plus mobile en raison de son rayon ionique inférieur à celui du Ca et de sa position sur les sites interstitiels de la maille. Cependant, le profil du Sm correspondant à l'échantillon recuit à 800°C ne montre aucune évolution significative. Nous pouvons conclure qu'un recuit à haute température génère une diffusion du silicium au sein du film. En revanche d'autres flux de matières opposés à celui du silicium ne sont pas clairement mis en évidence. L'origine des porosités observée semble corroborer un phénomène d'hydratation qui produit un gonflement du film ($\Delta e = +130$ nm par rapport à l'épaisseur du film amorphe) ce qui n'est pas le cas dans un mécanisme de type Kirkendall. Par ailleurs, des zones circulaires de fortes porosités sont observées sur la surface de l'échantillon recuit à 800°C (Cf. Fig.IV-23 parties supérieures des micrographies). Ces domaines dont l'étendue est de l'ordre de $700 \mu\text{m}^2$ semblent correspondre à des zones de forte hydratation et au dégazage de la couche lors du recuit.

La présence de silicium dans le dépôt doit affecter les propriétés de transport électriques du manganite. L'étude des propriétés de transport électronique des couches de manganite est donc développée dans la suite de ce travail.

IV.2.5. Caractéristiques électriques des films

Les propriétés de transports électroniques dans les manganites sont relativement complexes car elles dépendent à la fois de la valence du manganèse, de la quantité d'oxygène dans le dépôt, de la distorsion de la structure en fonction de la terre rare d'insertion ou encore de la microstructure du film. Le facteur de Goldschmidt étant toujours inférieur à 1 indépendamment du taux de substitution (Cf. chapitre I), SCMO cristallise dans une structure orthorhombique de type GdFeO_3 fortement distordue. Cette déformation favorise la localisation des charges au détriment des interactions de double échange entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} au sein de la liaison $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$. De ce fait, SCMO ne possède pas d'état métallique ferromagnétique quel que soit le taux de substitution. Dans le domaine de

composition compris entre 0,35 et 0,80 en Ca, une structure à ordre de charge est stabilisée pour $T < T_{\text{CO}}$ et correspond à un état magnétique de type AFM isolant ou semi-conducteur.

Les manganites dopés sont donc des systèmes électroniques fortement corrélés du point de vue des charges, des orbitales, des spins et du réseau. Ces systèmes sont par exemple très sensibles aux perturbations extérieures (champ magnétique ou électrique, température, irradiation photonique intense...) qui peuvent détruire l'ordre de charge et de surcroît, provoquer l'apparition de l'état paramagnétique et de la conduction métallique. La température d'ordre de charge T_{CO} peut être déduite de la courbe de résistance électrique du film en fonction de la température. Les mesures électriques par la méthode 4 pointes ont été réalisées de l'azote liquide jusqu'à 150°C pour les films de SCMO 50/50 recuits à 630, 640, 650 et 800°C (Fig. IV-28).

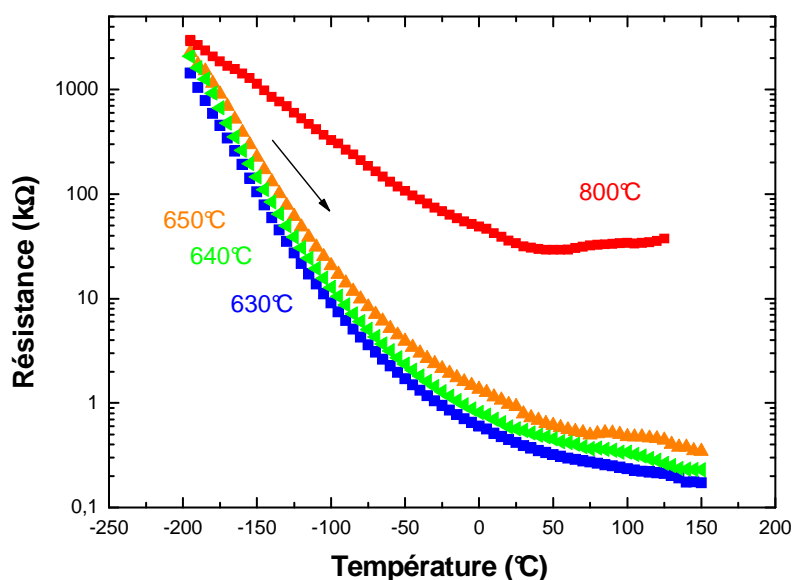


Fig. IV-28. Évolution de la résistance des films de SCMO 50/50 en fonction de la température.

La variation en température de la résistance électrique des échantillons recuits à basse température s'effectue sur 4 décades. Cependant, ces films ne présentent pas réellement une transition bien définie entre un état isolant et un état métallique mais plutôt un état semi-conducteur sur la totalité de la gamme explorée. Les courbes de résistivité en fonction de la température obtenues par Martin *et al.* [7] pour des compositions plus riches en calcium, montrent que l'état métallique est clairement stabilisé à plus basse température et tend à détruire l'ordre de charge. Cependant l'incorporation de Sm dans nos films stabilise l'état isolant à température ambiante. Cette variation due à la composition, indique que l'énergie

d'activation des porteurs augmente progressivement avec l'ajout de Sm. En considérant l'aspect structural, nous pouvons corrélérer ce comportement à une augmentation de la distorsion moyenne du réseau octaédrique MnO_6 en raison de l'incorporation en ions Mn^{3+} . Il en résulte une intensification de l'effet Jahn-Teller coopératif qui lève la dégénérescence sur les orbitales e_g et t_{2g} et engendre une augmentation de l'énergie d'activation des porteurs. Ce comportement semble également confirmé par Jin *et al.* [21] pour des films minces de SCMO 50/50 épitaxiés sur LaAlO_3 . Les auteurs observent une forte dépendance en température de la résistance au-dessous de la T_{CO} sans mettre en évidence un comportement métallique au-dessus de cette température.

En revanche, le dépôt recuit à 800°C possède une transition MI bien définie, bien que l'amplitude de la transition ne dépasse pas deux décades. Ce comportement est assez inattendu et peut être attribué à la diffusion du silicium dans le dépôt qui modifie largement les propriétés de transport électronique. Le changement de signe de la dérivée première de la résistance par rapport à la température permet de définir la T_{CO} autour de 40°C (Fig IV-29).

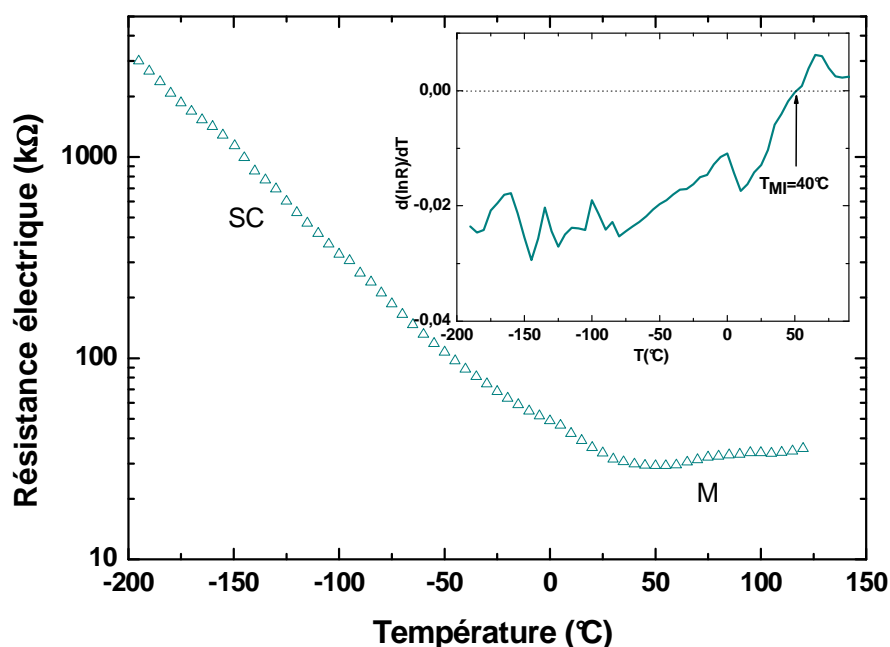


Fig. IV-29. Évolution de la résistance fonction de la température du film de SCMO 50/50 recuit à 850°C .

La conduction dans l'état semi-conducteur est assurée grâce à la localisation des électrons e_g relatifs aux ions Mn^{4+} du réseau. Cependant, les auteurs ne sont pas toujours

d'accord sur les mécanismes opérant à basse température. Pour les manganites possédant un ordre de charges, d'après Jin *et al.* [21], les propriétés de transport sont décrites par un modèle de saut à distance variable VRH (Variable Range Hopping) alors que Zhou *et al.* [22] reportent plutôt une conduction par saut de petits polarons en mode adiabatique. Dans la suite de ce travail, nous allons donc décrire succinctement les différents modèles de conduction proposés et tenter de trouver les mécanismes de transport qui s'opèrent dans nos films au-dessous de la transition d'ordre de charge.

a) Modes de transport électronique dans l'état semi-conducteur :

A l'inverse d'un métal, les états électroniques d'un semi-conducteur ne peuvent plus être considérés comme délocalisés. Les électrons occupent des états localisés dans la bande interdite, proche du niveau de Fermi. Les états électroniques peuvent alors être décrits par des fonctions d'onde localisées dans l'espace avec une extension spatiale ξ qui n'est autre que la longueur de localisation de cette fonction. Dans ces solides, le transport de charge peut s'effectuer suivant différents mécanismes.

Le premier est un mécanisme de saut (*hopping*) entre les états localisés situés à proximité du niveau de Fermi, au-dessus d'une barrière de potentiel. L'énergie de saut nécessaire est généralement assistée par les phonons associés aux vibrations du réseau. Les sauts peuvent avoir lieu entre les voisins les plus proches (modèle HNN : *Hopping to nearest neighbours*) ou à distance variable (modèle VRH : *Variable Range Hopping*) pour lesquels on minimise l'énergie de saut par la longueur de délocalisation vers des sites plus favorables. Ces mécanismes sont généralement associés aux domaines basse température.

Le second mécanisme est assuré par transport tunnel où le porteur de charge traverse par effet tunnel une barrière de potentiel séparant deux sites localisés et associés par paires (modèle QMT : *Quantum Mechanical Tunneling*). Ce transfert de charge a également été observé à basse température mais est plutôt réservé aux matériaux composites (nanoparticules cristallisées noyées dans une matrice amorphe). Ce modèle semble donc peu adapté à notre étude.

Enfin, le dernier mécanisme de saut est thermiquement activé par les phonons entre les états d'énergie localisés des queues de bande (associés au désordre). La conductivité électrique suit alors une loi thermiquement activée de type Arrhenius.

Conduction par sauts de petits polarons:

Dans un semi-conducteur classique, lorsque la conduction est assurée par saut des porteurs d'un site le plus proche à un autre (modèle NSH : *Nearest Sites Hopping*), la résistivité électrique peut se mettre sous la forme :

$$\rho(T) \propto \rho_0 T^\alpha \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{Éq. IV-2})$$

Le préfacteur ρ_0 caractérise la concentration en polarons et leur diffusion au sein du réseau. Le préfacteur de l'exponentielle est une fonction de la température alors que l'énergie d'activation associée à la formation d'un polaron et au saut ne dépend pas de T . Le paramètre α vaut 1 pour un mode de conduction adiabatique et 3/2 pour un mode de conduction non-adiabatique.

Dans certains cas, il est énergétiquement plus favorable pour un porteur localisé de sauter au-delà des sites voisins les plus proches. Les sauts sont définis comme le transfert inélastique par effet tunnel d'un électron entre deux états électroniques localisés en différents endroits. C'est un processus tunnel thermiquement activé qui peut se produire sur un domaine de distance entre sites dopés, notamment dans le cas d'un réseau composé d'une valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Conduction par sauts à distance variable (VRH) dans le cas de systèmes homogènes:

Dans les cas où les états électroniques sont localisés autour du niveau de Fermi avec une décroissance exponentielle de la fonction d'onde du porteur de charge, le modèle de Mott est généralement utilisé. Ces états localisés sont répartis de façon homogène et isotrope et le système apparaît homogène pour des échelles supérieures à la longueur de localisation ξ . Le transport de charges s'effectue entre états localisés. Cependant, le modèle de Mott ne prend

pas en compte les interactions entre porteurs de charge supposés négligeables. La dépendance en température de la conductivité électrique macroscopique dans les solides désordonnés peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/\gamma} \quad (\text{Éq. IV-3})$$

ρ_0 est un préfacteur correspondant à la résistivité thermique à la température de Mott, $1/\gamma = 1/(1+d)$ est un exposant dont la valeur est fonction de la dimensionnalité des mécanismes de conduction dans le réseau ($d = 1, 2$ ou 3) [23]. Pour $d = 0$, on retrouve un comportement de conduction thermiquement activé (loi d'Arrhenius). T_0 est la température de Mott qui dans le cas tridimensionnel a pour expression :

$$T_0 = \frac{18}{k_B \xi^3 N(E_F)} \quad (\text{Éq. IV-4})$$

T_0 caractérise le désordre dans le système. Elle est inversement proportionnelle à la densité d'états $N(E_F)$ au niveau de Fermi. Dans le cas des manganites $\text{R}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$, il est montré que la longueur de localisation ξ des états électroniques est de l'ordre de 0,4 nm [21] [24].

Ainsi, lorsque la longueur moyenne d'un saut excède la distance moyenne entre deux sites voisins, la conduction suit alors le modèle VRH (Variable Range Hopping). Dans ce régime, l'énergie d'activation n'est pas constante mais dépend de la température. Cela aboutit à une dépendance de la conductivité plus lente que la dépendance exponentielle en $1/T$. Les cas mentionnés ci-dessus sont ceux où la densité d'états est constante à l'intérieur d'un intervalle d'énergie autour du niveau de Fermi μ (régime de Mott-VRH [25]) ou présente un gap parabolique de largeur Δ lié à l'interaction de Coulomb électron-électron entre les porteurs localisés (régime Shklovskii-Efros ou SE-VRH [26]). Dans tous les cas, l'énergie d'activation peut être écrite sous la forme d'une fonction dépendante de la température :

$$E_a(T) = k_B T \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/\gamma} \quad (\text{Éq. IV-5})$$

Si $\gamma = 1$, la conduction est thermiquement activée selon une loi de type Arrhenius

Si $\gamma = 2$, le mécanisme de saut est dominé par des interactions de Coulomb (SE-VRH)

Si $\gamma = 4$, la conduction est assurée par un mécanisme de saut à distance variable (Mott-VRH)

De manière générale, en linéarisant le modèle de sauts par petits polarons (Éq. IV-2) et le modèle VRH (Éq. IV-3) on obtient respectivement

$$\ln \rho \propto \ln \rho_0 + \alpha \ln T + \left(\frac{E_a}{k_B} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{Éq. IV-6})$$

$$\ln \rho \propto \ln \rho_0 + (T_0)^{1/\gamma} \cdot \left(\frac{1}{T} \right)^{1/\gamma} \quad (\text{Éq. IV-7})$$

Il suffit donc de vérifier la linéarité de la courbe dans un intervalle de température donné pour déterminer le mécanisme de conduction. La régression r et de la somme du carré des résidus (SCR) de l'ajustement sont les deux paramètres pertinents que nous avons retenus pour contrôler la concordance entre les données expérimentales avec le modèle utilisé.

Pour les ajustements VRH, la température maximale admise doit se situer à environ 50 K au-dessous de la température de transition d'ordre de charge [24]. En ayant préparé nos échantillon de telle manière que la stœchiométrie donne une transition qui se situe autour de 300 K, on limitera donc le modèle « basse température » au domaine de température compris entre 100 K et 250 K.

b) Échantillon recuit à 640°C :

Nous avons reporté la fonction $\ln(\rho)$ en fonction de la température pour des mécanismes de conduction associés à des sauts par petits polarons (Éq. IV-6) ou VRH (Éq. IV-7). Les résultats sont présentés dans la table IV-5.

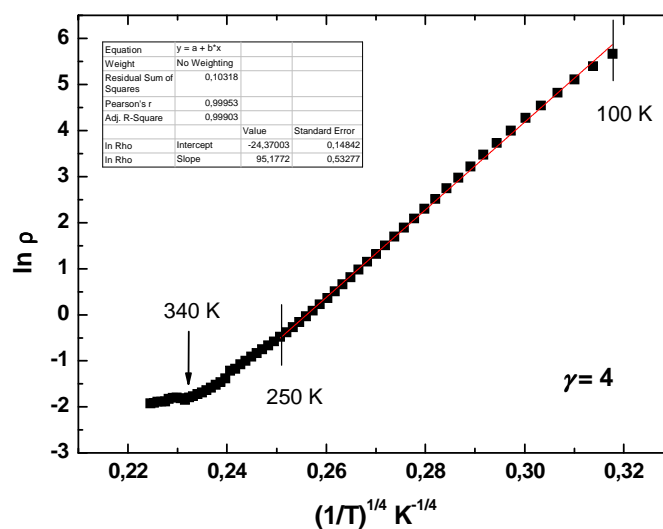


Fig. IV-30. Extrapolation linéaire de la résistivité entre 250 K et 100 K de SCMO 50/50 recuit à 640°C selon un mode VRH $\gamma=4$.

modèle	r	SCR	T_0 (K)	ρ_0 (Ohm.cm)	$N(E_F)$ (eV ⁻¹ .cm ⁻³)	E_a (eV)
Éq.(7), $\gamma=1$	0,99287	1,464	1032	$1,58.10^{-2}$	$1,97.10^{22}$	-
Éq.(7), $\gamma=2$	0,99828	0,353	28256	$1,74.10^{-5}$	$7,21.10^{20}$	-
Éq.(7), $\gamma=3$	0,99926	0,164	1289334	$2,10.10^{-8}$	$1,58.10^{19}$	-
Éq.(7), $\gamma=4$	0,99953	0,103	82069692	$2,61.10^{-11}$	$2,48.10^{17}$	-
Éq.(6), $\alpha=1$	0,99282	1,946	-	-	-	0,102
Éq.(6), $\alpha=3/2$	0,99280	2,214	-	-	-	0,109

Table. IV-5. Paramètres d'ajustement de la courbe de résistivité de l'échantillon de SCMO 50/50 recuit à 640°C selon les différents modèles de conduction.

Dans le cas de l'échantillon recuit à 640°C, l'état métallique n'apparaît pas clairement. Néanmoins, une variation significative de la dépendance en température de la courbe $\ln(\rho)$ est observée à 340 K (Fig. IV-30) et correspond à la T_{CO} . L'extrapolation de la courbe de résistivité au-dessous de la T_{CO} , montre une bonne corrélation avec le modèle VRH. Les paramètres d'ajustement reportés dans la table IV-5 indiquent que le paramètre de régression est maximal ($r > 0,999$) pour un mode de conduction VRH 2D et 3D. Selon ces résultats qui sont en accord avec Jin *et al.* [21] pour des films de SCMO 50/50 épitaxiés sur LaAlO_3 , les mécanismes de conduction dans l'état semi-conducteur sont bien liés à une transition d'ordre de charge qui dépend fortement de la concentration en trous ce qui indique l'origine

électronique de la transition. Des mesures de conductivité dans le plan (a,b) réalisées sur un monocristal ont démontré que la conduction s'effectue plutôt dans les plans formés par le métal de transition et l'oxygène [27] ce qui suggère un mécanisme 2D. Cependant, dans notre cas, les échantillons sont polycristallins et non texturés ; c'est pourquoi les deux modes sont envisageables. Enfin, en considérant que la conduction s'opèrent à basse température suivant un mode de conduction VRH 2D ou 3D, nous évaluons la densité d'états au niveau de Fermi dans l'état semi-conducteur entre $2 \cdot 10^{17}$ et $2 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ce qui semble en accord avec les valeurs reportées par Vijaya *et al.* pour le composé $\text{Pr}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{MnO}_3$ (10^{18} - $10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$) [24].

c) Échantillon recuit à 800°C :

Pour cet échantillon dont la transition est clairement définie à 326 K, deux domaines de température ont été choisis pour extrapoler la courbe de résistivité dans le domaine semi-conducteur. Le premier domaine identique à celui utilisé précédemment (96K-250K) n'aboutit pas à une régression linéaire satisfaisante indépendamment du modèle utilisé. Pour cette raison, nous avons réalisé les ajustements à « basse température » entre 96 K et 130 K.

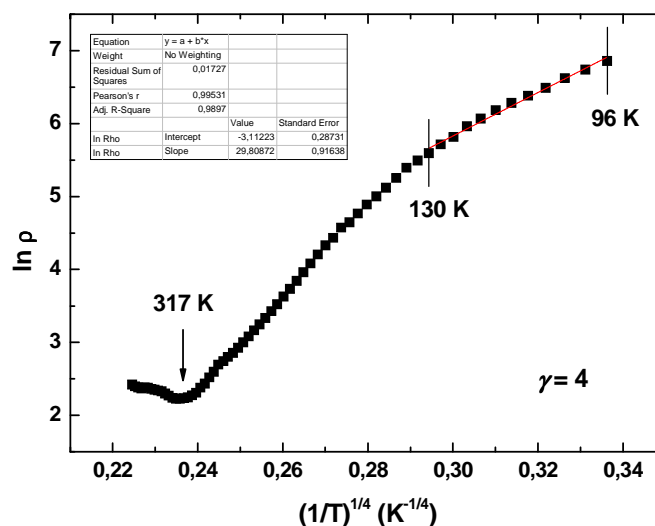


Fig. IV-31. Extrapolation de la courbe linéaire de résistivité en fonction de la température entre 96 K et 130 K pour le modèle VRH avec $\gamma=4$.

modèle	r	SCR	T_0 (K)	ρ_0 (Ohm.cm)	$N(E_F)$ (eV $1.\text{cm}^{-3}$)	E_a (eV)
Éq.(7), $\gamma=1$	0,98816	0,04123	236	50,90697	$1,38.10^{25}$	-
Éq.(7), $\gamma=2$	0,99345	0,02407	2209	4,854955	$1,48.10^{24}$	-
Éq.(7), $\gamma=3$	0,99473	0,01940	35937	0,467666	$9,07.10^{22}$	-
Éq.(7), $\gamma=4$	0,99531	0,01727	810000	0,446010	$4,03.10^{21}$	-
Éq.(6), $\alpha=1$	0,99195	0,05997	-	-	-	0,02907
Éq.(6), $\alpha=3/2$	0,99281	0,07072	-	-	-	0,03346

Table. IV-6. Paramètres d'ajustement de la courbe de résistivité de l'échantillon de SCMO 50/50 recuit à 800°C entre 96 K et 130 K selon les différents modèles de conduction.

Pour cet échantillon, l'ajustement de la courbe de résistivité dans le domaine semi-conducteur est en revanche plus délicat. D'abord, en se limitant au domaine basse température, le nombre de points expérimentaux est très réduit et les coefficients d'ajustement r et SCR sont donc moins représentatifs. Cependant nous pouvons voir une tendance au niveau des valeurs obtenues. Un mécanisme par saut à distance variable semble décrire les propriétés de transport à basse température ($r > 0,995$ et $\text{SCR} \approx 0,17$). La variation de la courbe $\ln(\rho)$ n'étant pas linéaire, la dépendance en température de la résistivité évolue avec celle-ci. Cette dépendance indique que d'autres mécanismes de conduction interviennent dans ce domaine de température. Il pourrait s'agir, comme dans le cas des nickelates, d'un régime mixte correspondant à la superposition d'un mode VRH à basse température (au-dessous de 250 K environ) et d'un mode thermiquement activé pour la gamme de température s'approchant de la T_{CO} :

$$\rho \propto \underbrace{\rho_0 \exp\left(\frac{-A}{T}\right)^{1/4}}_{\text{VRH}} + \underbrace{\rho_0' \exp\left(\frac{-B}{T}\right)}_{\text{Arrhenius}} \quad (\text{Éq. IV-8})$$

Ce comportement est semblable à celui proposé en 2000 par Catalan *et al.* [28] pour décrire la conduction à basse température dans les nickelates. L'ajustement de la courbe de résistivité pour l'échantillon recuit à 800°C (Fig. IV-32) suivant ce modèle maximise dans ce cas $r' > 0,998$ et donne une énergie d'activation de l'ordre de 45 meV :

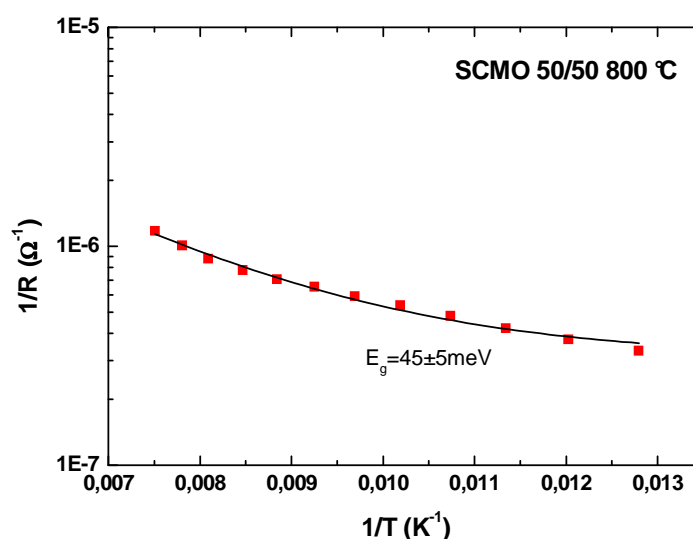


Fig. IV-32. Extrapolation des courbes de résistivité de l'échantillon recuit à 800°C selon un mécanisme mixte de conduction VRH et thermiquement activé.

Pour les compositions $1,0 < x < 0,65$, la résistance électrique dans le domaine paramagnétique est caractérisée par un comportement semi-métallique associé à un mécanisme de « saut » de polaron pour lequel l'énergie d'activation associée est relativement faible. Hejtmanek *et al.* [29] ont confirmé que l'énergie d'activation augmente avec l'incorporation en samarium : de 5,4 meV pour $x=1,0$ à 158 meV pour $x=0,3$. Ce phénomène reflète la tendance à la formation d'un polaron avec l'augmentation de x . Pour illustrer la dépendance des phénomènes de transport pour avec la composition, les auteurs proposent de définir une énergie d'activation locale de la résistivité qui dépend de la température (Fig. IV-33) :

$$W_{local} = \frac{d \ln \rho}{d(1/T)} \cdot k_b \quad (\text{Éq. IV-9})$$

$$W_{local} = E_s + W_H - J \quad (\text{Éq. IV-10})$$

Où W_H est l'énergie de saut et J est l'intégrale de transfert.

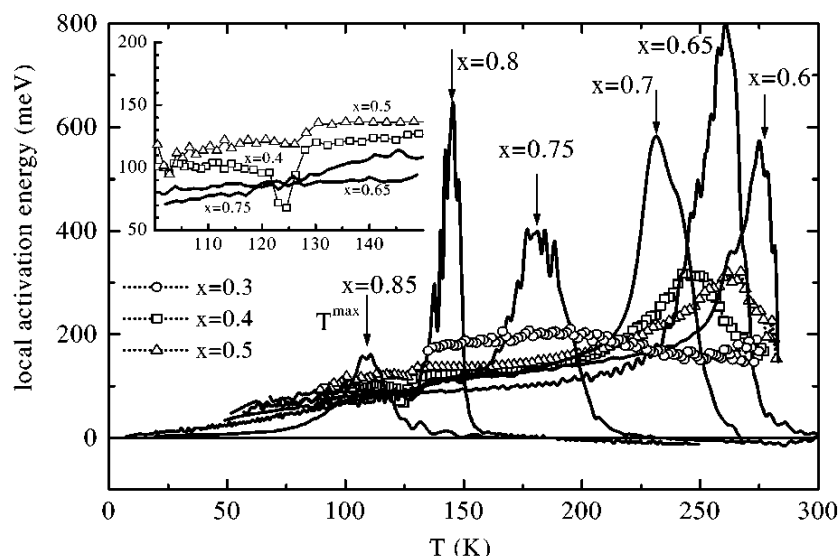


Fig. IV-33. Énergie d'activation locale en fonction de la température pour différentes compositions $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. D'après Hejtmanek *et al.* [29].

La température associée au maximum de la courbe de l'énergie d'activation locale correspond à la transition d'ordre de charge du manganite. Cette température varie fortement avec la composition $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ du manganite ce qui confirme une forte dépendance entre les porteurs de charge et leur interaction avec le réseau (polaron). Dans le cas du film recuit à 640°C , le tracé de l'énergie d'activation locale en fonction de la température effectué en adoptant une démarche identique donne une valeur plus faible que ce qui est reporté dans la littérature (Fig. IV-34) :

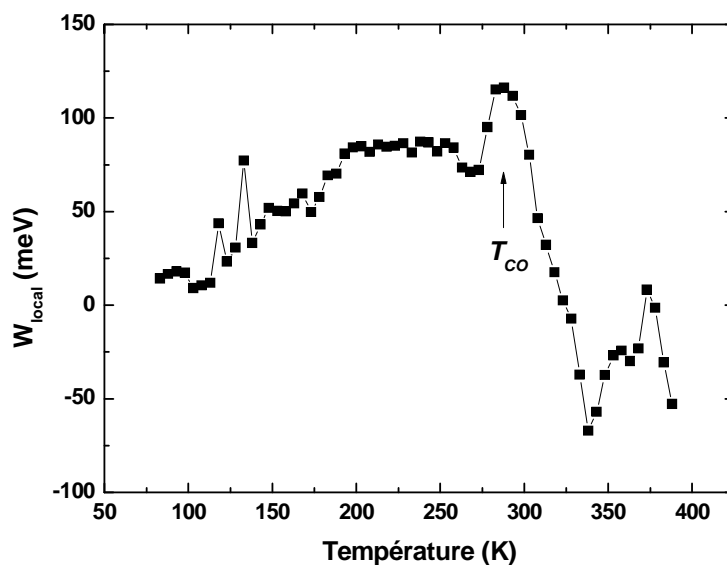


Fig. IV-34. Énergie d'activation locale en fonction de la température d'un film mince de $\text{Sm}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ recuit à 640°C .

Pour $x=0,5$, nous trouvons une énergie d'activation de l'ordre de 125 meV; valeur bien inférieure à la valeur que les auteurs obtiennent à la température de transition (300 meV). Cependant, une comparaison quantitative de l'énergie d'activation est délicate car le procédé d'élaboration et les microstructures ne sont pas équivalents ce qui en termes d'interactions dans le réseau modifie fortement l'énergie d'activation. Enfin, nous constatons que la variation de l'énergie d'activation locale autour de la transition d'ordre de charge est moins importante que dans la cas de compositions plus riches en Ca (décroissance du pic à la T_{CO} dans le graphique (W_{local}, T)). Corrélié à la courbe de résistivité en fonction de la température où l'état semi-métallique n'est pas réellement stabilisé au dessus de la T_{CO} , la diminution du pic à la T_{CO} démontre le caractère « diffusif » de la transition d'ordre de charge pour des compositions intermédiaires en Sm ($x \approx 0,5$).

Le comportement mixte VRH et thermiquement activé observé à 800°C peut être associé à la microstructure poreuse de la couche ainsi qu'à la diffusion de silicium dans la couche. L'incorporation de Si au niveau de l'interface du film va en effet modifier localement, la structure du manganite ainsi que ses états électroniques. Cependant, la diffusion de silicium n'est pas forcément rédhibitoire car elle permet de stabiliser l'état métallique et de supprimer le caractère plutôt diffus de la transition d'ordre de charge pour une composition SCMO 50/50. Les propriétés optiques des films seront donc analysées pour l'échantillon recuit 640°C et celui recuit à 800°C.

IV.2.6. Caractéristiques optiques des films

a) Caractérisations dans l'infrarouge moyen :

Les spectres de transmission infrarouge entre 150°C et -196°C des deux échantillons de SCMO 50/50 recuits à 640°C et à 800°C, de 700 nm d'épaisseur sont présentés sur la Fig. IV-35 (a) et (b) :

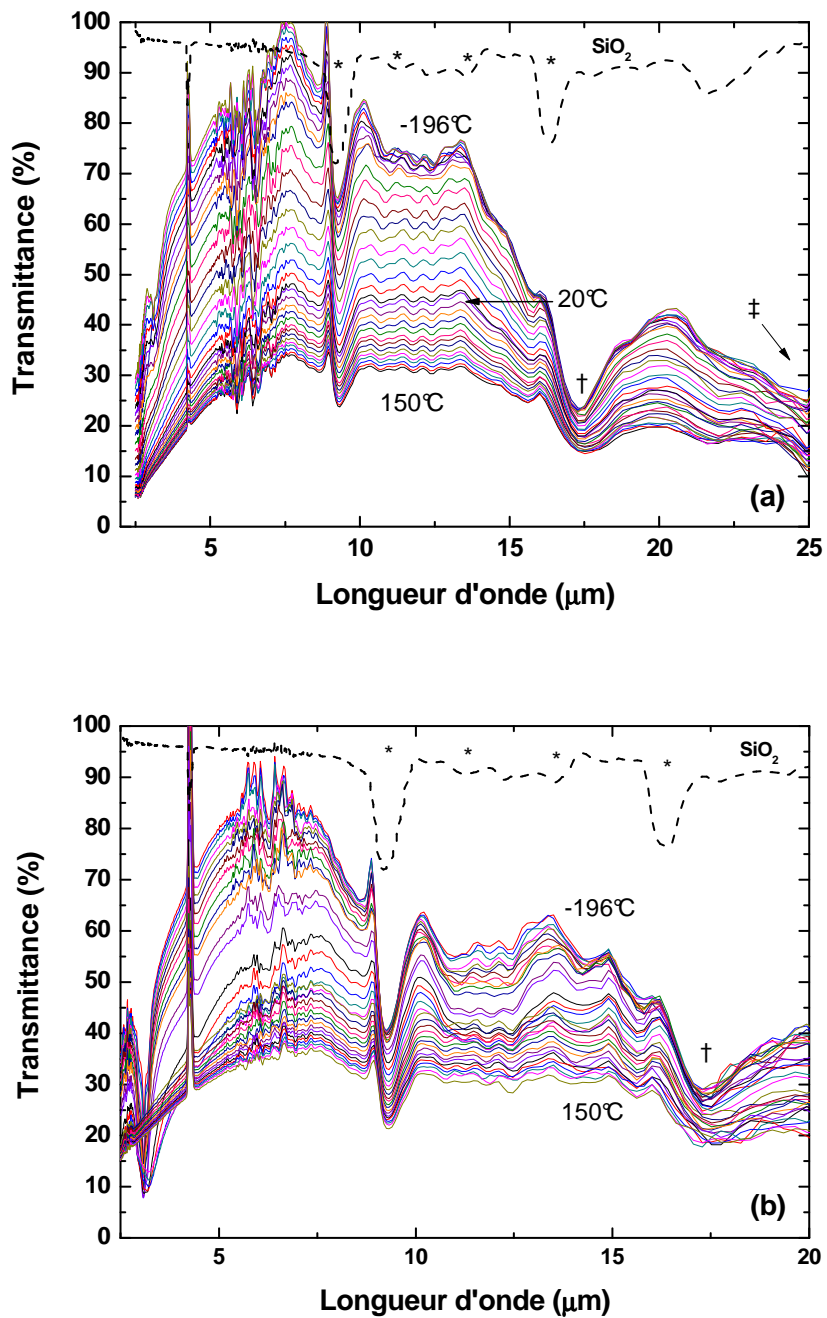


Fig. IV-35. Spectres en transmission des échantillons de SCMO 50/50 de 700 nm d'épaisseur en fonction de la température. (a) échantillon recuit à 640°C et (b) échantillon recuit à 800°C. Les symboles (†,‡) indiquent les positions des bandes de vibration du manganite et (*) celles de la silice.

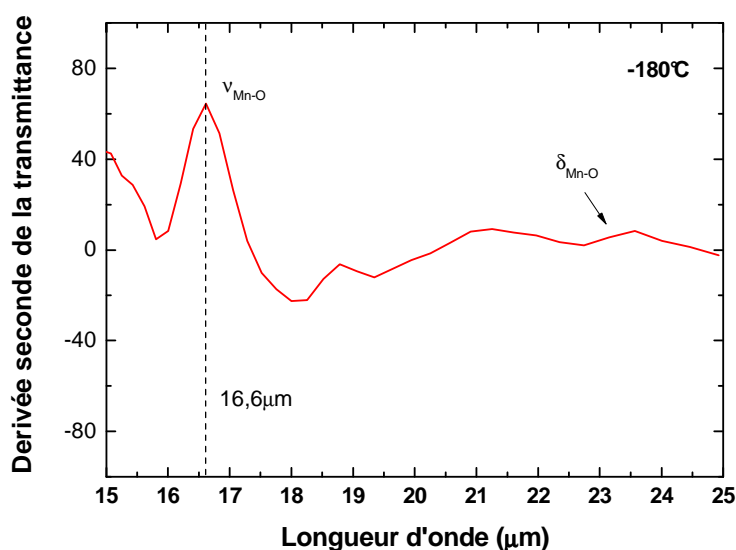


Fig. IV-36. Dérivée seconde de la transmittance IR par rapport à la longueur d'onde, mettant en évidence les bandes de vibration de la pérovskite dans le moyen infrarouge.

Les bandes d'absorption de la silice (*) à 9,2, 11,3, 13,6 et 16,3 μm et les bandes du CO_2 (4,2, 13,8 et 15 μm) et de l'eau autour de 6 μm sont discernables sur le spectre d'un substrat de silicium recuit à 650°C ainsi que sur les spectres des échantillons recuits. Une augmentation progressive de la transmittance infrarouge est observée lorsque l'échantillon recuit à 650°C est refroidi. Au-dessus de la T_{CO} , la transmittance tend à se stabiliser autour de 30% ce qui confirme le comportement électrique du film. En ce qui concerne l'échantillon recuit à 800°C, la transition optique est plus abrupte entre 5 et 10 μm . En revanche, nous observons une forte diminution de la transmittance maximale à basse température entre 10 et 16 μm . Celle-ci passe de 80% pour l'échantillon recuit 640°C à 60% pour l'échantillon recuit à 800°C. La dégradation des propriétés électriques et optiques de l'échantillon recuit à haute température peut être liée à la diffusion de silicium dans le film. Pour cette raison, nous étudierons par la suite uniquement le film recuit à 640°C pour lequel les effets de diffusion sont limités.

Afin d'identifier plus précisément les bandes d'absorption du manganite, nous avons tracé la dérivée seconde de la transmittance par rapport à la longueur d'onde (Fig. IV-36). Nous pouvons ainsi identifier le mode d'élongation antisymétrique $\nu_{\text{Mn-O}}$ de la liaison MnO à 16,6 μm et le mode de déformation $\delta_{\text{Mn-O}}$ des octaèdres MnO_6 vers 24 μm .

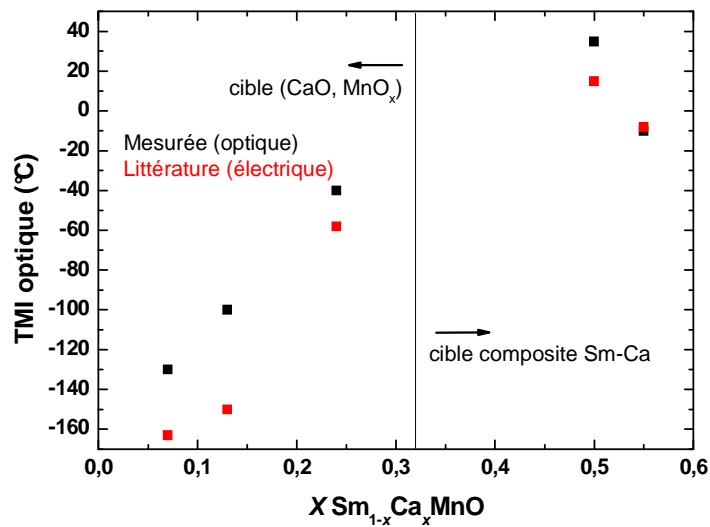


Fig. IV-37. Températures de transition T_{CO} reportées dans la littérature et températures de transition optique mesurées expérimentalement sur les films élaborés à partir du procédé Rf hybride (gauche) et du procédé Dc pulsé (à droite).

L'efficacité de la transition thermochrome a été évaluée dans chacune des bandes de transparence infrarouge de l'atmosphère, en définissant le facteur de contraste de bande $\tau(\Delta\lambda)$ comme suit :

$$\tau(\Delta\lambda) = \tau_{BT}(\Delta\lambda) - \tau_{HT}(\Delta\lambda) \quad (\text{Éq. IV-11})$$

Où $\tau_{BT}(\Delta\lambda)$ et $\tau_{HT}(\Delta\lambda)$ représentent respectivement la transmittance intégrée sur chacune des bandes à basse et à haute températures.

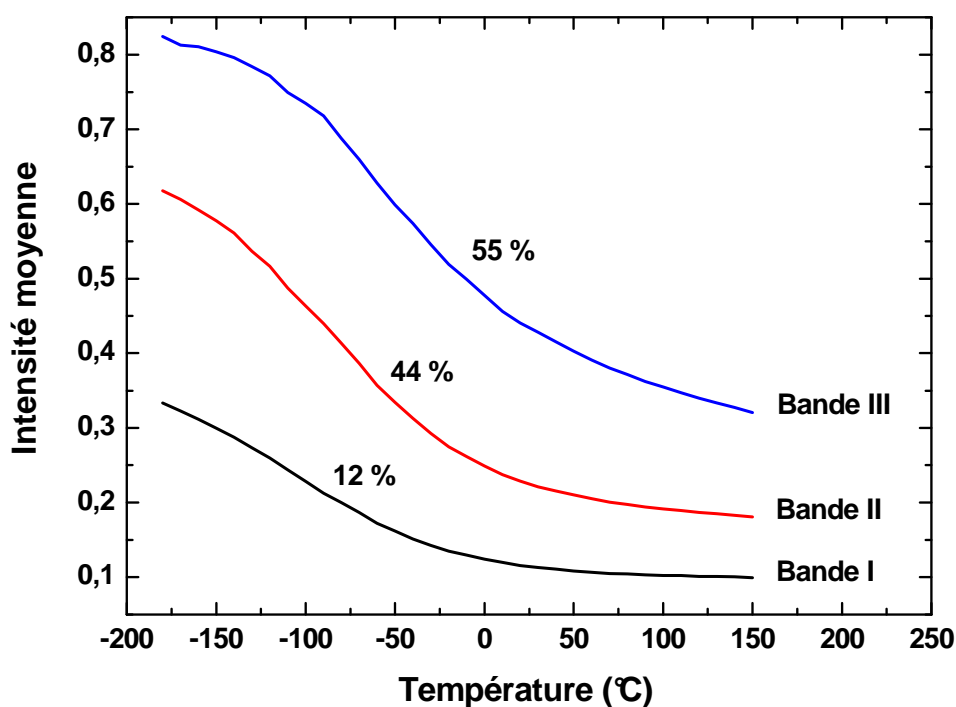


Fig. IV-38. Intensité moyenne intégrée pour chaque bande de transmission de l'atmosphère.

Un effet thermochrome progressif est observé dans la totalité des trois bandes. Le facteur de contraste est maximal dans les bandes II et III où il atteint respectivement 44% et 55%. Dans la bande I, $\tau(\Delta\lambda)$ atteint seulement 12%. Bien que cette valeur reste relativement faible, le manganite est actif dans ce domaine contrairement aux solutions solides de nickelates élaborées qui transitent autour de l'ambiante. A titre d'exemple, on peut évoquer le composé $\text{Eu}_{0,3}\text{Nd}_{0,7}\text{NiO}_3$ dont le gap se situe vers $2 \mu\text{m}$ [30].

b) Caractérisations dans le Visible-PIR :

La mesure de la transmittance optique dans le proche infrarouge ($0,78$ à $1,40 \mu\text{m}$) nécessite l'utilisation d'un spectrophotomètre UV-Visible-PIR. Les couches ont été déposées sur silice fondue et ont subi un traitement thermique identique aux couches déposées sur silicium. La transmittance de l'échantillon SCMO 50/50 de 700 nm d'épaisseur et recuit à 800°C a été mesurée de 200°C à -150°C . Au-dessous de cette température, la condensation de l'eau ambiante sur les fenêtres de la cellule Linkam provoque la stagnation de la transmittance par diffusion du faisceau. Les courbes sont présentées sur la figure IV-39. Elles confirment

que l'effet thermochrome est observable dans une bonne partie de la bande I (1 à 2,8 μm). La bande située vers 2,7 μm est due l'absorption de l'eau condensée.

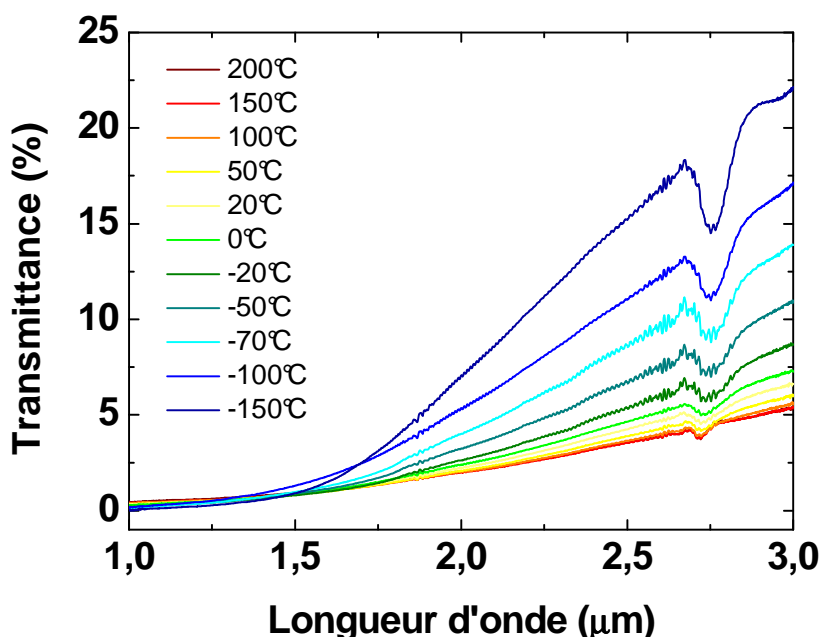


Fig. IV-39. Courbes de transmittance optique d'un film de SCMO 50/50 d'épaisseur 700 nm.

A partir de ces courbes il est possible de suivre avec plus de précision la perte de l'effet thermochrome à faible longueur d'onde et de suivre son évolution avec la température. Cette limite correspond au gap optique du matériau. L'absorption d'un photon pour promouvoir un électron dans les états vides va dépendre essentiellement du coefficient d'absorption α du matériau. Les relations qui permettent de relier le coefficient d'absorption de la couche à la transmittance optique sont données par :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (\text{Éq. IV-12})$$

Ici, e représente l'épaisseur du film (nm), T sa transmittance optique et λ la longueur d'onde du photon.

Dans la théorie d'absorption de bandes, le coefficient d'absorption est relié à l'énergie du photon et au gap optique du matériau selon la formule de Tauc [31]:

$$\alpha \cdot h\nu = (h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Éq. IV-13})$$

Dans un semi-conducteur, plusieurs processus d'excitation électroniques sont envisageables selon la structure de bande du matériau. Lorsque le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction coïncident dans une même zone de Brillouin, alors une transition directe peut avoir lieu. Cette transition implique un électron et un photon pour lesquels les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement sont satisfaites. Comme la quantité de mouvement d'un photon est pratiquement nulle devant la quantité de mouvement d'un électron, si l'énergie du photon est équivalente au gap alors celle-ci est suffisante pour qu'il y ait transfert de l'électron. En revanche, dans d'autres matériaux, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction peuvent se situer dans des zones de Brillouin différentes. Une énergie supplémentaire est alors nécessaire pour réaliser le transfert. Dans ce cas, une transition indirecte implique l'interaction d'un phonon du réseau qui apporte l'énergie grâce à son vecteur d'onde. Ainsi, le coefficient n prendra les valeurs de 2, 3, 1/2 ou 3/2 pour des transitions électroniques respectivement indirecte autorisée, indirecte interdite, directe autorisée ou directe interdite [32].

Le gap optique E_g est déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine de la partie croissante et linéaire de la courbe de Tauc :

$$(\alpha \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}} = f(h\nu) \quad (\text{Éq. IV-14})$$

Les courbes de Tauc sont donc représentées en variant le paramètre $1/n$ selon la nature de la transition (figure IV-40). Parmi les différents cas de figure, seule la courbe correspondant à une transition directe autorisée ($n= 1/2$) donne une extrapolation des données expérimentales convenable. La courbe et son extrapolation à l'origine donne un gap optique proche de 0,7 eV à température ambiante.

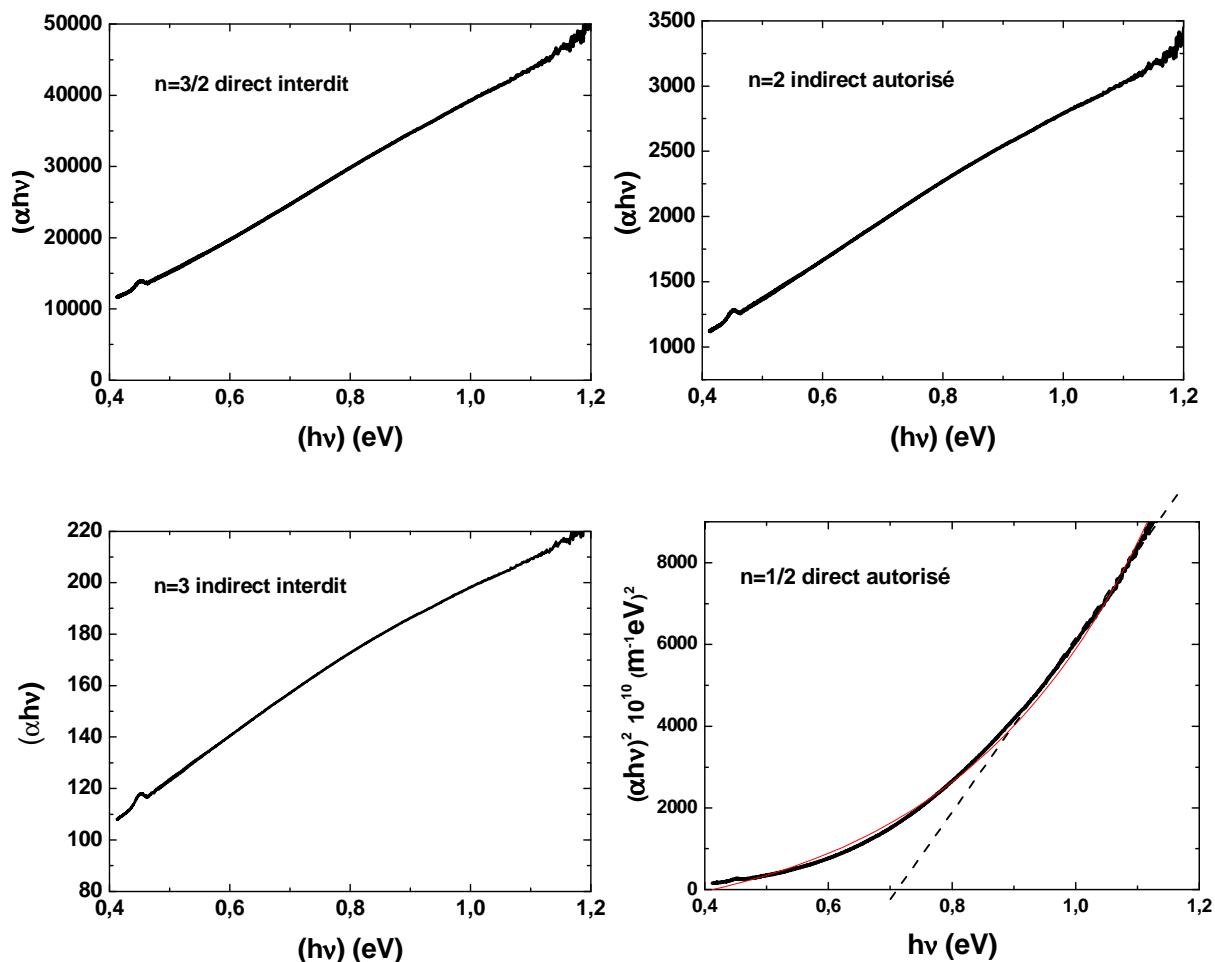


Fig. IV-40. Courbes de Tauc pour les différentes configurations de transitions électroniques directes et indirectes, autorisées et interdites. Le gap optique est obtenu par l'extrapolation à l'origine de la partie linéaire de la courbe de Tauc. Seule une transition directe autorisée est cohérente avec le modèle de Tauc.

A ce jour, aucune structure de bande n'a été calculée pour le composé $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$. Toutefois, Pickett *et al.* [33] ont réalisé ces calculs dans le cas du composé parent CaMnO_3 . La structure de bande montre que ce CaMnO_3 est un semi-conducteur à gap direct suivant la zone de Brillouin [110] (Fig. IV-41). Par ailleurs, Pal *et al.* [34] reportent l'existence d'un pseudogap mais la définition qu'ils en donnent reste floue.

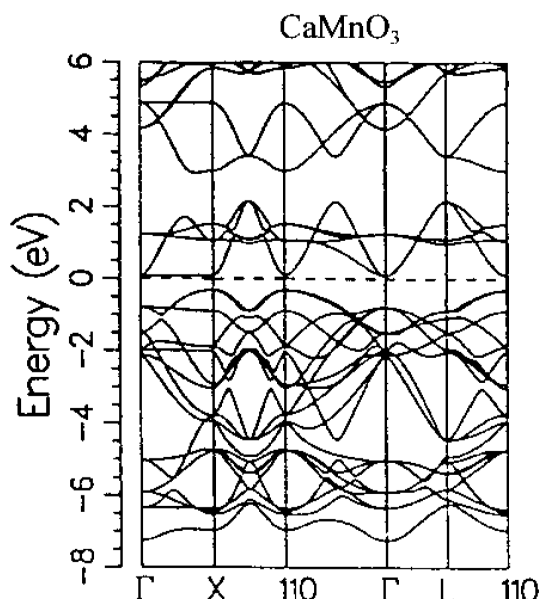


Fig. IV-41. Représentation de la structure de bande du composé CaMnO_3 . D'après Pickett *et al.* [33].

Dans la plupart des semi-conducteurs, le gap évolue notablement avec la température. La dépendance du gap en fonction la température est le résultat de deux contributions différentes. La première contribution est due à la dilatation thermique du réseau qui va augmenter la distance interatomique avec la température. La deuxième contribution est due à l'interaction électron-phonon. Cette dernière est dominante à haute température et a pour effet de réduire l'énergie du gap. Des calculs théoriques menés sur certaines structures comme le Si ou le diamant ont montré que la variation du gap avec la température est linéaire à haute température. Par ailleurs, le coefficient d'expansion thermique n'est pas linéaire à basse température. Par conséquent, l'effet de la dilatation sur le gap n'est pas linéaire.

Plusieurs expressions analytiques ont été proposées par ajustement des données expérimentales pour décrire le comportement non linéaire à basse température [35] [36]. Les plus fréquentes sont reportées ci-dessous :

$$\text{Modèle de Varshini : } E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T + \beta} \quad (\text{Éq. IV-15})$$

$$\text{Modèle de Bose-Einstein : } E_g(T) = E_g(0) - \frac{2\alpha_B}{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1} \quad (\text{Éq. IV-16})$$

$$\text{Modèle de Pässler : } E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\theta_E}{2} \left[\sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\theta_E}\right)^p} - 1 \right] \quad (\text{Éq. IV-17})$$

L'équation de Varshini est la relation empirique la plus utilisée [37]. $E_g(0)$ est la valeur du gap à $T = 0$ K. α et β sont des paramètres d'ajustement caractéristiques du matériau. Le fondement théorique de cette relation très répandue est cependant relativement faible puisque le paramètre β qui est censé être lié à la température de Debye peut dans certains cas être négatif. En outre, cette équation prédit à basse température, une dépendance quadratique vis-à-vis de la température alors que le gap est indépendant de celle-ci dans ce domaine. C'est pourquoi l'expression IV-16 de type Bose-Einstein a été proposée par Viña *et al.* [38]. Le paramètre $\theta_E = h\nu_E/k_B$ correspond à la température d'Einstein. Elle représente l'énergie moyenne du phonon de fréquence ν_E dans le réseau et peut être reliée à la température de Debye par la relation $\theta_D = 4/3 \theta_E$. Le paramètre d'ajustement α_B est associé à la force d'interaction exciton-phonon à l'intérieur du cristal. Plus récemment, Pässler [39] [40] a réalisé un ajustement des courbes à basse température plus juste en proposant l'équation IV-17 également de type Bose-Einstein. La différence essentielle entre les deux équations les plus utilisées (IV-16) et (IV-17) se situe à basse température : la dépendance quadratique à basse température de l'équation IV-17 est remplacée dans l'équation IV-16 par une dépendance exponentielle. C'est pourquoi nous avons opté pour ce modèle. Par ailleurs, la littérature reporte la température de Debye des composés parents SmMnO_3 et CaMnO_3 respectivement égales à 125 °C [41] et 500 °C [42]. Ces deux valeurs constituent un point de départ dans notre méthode d'ajustement en supposant que la température de Debye de $\text{SCMO}_{50/50}$ est intermédiaire à ces deux valeurs donc proche de 230 °C.

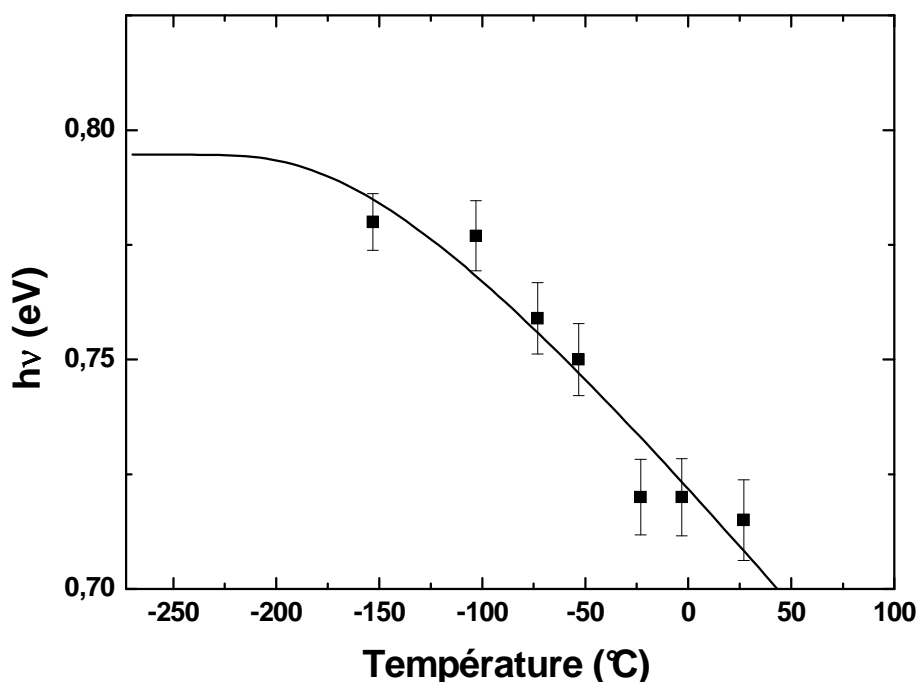


Fig. IV-42. Évolution du gap optique d'un dépôt de SCMO 50/50 en fonction de la température et ajustement des résultats selon le modèle proposé par Viña *et al.* [38].

La figure IV-42 illustre le comportement du gap en fonction de la température. Les données expérimentales ont été ajustées suivant deux étapes. D'abord, dans le but d'affiner le paramètre inconnu α_B , les valeurs θ_D et $E_g(0)$ ont été arbitrairement fixées à 230 °C et 0,80 eV. Ensuite, chaque paramètre a été modifié simultanément et affiné en utilisant la méthode des moindres carrés. Les paramètres ajustés sont reportés dans la table IV-7.

	SmMnO_3 [41]	$\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	CaMnO_3 [42]
Gap optique à 0 K (eV)	-	$0,79 \pm 0,01$	-
Force exciton-phonon α_B (meV)	-	140	-
Température de Debye (°C)	125	320	500
Température d'Einstein (°C)	-	170	-

Table. IV-7. Paramètres d'ajustement selon modèle de Bose-Einstein et température de Debye des composés parents.

Bien que la gamme de températures accessible ne prenne pas entièrement en compte le comportement optique à très basse température, le gap optique à 0 K peut être déduit de cette méthode à $0,79 \pm 0,01$ eV. La longueur d'onde équivalente au gap optique est égale à $1,57 \mu\text{m}$ et se situe ainsi dans la bande I de transparence de l'atmosphère ($1 \mu\text{m}$ - $2,8 \mu\text{m}$). D'une

manière générale, le gap optique de SCMO 50/50 reste toujours compris entre celui de NdNiO_3 (0,1 eV) [43] et celui de VO_2 (1,81 eV) [44] indépendamment de la température du matériau.

IV.3. Conclusions

Dans ce travail, nous avons dans un premier temps utilisé un procédé de pulvérisation magnétron hybride Rf-Dc en visant la composition initialement définie $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$. Cette composition devait engendrer une transition optique des films légèrement au-dessous de la température ambiante. L'obtention de dépôts de composition variable a montré la difficulté de transposer au film la stœchiométrie de la cible alliée CaO-MnO_x pulvérisée en mode Rf et le caractère fortement aléatoire du procédé hybride. Cependant, quelques dépôts ont été recuits et étudiés structurellement et optiquement. Cette phase exploratoire a clairement confirmé la possibilité de synthétiser la pérovskite sous forme de couches minces avec recuit à 650°C . Un effet thermochrome a été obtenu dans les bandes II et III de transparence de l'atmosphère. Cependant, la transition optique se produit à basse température en raison de l'écart à la stœchiométrie. La variabilité chimique des films nous a néanmoins permis de vérifier l'influence de la substitution du Ca par le Sm dans la structure pérovskite et d'observer la diminution de la température de transition via l'incorporation d'électrons dans la bande e_g .

Face aux difficultés expérimentales rencontrées par l'utilisation du procédé Rf hybride, nous avons réalisé une cible composite Sm-Ca polarisable en mode Dc. Lors de la mise en place de ces nouvelles conditions expérimentales, la composition visée a été réajustée à $\text{Sm}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{MnO}_3$ afin d'obtenir une transition optique autour de la température ambiante. Cette nouvelle configuration nous a permis d'étudier le comportement de la cible composite lors de sa pulvérisation en mode réactif. Bien qu'un vieillissement de la cible ait été observé, ce procédé accorde des conditions de synthèse bien plus reproductibles et des vitesses de dépôt largement supérieures au procédé hybride. L'étude de la réaction de cristallisation par suivi de DRX indique que le manganite SCMO cristallise dès 570°C . Cependant, selon la température de recuit, différents comportements électriques ont été mis en évidence. Ainsi, les films recuits autour de 650°C présentent un comportement semi-conducteur avec une transition optique mal définie. Le modèle de conduction par sauts à distance variable (VRH)

est le plus approprié pour rendre compte des phénomènes de transport. Au contraire, le film recuit à plus haute température, à 800°C , présente une rupture dans le mode de conduction avec un comportement purement semi-conducteur au-dessous de 40°C et un comportement purement métallique au-dessus de cette température. Afin de rendre compte des phénomènes de transport dans l'état semi-conducteur, c'est un modèle de conduction correspondant à la somme d'une contribution VRH et d'une contribution thermiquement activée qui s'ajuste au mieux sur les courbes expérimentales. Ce comportement peut être attribué à l'incorporation de Si dans la structure avec la diffusion du substrat à température élevée et/ou à la microstructure des films. En ce qui concerne les propriétés optiques, un contraste optique de l'ordre 55 %, 44% et 12% a été obtenu dans les bandes I, II et III respectivement pour l'échantillon recuit à 650°C . L'effet thermochrome a également été sondé dans le très proche infrarouge par spectrophotométrie UV-Visible. Le gap optique, a été estimé à 0,74 eV pour une transition directe autorisée ($n=1/2$). La dépendance du gap optique en température a également été mise en évidence ce qui nous a permis de définir le gap optique à 0 K à 0,80 eV. Indépendamment de la température, le gap optique reste toujours intermédiaire au gap mesuré dans les systèmes thermochromes NdNiO_3 (0,1 eV) et VO_2 (1,81 eV).

Références bibliographiques :

- [1] P. Laffez, M. Zaghrioui, L. Reversat and P. Ruello, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 081909 (2006).
- [2] P. Laffez, C. Napierala, M. Zaghrioui, V. Ta Phuoc, A. Hassini and M. R. Ammar, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 1 (2008).
- [3] M. R. Ammar, C. Napierala and P. Laffez, *Smart Mater. Struct.*, **18**, 055002 (2009).
- [4] F. Capon, D. Horwat, J. F. Pierson, V. Chapusot and A. Billard, *Materials Chemistry and Physics*, 116, pp. 219-222 (2009).
- [5] Fiche JCPDS 04-007-8030 calculée à partir de K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo and W. B. Yelon, *J. Solid State Chem.*, **45**, pp. 71 (1982).
- [6] Fiche JCPDS 04-014-0523 calculée à partir de O.M. Fyodorova, A.M. Yankin, Y.V. Golikov, S.G. Titova and V.F. Balakirev, *Bulletin - Russian Academy of Sciences Physics C*, **70**, pp. 1051, (2006).
- [7] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu and B. Raveau, *Phys. Rev. B*, **60**, 17, 12191 (1999).
- [8] X. Shen, G. Xu, C. Shao and C. Cheng, *J. Alloys and Compounds*, **474**, pp. 375-377 (2009).
- [9] X. Shen, G. Xu, C. Shao and C. Cheng, *J. Alloys and Compounds*, **479**, pp. 420-422 (2009).
- [10] R. Sopracase, G. Gruener, E. Olive and J. C. Soret, *Physica B*, **405**, pp. 45-52 (2010).
- [11] M. L. Medarde, *J. Phys. Condens. Matter.*, **9**, 1679 (1997).
- [12] A. Billard et F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, *Techniques de l'ingénieur*, MD3, M 1654 (2005).
- [13] Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition (2007).
- [14] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu and H. Tawara, *Energy dependence of the yields of ion-induced sputtering of monatomic solids*, IPPJ-AM-32, Institute of Plasma Physics, Nagoya University (1983).
- [15] D. Depla, G. Buyle, J. Haemers and R. De Gryse, *Surface & Coatings Technology*, **200**, pp. 4329-4338 (2006).
- [16] R. M. Rosnagel, *J. of Vacuum Science and Technology A*, **6**, 3049 (1988).
- [17] I. Gélard, *Hétérostructures d'oxydes multiferroïques de manganites de terres rares hexagonaux RMnO_3 – Elaboration par MOCVD à injection et caractérisations structurales et physiques*, Thèse, Institut Polytechniques de Grenoble (2006).

- [18] Y. Z. Chen, J. R. Sun, J. L. Zhao, J. Wang, B. G. Shen and N. Pryds, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21**, 442001 (2009).
- [19] Z. Q. Jin, H. X. Qin, J. R. Zhang and Y. W. Du, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, 10, pp. 3497–3503 (2000).
- [20] O. F. Kononchuk, D. P. Sutija, T. Norby and P. Kofstad, *Proc. 4th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells (Yokohama)* pp. 395 (1995).
- [21] K. Jin, C. Chen and S. Zhao, *Rare Metal Materials and Engineering*, **37**, 10, pp.1701-1704 (2008).
- [22] H. D. Zhou, G. Li, S. J. Feng, Y. Liu, T. Qian, X. J. Fan and X. G. Li, *Solid. State Comm.*, **122**, pp. 507-510 (2002).
- [23] M. Zaghrioui, F. Giovannelli, S. Pruvost, N. Poirot and I. Monot-Laffez, *J. Magn. Magn. Mater.*, **305**, 71–75 (2006).
- [24] K. Vijaya Sarathy, S. Parashar, A. R. Raju and C. N. R. Rao, *Solid State Com.*, **4**, pp. 353-357 (2002).
- [25] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions* (London: Taylor and Francis) (1990).
- [26] B. I. Shklovskii and A. L. Effros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Berlin: Springer) (1984).
- [27] K. Yamamoto, T. Katsufuji, T. Tanabe and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 7, pp. 1493-1496 (1998).
- [28] G. Catalan, R. M. Bowman and J. M. Gregg, *Phys. Rev. B*, **62**, 12, pp. 7892-7900 (2000).
- [29] J. Hejtmánek, Z. Jiráček, M. Maryško, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu and B. Raveau, *Phys. Rev. B*, **60**, 20, 14057 (1999).
- [30] F. Capon, *Elaboration en couches minces et caractérisation de matériaux de types RNiO_3 pour applications thermochromes*, Thèse, Université du Maine (2003).
- [31] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vanacu, *Physica status solidi (b)*, **15**, 2, 627 (1966).
- [32] E. Kim, Z. T. Jiang and K. No, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 8, pp. 4820-4825 (2000).
- [33] W. E. Pickett and D. J. Singh, *Physical Review B*, **53**, 1146 (1996)
- [34] P. Pal, M. K. Dalai, R. Kundu, B. R. Sekhar and C. Martin, *Phys. Rev. B*, **77**, 184405 (2008).
- [35] K. P. O'Donnell and X. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 25 (1991).
- [36] P. K. Sarswat and M. L. Free, *Physica B*, **407**, 108 (2007).

- [37] Y. P. Varshini, *Physica*, **34**, pp. 149-154 (1967).
- [38] L. Viña, S. Logothetidis and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, **30**, 4, pp. 1979-1991 (1984).
- [39] R. Pässler, *Solid State Electro. (b)*, **216**, pp. 975-1007 (1996).
- [40] R. Pässler, E. Griehl, H. Riepl, G. Lautner, S. Bauer, H. Preis, W. Gebhardt, B. Buda, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, K. Papagelis and S. Ves, *J. of Appl. Phys.*, **86**, 8 (1999).
- [41] G. Lalitha and P. Venugopal Reddy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 754 (2008).
- [42] A. Srivastava and N. K. Gaur, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **21**, 096001 (2009).
- [43] F. Capon, P. Ruello, J. F. Bardeau, P. Simon, P. Laffez, B. Dkhil, L. Reversat, K. Galicka and A. Ratuszna, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **17**, 1 (2005).
- [44] Z. F. Luo, Z. M. Wu, X. D. Xu, T. Wang and Y. D. Jiang, *Chin. Phys. B*, **19**, 10, 106103 (2010).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'élaboration par le procédé de co-pulvérisation cathodique magnétron et la caractérisation de films minces de pérovskites thermochromes ont été menées pour le nickelate NdNiO_3 et les manganites de composition $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$.

L'étude du système NdNiO_3 a confirmé la possibilité de synthétiser la phase pérovskite thermochrome en réalisant un recuit de cristallisation original sous air à « basse » température (550°C) et dont les mécanismes d'action restaient de prime abord non expliqués. Les analyses chimiques par spectroscopies de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et de photoémission X (XPS) qui ont été effectuées sur les films amorphes bruts de dépôt montrent qu'il est possible d'oxyder le nickel dans son degré d'oxydation (+III) lors de la pulvérisation réactive dans un mélange O_2/Ar . Par la suite, nous avons montré que la microstructure des films cristallisés lors du recuit et leurs propriétés électriques et optiques sont largement influencées par les paramètres d'élaboration. En effet, en fonction de la pression de dépôt, le film cristallise soit dans une phase orthorhombique thermochrome, soit dans une phase rhomboédrique non thermochrome. Ces résultats nous ont permis d'étudier plus précisément les mécanismes d'oxydation durant le dépôt et les mécanismes de réduction de la couche se produisant au cours du traitement thermique de cristallisation. La simulation des courbes d'énergie des espèces pulvérisées en fonction de la pression et la cristallisation de couches de NiO au cours de la pulvérisation d'une cible de nickel révèlent que la stabilisation de l'ion Ni^{3+} est assurée par la co-pulvérisation et la condensation simultanée du Nd^{3+} sur le substrat. En outre, nous avons montré que lorsque l'on dépose le film à une pression élevée ce qui génère une microstructure poreuse, celle-ci favorise pendant le recuit, la diffusion de l'oxygène et la cristallisation de la phase rhomboédrique non thermochrome. Au contraire, les films déposés à basse pression présentent une microstructure dense pour laquelle la diffusion de l'oxygène est limitée. Ces films cristallisent dans une structure orthorhombique légèrement déficitaire en oxygène mais qui conserve un effet thermochrome intéressant. L'influence de l'épaisseur des couches a été également étudiée. Les films les plus épais sont moins sensibles à la perte d'oxygène. Par ailleurs, des couches barrières de SiO_2 ont été déposées à la surface des films permettant ainsi de limiter la perte en oxygène lors du recuit. Enfin, l'étude de la cinétique de cristallisation a confirmé l'importance des processus diffusionnels de l'oxygène

intervenant lors du recuit selon la cristallisation des phases orthorhombique ou rhomboédrique. Cette approche cinétique a permis d'identifier par la même occasion les domaines de températures de cristallisation de la phase thermochrome et de la phase non thermochrome. Cette étude apporte finalement une meilleure compréhension des mécanismes conduisant à la réalisation de couches minces de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ thermochromes dans des conditions d'élaboration ne nécessitant pas des conditions de recuit drastiques. Finalement, cette méthode de synthèse permet d'envisager une réduction importante des conditions de recuit haute température et haute pression d'oxygène ($800^\circ\text{C} - 200 \text{ bar}$) vers des conditions beaucoup plus douces (environ $500^\circ\text{C} - 60 \text{ bar}$) qui permettraient de maintenir une stœchiométrie en oxygène satisfaisante et des propriétés électriques et optiques optimales.

Le système $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ est connu pour ses propriétés magnéto-électriques qui varient considérablement en fonction du taux de substitution x . Le second axe de recherche a donc consisté à élaborer de nouvelles couches minces de $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ de composition choisie sur la base de travaux récents et à caractériser leur transmittance optique principalement dans le très proche infrarouge. Dans un premier temps, c'est la pérovskite de composition $\text{Sm}_{0,35}\text{Ca}_{0,65}\text{MnO}_3$ qui a été étudiée afin de reproduire les résultats obtenus pour des matériaux massifs. Par la suite, nous nous sommes intéressés à la composition $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ car les écarts de stœchiométrie autour de cette composition n'entraînent peu ou pas de variations de la température de transition. Nous avons obtenu des films stœchiométriques par co-pulvérisation à partir de deux cibles en ajustant finement les conditions expérimentales de dépôt. Deux procédés de co-pulvérisation ont été utilisés : un procédé hybride de polarisation Radiofréquence – Dc pulsé ainsi qu'un procédé de polarisation purement Dc. Ce sont les dépôts réalisés suivant ce dernier procédé que nous avons retenus du fait d'une maîtrise accrue de la stœchiométrie de $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$. Dans ce cas, la conception d'une cible composite métallique Sm/Ca en utilisant une configuration en quartiers a par ailleurs permis d'étudier plus précisément les caractéristiques de sa pulvérisation en conditions réactives, phénomènes jusque là peu étudiés. Des effets d'écrantage électrique et de vieillissement ont ainsi été mis en évidence.

Après analyses structurales (MEB, DRX) et chimiques (EDS, SIMS), les comportements électriques et optiques des dépôts ont été analysés en mesurant la résistivité électrique par la méthode 4 pointes et la transmittance par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier en fonction de la température. Selon la température du recuit,

l'évolution de la résistivité électrique des films a révélé deux régimes de conduction au-dessous de la transition métal-isolant. Pour un recuit à 640°C, le transport des porteurs de charge est assuré selon un mécanisme de sauts à distance variable (VRH) à 2 ou 3 dimensions alors qu'une combinaison entre un modèle VRH et un modèle thermiquement activé similaire à ce qui est observé dans NdNiO₃ est obtenue pour un recuit à 800°C. Une telle divergence peut certainement être attribuée à la diffusion de silicium dans la couche recuite à 800°C qui modifie les mécanismes de transport électrique. Cependant, l'incorporation de Si n'est pas forcément rédhibitoire car il permet de stabiliser l'état métallique et d'accentuer le caractère métal-isolant de la transition d'ordre de charges dans le matériau ; transition plutôt diffuse dans le cas de l'échantillon synthétisé à 640°C.

Les composés Sm_{0,5}Ca_{0,5}MnO₃ caractérisés possèdent une température de transition électrique et optique qui est proche de la température ambiante. Les facteurs de contraste optique mesurés respectivement dans les bandes I (1-2,8 μm), II (3-5 μm) et III (8-14 μm) de transparence de l'atmosphère, sont de l'ordre de 12%, 44% et 55% respectivement. Le gap optique a été estimé à 0,7 eV en utilisant la méthode de Tauc à température ambiante ; valeur intermédiaire à ce qui peut être mesuré dans d'autres matériaux thermochromes tels que NdNiO₃ (0,1 eV) et VO₂ (1,81 eV). Du fait de son gap optique relativement élevé, ce matériau présente des propriétés intéressantes pour la régulation thermique et constitue un très bon candidat pour la furtivité infrarouge. De par leur richesse du point de vue de leurs propriétés magnétoélectriques, thermoélectriques et désormais thermo-optiques, les manganites bénéficient d'un fort potentiel qui pourrait contribuer à l'avenir, à la réalisation de systèmes mixtes (magnétiques et thermochromes).

Au cours de ce travail, nous avons finalement apprécié les liens spécifiques qui existent entre les procédés d'élaboration mis en œuvre et les propriétés électriques et optiques des pérovskites NdNiO₃ et Sm_xCa_{1-x}MnO₃ synthétisées sous forme de couches minces. En perspective à ce travail, l'étude de la stabilisation de Ni³⁺ grâce à la co-pulvérisation simultanée de Nd pourrait être approfondie en élaborant des films minces de SmNiO₃ et EuNiO₃. En effet, la diminution de la taille de la terre rare en insertion induit une déformation plus importante de la structure et il devient de ce fait, plus difficile de stabiliser le Ni³⁺ pour des terres rares plus petites comme le samarium ou l'euporium. Un examen systématique par microscopie électronique en transmission des différents dépôts NdNiO₃, SmNiO₃ et EuNiO₃ couplé à des analyses XPS permettrait de savoir s'il existe dans l'état amorphe, un ordre local

qui s'étend à la sphère de coordination de la terre rare et qui justifierait la stabilisation de Ni^{3+} .

Dans certains cas, nous avons envisagé la présence de contraintes internes aux films pouvant expliquer la modification des propriétés mécaniques, électriques et optiques des couches en fonction de l'épaisseur, de la pression de dépôt, de la nature du substrat ou encore de la température de recuit. Il est donc intéressant de pouvoir accéder réellement à la valeur de la contrainte dans les films et de suivre son évolution en fonction des différents paramètres d'élaboration. Pour cela, on peut envisager des mesures de contrainte par la méthode de Stoney et par spectrométrie Raman. Enfin, l'élaboration de dépôts sur d'autres substrats que le silicium ou la synthèse de couches tampons (NdGaO_3 , SrTiO_2 , LaGaO_3 ...) permettraient de minimiser l'effet des contraintes liées au substrat.

Du point de vue des propriétés électriques et optiques des couches, il est primordial de maîtriser et de maintenir la quantité d'oxygène présente dans les films recuits. Nous avons montré que les dépôts un fois recuits, sont déficitaires en oxygène. Cela a été clairement mis en évidence dans le cas des nickelates et fortement suspecté dans le cas des manganites. L'optimisation de couches barrières autres que SiO_2 avec un matériau transparent dans le domaine infrarouge et thermiquement stable dans le domaine de température utilisé lors du recuit, constitue une alternative intéressante à développer. On peut citer à titre d'exemple ZnSe ou SrTiO_3 qui peuvent constituer de telles couches antidiffusionnelles.

Par ailleurs, les propriétés optiques des films dépendent fortement de l'état de surface et de la rugosité des couches qui évoluent en fonction de la pression d'élaboration. Des mesures de rugosité par microscopie à force atomique seraient également pertinentes indépendamment du système étudié. Cette étude couplée à l'analyse par spectrométrie Raman de la phase rhomboédrique et la détermination des indices optiques des phases obtenues (orthorhombique et rhomboédrique) par ellipsométrie, constituerait dans le cas du composé NdNiO_3 , une étude approfondie et complémentaire puisqu'à ce jour, il n'existe encore pas de telles données dans la littérature.

Enfin, nous avons vu que dans tous les cas, un recuit post-dépôt est nécessaire afin que la structure pérovskite puisse cristalliser. Pour s'affranchir d'un tel traitement thermique, le chauffage du substrat au cours du dépôt permettrait d'induire la cristallisation *in situ* du film et éventuellement, d'obtenir une texturation voire une épitaxie en vue d'améliorer les propriétés structurales et optiques. Bien évidemment, cette approche expérimentale appliquée au système $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$, serait tout aussi pertinente.

A Nancy, le 23 mai 2013

No étudiant : 30309345

BOILEAU ALEXIS
1, rue Janny
88200 REMIREMONT

Monsieur,

Par décision en date du 23 octobre 2013, vous avez été autorisé à présenter en soutenance vos travaux en vue de l'obtention du diplôme :

DOCTORAT SCIENCES DES MATERIAUX

La soutenance aura lieu le 12 juin 2013 à 10h00 à l'adresse suivante :

Institut Jean Lamour, Amphithéâtre Eiffel, Parc de Saurupt, 54042 NANCY

La soutenance sera publique.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de mes salutations distinguées.

Le Président

Pour le Président et par délégation,
La Vice-Présidente du CS

Pierre MUTZENHARDT



Clotilde BOULANGER

Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émisives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique.

Résumé : Des films minces de pérovskites NdNiO_3 et $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ ont été synthétisés par co-pulvérisation magnétron et leurs propriétés thermochromes ont été étudiées dans le domaine infrarouge. Dans un premier temps, l'étude du nickelate NdNiO_3 a montré la possibilité de synthétiser la phase pérovskite en utilisant un recuit de cristallisation sous air à basse température (550°C). Nous avons mis en évidence une cristallisation compétitive entre la phase orthorhombique thermochrome et une phase rhomboédrique non thermochrome qui est largement influencée par les paramètres d'élaboration : pression de dépôt, épaisseur des couches, température de recuit... L'obtention de ces deux phases a permis d'étudier plus précisément les mécanismes d'oxydation et de réduction intervenant lors du dépôt et lors du traitement thermique respectivement. Parallèlement à cette étude, des couches minces de $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$, ont été également synthétisées par co-pulvérisation. Après une optimisation des conditions expérimentales permettant d'obtenir des films stœchiométriques et des analyses structurales (MEB, DRX), les comportements électriques et optiques des films ont été suivis en fonction de la température (mesure 4 pointes et IRTF). Le composé $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ présente une température de transition proche de la température ambiante ainsi qu'un contraste optique dans le très proche et le moyen infrarouge. Les mesures de la transmittance optique dans le domaine visible-proche infrarouge ont permis d'évaluer la dépendance du gap optique avec la température. A 20°C , celui-ci est proche de 0,7 eV. Le manganite $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ est donc un bon candidat pour la régulation thermique et la furtivité infrarouge.

Mots-clés : *nickelates, manganites, pulvérisation cathodique réactive, films minces, propriétés infrarouges, transition métal-isolant, régulation thermique, furtivité infrarouge*

Elaboration of thin films of nickel and manganese and rare earths oxides and characterisation of the thermo-emissive properties. Application to the infrared furtivity and the thermal regulation.

Abstract: NdNiO_3 and $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ perovskites thin films were synthesized by magnetron co-sputtering process and the thermochromic properties have been studied in the infrared range. At first, the study of the NdNiO_3 nickelate has established the timeliness to synthesise the perovskite phase using a subsequent annealing crystallisation in air at moderate temperature (550°C). We have demonstrated a competitive crystallisation between the thermochromic orthorhombic phase and a non-thermochromic rhombohedral phase largely influenced by experimental parameters: deposition pressure, layer thickness, annealing temperature... The presence of these two phases allowed to clarify more precisely the oxidation mechanisms involved during the deposition process and the reduction mechanisms occurring during the heat treatment. At the same time, the $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ system was synthesised also as thin films. The first step includes developing the experimental conditions to obtain stoichiometric films using two separate targets. After structural analyses (SEM, XRD), the electrical and optical behaviours of films were analysed using the four probe configuration and the FTIR spectroscopy versus temperature respectively. As result, the metal-insulator transition of the $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ compound is close to the room temperature and the film shows an interesting optical contrast in the near and mid-infrared ranges. The optical transmittance measurements in the visible-near infrared range were used to evaluate the optical gap dependence with temperature. At room temperature, the optical gap is close to 0.7 eV. Finally, $\text{Sm}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ manganite is a good candidate for thermal regulation and infrared furtivity.

Keywords: *nickelates, manganites, reactive sputtering, thin films, infrared properties, metal-insulating transition, thermal regulation, infrared furtivity*