

Synthèse par pulvérisation cathodique de pérovskites thermochromes comme couche sélective "haute performance" d'absorbeurs solaires thermiques

Antoine Joseph

▶ **To cite this version:**

Antoine Joseph. Synthèse par pulvérisation cathodique de pérovskites thermochromes comme couche sélective "haute performance" d'absorbeurs solaires thermiques. Matériaux. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0273 . tel-02556520

HAL Id: tel-02556520
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02556520

Submitted on 4 Jan 2021

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

THESE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée par :

Joseph ANTOINE

Synthèse par pulvérisation cathodique de pérovskites thermochromes comme couche sélective 'haute performance' d'absorbeurs solaires thermiques

Thèse soutenue publiquement le 11 décembre 2019 à Nancy devant le jury composé de :

Nicolas MARTIN	Professeur Institut FEMTO-ST Université de Bourgogne Franche-Comté	Président et Rapporteur
Jean-François PIERSON	Professeur Institut Jean Lamour Université de Lorraine	Directeur de thèse
Fabien PAUMIER	Maître de Conférences Institut Pprime Université de Poitiers	Rapporteur
Marie-Paule BESLAND	Directrice de recherche CNRS Institut des Matériaux Jean Rouxel Université de Nantes	Examinatrice
Fabien CAPON	Maître de Conférences Institut Jean Lamour Université de Lorraine	Examinateur
Claire LE PAVEN	Maître de Conférences Institut d'Électronique et de Télécommunications de Rennes Université de Rennes	Examinatrice

Institut Jean Lamour, UMR CNRS 7198, Campus ARTEM - Nancy
Ecole doctorale C2MP : sciences chimiques - mécaniques - physique et science et ingénierie des matériaux

Remerciements

Après trois années de travail au sein de l'Institut Jean Lamour, j'ai eu la chance de côtoyer un très grand nombre de personnes.

En premier lieu, je remercie Fabien CAPON, sans qui le projet n'aurait pas démarré. Je ne remercierai jamais assez Jean-François PIERSON pour ses mails à des heures improbables, sa bonne humeur, les blagues, les discussions, ses conseils avisés, quels que soient les domaines scientifiques abordés, il aura toujours su prêter une oreille attentive malgré un emploi du temps ministériel.

Je remercie notre directeur Thierry BELMONTE, pour ses discussions scientifiques passionnées, ses conseils, et son aide lors de la création de l'association CENACLE pour les doctorants, post-doctorants et les stagiaires de l'institut.

Je tiens à remercier très chaleureusement Nicolas MARTIN, pour sa participation à mon comité de suivi, pour nous avoir prêté son dispositif RGPP, pour ses conseils et pour son accueil très chaleureux à Besançon.

Je remercie grandement Olivier COPIE, qui aura fait partie de mon comité de suivi de thèse et qui m'aura donné de précieux conseils en matière de XANES.

Je ne remercierais jamais assez Grégory MARCOS pour ses conseils et son expertise. Il est devenu un ami précieux au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier André MEZIN qui malgré sa retraite vient toujours au laboratoire, nous apporte de précieux conseils scientifique et mycologique ! André m'aura fait profiter de sa maîtrise de la langue française grâce à ses corrections.

Je remercie particulièrement David PILLOUD, pour son soutien et qui aura toujours écouté d'une oreille attentive et aura donné de nombreux conseils tout au long de ce travail.

Un immense merci (il faut au moins ça vu sa carrure) à Regis PEIGNIER pour son aide infaillible lors du déménagement du laboratoire pour le remontage des machines, pour son aide à la tribologie et nos moult discussions !

Je remercie chaleureusement Stéphanie BRUYERES, pour son aide précieuse en microscopie électronique à transmission, sa patiente et sa disponibilité. Je ne pourrais pas remercier Stéphanie sans remercier l'ensemble du centre de compétence de microscopie : Jaafar GHANBAJA pour avoir partagé les microscopes et sa sympathie, Sylvie MIGOT qui travaille sans relâche à la préparation des lames FIB, Denis MANGIN à qui j'aurais donné beaucoup, beaucoup d'échantillons à analyser, Christine GENDARME qui même si les mesures à la microsonde aura toujours su me faire rire, et enfin Sandrine MATHIEU qui m'aura donné mon permis MEB et avec qui on peut partager des camomilles ! Et bien sûr, il ne faut pas oublier Erwan ÉTIENNE pour les préparations.

Je tiens également à remercier Pascal BOULET et Ghouti MEDJAHDI, pour leur aide infaillible à la diffraction des rayons X, leurs conseils et l'affinement Rietveld ! Mention à Pascal pour la bonne humeur au synchrotron et les discussions autour de l'œnologie.

Je remercie Julien LEDIEU et Vincent FOURNEE pour leur aide précieuse pour l'exploitation de mes mesures XPS.

Un grand merci à Muriel SICOT et Émilie GAUDRY pour leur aide lors des simulations des résultats XANES, ces simulations m'auront donné du fil à retordre.

Un immense merci à Yannick FAGOT-REVURAT qui m'aura été d'une aide précieuse pour l'exploitation des mesures UPS ainsi que ses connaissances en physique qui m'auront permis d'alimenter les discussions des résultats synchrotron en général.

Je tiens à remercier Stéphane SUIRE et Tom FERTE du CC magnétisme pour leur bonne humeur et leur aide pour les mesures d'aimantation.

Même si malheureusement nos mesures n'ont rien donné, je remercie Sébastien HUPONT qui aura passé énormément de temps avec moi pour les mesures de spectroscopie RAMAN.

Je remercie Patrice et Jean-Georges à l'atelier pour leur aide moult fois sollicité et la rapidité à laquelle ils ont pu réaliser mes demandes !

Il y a deux personnes qui occupent une place particulière dans ces remerciements : Michel VILASI et Sébastien CAHEN car ils auront été mes encadrants lors des stages de master et ils m'ont donné goût à la recherche.

Je vais malheureusement faire un tir groupé qui ne pourra pas rendre justice à tout le monde. Je remercie toutes les personnes du laboratoire qui auront su partager du temps et de la bonne humeur : Pierre-Jean PANTEX, Carine PETITJEAN, Cédric NOEL, Gérard HENRION, Jacky DULCY, Thomas GRIES, Julien MARTIN, Brigitte VIGOLO, Philippe MASSCHELEIN, Richard KOUITAT, Jean-Philippe JEHL, Patricio FRANCISCO, Francis KOSIOR, Alexandre BOUCHE, Gwendal LE BARS, Maud JULIEN, Anne-Marie AIRAULT, Valérie MADELINE et tous ceux que j'ai pu oublier.

Après avoir remercié les permanents, c'est au tour des doctorants, et les premiers à remercier sont ceux qui auront partagé mon bureau, les cadors, mes amis : Christophe CELINDANO et Benjamin GILBERT. Ils méritent tellement plus qu'ils ne l'avoueront rien que par le fait qu'ils m'auront supporté pendant 3 ans dans le bureau. Il ne faut pas oublier Pauline pour les nombreuses visites et discussions inopinées ainsi que pour son aide.

Je remercie chaleureusement, Fahad, Vitalis, la cuba team : Claudia, Alejandro, Alexis pour les découvertes et les bons moments et tous les doctorants des équipes 201 et 202.

Je remercie particulièrement Raphaël MARIN pour le weekend dans les Vosges avec les doctorants des équipes du département 3 !

Cette thèse m'aura permis de rencontrer ceux qui figurent aujourd'hui parmi mes plus proches amis : Skiba, Matou, Laure, Gaël, Arnaud, Hélène, Léa, Solenne, Roxanne, Martin, Balaud, Leuleu, PE & Audrey (indissociables), Facci, Jean-Louis, Basil, Alex, Valério, Davide, Hugo, et Céline. Pour les bringues, la passion de la musique, leur humour et leur amour.

Je remercie particulièrement Jean-Louis et Nathalie MOLNAR, qui auront su me conseiller dans mes choix à un moment critique qui m'aura conduit jusqu'à cette thèse.

Mes amis de longue date, qui auront toujours été là : Jibay, Mélusine, Marine, Alisson et bien évidemment Aurélien, qui en plus de figurer parmi mes plus vieux amis aura su m'aider pendant ces trois ans et à la fac !

Ma famille aura su me donner un soutien infaillible tout au long de ces longues années d'étude, mes parents, Bertrand et Marie-Ange, mes frères Raphaël, Charles, Mathieu et bien sûr la sœurette Mélissa, je ne vous remercierai jamais assez.

Je terminerai bien évidemment par ma chère et tendre Mathilde qui aura été mon soutien, mon pilier, ma source de réconfort et bien plus encore au cours de cette thèse. OUH OUH.

Table des matières

Introduction générale ..... - 10 -

I. Chapitre 1 : Étude bibliographique ..... - 13 -
I.1 Contexte ..... - 14 -
I.2 Fonctionnement d'un capteur solaire, problématique et thermochromie ..... - 16 -
I.2.1 Problématique ..... - 17 -
I.2.2 Thermochromie et régulation thermique ..... - 18 -
I.3 Les pérovskites ..... - 24 -
I.3.1 Généralités ..... - 24 -
I.3.2 Propriétés physico-chimiques ..... - 25 -
I.3.3 Les cobaltites ..... - 26 -
I.3.4 La cobaltite de lanthane $LaCoO_3$ ..... - 28 -
I.3.5 Le dopage dans les pérovskites ..... - 34 -
I.4 Conclusion ..... - 36 -
I.5 Références ..... - 37 -

II. Chapitre 2 : Techniques Expérimentales ..... - 44 -
II.1 Introduction ..... - 45 -
II.2 Procédé de dépôt ..... - 45 -
II.2.1 Généralités ..... - 45 -
II.2.2 La pulvérisation cathodique ..... - 46 -
II.3 Techniques de caractérisation de laboratoire ..... - 52 -
II.3.1 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) ..... - 52 -
II.3.2 Diffraction des rayons X ..... - 53 -
II.3.3 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ..... - 56 -
II.3.4 Microscopie électronique en transmission (MET) ..... - 56 -
II.3.5 Spectroscopie UV-visible et infrarouge ..... - 57 -
II.3.6 Caméra thermique ..... - 59 -
II.4 Caractérisation au Synchrotron ..... - 61 -
II.4.1 Spectrométrie photo-électronique ..... - 61 -
II.4.2 Spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS) ..... - 62 -
II.5 Conclusion ..... - 64 -
II.6 Références ..... - 65 -

III. Chapitre III : Etude de la copulvérisation du couple cobalt-lanthane pour la formation de pérovskite ..... - 67 -
III.1 Introduction ..... - 68 -
III.2 Étude du procédé de dépôt ..... - 68 -
III.2.1 Régimes RPE/RPC ..... - 68 -
III.2.2 Analyse structurale des films RPE et RPC ..... - 73 -
III.3 Influence de la température de recuit sur les propriétés optiques ..... - 75 -
III.3.1 Cinétique de cristallisation lors d'un recuit ex-situ ..... - 75 -
III.3.2 Morphologie des films ..... - 81 -
III.3.3 Propriétés optiques ..... - 82 -
III.4 Influence de la pression de dépôt ..... - 84 -
III.4.1 Mise au point du procédé ..... - 84 -
III.4.2 Étude structurale en fonction de la pression de dépôt ..... - 85 -
III.4.3 Comparaison structurale par affinement Rietveld ..... - 88 -
III.4.4 Propriétés optiques ..... - 90 -
III.4.5 Comparaison de la réflectance ..... - 91 -
III.5 Comparaison avec la solution industrielle ..... - 92 -
III.6 Conclusion ..... - 93 -
III.7 Références ..... - 94 -

IV. Chapitre 4 : Compréhension de l'influence des paramètres expérimentaux ..... - 96 -
IV.1 Introduction ..... - 97 -
IV.2 Discussion sur la diffusion du substrat dans le revêtement ..... - 97 -
IV.2.1 Les profils de concentration en aluminium ..... - 97 -
IV.2.2 Propriétés optiques ..... - 102 -
IV.3 Structure et microstructure des films de pérovskite ..... - 103 -
IV.3.1 Observations par MET en champ clair et en champ sombre ..... - 103 -
IV.3.2 Mise en évidence de la structure cubique ..... - 107 -
IV.3.3 Caractérisation des films par EELS ..... - 111 -
IV.4 Analyses synchrotron ..... - 114 -
IV.4.1 Spectroscopie de photoémission X (XPS) ..... - 115 -
IV.5 Conclusion ..... - 126 -
IV.6 Références ..... - 128 -

Conclusion générale ..... - 130 -

Annexe 1 : Données extraites des ajustements des spectres UPS présentées au chapitre 4 ..... - 136 -
Annexe2 : Dopage anionique et cationique de $LaCoO_3$ ..... - 137 -
Dopage anionique ..... - 137 -
Synthèse directe ..... - 138 -
Synthèse en deux étapes par nitruration ionique ..... - 152 -
Dopage cationique ..... - 158 -
Dopage au nickel ..... - 158 -
Dopage au calcium ..... - 162 -
Conclusions ..... - 166 -

Introduction générale

La transition énergétique vise à proposer de nouvelles solutions peu ou non polluantes pour la production d'énergie. Devant le défi majeur qui se dresse devant notre génération, de nombreuses solutions peuvent être envisagées. En effet, la modification du mix énergétique passera par l'utilisation d'un large panel de technologies. Les dispositifs de stockage de l'énergie (électricité et hydrogène par exemple) sont au cœur des travaux actuels. Néanmoins, les dispositifs de conversion de l'énergie solaire nécessitent encore des efforts en matière de développement soit pour augmenter leurs performances, soit pour augmenter la durabilité des dispositifs et de leurs composants. Cette thèse s'inscrit dans ce cadre et concerne plus spécifiquement le domaine des capteurs solaires dits thermiques, dont la vocation première est la conversion de l'énergie solaire en chaleur directement exploitable pour la production d'eau chaude sanitaire, le chauffage domestique, ou les réseaux de chaleur.

Dans la famille des capteurs solaires thermiques, les capteurs dits 'haute performance' se distinguent par un absorbeur sélectif présentant une absorption de l'énergie solaire supérieure à 94 % et des pertes thermiques infrarouges par rayonnement inférieures à 5 %. Dans ces conditions, il est courant, lorsque l'ensoleillement est intense alors que le système est à l'arrêt (besoin d'eau chaude sanitaire faible ou nul en été par exemple), de rencontrer des conditions dites de stagnation : le capteur solaire thermique est alors exposé à un fort rayonnement solaire presque sans dissipation de chaleur, et peut ainsi atteindre des températures supérieures à 200 °C. Pendant ces phases de stagnation, le fluide caloporteur, généralement à base de glycol et garanti pour des températures maximales de fonctionnement de 170 °C, est toujours présent dans le capteur et commence à se dégrader. La dégradation du fluide entraîne une perte de ses qualités physiques, et provoque l'apparition de boues dans le circuit hydraulique, avec des risques de bouchons. Jusqu'à présent, la solution pour remédier à ce problème consistait à faire remplacer régulièrement le fluide caloporteur par un professionnel. Depuis le début de l'année 2016, la société Viessmann commercialise, en exclusivité, une couche sélective à base de technologie thermochrome, ThermProtect, que l'entreprise a mis au point en collaboration avec l'Institut Jean Lamour.

Le sujet de cette thèse concerne une nouvelle évolution de la couche sélective thermochrome basée non plus sur un oxyde de vanadium, mais sur des pérovskites de terres rares. Ces matériaux se caractérisent par une très bonne absorption de l'énergie solaire (plus de 90 %), et par la faculté de pouvoir réguler passivement la température maximale du capteur, grâce à leur aptitude à modifier de façon réversible leurs propriétés optiques infrarouges en fonction de la température (effet thermochrome qui correspond à une augmentation significative de l'ordre de 40 % de l'émissivité infrarouge de l'absorbeur thermique).

Pour permettre le fonctionnement optimal d'une installation solaire thermique équipée d'une couche sélective à émissivité variable, le changement d'émissivité doit être initialisé pour une température critique de l'absorbeur thermique supérieure à 100 °C. Dans ces conditions, l'installation fonctionne avec un rendement optimal jusqu'à 100 °C et permet, lorsque le système est à l'arrêt, de réduire la température de stagnation à une valeur inférieure à 150 °C. L'intégrité du fluide caloporteur est ainsi garantie, ce dernier ne subissant plus le 'stress' des cycles de vaporisation/condensation rencontrés dans une installation solaire thermique traditionnelle.

Après avoir présenté le contexte et la problématique qui nous ont amenés à ce sujet, nous décrirons la structure des matériaux pérovskites, puis les propriétés qui font de $LaCoO_3$ un candidat prometteur. Nous terminerons par une description des phénomènes à l'origine de ces propriétés.

Le deuxième chapitre permettra de préciser les différentes techniques expérimentales et les méthodes de calcul employées. Le dispositif de synthèse employé pour la production de nos films sera tout d'abord examiné, puis les méthodes de caractérisation de la structure et des propriétés du matériau seront décrites.

Le troisième chapitre vise à décrire les paramètres de synthèse adoptés pour obtenir nos couches, ainsi que l'évolution de leurs propriétés optiques en fonction des différentes conditions d'élaboration.

Le quatrième chapitre porte sur la compréhension des changements de propriétés optiques en fonction des paramètres d'élaboration. Nous examinerons les effets de la structure et de la microstructure de notre matériau sur les propriétés électroniques du film, en les reliant aux propriétés optiques observées à l'aide du rayonnement synchrotron.

Enfin, les principaux résultats obtenus durant ce travail de thèse seront résumés dans une conclusion générale.

I. Chapitre 1 : Étude bibliographique

I.1 Contexte

Le changement climatique est devenu l'une des préoccupations principales de notre société comme le montrent les accords de Paris sur le climat en 2015. Ces accords ont pour but de limiter à 2 °C l'augmentation de la température d'ici à 2100. Aujourd'hui, de nombreux organismes comme l'« Intergovernmental Panel on Climate Change » (IPCC) visent à alerter les politiques ainsi que les populations sur les enjeux climatiques. L'IPCC a publié sur son site [1] une étude sur les conséquences d'un réchauffement climatique de seulement 1,5 °C comparé au scénario à 2 °C des accords de Paris sur un ensemble de paramètres : sécheresse, augmentation du niveau de la mer, mort des coraux, disponibilité des ressources d'eau, etc…. La World Wide Fund For Nature (WWF) [2] a résumé des éléments clés de cette étude dans l'illustration Figure I-1, on peut voir les différences attendues entre un réchauffement de 2 °C et un de 1,5 °C.

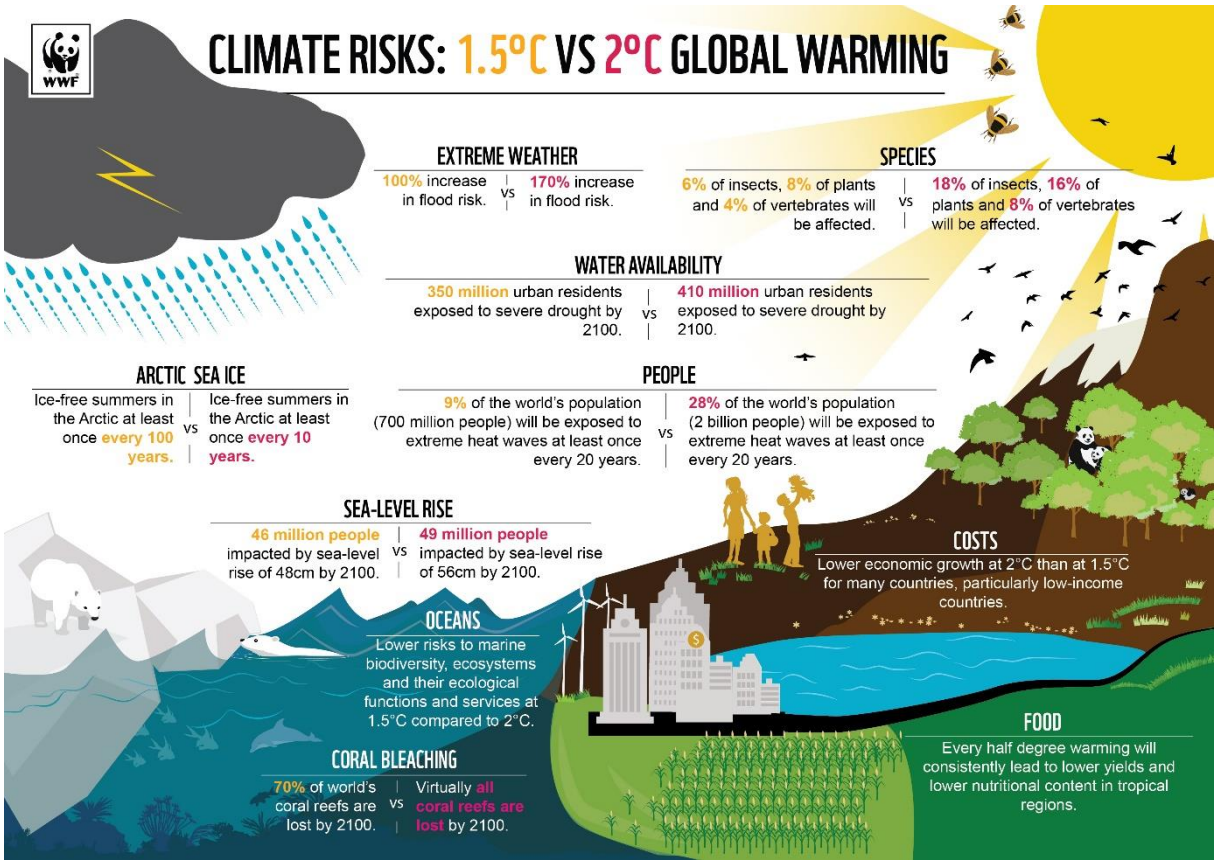


Figure I-1: La réalité sur le réchauffement climatique et pourquoi chaque demi degré compte [2]

Comme le montre la recherche du mot-clé « global warming » sur le site WebOfScience, les études scientifiques se sont multipliées de manière exponentielle (Figure I-2).

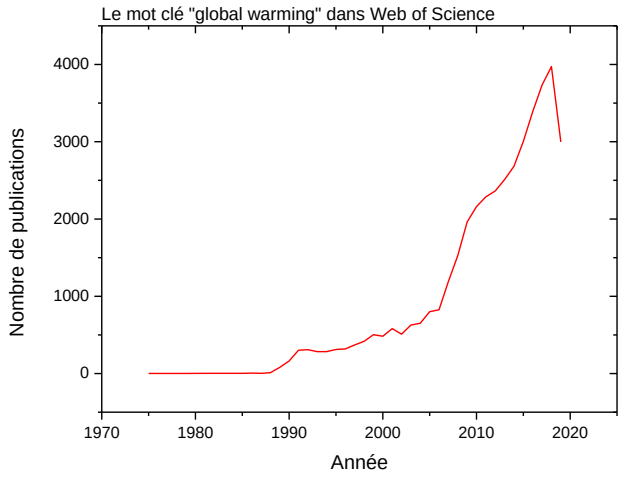


Figure I-2 : Nombre de publications mentionnant le mot-clé "global warming" dans le titre ou le résumé en fonction des années lors d'une recherche dans la base de données du site WebOfScience en octobre 2019

L'« International Energy Agency » (IEA) estime qu'en 2016 [3], la production de chaleur et d'électricité a été responsable de 42 % des émissions de CO_2, bien connu en tant que gaz à effet de serre. La Figure I-3 présente les différentes ressources utilisées pour la production d'énergie en 2016, la Figure I-3b ne prend pas compte du chauffage électrique. Les énergies fossiles dominent très largement le marché avec la production de près de 65 % de l'électricité et plus de 92 % de la chaleur.

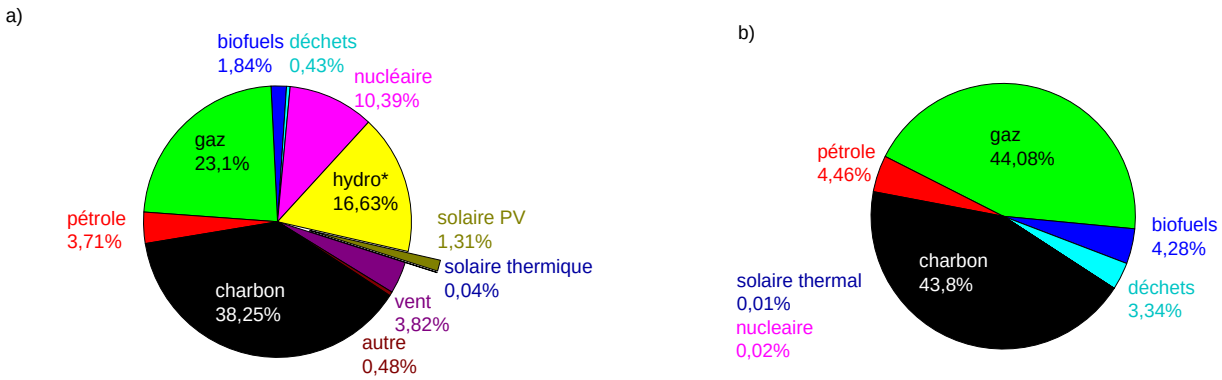


Figure I-3: Représentation de l'utilisation des différentes ressources dans la production d'énergie a) électrique b) chaleur d'après [3]

La situation climatique actuelle est préoccupante, et nécessite un changement de nos moyens de production de l'énergie, malgré une demande grandissante. Crée en 1991 en France, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) met en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Elle aide au financement de projets particuliers, communautaires ou encore industriels pour avancer vers la transition énergétique. Chaque année, l'ADEME finance des thèses autour de cinq programmes prioritaires : villes et territoires durables ; production durable et énergies renouvelables ; agriculture, forêt, sols et biomasse ; qualité de l'air, impacts sur la santé et l'environnement ; énergie, environnement et société.

Comme on a pu le voir précédemment, la part d'énergie renouvelable est faible et est principalement générée par les barrages hydroélectriques. C'est pourquoi la société VIESSMANN a pour sa part, choisi de développer le solaire thermique comme moyen alternatif de chauffage. L'énergie solaire est une source inépuisable, non polluante et très facile à convertir en chaleur, d'où l'intérêt de la collecter. L'entreprise commercialise depuis longtemps des capteurs solaires, mais c'est en mars 2015, après plusieurs années de recherche en collaboration avec l'Institut Jean Lamour, que VIESSMANN présente ses capteurs solaires thermochromes et que, deux ans plus tard, en mars 2017, ces travaux sont récompensés par le prix Yves Rocard.

L'ADEME a choisi d'aider VIESSMANN à améliorer encore les capteurs et vise au développement de la prochaine génération de capteurs thermochromes, en participant au financement de cette thèse.

I.2 Fonctionnement d'un capteur solaire, problématique et thermochromie

L'idée est simple, le capteur collecte l'énergie solaire grâce à un revêtement à forte absorbance, cœur de cette étude, qui permet de convertir cette énergie en chaleur, qui sera retransmise à l'intérieur de la maison. La Figure I-4 montre la vue éclatée d'un capteur solaire, ce dernier est composé de :

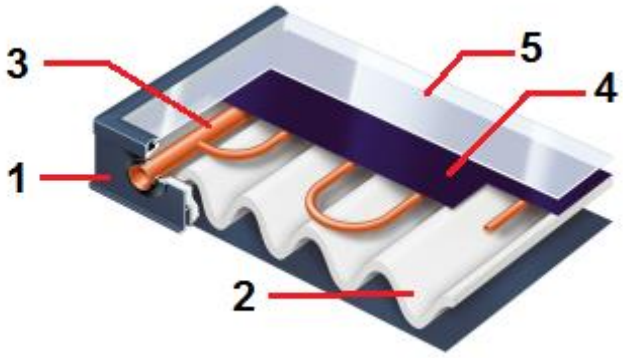


Figure I-4: vue en coupe d'un capteur solaire thermique

1. Une structure en aluminium pour la légèreté.
2. Une mousse d'isolant thermique pour éviter les déperditions thermiques et protéger la toiture.
3. Un circuit en cuivre dans lequel circule un fluide caloporteur : mélange d'eau et de glycol.
4. Une feuille en aluminium sur laquelle est déposé le film à forte absorbance. Le tuyau en cuivre est soudé au dos de la feuille d'aluminium. Le transfert de chaleur se fait par conduction à travers la feuille en aluminium et le cuivre.
5. Une plaque en verre spécial à forte transparence et revêtement antireflet.

Le fluide caloporteur circulant dans le panneau va être transféré vers le cumulus d'eau chaude du réseau sanitaire déjà existant, permettant de le chauffer. Les panneaux VIESSMANN sont capables de combler jusqu'à 60 % des besoins d'une famille et permettent de réaliser environ 35 % d'économie sur les factures d'énergie.

I.2.1 Problématique

Pour des performances maximales, l'absorbance du panneau doit être supérieure à 90 % dans le domaine du visible et du proche infrarouge (de 400 à 2500 nm). Le panneau doit également avoir l'émissivité la plus faible possible entre 8 et 14 µm pour limiter la perte de chaleur sous forme de rayonnement.

Initialement, les capteurs solaires étaient revêtus d'un multicouche CrN/CrON déposé en continu par pulvérisation cathodique magnétron sur une bande d'aluminium puis recouvert d'une couche antireflet. Avec un revêtement de ce type, le panneau a d'excellentes

performances, mais peut atteindre des températures supérieures à 200 °C dans des conditions dites de stagnation. Le phénomène de stagnation intervient typiquement en été, quand l'installation sanitaire n'a plus de besoin en eau chaude et que le cumulus a atteint sa température maximale, de fait, l'énergie thermique du capteur ne peut plus être évacuée et le capteur surchauffe. Cette élévation de température entraîne une dégradation du fluide caloporteur sur le long terme, de plus l'évaporation du fluide provoque des surpressions à l'intérieur de l'installation qui peuvent être néfastes pour l'étanchéité.

La société VIESSMANN a eu l'idée d'utiliser un revêtement thermochrome à émissivité variable pour protéger ses capteurs. Ce revêtement est l'aboutissement de 6 années de recherche en partenariat avec l'institut Jean Lamour [4]. Pour comprendre comment fonctionne ce revêtement, nous allons revoir quelques notions sur la thermochromie et la régulation thermique.

I.2.2 Thermochromie et régulation thermique

Un matériau thermochrome est un matériau capable de changer ses propriétés optiques de manière réversible en fonction de la température. Si le changement a lieu dans le domaine visible, les matériaux thermochromes font d'excellents indicateurs de température (Figure I-5). Ces matériaux peuvent être utilisés dans de nombreux domaines : contrôle passif de la température [5]–[7], fenêtres intelligentes [8].



Figure I-5: exemples d'utilisation de la thermochromie dans la vie courante

Pour comprendre la régulation passive de la température, il faut utiliser la loi de Kirchoff qui permet de décrire le passage d'un faisceau monochromatique à travers un matériau.

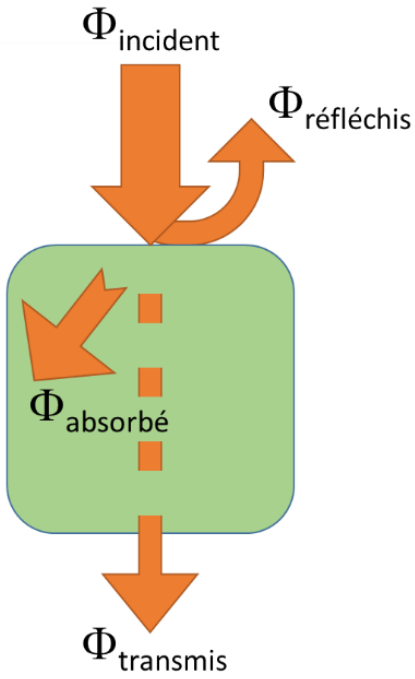


Figure I-6: Représentation schématique des flux de lumière à travers la matière

La mise en équation de la loi de Kirchoff, illustrée Figure I-6, peut être faite de la manière décrite dans l'équation (I.1) :

$$\alpha_\lambda + r_\lambda + t_\lambda = 1 \qquad \text{(I.1)}$$

Dans cette équation, α_λ est l'absorbance du matériau, elle est propre à chaque matériau et correspond aux énergies d'excitation des liaisons, elle contribue à l'échauffement ; r_λ est la réflectance, sa valeur dépend de la qualité de la surface notamment par la rugosité ; t_λ est la transmittance, la partie du faisceau qui n'a pas interagi avec la matière, la quantité transmise dépendra de l'absorbance et de l'épaisseur de la couche traversée.

Dans le cas des capteurs thermiques, on peut considérer $t_\lambda = 0$ car l'aluminium sur lequel est déposé notre couche est opaque au visible et aux infrarouges. Par conséquent, l'équation peut être réduite à l'équation (II.2):

$$\alpha_\lambda + r_\lambda = 1 \qquad \text{(II.2)}$$

A l'équilibre thermique, l'émissivité du matériau est égale à son absorbance ce qui permet d'écrire l'équation (II.3) :

$$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda = 1 - r_\lambda \qquad \text{(II.3)}$$

On est donc capable d'évaluer l'émissivité d'un film mince en procédant à une mesure de la réflectance.

Un matériau thermochrome, dont l'émissivité varie en fonction de la température, sera capable de réguler la température sans action de la part des usagers : à basse température si son émissivité est faible, il absorbera un maximum de chaleur et à l'inverse, à haute température, si son émissivité augmente, il sera capable d'évacuer l'excès de chaleur.

Dans le cas de nombreux matériaux, comme celui employé par VIESSMANN, cette transition thermochrome est due à un changement électronique, le matériau passe d'un état semi-conducteur à un état isolant à la température de transition métal-isolant (T_{MI}). Pour comprendre ce mécanisme, il convient de développer les notions du modèle de Mott-Hubbard.

I.2.2.1 Transition de Mott-Hubbard

La transition de Mott a été découverte par Sir Nevil Mott, prix Nobel de physique en 1977. Boer et Verwey ont montré que certains oxydes, théoriquement conducteurs se sont avérés être des isolants [9]. Mott et Peierls ont proposé une explication quelques mois plus tard [10]. Ce type de transition existe dans les métaux de transitions contenant des électrons dans des orbitales *d* ou *f* proche du niveau de Fermi.

Dans le cas d'un isolant de Mott, les électrons sont confinés à proximité des atomes du réseau. Le champ coulombien est tel que les électrons n'ont pas de mobilité dans le matériau. Ces isolants diffèrent des isolants standards à grand gap. Pour arracher des électrons aux atomes et les rendre mobiles, il faut fournir une énergie pour vaincre l'attraction coulombienne. L'augmentation de la température du matériau peut fournir aux électrons l'énergie nécessaire pour se soustraire aux forces d'attraction coulombiennes. Le mouvement de l'électron laisse un trou et le matériau transite vers un état conducteur [11]. Les mécanismes de la transition sont résumés Figure I-7.

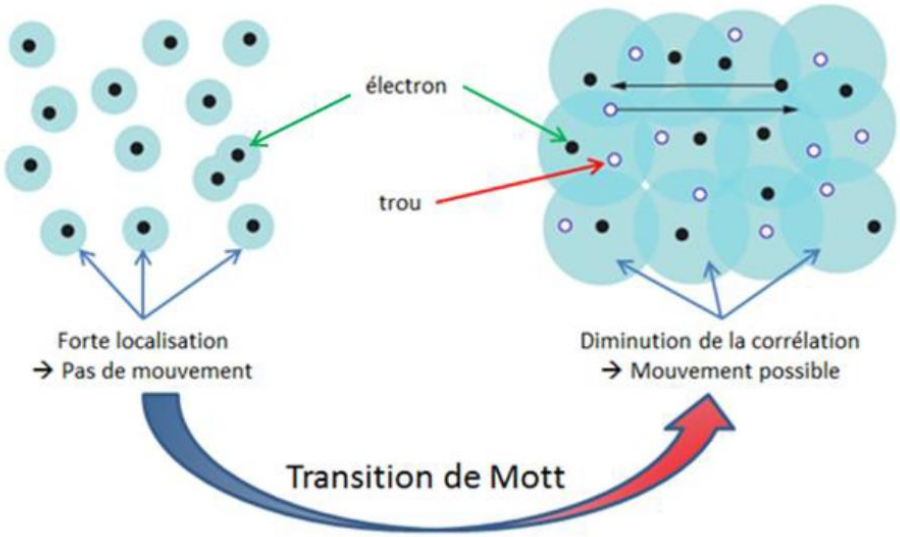


Figure I-7: schématisation de la transition de Mott [12]

La théorie de Zaanen Sawatzky et Allen (ZSA)[13], [14] est utile pour différencier les différents types de comportements électroniques dans les oxydes de métaux de transition. Pour cela, il faut définir : l'énergie d'Hubbard *U*' qui est la différence d'énergie entre les premiers niveaux inoccupés et les derniers niveaux de la bande de valence du métal de transition, *W* qui est la largeur de la bande liée aux niveaux de l'oxygène, et enfin Δ : l'écart entre le plus haut niveau de la bande de valence du métal et celle de l'oxygène. Cette théorie donne une multitude de mécanismes de conduction :

- Semi-métal : lorsque Δ est très faible devant *W* et *U'*, la conduction est principalement assurée par l'oxygène.
- Oxydes isolants à transfert de charge : lorsque $W<\Delta<U'$, le transfert de charge a lieu entre les niveaux *d* du métal et 2*p* de l'oxygène. Le gap est donné par la différence d'énergie $(\Delta-W)/2$.
- Isolants de Mott-hubbard : lorsque $W<U'<\Delta$, le gap est défini par $U'-W$, le transfert d'électron s'effectue entre deux ions métalliques.
- Oxydes conducteurs : lorsque $U'<W$, le transfert est assuré par recouvrement des orbitales des cations métalliques uniquement

Ces différentes situations sont résumées Figure I-8.

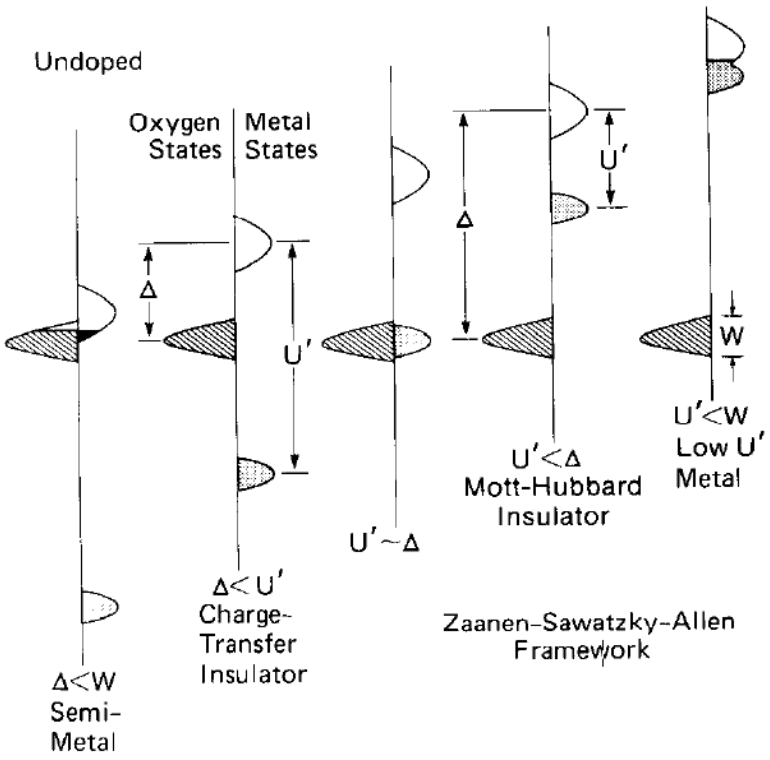


Figure I-8: différentes configurations électroniques possibles dans les oxydes de métaux de transition non dopés [13]

I.2.2.2 Le dioxyde de vanadium VO_2

VIESSMANN utilise une transformation thermochrome caractérisée par un fort changement des propriétés d'émissivité du revêtement. À base de dioxyde de vanadium (VO_2), le revêtement subit une transformation de phase à 68 °C [15], [16] d'une phase monoclinique isolante C2/m [17] vers une phase quadratique à caractère métallique $P4_2/mnm$ (Figure I-9), cette température de changement d'état est appelée T_{MI} (température de transition métal-isolant)[18], [19]. Cette transformation est accompagnée d'une variation d'émissivité de 40 %. Grâce à cette augmentation brutale de l'émissivité, le capteur est donc capable d'évacuer l'excédent de chaleur sous forme de rayonnement infrarouge, abaissant ainsi sa température de stagnation d'environ 40 °C ce qui a pour effet de protéger l'intégrité du panneau sans altérer ses performances (Figure I-10) [20].

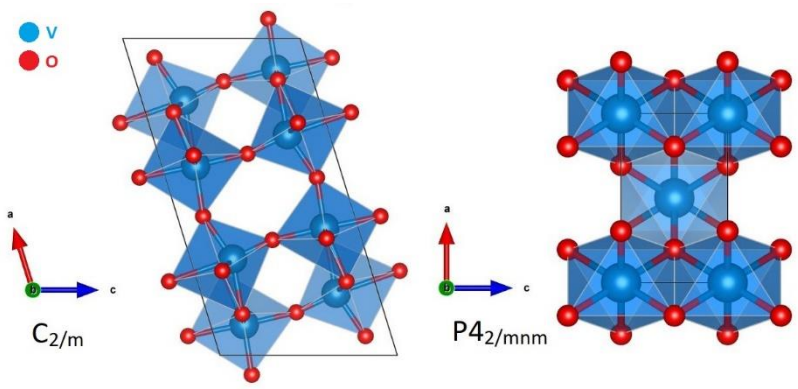


Figure I-9: structure cristallographique du dioxyde de vanadium VO_2 à gauche sous T_{MI} à droite au-dessus de T_{MI}

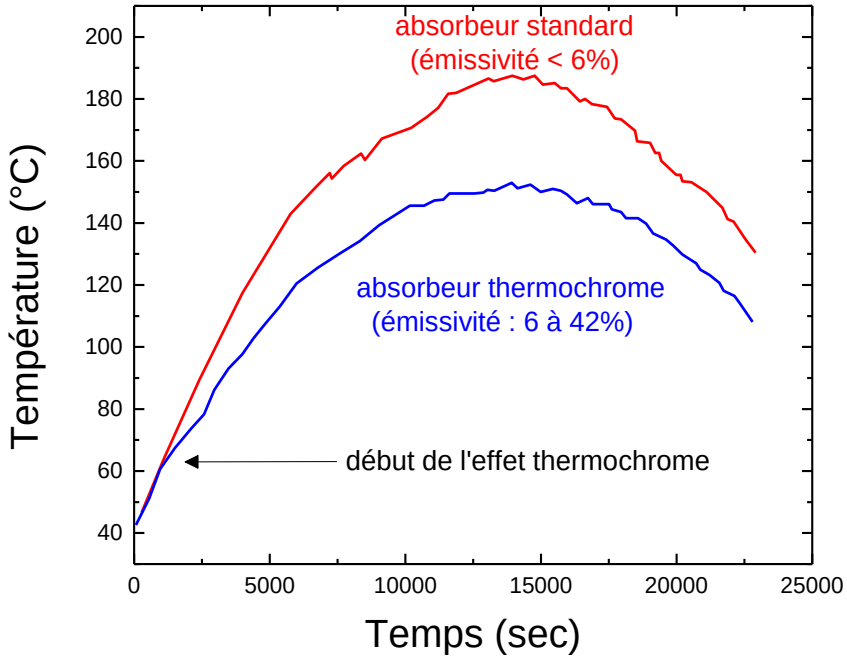


Figure I-10: température d'un capteur solaire en fonction du temps d'exposition au soleil [20]

Les capteurs commercialisés avec le revêtement baptisé « Thermprotect » fonctionnent parfaitement. Malheureusement la société subit une perte de marché à cause des normes permettant aux installateurs de dimensionner les installations. En effet, pour dimensionner les installations, le logiciel utilise l'émissivité des capteurs en faisant la moyenne des émissivités à 25, 50, 75 et 100 °C, et comme VO_2 passe d'un état isolant à un état conducteur à 68 °C, les performances du capteur sont sous-évaluées, ce qui entraîne un surdimensionnement des installations et donc une perte de part de marché pour VIESSMANN.

Cette thèse a pour but de développer une couche thermochrome avec une transition à plus haute température pour se substituer à « Thermprotect » sans altérer les performances des capteurs. Pour ce faire, il est envisageable d'utiliser des matériaux de type pérovskite possédant une T_{MI}.

I.3 Les pérovskites

I.3.1 Généralités

Pour remplacer le dioxyde de vanadium, l'Institut Jean Lamour a proposé d'étudier la famille des matériaux pérovskite. Le mot « pérovskite » désigne les matériaux qui ont une structure proche de $CaTiO_3$ et pour formule chimique ABX_3. Avec A et B des cations, A sera au centre du cuboctaèdre et B au centre de l'octaèdre, par conséquent A a une coordinence de 12 et B de 6. Pour les pérovskites oxydes, l'anion X est l'oxygène. Les pérovskites sont souvent représentées comme des empilements d'octaèdres BO_6 reliés par les sommets et placés autour des plus gros cations A, la Figure I-11 regroupe quelques exemples de structure pérovskite. Dans le cas idéal, la structure est cubique (cas de $CaTiO_3$), les octaèdres sont parfaitement alignés, mais quand les tailles de A et B varient, la structure doit s'adapter, les octaèdres peuvent s'incliner comme c'est le cas de $SrSnO_3$ avec une inclinaison par rapport à l'axe *c*. Si le désaccord est plus grand, les octaèdres peuvent également pivoter, ce qui conduit à une structure rhomboédrique comme pour $LaNiO_3$ avec une rotation autour de l'axe c et une inclinaison.

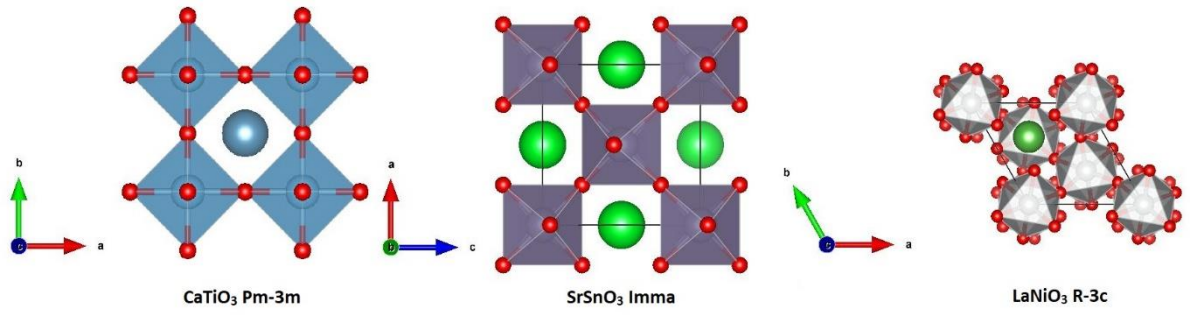


Figure I-11: Exemples de structures pérovskite

Goldschmidt a introduit un facteur de tolérance *t* portant son nom pour prédire la structure de la pérovskite en fonction des rayons ioniques de A et de B [21]. En faisant l'hypothèse que les liaisons sont purement ioniques, il est défini par la relation :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \times (r_B + r_O)}$$

Où r_A et r_B sont respectivement les rayons ioniques de A et B. La forme idéale cubique sera atteinte pour *t* proche de 1, des écarts du facteur de tolérance se caractériseront par des structures différentes (Tableau I-1).

Tableau I-1 Quelques facteurs de tolérance de Goldschmidt

ABO_3	**Facteur t**	**Structure**
$SrSnO_3$	0,823	Orthorhombique (Imma)
$CaTiO_3$	0,946	Cubique (Pm-3m)
$LaNiO_3$	0,977	Rhomboédrique (R-3c)

Le facteur de tolérance de Goldschmidt ne peut pas prévoir, à lui seul, la structure en se basant uniquement sur la composition : $LaNiO_3$ présente un facteur de tolérance de 0,977, mais est néanmoins rhomboédrique. D'autres auteurs ont proposé des diagrammes permettant de compléter le modèle et de prédire les déformations attendues pour une pérovskite donnée : Kassan-Ogly et al. [22], Giaquinta [23] mais aucun modèle existant ne peut s'appliquer à l'ensemble de ces matériaux.

I.3.2 Propriétés physico-chimiques

Les pérovskites possèdent des propriétés extrêmement variées et facilement modulables. Cette versatilité découle de l'accommodation de la structure face aux diverses sollicitations. De fait, on les retrouve dans une multitude d'applications : optoélectronique [24], catalyse [25], thermoélectrique [26], piézoélectrique [27], magnétorésistance géante [28] ou encore comme conducteur ionique [29].

Par exemple, une modification de l'angle de la liaison O-B-O peut mener à un changement des propriétés électriques comme l'ont montré Lacorre et al. dans le cas des pérovskites $RENiO_3$ (RE = terre rare)[30], [31], voir Figure I-12.

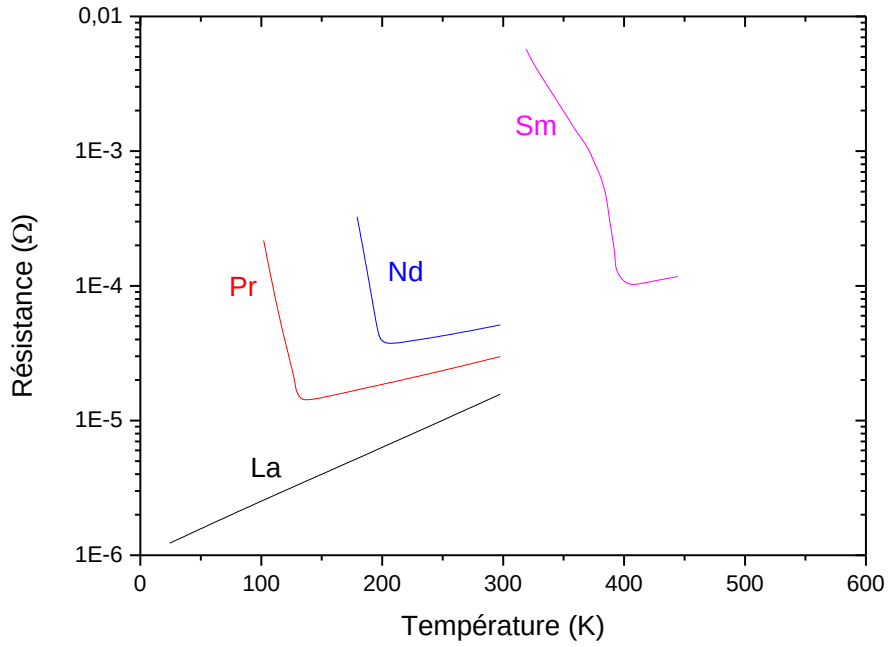


Figure I-12 : résistance en fonction de la température des composés $RENiO_3$ [30], [31]

Les recherches sur les pérovskites se multiplient et les origines de leurs propriétés font encore dans certains cas l'objet de nombreux débats. Nous verrons que la substitution de A, B ou O par d'autres éléments, sous forme de dopage, peut conduire à une diversification encore plus vaste des propriétés de ces matériaux. Une autre possibilité de modification est apportée par la mise en forme de ces matériaux, comme le montre Gupta et al. sur l'effet des joints de grains sur les propriétés magnétiques des manganites [32]. D'autres travaux ont montré des propriétés différentes entre le matériau sous forme massive, de couche mince ou nanoparticules [33]–[35]. Nous allons maintenant nous intéresser aux cobaltites qui font l'objet de cette thèse.

I.3.3 Les cobaltites

Les cobaltites font partie de la famille des pérovskites associant une terre rare à un métal de transition : $REMO_3$ (RE=La, Pr, Nd, Sm etc. et M=Mn, Fe, Co, Ni). Dans cette famille, une transition métal-isolant accompagnée d'un changement d'émissivité est observée à différentes températures. Quelques T_{MI} sont regroupées dans le Tableau I-2.

Tableau I-2: température de transition métal isolant répertoriées si existante dans la littérature pour la famille des REMO3 avec RE: une terre rare et M: un métal de transition [7], [31], [36]–[44]

	Métaux de transition			
	Mn	**Fe**	**Co**	**Ni**
La	-43 °C	semi-conducteur	250 °C	métallique
Pr		semi-conducteur		-138 °C
Nd		semi-conducteur	507 °C	-72 °C
Sm		semi-conducteur	> 600 °C	130 °C

Il faut noter que les cobaltites sont des pérovskites particulières à cause de la structure électronique du Co^{3+}. En effet, la configuration $3d^6$ du cobalt fait que les cobaltites se trouvent entre les pérovskites isolantes de type Mott comme les titanates et les manganites ($U<\Delta$) [45]–[47] et les ferrites [48], [49] et nickelates [50]–[52] qui sont des isolants à transferts de charges ($U>\Delta$). Dans le cas des cobaltites, les deux mécanismes opèrent de concert. La Figure I-13 illustre la diversité de structure électronique avec la famille $LaMO_3$.

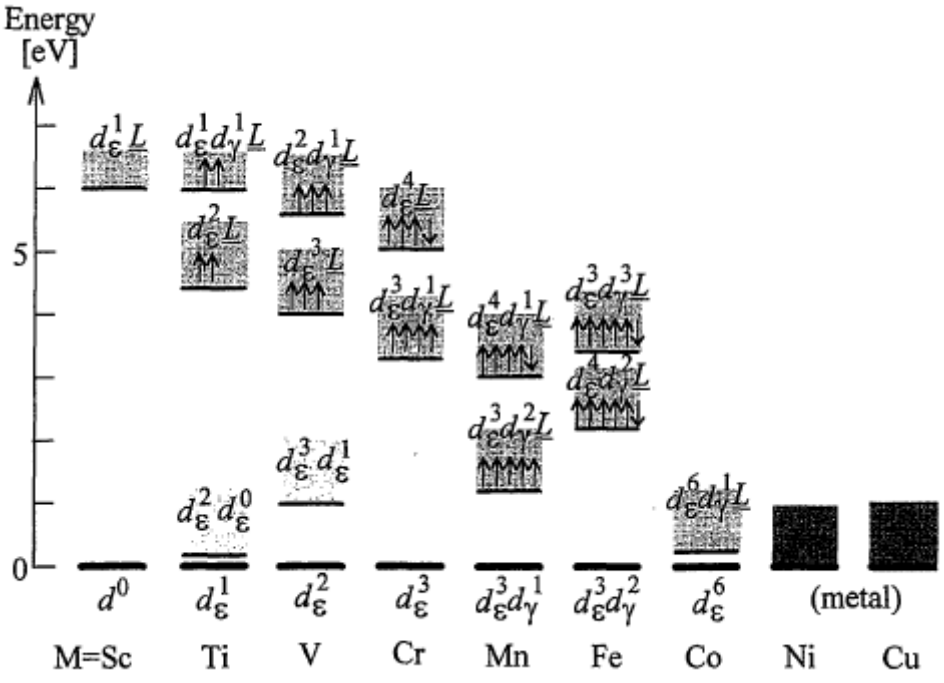


Figure I-13: Schéma représentant diverses structures électroniques de la famille des $LaMO_3$.[53]

Il existe une autre propriété des cobaltites qui diffère des autres pérovskites : la possibilité du Co^{3+} à se trouver dans différentes configurations de spin. En effet, la configuration en $3d^6$ permet au cobalt d'adopter plusieurs configurations électroniques. Les électrons peuvent soit : tous se trouver sur les niveaux *t2g* ($t2g^6$) qui possèdent un spin total S = 0 (configuration bas spin ou BS), ou occuper à la fois les niveaux *t2g* et *eg* dans la configuration $t2g^4eg^2$ avec un spin total S = 2 (configuration haut spin ou HS). Il est intéressant de noter que les rayons de Shannon sont différents pour les deux états de spin du cobalt : le cobalt HS est plus gros de 0,065 Å avec un rayon ionique calculé de 0,61 Å contre 0,545 Å pour le cobalt BS [54] à cause du peuplement des niveaux *eg* anti liants. Pour illustrer les différentes configurations de spin du cobalt, nous allons nous intéresser aux cobaltites de lanthane $LaCoO_3$ qui sont le cœur de notre étude.

I.3.4 La cobaltite de lanthane $LaCoO_3$

$LaCoO_3$, bien que présentant un facteur de tolérance de Goldschmidt de 0,97 cristallise dans un système rhomboédrique groupe d'espace R-3c avec pour paramètres de maille : a = b = 0,544366 Å et c = 1,3099569 Å avec une densité de 7,29 $g.cm^{-3}$ [41], [42], [55]. La maille correspondante est représentée Figure I-14 et les positions atomiques sont regroupées dans le Tableau *I-3*.

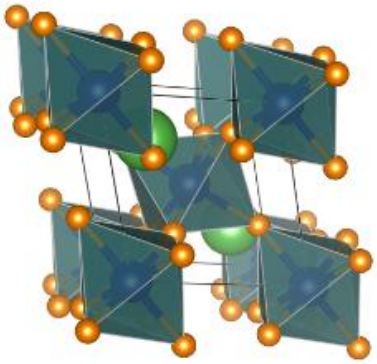


Figure I-14: représentation de la maille R-3c de $LaCoO_3$

Tableau I-3: Positions atomiques dans $LaCoO_3$ R-3c

Atomes	Position de Wyckoff	x	y	z
La	6a	0	0	1/4
Co	6b	0	0	0
O	18e	0,549	0	1/4

Les voies de synthèse de $LaCoO_3$ sont multiples, les premières synthèses sont par voie chimique en milieu liquide pour former des poudres, les méthodes de coprécipitation et sol-gel sont majoritaires. Il faut attendre le début des années 2000 pour observer les premières techniques de dépôt physique assistées par faisceau d'ions. Le Tableau I-4 regroupe des méthodes de synthèse employées dans la littérature avec également les températures de traitement thermique.

Tableau I-4: liste non exhaustive des différentes voies de synthèses employées pour la fabrication de $LaCoO_3$

Méthode	***Auteurs***	***Année***	***Traitement thermique***	***Morphologie***	***Référence***
Chimique	Raccah	1967	>1000 °C 48 h	Poudre	[42]
	Gallagher	1968	>1000 °C 12 h	Poudre	[56]
	Señaris-Rodriguez	1995	>1000 °C 72 h	Poudre	[57]
	Seim (CVD)	1997	600 à 800 °C	Film mince	[58]
	Bontempi (sol-gel)	2002	>700 °C	Film mince	[59]
Physique	Hattori (ion beam)	2001	>700 °C	Film mince	[60]

Méthode	Auteurs	Année	Traitement thermique	Morphologie	Référence
	Freeland (PLD)	2008	750 °C	Film mince	[61]
	Herkoltz (PLD)	2009	>650 °C	Film mince	[62]
	Capon (PVD magnetron)	2013	700 °C	Film mince	[63]

Cette pérovskite fait l'objet de nombreuses études pour ses propriétés thermoélectriques [64]–[66] ou catalytiques pour l'oxydation de produits organiques [25], [67]–[69]. $LaCoO_3$ est remarquable par l'aptitude du cobalt à changer sa configuration électronique en fonction de la température [70], et est étudié pour ses transitions de spin depuis de nombreuses années, une des premières études montrant ce phénomène date de 1964 par Heikes [41]. À basse température (4,2 K), le cobalt se trouve dans un état bas spin amagnétique. Une première transition est observable proche de 100 K avec l'apparition d'une phase paramagnétique. Autour de 500 K, une deuxième transition s'opère, révélée par un plateau dans les mesures de susceptibilité correspondant à l'apparition de la configuration haut spin [71], [72]. La transition à 500 K est en fait un mélange d'états bas spin et haut spin et finit par devenir un état haut spin autour de 600 K [73], [74]. La transition à 500 K est accompagnée d'une transition d'un état isolant vers un état métallique [75]. D'après Stølen et al. [76] la population de Co^{3+} métallique est de 0 % à 400 K, et augmente linéairement jusqu'à 100 % à 600 K. Certains auteurs ont proposé un mécanisme avec un troisième état de spin total S = 1 intermédiaire (IS) [57]. Dans leur scénario, à partir de 35 K, le cobalt a bas spin se change en cobalt à haut spin, mais proche de la température ambiante la fraction de bas spin passerait dans un état intermédiaire voué à disparaître à 600 K. La présence d'un état intermédiaire est confortée par certains auteurs comme Korotin [77] lors de ses simulations ; par Klie [78] pour expliquer ses résultats en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ou encore par Haas suite à ses mesures d'absorption de photon X (XANES) [79].

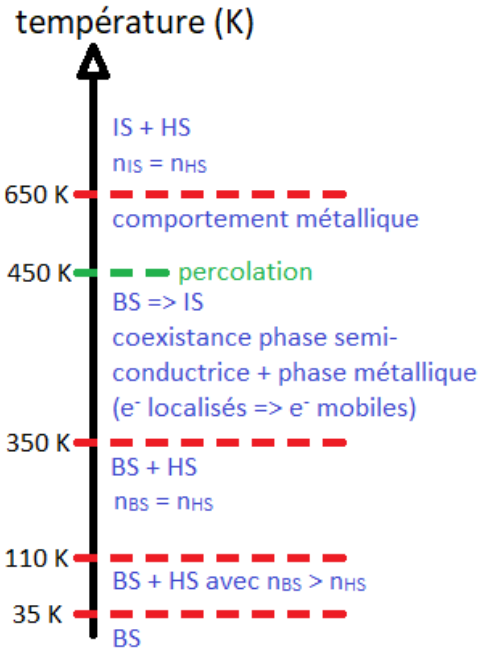


Figure I-15: Schéma résumant les hypothèses de Señaris-Rodriguez et Goodenough [57]

A contratio, d'autres articles réfutent la présence d'un état intermédiaire. Podlesnyak et ses collaborateurs ont refait des simulations et montré que la transition pouvait s'expliquer uniquement avec les états bas spin et haut spin en prenant en compte les couplages spin-orbite [80]. Les résultats en XANES de Haverkort mettent également en défaut la théorie du spin intermédiaire [81].

Pour illustrer les différents changements, la Figure I-18 est tirée des travaux de English et al. [82]. Ils ont étudié les comportements électriques et magnétiques de $LaCoO_3$ sur une large gamme de températures. La courbe de résistivité présente un accident à 450 K au moment de la transition métal-isolant. La susceptibilité magnétique présente des ruptures à 100 K, 350 K et 650 K, en accord avec les transitions de spin.

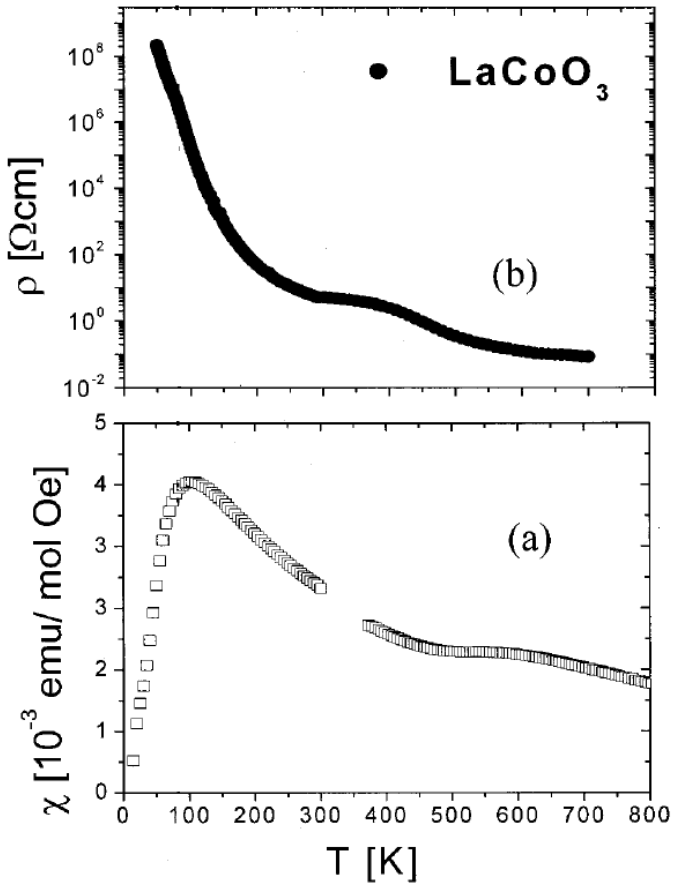


Figure I-16: Dépendance avec la température en a) de la résistivité b) de la susceptibilité magnétique à 50 kOe de $LaCoO_3$ [82]

La transition qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse est celle apparaissant entre 350 et 600 K. Cette transition d'un état isolant vers un état métallique est accompagnée d'une forte variation de la transmittance dans l'infrarouge (Figure I-17) [63]. D'après les mesures XANES d'Arima [83] et Sarma [84] $LaCoO_3$ serait un isolant à transfert de charge, mais un présenterait un gap direct de 0,1 à 0,2 eV, ce gap est plus faible que la valeur déterminée par les mesures UPS [85], [86]. Yamaguchi montre le rôle des électrons *eg* dans les transitions de $LaCoO_3$ avec une étude des modes de vibration [87]. Le changement de comportement avec la température et le changement de T_{MI} avec la taille de la terre rare suggèrent une transition de type Mott [38], [42], [70], [88].

La transition métal-isolant de $LaCoO_3$ ne peut pas être expliquée par une transition du premier ordre avec un gap direct simple à cause de la large gamme de température dans laquelle elle a lieu, mais aurait plutôt une transition de second ordre mêlant plusieurs phénomènes [89]. La nature même des mécanismes est sujette à discussion. D'après les simulations de Ravindran et al. [90] la transition serait de type Mott avec un passage d'électrons localisés

vers des électrons mobiles. Arima et Tokura [53] ont montré que les charges effectives des atomes laissent supposer un mécanisme de transfert de charge.

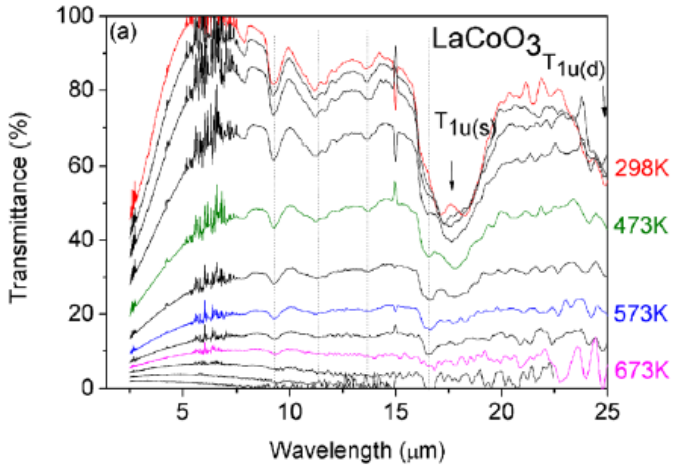


Figure I-17: mesure de la transmittance en fonction de la température sur $LaCoO_3$ [63]

Radaelli et Cheong [91] ont réalisé une étude par diffraction des neutrons de $LaCoO_3$ entre 5 et 1000 K. Au cours de leur étude, les auteurs ont montré que le changement de spin du cobalt affecte le volume de maille ainsi que les longueurs de liaison oxygène – métal, comme le montre l'évolution de la distance La-O présentée Figure I-18. Ils n'ont pas relevé de changement structural dans l'intervalle 300 – 700 K.

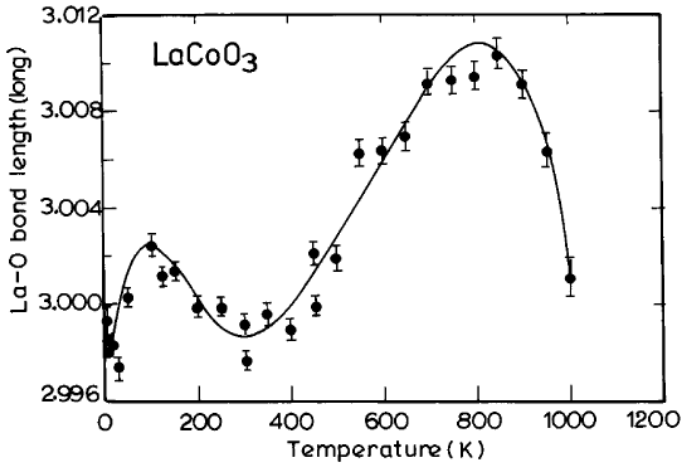


Figure I-18: Évolution de la distance La-O en fonction de la température dans $LaCoO_3$ déterminée par diffraction des neutrons [91]

En 2016, Aman et ses collaborateurs [92] ont étudié les propriétés mécaniques de $LaCoO_3$. Les auteurs ont observé un durcissement entre 700 et 900 °C. Pour tenter d'expliquer ce phénomène, ils ont procédé à des mesures de diffraction des neutrons et de spectroscopie

Raman (Figure I-19) depuis la température ambiante jusqu'à 900 °C sans détecter de changement significatif dans tout le domaine de température testé. Le décalage observé est attribué à la dilation thermique une fois encore.

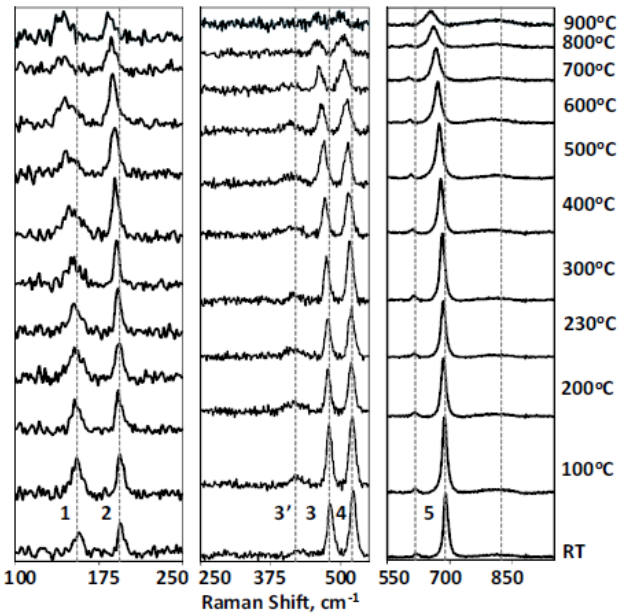


Figure I-19: Mesures de spectroscopie Raman réalisées sur trois intervalles spectraux sur un échantillon de $LaCoO_3$ [92]

I.3.5 Le dopage dans les pérovskites

La chimie des pérovskites est très riche en matière de cations et propose un large potentiel de modifications, mais le choix en matière d'anions est moins varié. Le remplacement de l'oxygène (r=1,40 Å) doit être fait par un anion avec un rayon atomique proche, ce prérequis est validé uniquement dans le cas des anions F^- (r=1,30 Å) et de l'azote N^{3-} (r=1,50 Å).

L'insertion d'azote va demander aux métaux de transition la possibilité de passer à un degré d'oxydation supérieur, c'est le cas de Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ta^{5+}, Nb^{5+} $Mo^{4+,5+}$ et $W^{5+,6+}$ [93]–[95]. Des revues comme celles de Ebbinghaus et al. [96] ou encore Fuertes [97] référencent les différentes voies de synthèse de ces matériaux et les modifications des propriétés qu'entraine un dopage à l'azote. Ebbinghaus et al. proposent plusieurs mécanismes pour la compensation de charge :

1. La génération de lacunes d'oxygène : $ABO_3 \rightarrow ABO_{3-3x/2}N_x$
2. La co-substitution dans le sous-réseau anionique : $ABO_3 \rightarrow ABO_{3-2x}N_xF_x$
3. La co-substitution du cation A : $A^{2+}BO_3 \rightarrow A^{2+}_{1-x}A'^{3+}_xBO_{3-x}N_x$
4. La co-substitution du cation B : $AB^{3+}O_3 \rightarrow AB^{3+}_{1-x}B'^{4+}_xO_{3-x}N_x$
5. L'oxydation du cation B : $AB^{+3}O_3 \rightarrow AB^{3+}_{1-x}B'^{4+}_xO_{3-x}N_x$
6. La réduction du nombre d'anions : $ABO_{3+x/2} \rightarrow ABO_{3-x}N_x$

Une terre rare comme le lanthane ne possède qu'un seul degré d'oxydation. En revanche le cobalt peut dans certains cas se retrouver au degré IV dans une structure pérovskite [98], il devrait être possible de former un oxynitrure de type $LaCo^{3+}_{1-x}Co^{4+}_xO_{3-x}N_x$ selon le mécanisme 5.

Le dopage cationique le plus courant pour $LaCoO_3$ est un dopage « par trou électronique » via l'insertion de strontium ou d'un alcalinoterreux pour substituer une partie du lanthane [99]–[102]. Des dopages cationiques ont également été réalisés sur le site du cobalt, en le substituant par du nickel, du titane ou encore du chrome [103]–[106]. Dans les cobaltites, les températures de transitions augmentent sous pression. Cette augmentation de la T_{MI} est due à la compression des octaèdres CoO_6 qui vont avoir pour effet d'augmenter le champ cristallin et ainsi stabiliser la phase à bas spin (Figure I-20) [107], [108]. Une substitution de l'élément sur le site A aura les mêmes conséquences, des petits cations vont engendrer des distorsions orthorhombiques et diminuer la population des niveaux eg [109], [110] ce qui explique la diminution de la T_{MI} avec l'augmentation de la terre rare dans le cas des cobaltites et des nickelates.

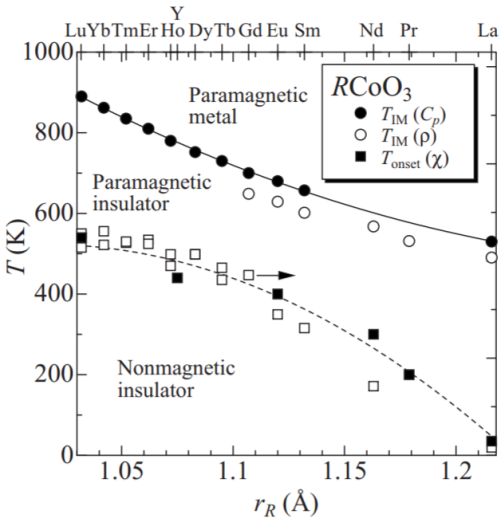


Figure I-20: diagramme de phase électronique de $RCoO_3$ en fonction du rayon de la terre rare et de la température [110]

I.4 Conclusion

Nous avons vu que la famille des cobaltites offre des possibilités intéressantes pour le contrôle passif de la température. $LaCoO_3$ est un matériau largement étudié au cours des cinquante dernières années, mais les auteurs ne sont toujours pas arrivés à un consensus pour expliquer l'ensemble des mécanismes mis en jeu lors des diverses transitions. La variation d'émissivité du matériau associée à la transition métal-isolant est encore un domaine peu étudié offrant des possibilités d'étude. La synthèse de nos revêtements se fera par pulvérisation cathodique magnétron qui est une technique maitrisée dans l'équipe de recherche. Ce procédé offre des voies intéressantes dans la synthèse de matériau métastables et devrait faciliter le dopage du matériau.

I.5 Références

[1] The Intergovernmental Panel on Climate Change https://www.ipcc.ch/sr15/, « Global Warming of 1.5 °C report ».

[2] WWF, https://wwf.panda.org/our_work/climate_and_energy/ipcc152/, « The urgency of 1.5 °C ».

[3] IEA https://www.iea.org/statistics/balances/, « World Energy Balances ».

[4] Viessmann, « Brevet ThermProtect © WO 2014140499 A1 ».

[5] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, et E. Haddad, « VO_2-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 117, p. 494-498, oct. 2013.

[6] H. Kakiuchida, P. Jin, S. Nakao, et M. Tazawa, « Optical Properties of Vanadium Dioxide Film during Semiconductive–Metallic Phase Transition », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, n° No. 5, p. L113-L116, janv. 2007.

[7] G. Tang, Y. Yu, W. Chen, et Y. Cao, « Thermochromic properties of manganese oxides $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A=Ca, Ba) », *Materials Letters*, vol. 62, n° 17-18, p. 2914-2916, juin 2008.

[8] Y. Gao *et al.*, « Nanoceramic VO_2 thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing », *Nano Energy*, vol. 1, n° 2, p. 221-246, mars 2012.

[9] J. H. de Boer et E. J. W. Verwey, « Semi-conductors with partially and with completely filled 3*d* -lattice bands », *Proc. Phys. Soc.*, vol. 49, n° 4S, p. 59-71, août 1937.

[10] N. F. Mott et R. Peierls, « Discussion of the paper by de Boer and Verwey », *Proc. Phys. Soc.*, vol. 49, n° 4S, p. 72-73, août 1937.

[11] N. F. Mott, « The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals », *Proc. Phys. Soc. A*, vol. 62, n° 7, p. 416-422, juill. 1949.

[12] A. Didelot, « Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique. », thèse, Université de Lorraine, 2017

[13] J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, et R. M. Metzger, « Why are some oxides metallic, while most are insulating? », *Physica C: Superconductivity*, vol. 182, n° 4-6, p. 351-364, nov. 1991.

[14] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, et J. W. Allen, « Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, n° 4, p. 418-421, juill. 1985.

[15] Z. Hiroi, « Structural instability of the rutile compounds and its relevance to the metal–insulator transition of VO_2 », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 43, n° 1-2, p. 47-69, mai 2015.

[16] C. Chen *et al.*, « Influence of defects on structural and electrical properties of VO_2 thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 2, p. 023707, juill. 2011.

[17] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, et P. D. Dernier, « Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO_2 », *Physical Review B*, vol. 5, n° 7, p. 2541-2551, avr. 1972.

[18] M. E. A. Warwick et R. Binions, « Advances in thermochromic vanadium dioxide films », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 10, p. 3275-3292, 2014.

[19] M. M. Qazilbash *et al.*, « Mott Transition in VO2 Revealed by Infrared Spectroscopy and Nano-Imaging », *Science*, vol. 318, n° 5857, p. 1750-1753, déc. 2007.

[20] D. Mercs *et al.*, « Innovative Smart Selective Coating to Avoid Overheating in Highly Efficient Thermal Solar Collectors », *Energy Procedia*, vol. 91, p. 84-93, juin 2016.

[21] A. M. Abakumov, A. A. Tsirlin, et E. V. Antipov, « Transition-Metal Perovskites », in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, 2013, p. 1-40.
[22] F. A. Kassan-Ogly et V. E. Naish, « The immanent chaotization of crystal structures and the resulting diffuse scattering. II. Crystallochemical conditions of perovskite chaotization », *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, vol. 42, n° 4, p. 307-313, août 1986.
[23] D. M. Giaquinta, « Structural Predictions in the ABO_3 Phase Diagram », p. 8.
[24] G. Murtaza *et al.*, « Investigation of structural and optoelectronic properties of $BaThO_3$ », *Optical Materials*, vol. 33, n° 3, p. 553-557, janv. 2011.
[25] R. Spinicci, M. Faticanti, P. Marini, S. De Rossi, et P. Porta, « Catalytic activity of $LaMnO_3$ and $LaCoO_3$ perovskites towards VOCs combustion », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 197, n° 1-2, p. 147–155, 2003.
[26] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, et Y. Tokura, « Large thermoelectric response of metallic perovskites: $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) », *Physical Review B*, vol. 63, n° 11, mars 2001.
[27] D. E. Cox, B. Noheda, G. Shirane, Y. Uesu, K. Fujishiro, et Y. Yamada, « Universal phase diagram for high-piezoelectric perovskite systems », *Applied Physics Letters*, vol. 79, n° 3, p. 400-402, juill. 2001.
[28] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, et M. Kasai, « Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides (invited) », *Journal of Applied Physics*, vol. 79, n° 8, p. 5288, 1996.
[29] T. Ishihara, H. Matsuda, et Y. Takita, « Doped $LaGaO_3$ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor », *Journal of the American chemical society*, vol. 116, n° 9, p. 3801–3803, 1994.
[30] P. Lacorre, J. B. Torrance, J. Pannetier, A. I. Nazzal, P. W. Wang, et T. C. Huang, « Synthesis, crystal structure, and properties of metallic $PrNiO_3$: Comparison with metallic $NdNiO_3$ and semiconducting $SmNiO_3$ », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 91, n° 2, p. 225–237, 1991.
[31] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, et C. Niedermayer, « Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites $RNiO_3$ (R= Pr, Nd, Sm, Eu) due to closing of charge-transfer gap », *Physical Review B*, vol. 45, n° 14, p. 8209, 1992.
[32] A. Gupta *et al.*, « Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films », *Physical Review B*, vol. 54, n° 22, p. R15629-R15632, déc. 1996.
[33] R. Waser et M. Klee, « Theory of conduction and breakdown in perovskite thin films », *Integrated Ferroelectrics*, vol. 2, n° 1-4, p. 23-40, nov. 1992.
[34] D. D. Fong *et al.*, « Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films », vol. 304, p. 5, 2004.
[35] J. Junquera et P. Ghosez, « Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films », *Nature*, vol. 422, n° 6931, p. 506-509, avr. 2003.
[36] M. L. MEDARDE, « THE METAL-INSULATOR TRANSITION OF $RNiO_3$ PEROVSKITES What can we learn from neutron diffraction? », *New Instruments and Seienoe around SINQ*, p. 249, 1996.
[37] J. B. Goodenough, « Localized versus Collective d Electrons and Néel Temperatures in Perovskite and Perovskite-Related Structures », *Phys. Rev.*, vol. 164, n° 2, p. 785-789, déc. 1967.
[38] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, et H. Takagi, « Thermally induced insulator-metal transition in $LaCoO_3$: A view based on the Mott transition », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 4, p. R1699-R1702, juill. 1998.

[39] E. Haye *et al.*, « Properties of rare-earth orthoferrites perovskite driven by steric hindrance », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 657, p. 631-638, févr. 2016.
[40] V. G. Bhide, D. S. Rajoria, G. R. Rao, et C. N. R. Rao, « Mössbauer Studies of the High-Spin-Low-Spin Equilibria and the Localized-Collective Electron Transition in $LaCoO_3$ », *Physical Review B*, vol. 6, n° 3, p. 1021-1032, août 1972.
[41] R. R. Heikes, R. C. Miller, et R. Mazelsky, « Magnetic and electrical anomalies in $LaCoO_3$ », *Physica*, vol. 30, n° 8, p. 1600–1608, 1964.
[42] P. M. Raccah et J. B. Goodenough, « First-Order Localized-Electron ~~Collective-Electron perovskite in $LaCoO_3$ », *Physical Review*, vol. 155, n° 3, 1967.
[43] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, et P. Hagenmuller, « Sur une série de composés oxygènés du nickel trivalent dérivés de la pérovskite », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, n° 4, p. 582–589, 1971.
[44] G. Demazeau, M. Pouchard, et P. Hagenmuller, « Sur de nouveaux composés oxygénés du cobalt +III dérivés de la pérovskite », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 9, n° 3, p. 202-209, mars 1974.
[45] T. Mori, N. Kamegashira, K. Aoki, T. Shishido, et T. Fukuda, « Crystal growth and crystal structures of the $LnMnO_3$ perovskites: Ln=Nd, Sm, Eu and Gd », *Materials Letters*, vol. 54, n° 2-3, p. 238-243, mai 2002.
[46] D. Sánchez, J. A. Alonso, et M. J. Martínez-Lope, « Neutron-diffraction study of the Jahn–Teller transition in $PrMnO_3$ », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n° 23, p. 4422-4425, 2002.
[47] M. Tachibana, T. Shimoyama, H. Kawaji, T. Atake, et E. Takayama-Muromachi, « Jahn-Teller distortion and magnetic transitions in perovskite $RMnO_3$ (R = Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 14, p. 144425, avr. 2007.
[48] A. Lebon *et al.*, « Magnetism, Charge Order, and Giant Magnetoresistance in $SrFeO_{3-\delta}$ Single Crystals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, n° 3, p. 037202, janv. 2004.
[49] M. Mostovoy, « Helicoidal Ordering in Iron Perovskites », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, n° 13, p. 137205, avr. 2005.
[50] J. A. Alonso, J. L. García-Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, M. A. G. Aranda, M. J. Martínez-Lope, et M. T. Casais, « Charge Disproportionation in $RNiO_3$ Perovskites: Simultaneous Metal-Insulator and Structural Transition in $YNiO_3$ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, n° 19, p. 3871-3874, mai 1999.
[51] U. Staub *et al.*, « Direct Observation of Charge Order in an Epitaxial $NdNiO_3$ Film », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, n° 12, p. 126402, mars 2002.
[52] I. I. Mazin *et al.*, « Charge Ordering as Alternative to Jahn-Teller Distortion », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n° 17, p. 176406, avr. 2007.
[53] T. Arima et Y. Tokura, « Optical Study of Electronic Structure in Perovskite-Type RMO_3 (*R* =La, Y; *M* =Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 64, n° 7, p. 2488-2501, juill. 1995.
[54] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Cryst A*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, sept. 1976.
[55] G. Thornton, A. F. Orchard, et C. N. R. Rao, « A study of LaCoO3 and related materials by X-ray photoelectron spectroscopy », *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 9, n° 10, p. 1991, 1976.
[56] P. K. Gallagher, « A simple technique for the preparation of $REFeO_3$ and $RECoO_3$ », *Materials Research Bulletin*, vol. 3, n° 3, p. 225-232, mars 1968.
[57] M. A. Señaris-Rodriguez et J. B. Goodenough, « $LaCoO_3$ revisited », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 116, p. 224-231, 1995.

[58] H. Seim, M. Nieminen, L. Niinistö, H. Fjellvåg, et L.-S. Johansson, « Growth of $LaCoO_3$ thin films from β-diketonate precursors », *Applied Surface Science*, vol. 112, p. 243-250, mars 1997.
[59] E. Bontempi *et al.*, « Structural characterization of sol-gel lanthanum cobaltite thin films », *Crystal Engineering*, vol. 5, n° 3-4, p. 291-298, sept. 2002.
[60] T. Hattori, T. Matsui, H. Tsuda, H. Mabuchi, et K. Morii, « Fabrication and electric properties of $LaCoO_3$ thin films by ion-beam sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 388, n° 1-2, p. 183-188, juin 2001.
[61] J. W. Freeland, J. X. Ma, et J. Shi, « Ferromagnetic spin-correlations in strained $LaCoO_3$ thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 21, p. 212501, nov. 2008.
[62] A. Herklotz, A. D. Rata, L. Schultz, et K. Dörr, « Reversible strain effect on the magnetization of $LaCoO_3$ films », *Physical Review B*, vol. 79, n° 9, mars 2009.
[63] F. Capon, A. Boileau, C. Carteret, N. Martin, P. Boulet, et J. F. Pierson, « Cation size effect on the thermochromic properties of rare earth cobaltites *RE*CoO_3 (*RE* : La, Nd, Sm) », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 11, p. 113510, sept. 2013.
[64] A. Maignan, D. Flahaut, et S. Hébert, « Sign change of the thermoelectric power in $LaCoO_3$ », *Eur. Phys. J. B*, vol. 39, n° 2, p. 145-148, mai 2004.
[65] Y. Wang *et al.*, « Large Thermal Conductivity Reduction Induced by La/O Vacancies in the Thermoelectric $LaCoO_3$ System », *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 10, p. 4412-4416, mai 2011.
[66] R. Robert, L. Bocher, M. Trottmann, A. Reller, et A. Weidenkaff, « Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted $LaCoO_3$ », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, n° 12, p. 3893-3899, déc. 2006.
[67] H. Deng *et al.*, « Activity and Stability of Perovskite-Type Oxide $LaCoO_3$ Catalyst in Lignin Catalytic Wet Oxidation to Aromatic Aldehydes Process », *Energy Fuels*, vol. 23, n° 1, p. 19-24, janv. 2009.
[68] M. Alifanti, M. Florea, et V. I. Pârvulescu, « Ceria-based oxides as supports for LaCoO3 perovskite; catalysts for total oxidation of VOC », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, n° 1-4, p. 400-405, janv. 2007.
[69] O. Yu. Podyacheva, A. A. Ketov, Z. R. Ismagilov, V. A. Ushakov, A. Bos, et H. J. Veringa, « Metal foam supported perovskite catalysts », *React Kinet Catal Lett*, vol. 60, n° 2, p. 243-250, mars 1997.
[70] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, et Y. Tokura, « Bandwidth dependence of insulator-metal transitions in perovskite cobalt oxides », *Physical Review B*, vol. 54, n° 16, p. R11022, 1996.
[71] M. Abbate *et al.*, « Electronic structure and spin-state transition of $LaCoO_3$ », *Physical Review B*, vol. 47, n° 24, p. 16124-16130, juin 1993.
[72] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, et H. Takagi, « Thermally induced insulator-metal transition in $LaCoO_3$: A view based on the Mott transition », *Physical Review B*, vol. 58, n° 4, p. R1699, 1998.
[73] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, et M. Takano, « Electronic structure and temperature-induced paramagnetism in $LaCoO_3$ », *Physical Review B*, vol. 55, n° 7, p. 4257, 1997.
[74] K. Knížek, Z. Jirák, J. Hejtmánek, et P. Novák, « Character of the excited state of the Co^{3+} ion in $LaCoO_3$ », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 18, n° 12, p. 3285-3297, mars 2006.
[75] G. Thornton, B. C. Tofield, et D. E. Williams, « Spin state equilibria and the semiconductor to metal transition of LaCoO3 », *Solid State Communications*, vol. 44, n° 8, p. 1213–1216, 1982.

[76] S. Stølen, F. Grønvold, H. Brinks, T. Atake, et H. Mori, « Energetics of the spin transition in $LaCoO_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 55, n° 21, p. 14103-14106, juin 1997.
[77] M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, et G. A. Sawatzky, « Intermediate-spin state and properties of $LaCoO_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 8, p. 5309-5316, août 1996.
[78] R. F. Klie, J. C. Zheng, Y. Zhu, M. Varela, J. Wu, et C. Leighton, « Direct Measurement of the Low-Temperature Spin-State Transition in $LaCoO_3$ », *Physical Review Letters*, vol. 99, n° 4, juill. 2007.
[79] O. Haas, R. P. W. J. Struis, et J. M. McBreen, « Synchrotron X-ray absorption of $LaCoO_3$ perovskite », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, n° 3, p. 1000-1010, mars 2004.
[80] A. Podlesnyak *et al.*, « Spin-State Transition in $LaCoO_3$: Direct Neutron Spectroscopic Evidence of Excited Magnetic States », *Physical Review Letters*, vol. 97, n° 24, déc. 2006.
[81] M. W. Haverkort *et al.*, « Spin State Transition in $LaCoO_3$ Studied Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism », *Physical Review Letters*, vol. 97, n° 17, oct. 2006.
[82] S. R. English, J. Wu, et C. Leighton, « Thermally excited spin-disorder contribution to the resistivity of $LaCoO_3$ », *Physical Review B*, vol. 65, n° 22, juin 2002.
[83] T. Arima, Y. Tokura, et J. B. Torrance, « Variation of optical gaps in perovskite-type 3 *d* transition-metal oxides », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 23, p. 17006-17009, déc. 1993.
[84] D. D. Sarma *et al.*, « Electronic Structure of and the Metal-Insulator Transition in $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$: A Soft-X-Ray Absorption Study », *Europhys. Lett.*, vol. 19, n° 6, p. 513-518, juill. 1992.
[85] A. Chainani, M. Mathew, et D. D. Sarma, « Electron-spectroscopy study of the semiconductor-metal transition in $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 16, p. 9976-9983, oct. 1992.
[86] C.-L. Ma et J. Cang, « First principles investigation on the band gap of the ground state of », *Solid State Communications*, vol. 150, n° 41-42, p. 1983-1986, nov. 2010.
[87] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, et Y. Tokura, « Local lattice distortion during the spin-state transition in $LaCoO_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 55, n° 14, p. R8666-R8669, avr. 1997.
[88] J. B. Goodenough, « Covalency Criterion for Localized vs Collective Electrons in Oxides with the Perovskite Structure », *Journal of Applied Physics*, vol. 37, n° 3, p. 1415-1422, mars 1966.
[89] G. Thornton, F. C. Morrison, et B. C. Tofield, « The rare earth cobaltates: localised or collective electron behaviour? », p. 11.
[90] P. Ravindran, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, P. Blaha, K. Schwarz, et J. Luitz, « Itinerant metamagnetism and possible spin transition in $LaCoO_3$ by temperature/hole doping », *J. Appl. Phys.*, vol. 91, n° 1, p. 14, 2014.
[91] P. G. Radaelli et S.-W. Cheong, « Structural phenomena associated with the spin-state transition in $LaCoO_3$ », *Physical Review B*, vol. 66, n° 9, sept. 2002.
[92] A. Aman *et al.*, « Non-congruence of high-temperature mechanical and structural behaviors of $LaCoO_3$ based perovskites », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, n° 4, p. 1563-1576, avr. 2017.
[93] F. Pors, R. Marchand, Y. Laurent, P. Bacher, et G. Roult, « Etude structurale des pérovskites oxyazotées $BaTaO_2N$ et $BaNbO_2N$ », *Materials Research Bulletin*, vol. 23, n° 10, p. 1447-1450, oct. 1988.

[94] I. D. Fawcett, K. V. Ramanujachary, et M. Greenblatt, « Synthesis, structure and properties of the oxynitrides $SrWO_2N$ and $SrMoO_{2.5}N_{0.5}$ », *Materials Research Bulletin*, vol. 32, n° 11, p. 1565-1570, nov. 1997.
[95] S. J. Clarke, B. P. Guinot, C. W. Michie, M. J. C. Calmont, et M. J. Rosseinsky, « Oxynitride Perovskites: Synthesis and Structures of $LaZrO_2$ N, $NdTiO_2$ N, and $LaTiO_2N$ and Comparison with Oxide Perovskites », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 1, p. 288-294, janv. 2002.
[96] S. G. Ebbinghaus, H.-P. Abicht, R. Dronskowski, T. Müller, A. Reller, et A. Weidenkaff, « Perovskite-related oxynitrides – Recent developments in synthesis, characterization and investigations of physical properties », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 37, n° 2-3, p. 173-205, déc. 2009.
[97] A. Fuertes, « Chemistry and applications of oxynitride perovskites », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n° 8, p. 3293, 2012.
[98] M. Pouchard, A. Villesuzanne, et J.-P. Doumerc, « Spin State Behavior in Some Cobaltites (III) and (IV) with Perovskite or Related Structure », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 162, n° 2, p. 282-292, déc. 2001.
[99] M. Kriener *et al.*, « Structure, magnetization, and resistivity of $La_{1-x}M_xCoO_3$ (M = Ca, Sr, and Ba) », *Physical Review B*, vol. 69, n° 9, mars 2004.
[100] J. L. Hueso, J. P. Holgado, R. Pereñíguez, S. Mun, M. Salmeron, et A. Caballero, « Chemical and electronic characterization of cobalt in a lanthanum perovskite. Effects of strontium substitution », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, n° 1, p. 27-32, janv. 2010.
[101] R. Kun, S. Populoh, L. Karvonen, J. Gumbert, A. Weidenkaff, et M. Busse, « Structural and thermoelectric characterization of Ba substituted $LaCoO_3$ perovskite-type materials obtained by polymerized gel combustion method », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 579, p. 147-155, déc. 2013.
[102] P. Ravindran, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, P. Blaha, K. Schwarz, et J. Luitz, « Itinerant metamagnetism and possible spin transition in $LaCoO_3$ by temperature/hole doping », *J. Appl. Phys.*, vol. 91, n° 1, p. 14, 2014.
[103] V. Kharton, « Mixed electronic and ionic conductivity of $LaCo(M)O_3$ (M=Ga, Cr, Fe or Ni) II. Oxygen permeation through Cr- and Ni-substituted $LaCoO_3$ », *Solid State Ionics*, vol. 110, n° 1-2, p. 53-60, juill. 1998.
[104] R. Robert, L. Bocher, M. Trottmann, A. Reller, et A. Weidenkaff, « Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted $LaCoO_3$ », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, n° 12, p. 3893-3899, déc. 2006.
[105] R. Robert, M. Aguirre, P. Hug, A. Reller, et A. Weidenkaff, « High-temperature thermoelectric properties of $Ln(Co, Ni)O_3$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy) compounds », *Acta Materialia*, vol. 55, n° 15, p. 4965-4972, sept. 2007.
[106] V. Kumar, R. Kumar, D. K. Shukla, S. Gautam, K. Hwa Chae, et R. Kumar, « Electronic structure and electrical transport properties of $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 7, p. 073704, août 2013.
[107] T. Vogt, J. A. Hriljac, N. C. Hyatt, et P. Woodward, « Pressure-induced intermediate-to-low spin state transition in $LaCoO_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 14, p. 140401, avr. 2003.
[108] D. P. Kozlenko *et al.*, « Temperature- and pressure-driven spin-state transitions in $LaCoO_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 6, p. 064422, févr. 2007.
[109] J.-Q. Yan, J.-S. Zhou, et J. B. Goodenough, « Bond-length fluctuations and the spin-state transition in $LCoO_3$ (L = La, Pr, and Nd) », *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 13, p. 134409, avr. 2004.

[110] M. Tachibana, T. Yoshida, H. Kawaji, T. Atake, et E. Takayama-Muromachi, « Evolution of electronic states in $RCoO_3$ (R = rare earth): Heat capacity measurements », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 9, p. 094402, mars 2008.

II. Chapitre 2 : Techniques Expérimentales

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques mises en œuvre durant de ce travail. La première partie est dédiée à l'élaboration des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron. La seconde partie est quant à elle consacrée aux moyens de caractérisation employés à la fois au laboratoire mais aussi sur une ligne du synchrotron SOLEIL.

Plusieurs méthodes ont été employées pour obtenir les informations structurales de nos matériaux. La structure cristalline a été déduite à partir d'analyses par diffraction des rayons X (DRX) réalisées en géométrie θ–2θ. La morphologie de surface a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) qui a également permis la réalisation d'observations en coupe transverse (cross-section). La microscopie électronique à transmission (MET) a été également employée pour déterminer la microstructure des revêtements. L'utilisation de techniques de spectroscopie associées au MET a permis d'apporter des informations essentielles sur des aspects de composition chimique à l'échelle nanométrique. Les profils de concentration ont été obtenus par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) ou par spectrométrie à décharge luminescente (SDL). Les propriétés optiques de nos dépôts ont pu être évaluées à l'aide de deux spectromètres, un fonctionnant dans le domaine UV-visible et proche infrarouge (250-2500 nm) et l'autre dans l'infrarouge (2,5 – 25 µm). Les mesures optiques ont pu être réalisées en fonction de la température entre 30 et 400 °C grâce à un couplage de ces techniques avec une cellule chauffante. Enfin, des mesures en spectroscopie de photoémission XPS et UPS ont pu être réalisées sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL ainsi que des mesures d'absorption des rayons X (XAS).

II.2 Procédé de dépôt

II.2.1 Généralités

Parmi les différentes techniques d'élaboration des couches minces, nous avons choisi la technique de pulvérisation cathodique magnétron [1]. La pulvérisation magnétron est une technique simple pour l'obtention de dépôts de films métalliques ou céramiques oxydes [2] ou encore nitrures [3], [4]. Ce procédé fait partie des procédés de dépôts physiques en phase vapeur (PVD) qui comprend l'ablation laser (PLD) et l'épitaxie par jet moléculaire (MBE), ces procédés ont l'avantage de pouvoir élaborer des films à partir de tout le tableau périodique. Les films formés par voie PLD sont limités à quelques centimètres carrés. Les dépôts MBE sont

très lents avec des vitesses de dépôt de l'ordre de quelques nm/h de et nécessitent un ultravide (10^{-8} mbar). La PVD magnétron ne permet pas d'élaborer des films aussi bien cristallisés qu'en MBE mais elle permet en revanche d'obtenir un film homogène sur de très grandes surfaces avec des vitesses allant jusqu'à plusieurs micromètres par heure. Ces caractéristiques en font une technique de choix pour les industriels, on retrouve ainsi la PVD magnétron dans de très nombreux domaines : électronique [5]–[7], optique [8], anticorrosion [9], [10], catalyse [11]–[13] ou encore mécanique [14].

II.2.2 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à transférer des éléments présents dans une source solide (cible) jusque sur la surface du substrat par l'intermédiaire d'un plasma froid. Pour comprendre l'intérêt de l'effet magnétron, il faut s'intéresser à la technique de base : la pulvérisation diode.

II.2.2.1 La pulvérisation diode

La pulvérisation diode est l'une des premières techniques ayant permis l'élaboration de films minces. Les décharges diodes sont obtenues sous vide après introduction d'un gaz plasmagène par application d'une différence de potentiel (environ 1000 V) entre une cathode qui est le matériau à pulvériser et une anode : l'enceinte et toutes les surfaces placées à la masse. La décharge, ou plasma est alors un mélange d'espèces neutres, d'ions du gaz (Ar^+ par exemple) et d'électrons (Figure II-1). Le plasma est bien évidemment électriquement neutre.

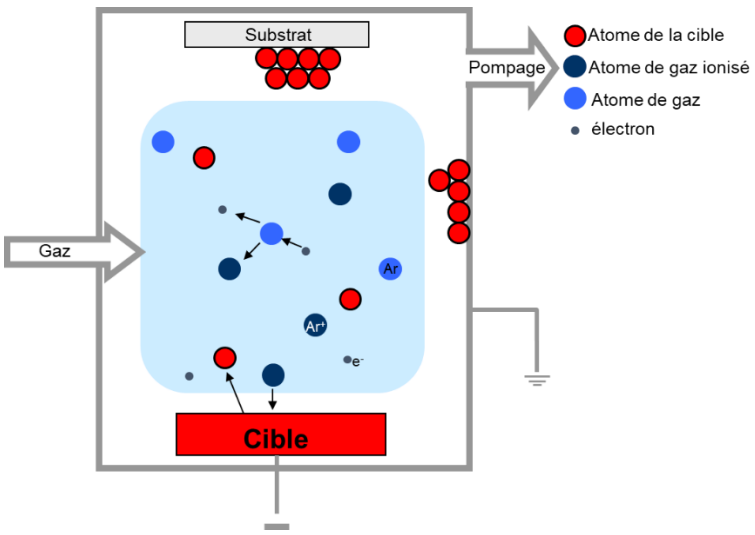


Figure II-1:Principe de la pulvérisation cathodique

Les ions positifs du plasma vont être accélérés vers la cathode polarisée négativement. Lors de l'impact de l'ion sur la cible, il peut se produire quatre phénomènes résumés Figure II-2 :

1. Rebond élastique de l'ion
2. Implantation de l'ion, ce phénomène se produit quand l'ion est trop énergétique (peut être l'objet d'un traitement de surface)
3. Éjection d'un atome de la cible. L'ion incident va transférer sa quantité de mouvement à travers la cible et provoquer le départ d'un atome.
4. Émission d'un électron secondaire

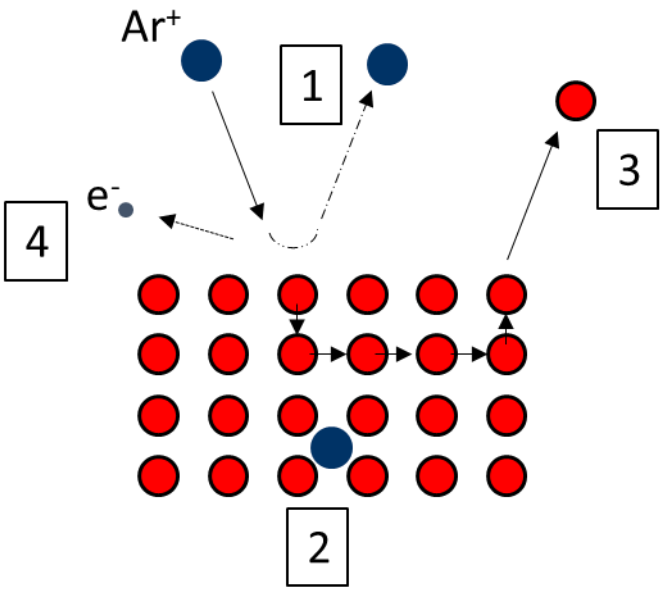


Figure II-2: Les différentes interactions intervenant au cours de la pulvérisation

L'émission d'électrons secondaires permet l'auto-entretien du plasma. En effet, les électrons émis vont être à leur tour accélérés par le potentiel négatif de la cathode jusqu'à atteindre une énergie suffisante pour ioniser un atome du gaz, permettant ainsi à la réaction de se reproduire.

Les atomes éjectés vont avoir une distribution dans l'espace fonction de l'espèce pulvérisée [15], [16] et de l'énergie des espèces incidentes [17], [18] (Figure II-3). Chaque élément possède un rendement de pulvérisation différent, de même, la nature du gaz plasmagène, la microstructure de la cible et son état de surface ont aussi une influence sur la pulvérisation (Figure II-4).

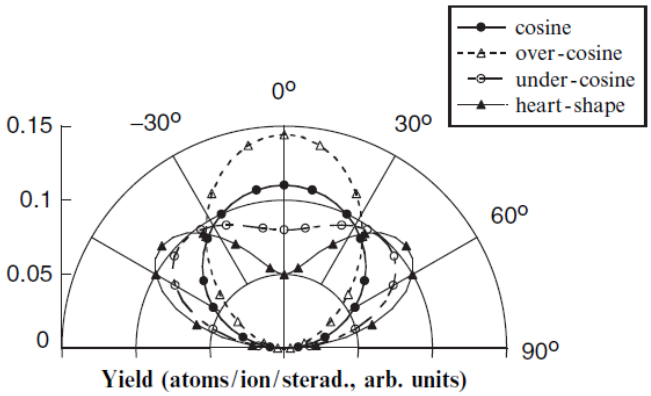


Figure II-3: Les différents types de cônes de pulvérisation [19]

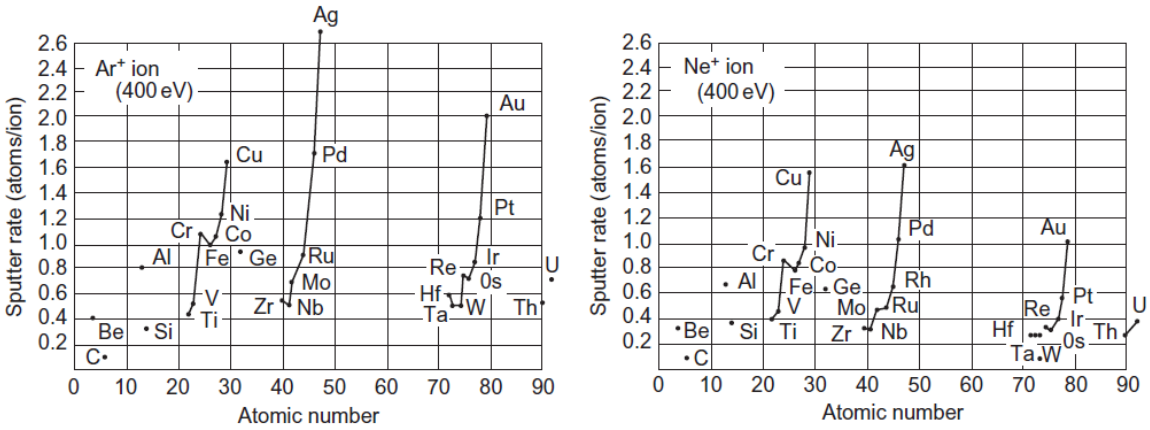


Figure II-4: Exemples de rendement de pulvérisation en fonction des ions incidents à gauche : Ar^+ à droite Ne^+ [20]

La gamme de pression pour le procédé diode est typiquement entre 1 et 100 Pa. À ces pressions, la probabilité de rencontrer un atome de gaz lors de la phase de transport est élevée, ce qui a pour effet de diminuer le libre parcours moyen des espèces et donc la vitesse de dépôt. La pression joue également sur la microstructure des films. En 1977, Thornton publie un diagramme présentant les différentes microstructures d'un film en fonction de la pression de dépôt et de la température du substrat rapportée à la température de fusion du matériau déposé (Figure II-5)[21]. Sur ce diagramme, la zone 1 est caractérisée par une microstructure de plus en plus ouverte aux pressions les plus élevées. La zone T est caractérisée par une structure dense de grains fibreux. La zone 2 est colonnaire et dense. La zone 3 se caractérise par des grains équiaxes. Pour améliorer les vitesses de dépôt ainsi que la densité du film, il est

nécessaire de travailler à des pressions plus basses. Des études ont montré que la pression a également un effet sur la structure cristalline des films obtenus, Wang et al. ont montré en 2015 que la pression de travail influe sur l'orientation préférentielle des films d'oxyde de cuivre [22].

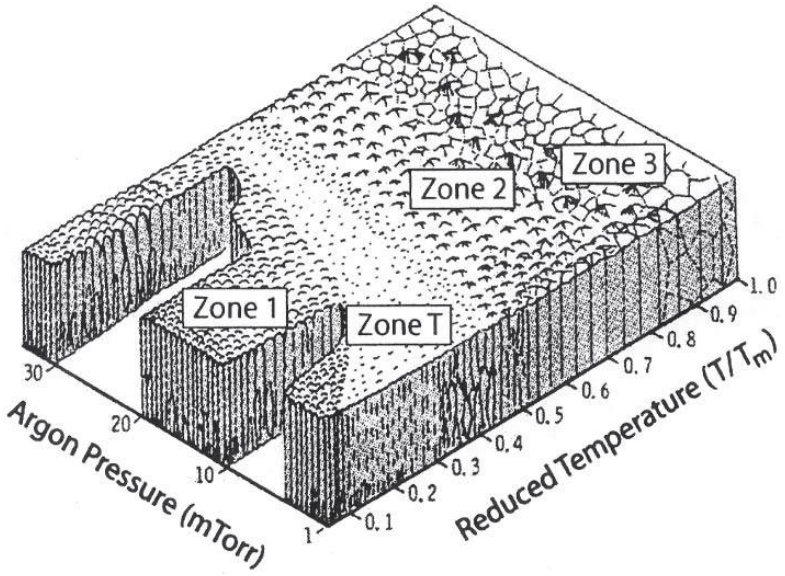


Figure II-5: Diagramme de Thornton : microstructures possibles en fonction de la pression de dépôt et de la température T du substrat rapportée à la température de fusion du matériau déposé T_m [21]

Plus récemment, en 2010, un autre diagramme est introduit par Anders [23] (Figure II-6), ce diagramme prend en compte les procédés à haute énergie comme le procédé par arc-cathodique ou *« high power impulse magnetron sputtering »* (HiPIMS). Anders introduit des nouveaux paramètres :

1. Il remplace l'axe linéaire de (T/Tm) de Thornton par une température généralisée T*, qui tiens compte de la variation de température induite par l'énergie potentielle des particules arrivant à la surface de l'échantillon
2. Il remplace l'échelle de pression linéaire par un axe logarithmique représentant l'énergie normalisée E* qui décrit le déplacement et l'échauffement causés par l'énergie cinétique des particules qui bombardent l'échantillon
3. L'axe z jusque-là sans nom, devient t* l'épaisseur nette du film qui permet de rendre compte de la densification ou une réduction de l'épaisseur via gravure ionique.

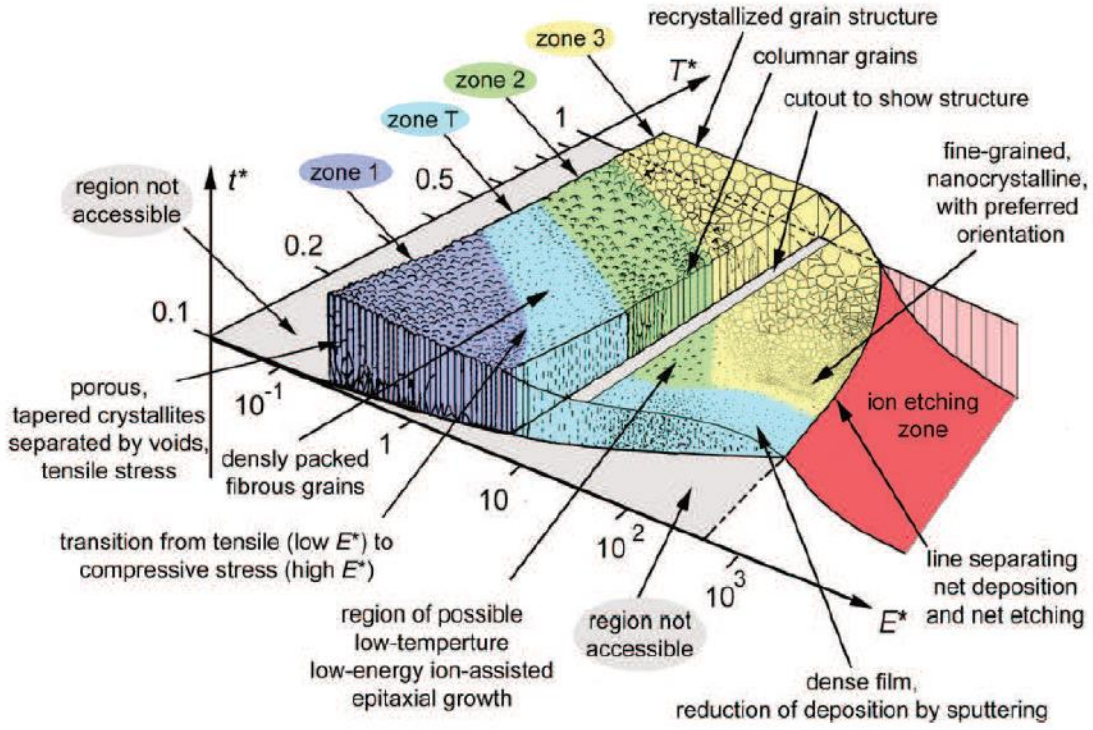


Figure II-6: Diagramme de Anders : microstructures possibles en fonction de : la température généralisée T, le flux d'énergie normalisé E* et t* l'épaisseur nette [23]*

II.2.2.2 L'effet magnétron

La PVD magnétron est née directement de ce besoin d'abaisser la pression au cours du dépôt. La technique consiste à placer deux aimants concentriques de polarités inversées sous les cibles de sorte à créer un champ magnétique aux abords de celles-ci. Les électrons secondaires émis lors des interactions plasma-cible vont alors être soumis à la force de Lorentz : $\vec{F} = q(\vec{E} + v\hat{}\vec{B})$ où q est la charge de l'électron et v sa vitesse. Les électrons sont alors confinés près de la cible, car leur trajectoire n'est plus rectiligne, mais hélicoïdale autour des lignes de champ. Ce confinement fait que le taux d'ionisation est considérablement augmenté aux abords de la cible, augmentant ainsi le bombardement ionique et donc la quantité de matière pulvérisée. En contrepartie, la zone pulvérisée de la cible prend la forme d'un cercle : on parle de « zone d'érosion préférentielle » ou « race track ». Le Tableau II-1 montre l'intérêt du procédé magnétron comparé à celui du procédé diode.

Tableau II-1: Comparaison de caractéristique entre les procédés diode et magnétron

Procédé	Diode	Magnétron
Gamme de pression	entre 1 et 100 Pa	entre 0,1 et 10 Pa
Libre parcours moyen	< 1 cm	> 1 cm
Tension de cible	1 à 3 kV	< 1 kV
Ordre de grandeur de la vitesse de dépôt	10 nm/min	100 nm/min

II.2.2.3 La pulvérisation réactive

On parle de pulvérisation réactive dès lors qu'un gaz réactif (O_2, N_2 ou CH_4 par exemple) est introduit dans la chambre en plus du gaz plasmagène. Ce mode de dépôt permet la synthèse de films céramiques à partir de cibles métalliques. Il est possible de pulvériser directement une cible céramique, mais ces cibles sont bien souvent isolantes et fragiles. La pulvérisation de cibles céramiques nécessite des générateurs de type radiofréquence et des procédures de montée en puissance appliquée sont nécessaires pour éviter la fissuration les cibles (ces procédures sont généralement données par le fournisseur).

Lors de l'introduction du mélange {Ar + gaz réactif}, ce dernier va interagir avec l'ensemble du réacteur : une partie va s'adsorber sur la cible mais aussi sur toutes les surfaces (substrat compris) par effet *getter*, une partie va interagir avec le plasma, et le reste sera évacué par le groupe de pompage. La modification des surfaces va entraîner la modification des propriétés électriques du plasma, la tension de décharge sera altérée.

Au cours de la décharge, si le gaz introduit présente une bonne affinité pour l'élément pulvérisé, l'introduction de gaz en faible quantité n'entraîne pas ou peu de variation de la pression. En effet, tout le gaz réactif est alors capté par les surfaces par effet getter jusqu'à un débit critique. Ce débit critique définit la limite entre deux régimes de pulvérisation distincts. En dessous de ce débit, le système est en régime de pulvérisation dit « élémentaire » (RPE), où le film déposé présente majoritairement des propriétés métalliques. Au-delà de cette limite, la surface de la cible a réagi pour former un composé. On dit alors qu'elle est empoisonnée, et le système est en régime dit « de composé» (RPC) , entraînant la formation d'un film céramique.

II.2.2.4 Dispositif expérimental

Nous avons travaillé dans une enceinte de copulvérisation, c'est-à-dire en pulvérisant deux éléments différents : du cobalt et du lanthane sur deux cathodes dans une atmosphère parfois réactive composée d'un mélange d'argon, d'oxygène et/ou d'azote. Les cibles employées sont des disques de 50 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur pour le cobalt et de 3 mm pour le lanthane. La distance entre les cibles et le substrat a été fixée à 55 mm. Pour assurer l'homogénéité en composition chimique des films, le porte-substrats est animé d'une vitesse de rotation de 120 tours/min. Ce bâti d'un volume d'environ 40 L possède un porte-substrat permettant de chauffer les échantillons jusqu'à 800 °C, c'est pourquoi les parois sont refroidies par un circuit d'eau. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palettes en série avec une pompe turbomoléculaire, permettant d'atteindre un vide limite d'environ 3.10^{-6} mbar. La pression à l'intérieur de l'enceinte peut être réglée grâce à une vanne papillon située en amont de la pompe turbomoléculaire. Les cathodes sont réglables en hauteur et sont polarisées à l'aide d'un générateur de courant continu Advanced energy MDX500 pour le cobalt, et d'un générateur de courant pulsé Advanced energy Pinacle Plus+ pour le lanthane. Le bâti est également équipé d'un système de décapage du porte-substrat par un plasma radiofréquence Advanced energy Cesar. Cette étape de décapage vise d'une part à retirer les dernières impuretés présentes sur les substrats et aussi à créer des « accroches » pour favoriser la tenue des films sur les substrats, ce qui peut avoir une importance capitale dans le cas de dépôts sur verre ou silicium. Les conditions de décapage RF que nous avons employées sont de 200 V maintenues pendant 5 min dans le mélange gazeux employé pendant le dépôt.

II.3 Techniques de caractérisation de laboratoire

II.3.1 Microscopie électronique à balayage et spectroscopie d'énergie dispersive (EDS)

Après élaboration des films, le premier test consiste à vérifier leur composition chimique. Pour ce faire, nous utilisons un microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB FEG) de type XL.30S (Philipps) équipé d'un analyseur à dispersion d'énergie des photons X (Oxford Xmax80). Contrairement à la microscopie optique, la microscopie électronique est une technique fondée sur l'interaction électron-matière. Les électrons étant des particules chargées ils vont être très rapidement ralentis par la matière, le système doit donc être maintenu sous vide. Les électrons sont émis via une pointe en tungstène soumise à un fort

champ électrique : les électrons arrachés de la pointe sont ensuite accélérés et focalisés pour rentrer en contact avec l'échantillon. Lorsqu'un électron percute l'échantillon, il peut se produire diverses interactions provoquant l'émission de particules :

1. **Électrons secondaires** : l'électron incident ionise un atome de l'échantillon et éjecte un électron. On détecte les électrons secondaires en provenance d'une couche de l'ordre de la dizaine de nanomètres, car ces électrons sont peu énergétiques (50 eV). L'analyse des électrons secondaires donne une information sur la topologie des surfaces.
2. **Électrons rétrodiffusés** (BSE) : il s'agit d'électrons du faisceau primaire renvoyés, sous un très faible angle, suite à une interaction quasi élastique avec le noyau. Les noyaux les plus lourds ont une probabilité plus importante de générer des électrons rétrodiffusés, ces électrons sont donc porteurs d'une information chimique.
3. **Photon X :** un électron incident suffisamment énergétique peut arracher un électron de cœur de l'échantillon. L'électron est alors remplacé par un électron de la couche externe : ce dernier va simultanément émettre un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome émetteur. Le dénombrement de ces photons en fonction de leur énergie est la spectroscopie EDS, elle permet une analyse semi-quantitative des espèces. La semi-quantification des espèces est obtenue après traitement du signal par deux méthodes de calcul : « ZAF » qui pour son calcul prend en compte les phénomènes d'absorption et de fluorescence, ou « Phiroz » ($\phi\rho z$) qui se base sur la fonction de distribution de l'ionisation (ϕ) en fonction de la profondeur (z) et de la densité (ρ) du matériau.
4. **Électrons Auger :** lors de l'arrachement d'un électron de cœur, celui-ci est remplacé par un électron en émettant un photon. Ce photon peut à son tour arracher un électron. Les électrons Auger étant de très faible énergie, il est nécessaire que l'enceinte d'analyse soit sous ultravide ($<10^{-10}$ mbar) si on veut pouvoir les analyser. Ils permettent d'obtenir des infos sur la composition chimique, mais aussi sur les liaisons chimiques.

II.3.2 Diffraction des rayons X

La structure des films a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX). Tous les échantillons que nous avons élaborés ont été caractérisés par DRX, aussi bien les films bruts d'élaboration

que les films ayant subi un traitement thermique. Les rayons X sont caractérisés par une longueur d'onde de quelques Angström (Å), proches de celle des distances interatomiques. Les interactions des photons X avec le réseau peuvent donc générer des interférences, destructives ou constructives, qui donnent lieu à des flux de photons diffractés dans des directions précises de l'espace : on parle de pics de diffraction. La position d'un pic de diffraction est donnée par la loi de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où *d* la distance interréticulaire séparant les plans atomiques, θ l'angle entre la source de rayons X et l'échantillon, *n* l'harmonique, et λ la longueur d'onde utilisée. La longueur d'onde λ est déterminée par la source à rayons X utilisée (Tableau II-2). Les pics sont ensuite indexés grâce aux indices de Miller (hkl) du matériau analysé. Des bases de données sont disponibles pour permettre l'indexation des clichés de diffraction obtenus.

Tableau II-2: longueur d'onde des rayons X pour différentes sources

Source	Longueur d'onde (Å)
Cu	1,5406
Co	1,7889
Mo	0,7093
Synchrotron	polychromatique

Au laboratoire, nous utilisons un diffractomètre Bragg-Brentano *BRUKER D8 Discover* en configuration θ/2θ utilisant une cathode en cuivre. Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, le tube est maintenu fixe et seuls bougent l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit «θ-2θ» ("thêta-deux-thêta"), puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau. L'indexation et l'exploitation des clichés de diffraction ont été réalisées avec le logiciel *Bruker Eva®*.

II.3.2.1 Affinement Rietveld

Certains de nos diffractogrammes ont été analysés en employant la méthode Rietveld [24] à l'aide du logiciel TOPAS. La méthode, initialement développée pour la diffraction des neutrons, consiste à diminuer les différences entre un diffractogramme simulé et un obtenu expérimentalement en utilisant la méthode des moindres carrés.

L'intensité à chaque pas de mesure est calculée sans prendre en compte d'orientation préférentielle par la formule décrite l'équation (II.1):

$$I(calc,i) = I_{bf,i} + S\sum_{k=k_1}^{k_2} Lm_k|F_k|^2 P(2\theta_i - \theta_k) \qquad \text{(II.1)}$$

- $I_{bf,i}$ est l'intensité du bruit au pas i
- S le facteur d'échelle
- Somme dans l'intervalle [k_1, k_2] encadrant le $i_{ème}$ pas de mesure
- L le facteur de Lorentz
- m_k est la multiplicité de la réflexion k considérée
- F_k est le facteur de structure
- $(2\theta i - 2\theta k)$ est la fonction de profil qui rend compte de la contribution instrumentale et celle propre à l'échantillon.

Un affinement par la méthode des moindres carrée revient à minimiser la fonction décrite par l'équation (II.2) :

$$M = \sum_i w_i (I_{exp,i} - I_{calc,i})^2 \qquad \text{(II.2)}$$

Avec $w_i = 1/I_{exp,}^2$ est la pondération affectée à $I_{exp,i}$ (nombre de coups observés au pas i).

On définit le facteur de fiabilité pondérée R_{wp} qui permet d'avoir un indice de confiance sur le résultat de l'affinement, il est calculé via l'équation II.3 :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{exp,i} - I_{calc,i})^2}{\sum_i w_i {I_{exp,i}}^2}} \qquad \text{(II.3)}$$

Après plusieurs simulations, on choisira le couple de paramètres avec le facteur R_{wp} le plus faible (<5 %).

Pour effectuer un affinement, on détermine la partie instrumentale de $(2\theta i - 2\theta k)$ grâce à l'utilisation d'une référence bien connue et parfaitement cristallisée, dans notre cas, une poudre de LaB_6 a été utilisée. Ensuite, il faut « libérer » des variables : hauteur d'échantillon, paramètres de maille, taux de phases, taille de cristallites, etc. une à une pour réussir à rapprocher autant que possible le diffractogramme simulé de celui obtenu expérimentalement.

II.3.3 Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est une technique permettant d'obtenir des profils de concentration élémentaire en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. La technique utilise un faisceau d'ions Cs^+ pour pulvériser l'échantillon, les ions éjectés sont ensuite analysés à l'aide d'un spectromètre de masse, les profils sont résolus en temps d'ablation. L'utilisation de témoins peut permettre une quantification des éléments à travers la couche pour calibrer l'appareil et ainsi convertir le nombre de coups par secondes en teneur. Le SIMS est une technique extrêmement sensible, elle nécessite un ultravide, mais peut détecter des espèces présentes en concentration inférieure à 10 ppm, même pour les éléments légers. Nous utiliserons cette grande sensibilité pour détecter la présence d'éléments dopant dans nos couches et vérifier l'homogénéité de ces dernières. Pour comparer les échantillons entre eux, il est nécessaire de rapporter le signal brut à celui du césium pour s'affranchir des effets de matrice. L'appareil utilisé pour notre travail utilise un spectromètre Cameca IMS 7F combiné à un canon à Cs^+ allant de 1 à 50 keV.

II.3.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique d'observation permettant d'observer des objets à l'échelle du nanomètre voir même descendre à l'échelle atomique. Elle est basée sur l'analyse d'un faisceau d'électrons ayant traversé un échantillon, pour cela, il faut que le faisceau incident soit très énergétique (200 keV) et que l'échantillon soit extrêmement mince (entre 50 et 100 nm environ). Les électrons qui traversent l'échantillon peuvent être diffractés par les différentes phases de la matière, on peut choisir d'observer une projection 2D de notre échantillon 3D, ou les tâches de diffraction des électrons à l'aide d'un écran fluorescent ou d'une caméra CCD situés en bas de la colonne. Il est possible de créer un contraste entre les phases en sélectionnant une tâche de diffraction particulière à l'aide d'un diaphragme. De fait, seule la phase donnant lieu à cette diffraction sera observable et apparaitra brillante à l'écran, on parlera d'observation en « champ sombre », cette technique est très utile pour déterminer des tailles de cristallites ou localiser des phases. De la même manière qu'en microscopie électronique à balayage, il est possible de faire de l'analyse EDS grâce aux photons X émis par le matériau lors de l'interaction avec les électrons.

Dans ce travail, le MET utilisé est un appareil JEOL ARM 200-Cold FEG doublement corrigé permettant un grandissement de 50 à 2 000 000 qui permet d'observer les colonnes atomiques. Les échantillons ont été préparés par amincissement ionique en utilisant un FIB (focused ion beam) de type FEI Helios 600.

II.3.4.1 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) est une technique disponible sur le MET (JEOL ARM 200F équipé d'un spectromètre GATAN Quantum ER) du laboratoire. Elle permet d'analyser l'énergie perdue par les électrons lors de la traversée de l'échantillon. Une partie des électrons traversant l'échantillon va subir des interactions inélastiques (avec une faible déviation) en fonction des éléments chimiques qu'ils auront rencontrés. Les électrons ayant perdu de l'énergie sont collectés à l'aide d'un détecteur en fin de colonne électronique et sont classés en fonction de l'énergie perdue. Les spectres intensité en fonction de l'énergie perdue donnent accès à des informations sur l'environnement chimique des atomes sondés. En effet, les interactions inélastiques sont attribuées aux excitations de phonons ou plasmons, des transitions électroniques, de l'ionisation par perte d'électrons internes.

L'EELS repose sur les mêmes principes que les techniques d'absorption des rayons X, aussi, le lecteur pourra se référencer également à la partie II.4.2 de ce chapitre.

II.3.5 Spectroscopie UV-visible et infrarouge

Au cours de ce travail, nous avons employé deux techniques de spectroscopie en configuration de réflexion : la spectroscopie UV-visible avec un spectromètre Varian Cary 5000 et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier avec un spectromètre de la marque Nicolet modèle 6700.

II.3.5.1 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie dans le domaine de l'UV-visible a permis de déterminer le coefficient d'absorption (α) de la partie visible de la lumière jusqu'au proche infrarouge (2,5 µm) à l'aide de la norme NF EN ISO 22975-3. Le coefficient α est déterminé en faisant la soustraction de l'intégrale de la réflectance mesurée à l'intégrale du spectre solaire reçu sur terre. La Figure II-7 montre la réflectance d'un échantillon de VO_2 mesuré à 30 °C à comparer avec le spectre solaire. L'aire verte correspond à la partie absorbée par la couche et correspond ici à α = 82,5 %.

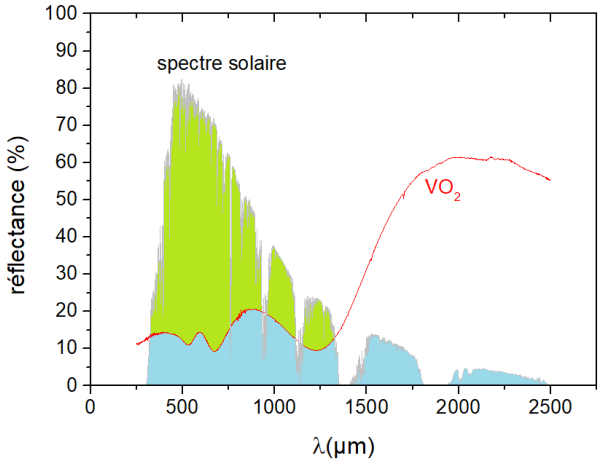


Figure II-7: mesure de la réflectance de VO_2 comparée au spectre solaire reçu sur terre.

II.3.5.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 1, l'émissivité infrarouge de notre couche est la caractéristique principale qui nous intéresse pour le contrôle passif de la température ; celle-ci est déterminée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Comme précédemment, c'est l'utilisation de la norme NF EN ISO 22975-3 qui permet le calcul des propriétés optiques. Pour ce faire, nous mesurons la réflectance de notre échantillon entre 2,5 et 25 µm à diverses températures. L'échantillon est déposé sur une platine chauffante de type LinKam FTIR600 à l'intérieur du spectromètre de manière à changer et maintenir sa température entre chaque mesure.

Ensuite, il faut calculer l'émissivité du corps noir normalisée à chacune des températures à l'aide de la loi de Wien équation (II.4) illustrée Figure II-8 :

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{4{,}965 * k_B * T} \qquad \text{(II.4)}$$

La différence entre l'intégrale de la réflectance de notre échantillon et celle du corps noir à la même température nous donnera donc $\alpha_{IR}(T)$.

En supposant que notre surface émet un rayonnement thermique diffus isotrope, on peut considérer que la partie du rayonnement absorbée sera réémise par le matériau, on a donc $\alpha(T) = \varepsilon(T)$ où $\varepsilon(T)$ est l'émissivité de notre matériau à la température considérée. Notre variation d'émissivité sera donc $\Delta\varepsilon = \varepsilon(350\ °C) - \varepsilon(30\ °C)$. La méthode est illustrée Figure II-9.

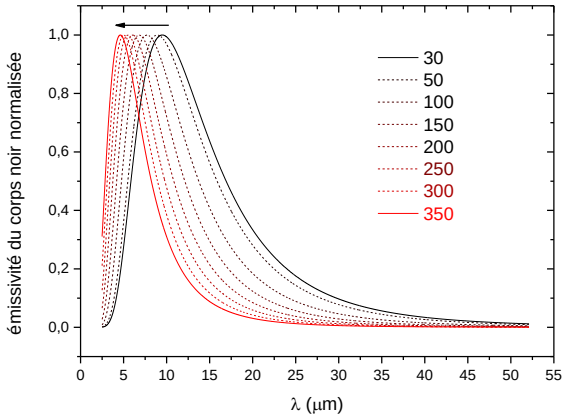


Figure II-8: calcul de l'émissivité du corps noir entre 2,5 et 50 µm d'après la loi de Wien à différentes températures

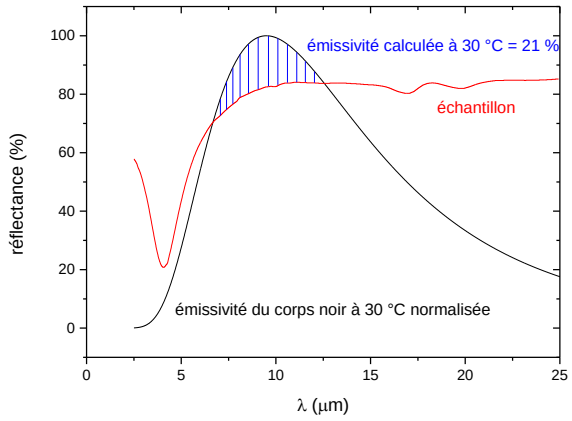


Figure II-9 : exemple de calcul d'émissivité à 30 °C

II.3.6 Caméra thermique

Une autre méthode peut être employée pour déterminer l'émissivité de notre couche via l'utilisation d'une caméra thermique.

Pour mesurer l'émissivité de notre matériau, il faut mesurer sa « température infrarouge » (T_{IR}) en fonction de la température réelle. La température infrarouge est la température « vue » par la caméra thermique est mesurée en fonction du temps. Il faut connaître précisément sa température réelle à l'instant t ($T_{réelle}$). L'échantillon est placé sur une platine chauffante de type Linkam® avec une rampe de 10 °C/min de 30 à 350 °C, ce qui permet de connaître sa température à tout instant. Nous traçons la température infrarouge de

l'échantillon en fonction de sa température réelle. C'est ensuite la pente de cette courbe qui permet de déterminer l'émissivité du matériau avec la formule suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_{CN} \frac{T_{IR}}{T_{réelle}}$$

Où ε est l'émissivité du matériau étudié, ε_{CN} est l'émissivité du corps noir T_{IR} la température infrarouge et $T_{réelle}$ la température de l'échantillon.

Cette méthode ne permet pas d'obtenir l'émissivité au cours de la transition. En effet, on ne peut mesure que des zones où l'émissivité est constante, elle permet d'obtenir uniquement les émissivités initiale et finale d'un matériau thermochrome (Figure II-10). Notre caméra thermique analyse des longueurs d'onde de 7 à 14 µm, des écarts sont donc possibles sur les émissivités mesurées via les deux techniques puisque le calcul de l'émissivité basé sur l'utilisation du spectromètre est réalisé entre 2,5 et 25 µm. Par exemple, l'échantillon présenté Figure II-10 présente une variation d'émissivité $\Delta\varepsilon$ = 50 % à la caméra thermique alors que la mesure à l'aide de la méthode décrite partie II.3.5.2 donne une variation $\Delta\varepsilon$ = 42 %.

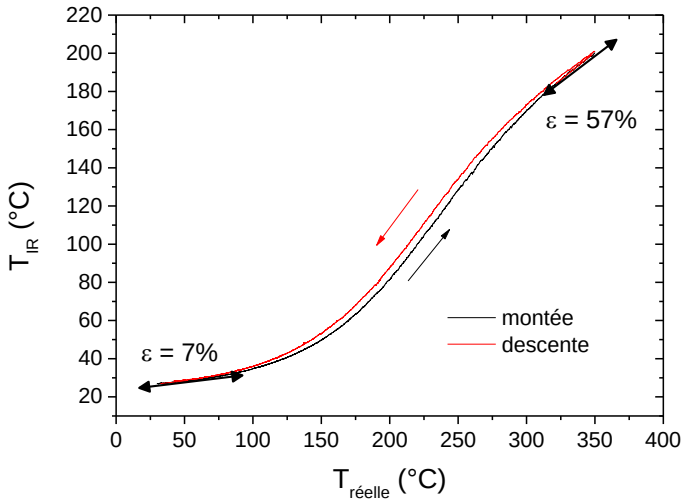


Figure II-10: Température infrarouge en fonction de la température réelle pour un échantillon de $LaCoO_3$ déposé sur aluminium

II.4 Caractérisation au Synchrotron

Au cours de cette thèse, nous avons eu accès à la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL. La ligne ANTARES est dédiée aux faibles énergies avec une gamme allant de 10 eV à 1000 eV et une taille de sonde de 50 nm. Le temps de faisceau nous a permis de réaliser des mesures de photoémission à basse énergie (UPS) et à haute énergie (XPS) ainsi que des mesures de spectrométrie d'absorption X (XAS).

II.4.1 Spectrométrie photo-électronique

II.4.1.1 Spectroscopie de photoémission X (XPS)

En XPS, les échantillons sont irradiés par des photons X qui vont arracher les électrons de cœur des atomes. Il s'agit d'une technique d'analyse d'extrême surface, car même si les rayons X pénètrent profondément le matériau, les électrons qu'on peut détecter ne proviennent que des dix premiers nanomètres de l'échantillon, les électrons émis plus profondément sont absorbés par le matériau. La technique permet d'analyser tous les éléments du tableau périodique de manière semi-quantitative sauf l'hélium et l'hydrogène qui n'ont que des électrons de valence. L'XPS permet également de remonter aux degrés d'oxydation des éléments analysés.

Le rayonnement synchrotron a permis de sélectionner l'énergie des photons incidents $h\nu$=950 eV. Quand le photon est absorbé par un électron, l'énergie est alors utilisée pour vaincre le travail de sortie du matériau (W_t), rompre la liaison (E_l), le reste est converti en énergie cinétique. Les électrons sont ensuite triés en fonction de leur énergie cinétique, propre à chaque élément, permettant ainsi leur identification via la relation : $E_l = h\nu - E_c - W_t$.

La Figure II-11 montre le spectre XPS obtenu sur un de nos échantillons. On peut identifier plusieurs massifs qui seront étudiés plus en détail par la suite : La4d (100 – 105 eV), La3d (830 – 840 eV), Co2p (775 – 800 eV), O1s (825 – 835 eV), on détecte également une pollution au carbone due à un décapage insuffisant de l'échantillon et de l'argon provenant de l'implantation ionique en cours de synthèse. Les massifs détectés à 330 et 440 eV correspondent à des électrons Auger. Le spectre a été simulé à l'aide du logiciel SESSA en prenant un mélange de lanthane, de cobalt et d'oxygène bombardé par un faisceau de photons à 950 eV.

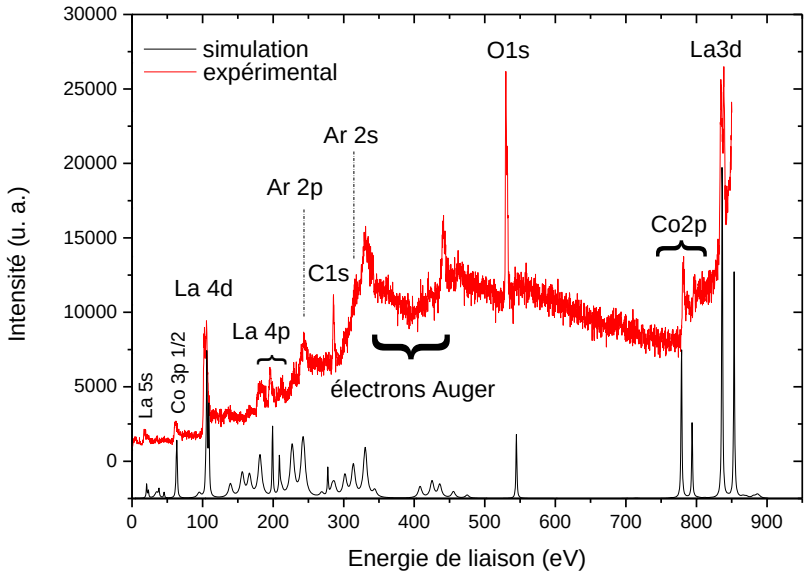


Figure II-11: Spectre XPS d'un échantillon de $LaCoO_3$ déposé sur aluminium

II.4.1.2 Spectroscopie de photoémission UV (UPS)

La spectroscopie de photoémission UV (UPS) reprend les mêmes principes que la technique XPS, mais avec des rayonnements incidents de type UV. Les photons incidents étant de plus faible énergie, ce sont les électrons de la bande de valence qui sont arrachés. La spectroscopie UPS permet de déterminer la densité de porteurs de charge au niveau de fermi, le gap électronique ainsi que la structure de bande du matériau. Cette technique aura été employée dans cette étude pour comprendre l'influence de nos paramètres d'élaboration sur la transition électronique de notre matériau.

II.4.2 Spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X donne des informations extrêmement locales sur un élément. Cette technique permet de remonter à l'environnement chimique de l'élément sondé, sa valence ou encore la symétrie du site. Elle est grandement facilitée par l'utilisation d'un synchrotron qui permet de sélectionner des seuils d'absorptions différents et rend possible l'étude de tout le tableau périodique.

Le seuil d'absorption des photons n'est pas brutal comme le laisse suggérer l'XPS, mais il y a des oscillations porteuses d'informations sur l'ordre local de l'espèce étudiée. Il existe deux techniques basées sur le même principe, le XANES et L'EXAFS. Lorsque l'énergie du photon est

légèrement supérieure à l'énergie d'ionisation, l'électron n'est pas éjecté de la structure, mais transite vers les états du continuum. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen important. Il est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants (diffusion à n corps), ces interactions sont résumées Figure II-12. Cette partie du spectre d'absorption s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au-delà.

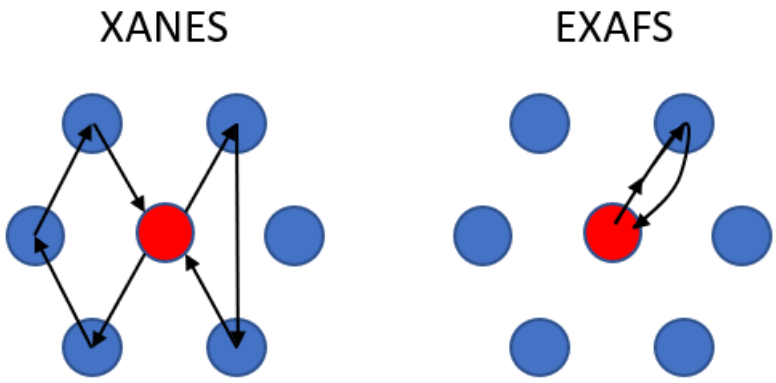


Figure II-12 : Schéma des interactions en XANES et EXAFS

Le XANES corresponds à l'étude des oscillations à quelques dizaines d'eV du seuil d'absorption, l'EXAFS s'intéresse oscillations plus éloignées en énergie (Figure II-13).

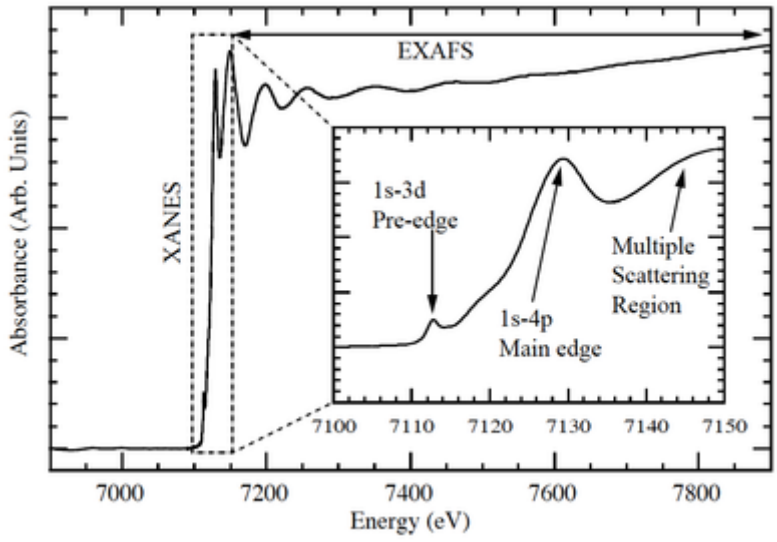


Figure II-13: Les régions d'un spectre XANES et EXAFS [25]

II.5 Conclusion

Pour conclure, ce chapitre a permis de présenter succinctement le procédé de pulvérisation cathodique magnétron, l'enceinte de pulvérisation ainsi que quelques paramètres d'élaboration fixés pour la synthèse des films de $LaCoO_3$. L'ensemble des techniques de caractérisation employées a été introduit de sorte à fournir au lecteur quelques bases pour la compréhension des chapitres suivants.

II.6 Références

[1] A. Billard et F. Perry, « Pulvérisation cathodique magnétron », *Les techniques de l'ingénieur,* p. 23, 2005.

[2] K. Ellmer, « Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, n° 4, p. R17-R32, févr. 2000.

[3] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, S.-E. Karlsson, et H. T. G. Hentzell, « Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II: Morphology and structure », *Thin Solid Films*, vol. 105, n° 4, p. 367-384, juill. 1983.

[4] J. F. Pierson, « Structure and properties of copper nitride films formed by reactive magnetron sputtering », *Vacuum*, vol. 66, n° 1, p. 59-64, juin 2002.

[5] H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, et K. Wasa, « Ferroelectric (Pb,La)(Zr,Ti)O_3 epitaxial thin films on sapphire grown by rf-planar magnetron sputtering », *Journal of Applied Physics*, vol. 60, n° 2, p. 736-741, juill. 1986.

[6] C. Guillén et J. Herrero, « High conductivity and transparent ZnO:Al films prepared at low temperature by DC and MF magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 2, p. 640-643, oct. 2006.

[7] H. Sato, T. Minami, S. Takata, et T. Yamada, « Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 236, n° 1-2, p. 27-31, déc. 1993.

[8] J. Gautier *et al.*, « Characterization and optimization of magnetron sputtered Sc/Si multilayers for extreme ultraviolet optics », *Applied Physics A*, vol. 88, n° 4, p. 719-725, juill. 2007.

[9] L. F. Senna, C. A. Achete, T. Hirsch, et F. L. Freire, « Structural, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 94-95, p. 390-397, oct. 1997.

[10] A. Ordine, C. A. Achete, O. R. Mattos, I. C. P. Margarit, S. S. Camargo, et T. Hirsch, « Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barriers for steels », *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, p. 583-588, nov. 2000.

[11] B. Cojocaru, Ş. Neaţu, E. Sacaliuc-Pârvulescu, F. Lévy, V. I. Pârvulescu, et H. Garcia, « Influence of gold particle size on the photocatalytic activity for acetone oxidation of Au/TiO_2 catalysts prepared by dc-magnetron sputtering », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 107, n° 1-2, p. 140-149, août 2011.

[12] V. Matolín *et al.*, « Platinum-Doped CeO_2 Thin Film Catalysts Prepared by Magnetron Sputtering », *Langmuir*, vol. 26, n° 15, p. 12824-12831, août 2010.

[13] A. Tschöpe et J. Y. Ying, « Synthesis of nanostructured catalytic materials using a modified magnetron sputtering technique », *Nanostructured Materials*, vol. 4, n° 5, p. 617-623, sept. 1994.

[14] J. Musil et J. Vlček, « Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties », *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, p. 557-566, juill. 2001.

[15] P. Sigmund, « Sputtering by ion bombardment theoretical concepts », in *Sputtering by Particle Bombardment I*, vol. 47, R. Behrisch, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1981, p. 9-71.

[16] P. Sigmund, « Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets », *Physical Review*, vol. 184, n° 2, p. 383-416, août 1969.

[17] H. H. Andersen, B. Stenum, T. Sørensen, et H. J. Whitlow, « Angular distribution of particles sputtered from Cu, Pt and Ge targets by keV Ar^+ ion bombardment », *Nuclear*

Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 6, n° 3, p. 459-465, févr. 1985.
[18] G. K. Wehner et D. Rosenberg, « Angular Distribution of Sputtered Material », *Journal of Applied Physics*, vol. 31, n° 1, p. 177-179, janv. 1960.
[19] T. Ono, T. Kenmotsu, et T. Muramoto, « Simulation of the Sputtering Process », in *Reactive Sputter Deposition*, vol. 109, D. Depla et S. Mahieu, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 1-42.
[20] N. Laegreid et G. K. Wehner, « Sputtering Yields of Metals for Ar^+ and Ne^+ Ions with Energies from 50 to 600 eV », *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 3, p. 365-369, mars 1961.
[21] J. A. Thornton, « High Rate Thick Film Growth », *Annual Review of Materials Science*, vol. 7, n° 1, p. 239-260, août 1977.
[22] Y. Wang *et al.*, « Tuning the structure and preferred orientation in reactively sputtered copper oxide thin films », *Applied Surface Science*, vol. 335, p. 85-91, avr. 2015.
[23] A. Anders, « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 15, p. 4087-4090, mai 2010.
[24] P. Paufler, « R. A. Young (ed.). The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p. Price £ 45.00. ISBN 0–19–855577–6 », *Crystal Research and Technology*, vol. 30, n° 4, p. 494-494, 1995.
[25] M. H. Carpenter, *Helium atmosphere chamber for soft X-ray spectroscopy of biomolecules*, Thesis, *University of California*, 2010.

III. Chapitre III : Etude de la copulvérisation du couple cobalt-lanthane pour la formation de pérovskite

III.1 Introduction

Les propriétés des films minces sont fortement tributaires des conditions de leur élaboration. Parmi les différents paramètres opératoires qui peuvent modifier les propriétés des films, la pression joue un rôle particulier puisqu'elle permet notamment de modifier le libre parcours moyen des atomes pulvérisés et donc de moduler l'énergie de ces atomes. Ce chapitre est dédié à l'élaboration des films de cobaltite de lanthane et plus spécifiquement à l'influence de la pression de dépôt et à l'influence de la température de cristallisation sur les propriétés fonctionnelles de nos films.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la mise en place du protocole de dépôt et d'obtention de films cristallisés de $LaCoO_3$. L'étude de l'influence du traitement thermique sur nos revêtements est décrite dans une deuxième partie. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude cinétique *ex situ* sur des recuits rapides compatibles avec le procédé industriel. Nous présentons ensuite les propriétés optiques des échantillons ayant été complètement cristallisés à différentes températures. Dans un troisième temps, nous étudions l'influence de la pression de travail lors de l'étape de dépôt. Une attention particulière est portée à la comparaison de trois pressions de travail : 0,5 ; 1 Pa et 1,5 Pa.

III.2 Étude du procédé de dépôt

III.2.1 Régimes RPE/RPC

Nous avons cherché tout d'abord à déterminer les conditions d'élaboration de nos films de $LaCoO_3$. La première étape consiste à déterminer la délimitation des régimes de pulvérisation élémentaire (RPE) et de composé (RPC) en relevant les paramètres électriques de la cible et la pression de travail. La cible de cobalt est alimentée par un générateur de courant continu. La cible de lanthane, à cause de sa forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène, est alimentée par un générateur de courant pulsé avec une fréquence de 100 kHz et un temps mort de 2 µs, soit un rapport cyclique de 80 % pour permettre l'évacuation des charges et empêcher la formation d'arcs électriques. Pour ce faire, nous avons fixé la puissance appliquée sur les cibles arbitrairement à 70 W, le débit d'argon à 30 sccm[1], les deux cibles ont été placées à 5,5 cm du porte-substrats et, nous faisons ensuite varier le débit d'oxygène. Il existe une cinétique d'oxydation des cibles lors de l'introduction du gaz réactif, aussi, le relevé des paramètres se

[1] Dans tout ce manuscrit, nous utiliserons par souci de simplification d'écriture l'abréviation anglo-saxonne pour les débits volumiques : sccm (standard cubic centimeters per minute) à la place de la notation $Ncm^3.min^{-1}$.

fait après une attente d'une minute après changement du débit d'oxygène [1]. La Figure III-1 montre l'évolution des tensions de cibles et de la pression totale dans l'enceinte pendant l'augmentation et la diminution du débit d'oxygène. Une chute de tension est observée lors du passage en régime RPC, cette baisse de tension est due à la formation d'une couche d'oxyde qui modifie grandement les propriétés de la cible. En effet, le coefficient d'émission d'électrons secondaires est plus fort pour le cobalt et le lanthane que pour leurs oxydes respectifs [2]. Il est à noter que pour les puissances cibles utilisées ici, les deux cibles passent en RPC pour la même valeur de débit d'oxygène (environ 4,5 sccm). Le suivi de la pression totale dans l'enceinte confirme le passage en RPC pour le procédé lorsque le débit d'oxygène dépasse 4,5 sccm. Pour garantir une oxydation complète des atomes pulvérisés et pour l'établissement d'un régime stable lors des dépôts RPC, nous nous placerons donc loin de l'hystérésis. Pour cela, nous travaillerons avec un débit de 10 sccm en oxygène. Ainsi, les variations de puissance cible nécessaires à l'obtention de la stœchiométrie des films ne modifieront pas le régime de pulvérisation de notre procédé.

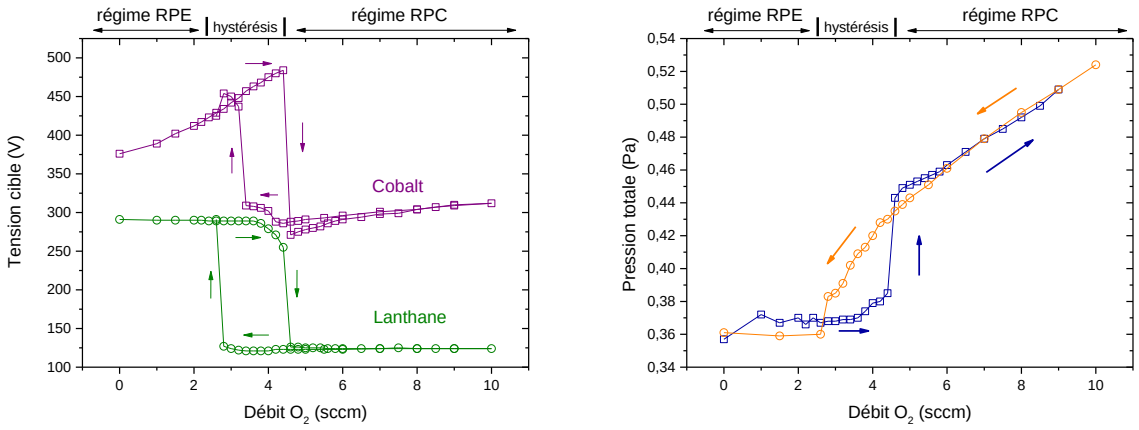


Figure III-1: évolution des paramètres expérimentaux en copulvérisation en fonction du débit d'oxygène dans l'enceinte a) paramètres électriques b) pression dans la chambre

Le choix du mode de régulation des cibles a été étudié en co-pulvérisation via le tracé de la tension en fonction de l'intensité et la puissance relevée en fonction de l'intensité (*Figure III-2*). Pour tracer ces courbes, les débits d'argon et d'oxygène sont maintenus fixes, seule varie l'intensité appliquée sur la cible étudiée, ainsi, lors de l'étude de la cible de lanthane, les paramètres appliqués au cobalt sont fixes et vice versa. Le saut de tension observé à 0,5 A

pour le lanthane est inhérent au générateur utilisé (Pinnacle+ 5 kW de la société Advanced Energy). En conséquence, il faut éviter une régulation entre 0,4 et 0,5 A pour éviter des non reproductibilités. La Figure III-2a montre qu'une variation du courant sur la cible de lanthane n'entraine pas de variation de tension au-delà de 0,5 A, contrairement au cobalt : nous choisirons donc une régulation en courant pour la pulvérisation du lanthane. La Figure III-2b montre qu'une faible variation du courant appliqué au cobalt entraîne une forte variation de la puissance résultante et inversement, nous choisirons donc une régulation en puissance pour la cible de cobalt.

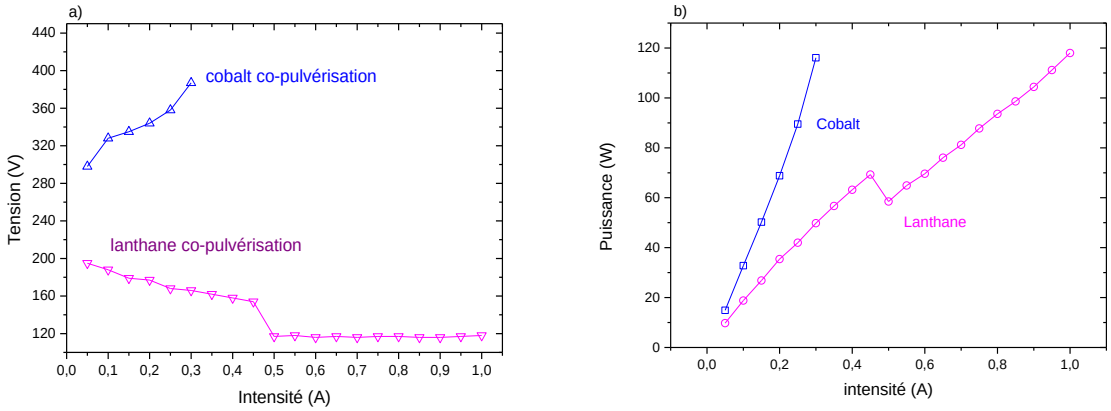


Figure III-2 : Caractéristique courant tension (a) et puissance en fonction du courant (b) en régime RPC

Nous avons ensuite déterminé le jeu de paramètres permettant d'obtenir la stœchiométrie voulue et par conséquent l'obtention d'un ratio atomique 1 :1 entre le cobalt et le lanthane. D'après les travaux de Señaris-Rodriguez et Goodenough [3], si la teneur en cobalt est supérieure à 55 % (ratio Co / La = 1,22) il y aura formation d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) et si la proportion de cobalt est inférieure à 45 % (ratio Co / La = 0,81) il y aura formation de La_2O_3 pendant l'étape de cristallisation.

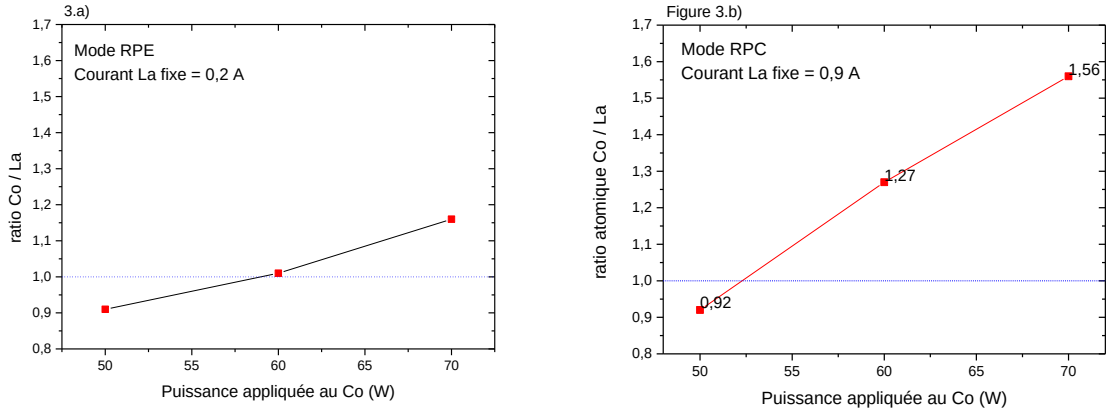


Figure III-3: teneur en cobalt rapportée au lanthane en fonction de la puissance appliquée sur la cible de cobalt a) en régime RPE b) en régime RPC

Comme nous le verrons par la suite, il est nécessaire de réaliser un traitement thermique post-dépôt pour cristalliser les films de $LaCoO_3$. Dans cet objectif, deux solutions peuvent être employées. La première consiste à déposer un film métallique contenant du lanthane et de cobalt avec la proportion désirée puis d'oxyder ce film dans l'air durant le recuit pour obtenir $LaCoO_3$. Dans ce cas, nous parlerons de films RPE, c'est-à-dire élaborés par pulvérisation cathodique en conditions non réactives. La seconde solution consiste à déposer un film amorphe d'oxyde puis de procéder à sa cristallisation lors d'un recuit dans l'air. Nous parlerons alors de films RPC car élaborés avec un débit d'oxygène de 10 sccm. Les films déposés en RPE sont donc exempts d'oxygène contrairement aux films déposés en RPC. Quel que soit le régime, nous avons fixé les conditions électriques sur la cible de lanthane et fait varier la puissance appliquée à la cible de cobalt. D'après la Figure III-3, pour obtenir le ratio atomique La/Co =1 il faut appliquer 0,22 A sur le lanthane et 60 W soit 0,156 A en résultante sur le cobalt en mode RPE.

La vitesse de pulvérisation v d'une cible peut être évaluée par le produit de la densité de courant J ($J = I / S$, où S représente la surface du sillon d'érosion dans le cas de la pulvérisation magnétron et I, le courant) et du rendement de pulvérisation de la cible à l'énergie considérée η [4], [5]. En faisant l'approximation que la surface du sillon de la cible de cobalt et celui de la cible de lanthane ont la même surface, on peut utiliser l'équation : $v = I \times \eta$. Le ratio élémentaire de 1 :1 sera obtenu quand $I_{Co} \times \eta_{Co} = I_{La} \times \eta_{La}$. Le logiciel SRIM [6] a permis d'évaluer les rendements de pulvérisation de nos cibles avec $\eta_{180eV}(La) = 0,442$ $\eta_{380eV}(Co) = 1,47$. Le calcul

nous donne v_{Co} = 0,229 et v_{La} = 0,097 ce qui signifie que l'on devrait retrouver trois fois plus de cobalt que de lanthane dans nos films. Or, se baser sur les rendements de pulvérisation seuls, suppose que le lanthane et le cobalt suivent la même loi d'émission lors de la phase de transport. Le rendement de pulvérisation seul ne permet pas de rendre compte des espèces qui arrivent sur les substrats. Dans son ouvrage, Depla évoque la notion de persistance qui représente la capacité d'un atome à conserver sa trajectoire après collision avec un autre atome (Figure III-4) [7]. Un atome lourd a moins de chance d'être dévié et donc plus de chance d'arriver en contact des substrats. Le lanthane est un élément plus lourd que le cobalt, il est par conséquent moins perturbé que le cobalt lors de la phase de transport. Les atomes de lanthane ont donc plus de chance d'atteindre les substrats que ceux de cobalt, c'est pourquoi il faut émettre plus de cobalt que de lanthane pour en retrouver une quantité équivalente dans les dépôts, ainsi : $I_{Co} x \eta_{Co} > I_{La} x \eta_{La}$.

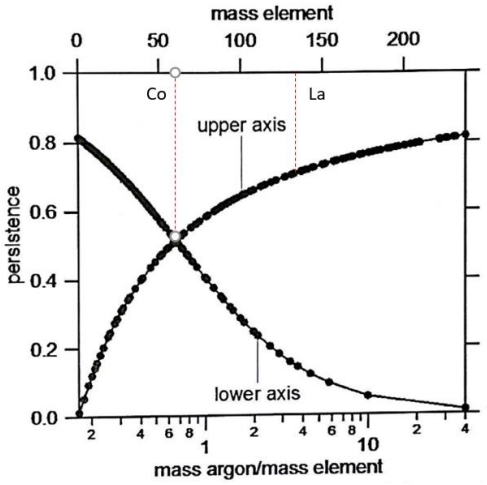


Figure III-4 : Persistance en fonction du ratio entre l'élément pulvérisé et le gaz [7]

En revanche, le courant appliqué sur la cible de lanthane devra être bien supérieur à celui appliqué sur le cobalt en mode RPC soit : 0,14 A sur le cobalt, pour un courant imposé de 0,9 A sur le lanthane. En RPC, les surfaces des cibles sont complètement oxydées. Vu l'augmentation du courant à appliquer sur la cible de lanthane, nous pouvons en conclure que l'oxyde de lanthane en surface de la cible de lanthane est plus difficile à pulvériser que l'oxyde de cobalt. De plus, la forte diminution des rendements de pulvérisation des oxydes par rapport à leurs métaux induit une chute de la vitesse de dépôt [8]. Dans ces conditions, les vitesses de dépôt sont de 2 µm.h^{-1} en mode RPE contre 100 nm.h^{-1} en mode RPC.

Cette première partie a permis de définir les conditions de dépôt qui seront employées pour la croissance de nos films. Les propriétés structurales des films sont étudiées au cours de la partie suivante.

III.2.2 Analyse structurale des films RPE et RPC

Les échantillons ont ensuite été analysés à l'aide de la diffraction des rayons X. Que ce soit pour les films obtenus en RPC ou en RPE, la diffraction des rayons X démontre que les matériaux bruts d'élaboration sont amorphes. Dans l'objectif d'obtenir des phases cristallines, les films ont subi un recuit de 5 min à différentes températures : 500, 525, 550, 575 ou 600 °C. Après recuit, l'épaisseur des films visée est de 400 nm, une délamination systématique du film se produit lors de l'emploi de substrats en silicium. La délamination est due à la différence entre les coefficients de dilation thermique du silicium et celui de la pérovskite : α(Si) = 2,5.10^{-6} K^{-1} quand celui de $LaCoO_3$ évolue entre 25 et 230 °C de α = 8.10^{-6} K^{-1} à 30°C jusqu'à α = 23.10^{-6} K^{-1}. Le coefficient de dilatation thermique est encore plus important dans la direction *c* et peut atteindre α = 32.10^{-6} K^{-1} [9]–[11]. Cette différence de coefficient de dilatation thermique génère trop de contraintes de compression à l'interface film-substrat pour maintenir l'adhérence du film lors de la montée en température. Le coefficient de dilatation thermique de l'aluminium étant de 23.10^{-6} K^{-1}, le niveau de contraintes de compression est donc moins important et évite la décohésion du film. Nous limiterons donc notre étude aux films déposés sur des substrats d'aluminium fournis par la société Viessmann.

Les diffractogrammes de la série RPE sont représentés (Figure III-5). Les échantillons sont amorphes directement à la sortie de l'enceinte de dépôt. Il est possible d'indexer les pics du substrat en aluminium sur l'ensemble des diffractogrammes. Les diffractogrammes des échantillons ayant subi un recuit entre 500 °C et 550 °C, présentent une structure mal définie entre 2θ = 25 et 60 ° probablement La_2O_3, sans que l'on observe l'apparition de la pérovskite. Dans le cas RPE, il faut chauffer au moins à 600 °C pour observer l'apparition des pics de diffraction attribuables à la pérovskite $LaCoO_3$ dans un système rhomboédrique R-3c. La formation de La_2O_3 a lieu entre l'étape de recuit et l'analyse par diffraction des rayons X. En effet, les échantillons issus de la voie RPE sont sujets au vieillissement dû à l'oxydation du lanthane. La pérovskite n'étant pas formée lors des recuits à 500, 525 ou 550 °C, le lanthane reste une espèce active et peut s'oxyder. Une analyse par diffraction des rayons X après une semaine (Figure III-6) a montré la formation d'une phase cristalline qui apparait spontanément

sur les échantillons synthétisés en mode RPE, probablement de l'oxyde de lanthane. Toutefois, cette indexation reste incertaine puisqu'un seul pic de diffraction est mis en évidence.

Les diffractogrammes de la série RPC sont représentés Figure III-5b. Les échantillons sont amorphes à la suite de l'étape de dépôt, les énergies mises en jeu au cours du procédé ne sont pas suffisantes pour amener le film à cristalliser. Pour les films RPC, la pérovskite $LaCoO_3$ cristallise dans un système rhomboédrique R-3c à partir de 525 °C sans apparition d'une phase parasite.

La différence de température de cristallisation est due à la présence de l'oxygène qui est introduit lors de la croissance en mode RPC. En effet, en mode RPE il n'y a pas d'oxygène dans la couche, la formation de la pérovskite nécessite à la fois un mécanisme d'oxydation et de cristallisation. La diffusion étant thermiquement activée, il faut fournir plus d'énergie pour former la pérovskite avec le mode RPE. La comparaison entre les Figure III-5a et III-5b montre également que la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (110) de la phase rhomboédrique est plus élevée pour un film RPE après un recuit à 600 °C que pour un film RPC recuit à la même température. Ce constat conforte l'hypothèse que la formation de pérovskite par un procédé de recuit *ex situ* à partir de films métalliques est limitée par les phénomènes de diffusion de l'oxygène au sein du film.

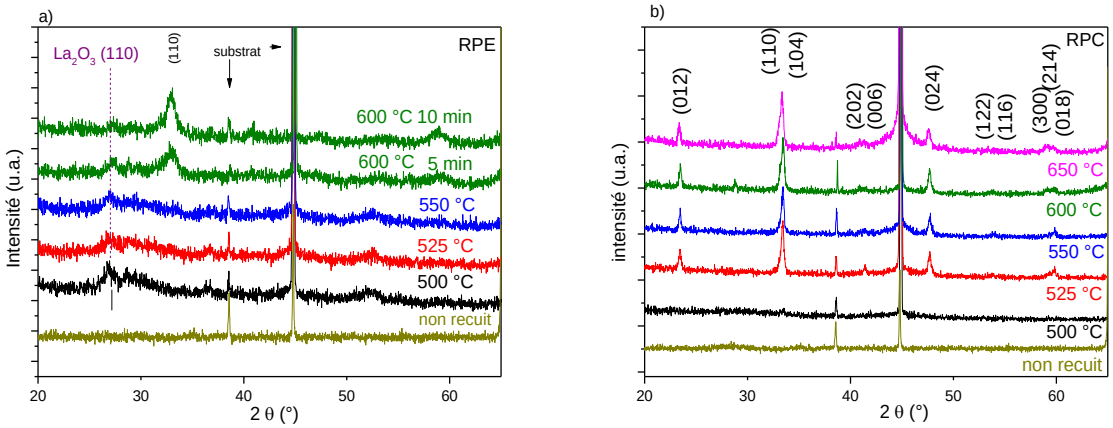


Figure III-5: diffractogrammes d'échantillons synthétisés sous 0,5 Pa et recuits 5 min à différentes températures en a: synthétisés en mode RPE, en b : en mode RPC

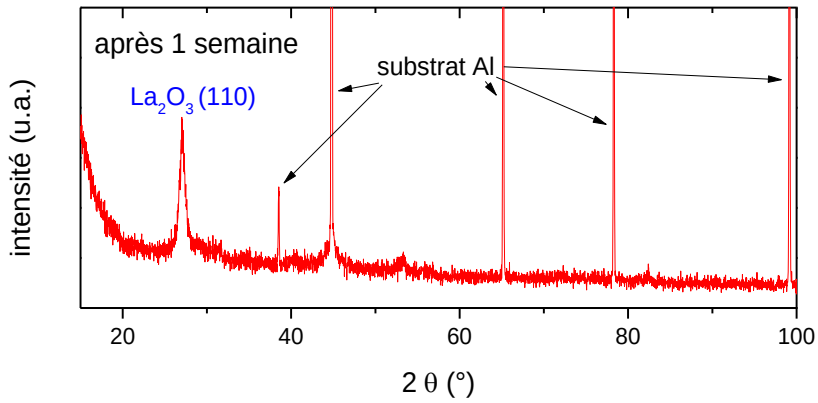


Figure III-6: diffractogramme d'un échantillon issu de la voie RPE, laissé 1 semaine à l'air

Malgré l'intérêt que présentent les vitesses de dépôt du mode RPE, la difficulté à obtenir la pérovskite et les problèmes liés à l'oxydation des films métalliques en quelques jours nous ont conduit, pour la suite de cette thèse, à nous concentrer uniquement sur les films obtenus en présence d'oxygène, c'est-à-dire en mode RPC.

III.3 Influence de la température de recuit sur les propriétés optiques

Le traitement thermique est une étape critique de notre étude. En effet, elle doit être compatible avec le procédé industriel, elle ne doit pas être supérieure à 600 °C sous peine d'endommager le substrat en aluminium. La première étape consiste à sélectionner trois températures de traitement pour notre étude : 525, 550 et 600 °C.

III.3.1 Cinétique de cristallisation lors d'un recuit ex-situ

La Figure III-7 montre les diffractogrammes des rayons X d'échantillons recuits aux trois températures d'intérêt pendant 1 à 10 min. Les six échantillons recuits à la température indiquée proviennent d'une même synthèse.

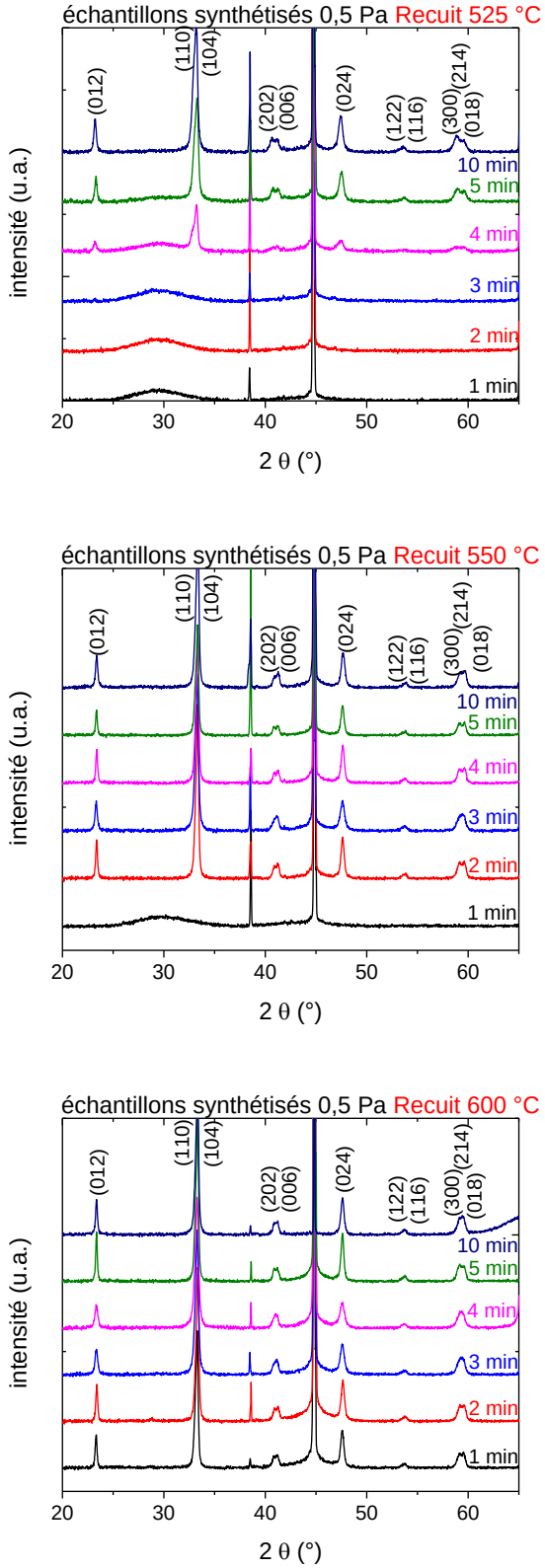


Figure III-7: Diffractogrammes post traitement thermique à trois températures : 525, 550 et 600 °C pour plusieurs temps de recuit d'échantillons synthétisés à 0,5 Pa

Dans les trois cas, la pérovskite cristallise dans un système rhomboédrique R-3c. Comme attendu, le temps nécessaire à la cristallisation diminue lorsque la température de traitement augmente. À 525 °C, la cristallisation est terminée après 10 min de traitement, elle semble s'arrêter au bout de 3 min à 550 °C et à 2 min pour un recuit à 600 °C.

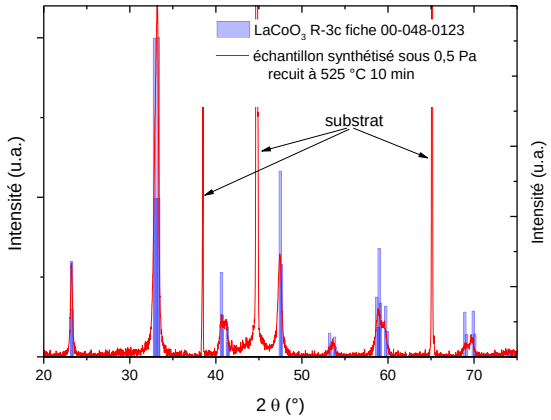


Figure III-8: diffractogramme de $LaCoO_3$ R-3c extrait de la fiche JCPDS 00-048-0123 avec un cliché expérimental

On observe plusieurs différences entre les diffractogrammes obtenus et le diffractogramme théorique (Figure III-8). En effet, le double pic (110)(104) à 33 ° nous apparaît comme non dédoublé. Une hypothèse pour expliquer ce résultat consiste à considérer la taille des grains. Si celle-ci est en deçà d'une valeur critique, les deux pics de diffraction se superposent et il n'est pas possible de les différencier. Ce type d'argument a déjà été avancé sur des films de zircone pour essayer de différencier les formes cubique et quadratique [12]. Les ensembles de pics (202)(006) à 43 ° et (300)(214)(018) à 59 ° sont également différents du diffractogramme simulé : nous observons un doublet de même intensité alors qu'il est supposé présenter une asymétrie. On peut émettre l'hypothèse que la structure est texturée, si tel est le cas, l'intensité des pics présentant une orientation privilégiée sera supérieure à l'intensité théorique. Cependant, la comparaison des intensités relatives des pics principaux entre les clichés de diffraction expérimentaux et simulés nous a permis d'écarter cette hypothèse. Une autre approche consiste à supposer que cette différence pourrait être attribuée aux légers écarts de composition de la pérovskite. Les écarts au rapport Co/ La = 1 changent le taux d'occupation des éléments dans la structure ce qui aura pour effet de modifier la forme du diffractogramme. En effet, l'intensité relative des pics s'exprime par l'équation (III.1) :

$$I \propto \frac{1}{R} LP|F|^2 Dp \frac{1}{\mu*} \frac{V}{v^2} \qquad \text{(III.1)}$$

Avec : *R*, le rayon du diffractomètre, *V* le volume d'échantillon irradié, *v* le volume de maille élémentaire, μ* le coefficient d'absorption linéaire, *L* le facteur de Lorentz, *P* facteur de polarisation, *D* le facteur de température, et *F* le facteur de structure (calculé à partir de la position des atomes). Le facteur de structure lui-même exprimé par l'équation (III.2) :

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp\left(2\pi\left[hx_j + ky_j + lz_j\right]\right) \exp\left(-8\pi^2 \overline{U_S^2} \sin\frac{\theta^2}{\theta^2}\right) \qquad \text{(III.2)}$$

Avec N_j est le taux d'occupation, *h k* et *l* les indices de Miller, x_j y_j z_j les positions atomiques de l'atome j, $\overline{U_S}$ est le déplacement quadratique moyen de l'atome j. L'intensité relative des raies est donc directement liée aux taux d'occupation, et donc à la composition chimique du matériau.

Les ensembles de pics les plus affectés dans la structure sont les massifs (202)(006) à 43 ° et (300)(214)(018) à 59 °(Figure III-9). La Figure III-9a permet de constater que les plans (202) et (006) ne sont constitués que d'atomes de cobalt. La densité d'atomes de cobalt dans ces deux familles de plan n'est pas la même, en effet : l'aire du plan (202) est de 38,558 Å² pour 1,5 atomes de cobalt par plan soit 1 atome pour 25,7 Å² et l'aire du plan (006) = 22,59 Å² pour 1 atome de cobalt par plan.

Une modification de concentration en cobalt dans la structure n'aura donc pas le même impact sur les intensités des pics de diffraction considérés, on peut donc changer le rapport d'intensité entre les pics par une légère variation de la teneur en cobalt dans le film.

Les mêmes constats peuvent être réalisés au sujet des plans (300)(214)(018) à 59 ° représentés Figure III-9b dans la structure. Les plans (300)(214)(018) sont composés à la fois d'atomes de cobalt, de lanthane et d'oxygène de la même manière que précédemment, les densités atomiques sont différentes entre les plans par exemple, si l'on considère uniquement les atomes de cobalt : le plan (300) présente une surface de 71,29 Å² contient deux atomes de cobalt, soit 35,64 Å² par atome alors que le plan (018) a une surface de 30,94 Å² et contient un quart de cobalt, soit 7,735 Å² par atome de cobalt.

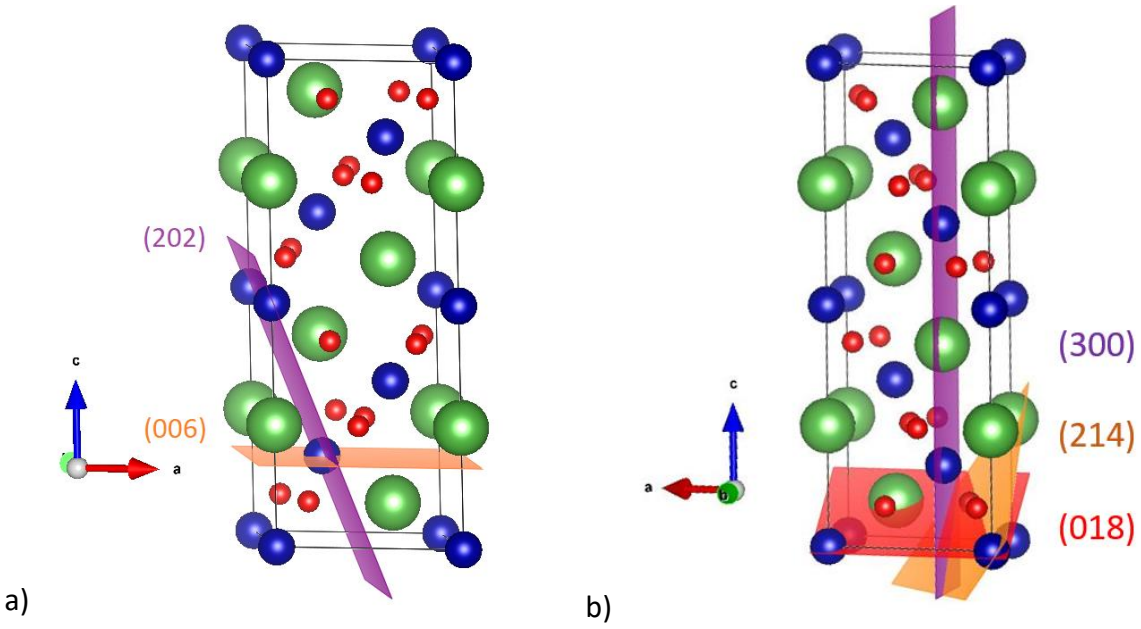


Figure III-9 : Vue des plans de diffractions à l'origine des massifs de diffraction a) à 33 ° b) à 59 °

Les compositions des films recuits ont été mesurées par EDS, les valeurs indiquées dans le Tableau III-1 sont les moyennes de quatre valeurs mesurées à des points différents sur les échantillons. Les trois échantillons présentent des rapports légèrement différents de l'unité, et donc des concentrations en cobalt variables, ce qui explique les ensembles de pics (202)(006) à 43 ° et (300)(214)(018) à 59 °.

Tableau III-1: ratio Co / La en pour trois séries échantillons déposés sous 0,5 Pa et ayant subi un traitement thermique différent

Echantillon	Recuit à 525 °C	Recuit à 550 °C	Recuit à 600 °C
Co / La	0,97 ± 0,03	1,18 ± 0,08	1,20 ± 0,06

Les écarts de composition chimique peuvent s'expliquer par l'état d'usure de la cible de cobalt [2], [13]. Le Tableau III-2, montre la composition en cobalt de la série d'échantillons recuits à 525 °C mesurée en EDS. Les valeurs données sont la moyenne de quatre mesures réalisées en trois points distants d'au moins 5 mm sur les échantillons, l'erreur affichée est l'écart entre les trois valeurs mesurées. La composition atomique des échantillons est stable lors d'une même synthèse, avec un écart maximum de 1 %. Les différents ratios atomiques du Tableau III-1 ne sont donc pas imputables à une erreur expérimentale.

Tableau III-2 : valeurs moyennes de la teneur en cobalt dans le lot d'échantillons recuits à 525 °C

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Teneur en cobalt (%)	50,2 ± 0,4	49,1 ± 0,3	49,3 ± 0,3	49,4 ± 1,4	49,3 ± 0,6	49,2 ± 0,7
Ratio Co/La	1,007 ± 0,017	0,965 ± 0,008	0,972 ± 0,011	0,977 ± 0,055	0,973 ± 0,022	0,969 ± 0,029

Le cobalt est un élément ferromagnétique, par conséquent pour le pulvériser dans l'enceinte de dépôt nous utilisons des cibles de faible épaisseur (0,5 mm) pour conserver l'effet magnétron. Malgré une puissance fixe imposée sur la cible de cobalt, nous observons une dérive des paramètres électrique (Tableau III-3). Cette dérive est directement liée à l'épaisseur de la cible, si l'épaisseur de cobalt diminue, le champ magnétique à la surface de celle-ci va augmenter, augmentant l'effet magnétron. Ici, la tension augmente au fur et à mesure que la cible s'amincit. Ce constat permet donc d'expliquer les différences de compositions chimiques reportées dans le tableau III.1

Tableau III-3: Paramètres électriques relevés sur la cible de cobalt pendant la synthèse avec 50 W de puissance imposés pour trois séries d'échantillons au cours d'une synthèse avec une pressions de travail de 0,5 Pa.

Synthèse à 0,5 Pa	**Echantillon recuit à 525 °C**		**Echantillon recuit à 550 °C**		**Echantillon recuit à 600 °C**	
Paramètres électriques relevés pendant la synthèse	350 V	0,14 A	360 V	0,138 A	365 V	0,138 A

Sur la Figure III.7, nous avons remarqué que les diffractogrammes des films recuits n'évoluaient pas au-delà d'une certaine durée de recuit qui est propre à la température de recuit utilisée. Cette non évolution des diffractogrammes peut être assimilée à l'obtention de films complètement cristallisés. Dans ce cas, il nous semble pertinent de pouvoir quantifier la proportion de film cristallisé en fonction du temps de recuit. La Figure III-10 représente la fraction de dépôt cristallisé, noté *C* dans l'équation (III.3), en fonction du temps de recuit (le tracé est réalisé à l'aide de la fonction de lissage spline). Pour évaluer la fraction cristallisée, nous avons comparé l'intensité du pic principal (110)(104) à 33 ° à 10 min (I_{max}) (quand il n'y a

plus d'évolution du diffractogramme) à l'intensité du même pic au temps considéré I_t. Le calcul est détaillé par l'équation (III.3) :

$$C = \frac{I_t}{I_{max}} * 100 \qquad \text{(III.3)}$$

Le résultat obtenu est proche d'une cinétique décrite par les équations de Johnson, Mehl, Avrami, Kolmogorov (JMAK) [14]–[17]. Cependant, la rapidité de transformation et le manque de précision dans les premiers instants ne nous permet pas de remonter jusqu'à la constante de vitesse *k* et au coefficient d'Avrami *n*.

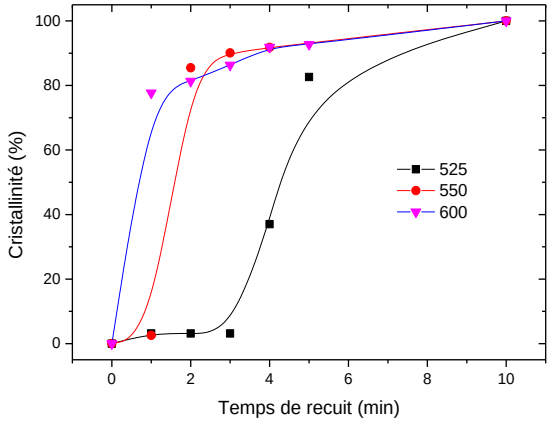


Figure III-10: taux de phase cristallisée évalué par diffraction des rayons X en fonction du temps de recuit pour des échantillons synthétisés à 0,5 Pa

III.3.2 Morphologie des films

Pour observer la morphologie de nos films, nous avons réalisé un dépôt sur un substrat de silicium. Même si le dépôt a délaminé après recuit, une petite fraction du dépôt reste encore adhérente au substrat a pu être analysée. La Figure III-11 montre une image de microscopie électronique vue en coupe transverse caractéristique de nos échantillons : le dépôt présente une microstructure dense globulaire sur toute l'épaisseur du dépôt. Une morphologie dense permet une protection contre l'oxydation du substrat lors des tests de ruissellement d'eau auxquels sont soumis les panneaux.

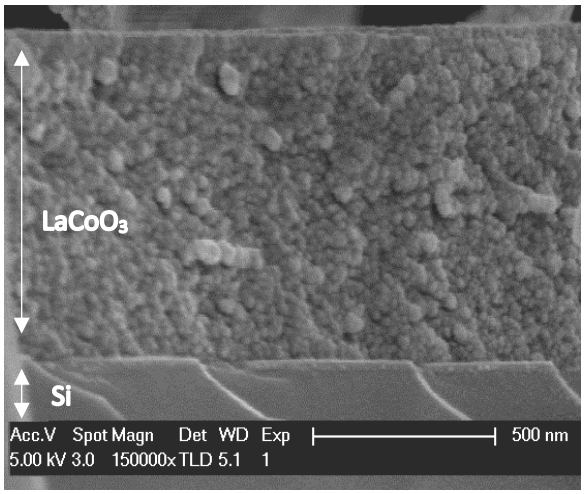
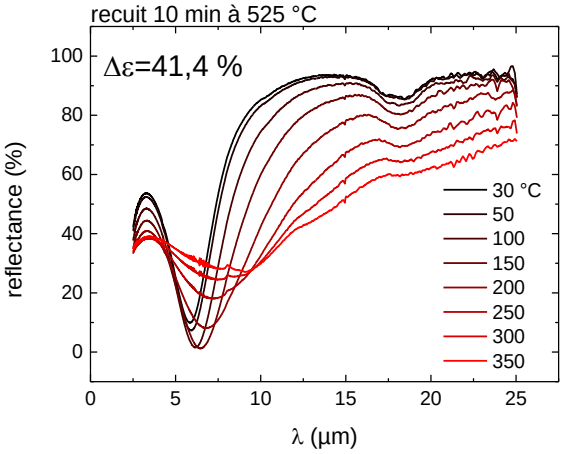


Figure III-11: vue en coupe transverse d'un film déposé sur silicium après recuit à 525 °C d'un échantillon synthétisé à 0,5 Pa

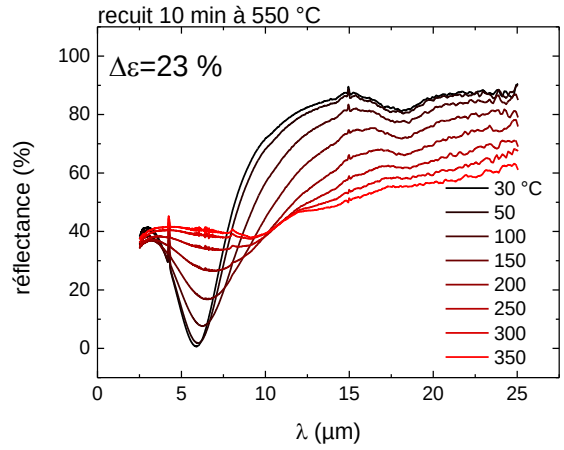
III.3.3 Propriétés optiques

Nous avons évalué l'émissivité de nos couches en fonction de leur température de recuit (Figure III-12). Chaque courbe représente une acquisition à une température fixe donnée. Il est possible de calculer l'émissivité à chaque température à l'aide de la méthode décrite dans le chapitre précédent. La méthode consiste à calculer la différence entre la réflectance à une température donnée avec l'émissivité du corps noir calculée à cette même température.

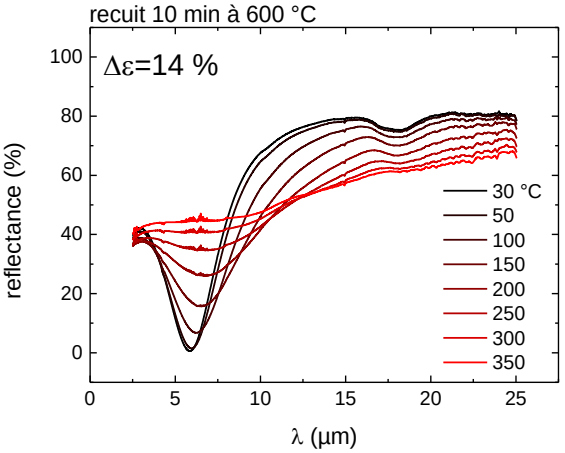
Les Figure III-12a, b et c présentent la même forme globale : un minium observé proche de 5 µm suivis d'une augmentation brutale jusqu'à un palier puis, entre 15 et 20 µm, une bande d'absorption. Le minimum observé proche de 5 µm est attribué aux interférences générées lors des réflexions du faisceau, sa position peut être légèrement modifiée en changeant l'épaisseur du dépôt. La bande d'absorption entre 15 et 20 µm qui correspond au mode de vibration T1u(s), mode de vibration de la liaison Co-O. La contribution du mode T1u(s) disparait quand la température augmente due à un phénomène d'écrantage électronique lors de la transition métal-isolant. Nous avons réussi à optimiser nos conditions d'élaboration pour augmenter la variation d'émissivité.



a)



b)



c)

Figure III-12: réflectance infrarouge mesurée à différentes températures sur des échantillons synthétisés à 0,5 Pa

Une diminution de l'amplitude de la variation d'émissivité est observée quand la température de recuit augmente Figure III-12. En effet, alors qu'un échantillon recuit à 525 °C présente une variation d'émissivité entre 2,5 et 25 µm de 41,4 %, un échantillon recuit à 600 °C montre une variation d'émissivité de seulement 14% entre 2,5 et 25 µm (Figure III-13).

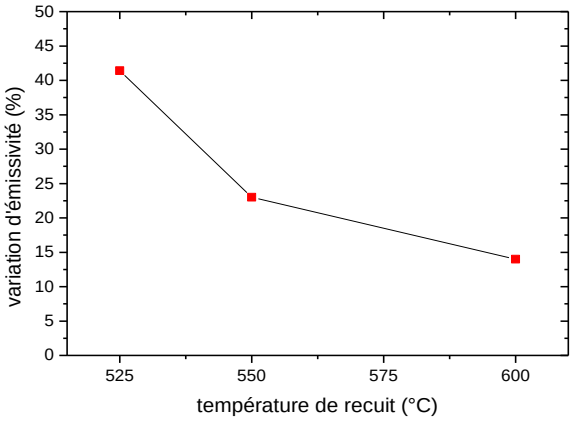


Figure III-13: Variation d'émissivité en fonction de la température de recuit d'échantillons synthétisés à 0,5 Pa

Les films recuits à 525 °C semblent donc présenter plus d'intérêt pour l'application visée dans le cadre de cette thèse. À ce stade, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses sur les effets de l'augmentation de la température de recuit. La température de recuit peut influencer plusieurs paramètres qui peuvent avoir des conséquences sur les propriétés optiques : les phénomènes de diffusion et la microstructure. Nous proposons d'étudier plus en détail les origines de cette variation de propriétés optiques au cours du chapitre 4.

III.4 Influence de la pression de dépôt

III.4.1 Mise au point du procédé

Nous avons choisi d'étudier l'influence de la pression de dépôt, car elle a une incidence sur la microstructure des films minces [18]. L'intérêt est donc de voir s'il est possible d'obtenir des propriétés optiques différentes de celles obtenues précédemment par simple variation de la pression de travail.

Nous avons conservé les mêmes débits de gaz dans l'enceinte, la pression est changée uniquement par l'intermédiaire de la vanne de laminage qui contrôle la vitesse de pompage du réacteur. Comme les conditions de dépôts changent en fonction de la pression, nous avons réajusté les paramètres électriques des cibles pour obtenir le ratio 1 :1 entre le lanthane et le cobalt dans nos films (Tableau III-4).

Tableau III-4: paramètres électriques imposés pour obtenir le ratio élémentaire 1:1 entre les atomes de cobalt et de lanthane

0,5 Pa				**1 Pa**				**1,5 Pa**			
Intensité imposée au lanthane (A)		**Puissance imposée au cobalt (W)**		**Intensité imposée au lanthane (A)**		**Puissance imposée au cobalt (W)**		**Intensité imposée au lanthane (A)**		**Puissance imposée au cobalt (W)**	
0,9		50		0,9		53		0,9		55	
Puissance mesurée (W)	*Tension mesurée (V)*	*Intensité mesurée (A)*	*Tension mesurée (V)*	*Puissance mesurée (W)*	*Tension mesurée (V)*	*Intensité mesurée (A)*	*Tension mesurée (V)*	*Puissance mesurée (W)*	*Tension mesurée (V)*	*Intensité mesurée (A)*	*Tension mesurée (V)*
109	120	0,14	350	80	90	0,146	350	98	108	0,155	350

III.4.2 Étude structurale en fonction de la pression de dépôt

Les échantillons ont ensuite été recuits dans les mêmes conditions que ceux réalisés à 0,5 Pa. Les diffractogrammes obtenus après recuit des échantillons synthétisés à 1 Pa et à 1,5 Pa, sont présentés Figure III-14 en comparaison de ceux déposés à 0,5 Pa et déjà présentés à la Figure III-5b.

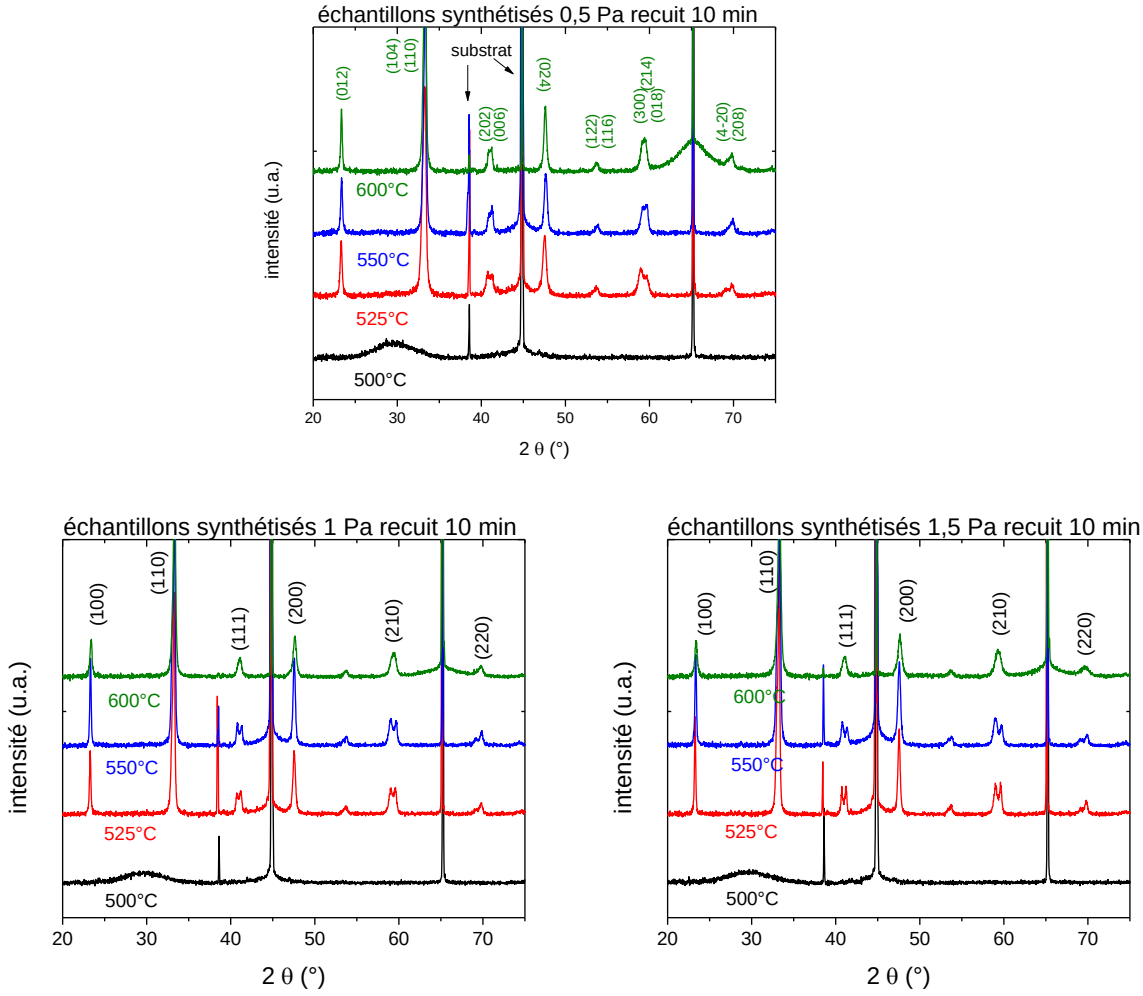


Figure III-14: Diffractogrammes des rayons X d'échantillons synthétisés sous 0,5 Pa 1 Pa et 1,5 Pa, après recuit pendant 10 min à différentes températures. L'indexation des pics de diffraction des échantillons synthétisés à 1 Pa et 1,5 Pa correspond ici au système cubique.

Comme précédemment, il faut attendre 525 °C pour observer une cristallisation du film sous sa forme rhomboédrique R-3c. En revanche, pour les trois pressions de travail utilisées, lors du recuit à 600 °C, la structure n'est plus rhomboédrique R-3c, mais peut être indexée d'après des simulations présentes dans la littérature [19] comme une phase cubique ayant pour groupe d'espace Pm-3m. En effet, les pics situés vers 43 °, 59 ° et 69 ° sont systématiquement dédoublés pour des températures de recuit de 525 et 550 °C. Ce dédoublement est dû à la structure rhomboédrique de $LaCoO_3$ (Figure III-15).

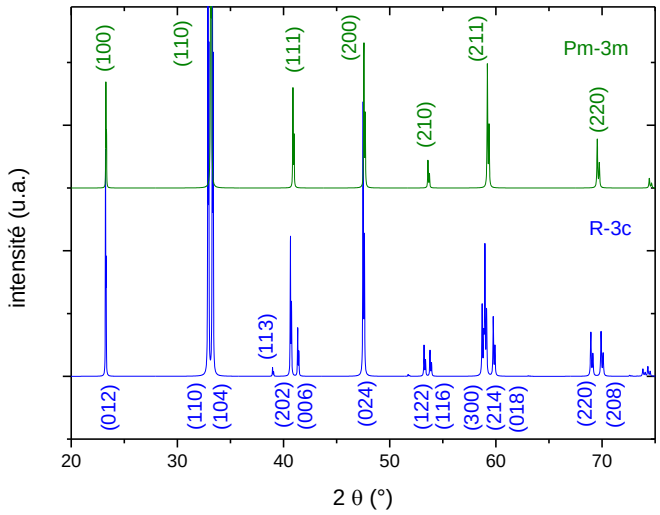


Figure III-15: Diffractogrammes simulés à partir des fiches JCPDS 04-006-9520 (Pm-3m) et 00-048-0123 (R-3c)

Après un recuit à 600 °C, ce dédoublement disparaît systématiquement et un seul pic est alors observé. Un tel comportement pourrait être dû à un affinement des grains, mais l'utilisation d'une température de recuit plus élevée ne plaide pas dans ce sens. Sachant que la taille des cristallites influe sur la largeur des pics de diffraction [20], [21] et peut provoquer des erreurs d'indexation, nous avons utilisé la méthode de Scherrer [22] pour évaluer la taille apparente des cristallites pour les deux plus hautes températures de recuit : 550 °C et 600 °C. Les valeurs de taille de cristallites sont présentées dans le Tableau III-5. Les échantillons ayant subi un recuit à 550 °C ou 600 °C présentent des tailles de cristallites apparentes du même ordre de grandeur. C'est la raison pour laquelle nous préférons considérer qu'un recuit à 600 °C permet de stabiliser une phase cubique métastable. Les origines de la stabilisation de cette forme cubique ne sont pas encore clairement déterminées, néanmoins nous démontrons dans le

chapitre 4 à partir d'analyses par diffraction des électrons et par des analyses synchrotron que la structure de $LaCoO_3$ est bien de type cubique.

Tableau III-5: taille de cristallites calculées à partir de la méthode de Scherrer pour des échantillons synthétisés à 0,5, 1 et 1,5 Pa

Pression de travail (Pa)	**0,5**			**1**		**1,5**	
Température de recuit (°C)	525	550	600	550	600	550	600
Taille de cristallites (nm)	16	25	27	23	25	17	21

La forme rhomboédrique est obtenue par distorsion de la phase cubique (Figure III-16).

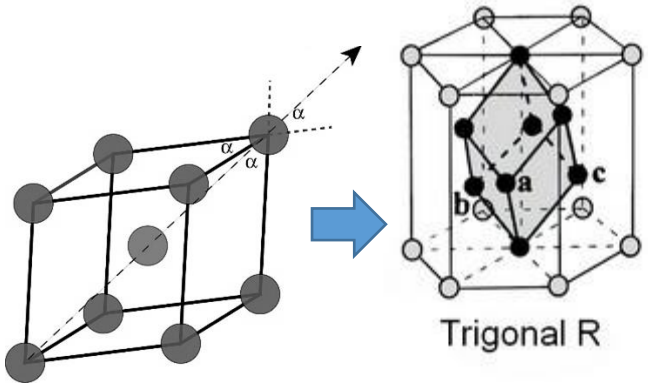


Figure III-16: distorsion du système cubique pour l'obtention de la phase rhomboédrique

Les diffractogrammes des deux structures sont très proches, la différence essentielle est le dédoublement des pics à 33 °, 42 ° et 59 °. Dans les pérovskites, les modifications structurales à basse température trouvent leur origine dans la quantité de lacunes d'oxygène. Dans le cas des systèmes $SrMnO_{3-\delta}$ [23], [24] ou $SrFeO_{3-\delta}$ [25], [26] les auteurs ont montré l'influence de la quantité de lacunes sur la structure, provoquant le réarrangement des octaèdres MO_6, avec M le métal de transition. Dans le cas de $SrFeO_3$ par exemple, pour δ= 0,125 la structure devient $Sr_8Fe_8O_{23}$ et pour δ=0,25 elle devient $Sr_4Fe_4O_{11}$, une partie des octaèdres FeO_6 devient des pyramides FeO_5 par réduction du fer. Les pyramides s'alignent, les octaèdres subissent une rotation : un ordre se forme [27]. Si la réduction se poursuit jusqu'à δ=0,5 les pyramides FeO_5

deviennent des tétraèdres FeO_4. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse qu'un recuit de cristallisation à 600 °C permet une meilleure saturation de la structure en oxygène, facilitée par des pressions de travail supérieures à 1 Pa. Cette saturation peut mener à la formation de la phase cubique. Dans la littérature, la forme stable référencée pour la pérovskite $LaCoO_3$ est la forme rhomboédrique [28], [29]. Plusieurs articles présents dans la littérature [30],[31] ont montré l'existence d'une transition structurale de la phase rhomboédrique vers cubique vers 1700 K sans avoir pu corréler le changement de phase avec la présence de lacunes d'oxygène bien qu'elles soient présentes.

III.4.3 Comparaison structurale par affinement Rietveld

Suite à l'observation en diffraction d'une phase cubique en plus de la phase rhomboédrique pour les films déposés, nous avons utilisé la méthode Rietveld pour tenter d'extraire plus d'informations des diffractogrammes dans le but d'expliquer les différences de comportement optique. Nous avons travaillé les diffractogrammes des échantillons issus d'une synthèse à 0,5, 1 et 1,5 Pa.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à trois points :

- Les taux de phases : puisque les films déposés contiennent apparemment plusieurs phases, il est primordial de pouvoir déterminer les fractions de chacune des phases
- Les tailles de cristallites : la température de recuit a une incidence directe sur la microstructure des matériaux. L'évaluation de la taille de cristallites est possible via la méthode de Scherrer, mais elle est beaucoup moins précise que par affinement Rietveld.
- La détermination des paramètres de maille : il est mentionné dans la littérature que les propriétés des cobaltites peuvent être modifiées par l'état de contrainte du film [32], [33]. Un paramètre de maille éloigné des valeurs référencées est synonyme de contraintes résiduelles dans le film [34], [35] ou de non-stœchiométrie.

Les résultats de l'affinement sont présentés dans le Tableau III-6.

Tableau III-6: résultats obtenus par affinement Rietveld sur les échantillons synthétisés sous 0,5, 1 et 1,5 Pa

Température de recuit (°C)	Taux de phase (%)		Cristallites (nm)		Paramètres de maille (Å)	
0,5 Pa	**R-3c**	**Pm-3m**	**R-3c**	**Pm-3m**	**R-3c**	**Pm-3m**
525	73	27	32	34	a=5,4426 c=13,138	3,8148
550	61	39	43	44	a=5,4239 c=13,1386	3,8079
600	57	43	47	44	a=5,4338 c=13,168	3,8168
1 Pa	**R-3c**	**Pm-3m**	**R-3c**	**Pm-3m**	**R-3c**	**Pm-3m**
525	80	20	48	54	a=5,433 c=13,145	3,817
550	79	21	51	48	a=5,44 c=13,142	3,823
600	7	93	35	60	a=5,428 c=13,199	3,8113
1,5 Pa	**R-3c**	**Pm-3m**	**R-3c**	**Pm-3m**	**R-3c**	**Pm-3m**
525	82	18	55	55	a=5,449 c=13,137	3,819
550	79	21	42	39	a=5,4239 c=13,1386	3,828
600	11	89	71	24	a=5,453 c=13,144	3,826

L'affinement montre que les diffractogrammes obtenus sur les échantillons synthétisés sous 0,5, 1 et 1,5 Pa ne peuvent pas être expliqués sans une contribution provenant d'une phase cubique. En effet, les clichés simulés pour les échantillons synthétisés à 0,5 Pa et recuits à 525, 550 ou 600 °C montrent des taux de phase cubique croissants de 27 %, 39 % et 43 %

respectivement. Les dépôts réalisés à 1 et 1,5 Pa montrent également un mélange de phases mais apparaissent comme très majoritairement cubiques après affinement.

L'évaluation de la taille de cristallite suit un schéma logique avec une augmentation de la taille de cristallite avec la température de recuit. Pour la phase R-3c, en fonction des températures de recuit : 525, 550 et 600 °C, les tailles de cristallites ont été évaluées à 32, 43 et 47 nm respectivement, mais les écarts de taille calculés sont faibles.

Les paramètres de maille ont été évalués dans les deux phases. On peut les comparer aux valeurs de la littérature Tableau III-7. On peut noter des écarts, mais de l'ordre du centième d'Angström.

Tableau III-7: Paramètres de maille des phases rhomboédrique et cubique de la pérovskite $LaCoO_3$ répertoriés dans la littérature

R-3c (structure résolue)		**Pm-3m (théorique)**
a (Å)	c (Å)	a (Å)
5,4436	13,0956	3,82

La diffraction des rayons X seule ne permet pas une conclusion franche sur la présence d'une phase cubique. Nous avons tenté des mesures par spectroscopie Raman. Le système cubique étant centrosymétrique, il ne doit pas donner de signal Raman. En revanche, le système rhomboédrique n'étant pas centrosymétrique, une signature Raman doit être obtenue comme présenté dans la littérature [28]. Malheureusement, malgré toutes nos tentatives, nous n'avons pas été capables d'obtenir de signal Raman sur un de nos échantillons. D'autres techniques seront employées dans le chapitre 4 pour mettre en évidence les différences entre les échantillons.

III.4.4 Propriétés optiques

Nous avons étudié le comportement optique en température des films de structure cubique Figure III-17. La mesure de la réflectance de la couche cubique présente les mêmes caractéristiques que celles observées précédemment : un minimum proche de 5 μm d'origine interférentielle, une atténuation est observée entre 15 et 20 μm, elle correspond au mode $T_{1u(s)}$. La variation de la réflectance nous donne ici une variation d'émissivité de 20,3 % entre 30 et 350 °C.

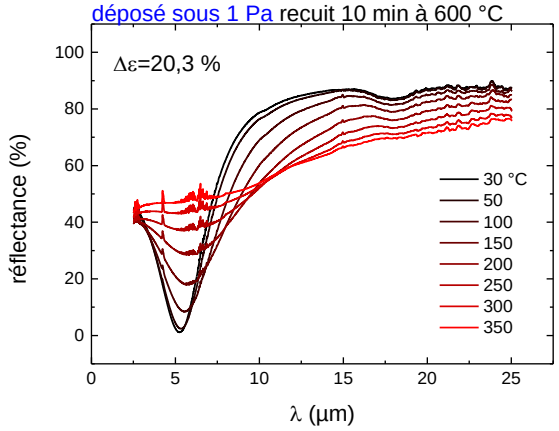


Figure III-17: Réflectance en fonction de la longueur d'onde à différentes températures d'un échantillon synthétisé à 1 Pa recuit 10 min à 600 °C

III.4.5 Comparaison de la réflectance

Nous nous proposons maintenant de comparer les propriétés optiques des films synthétisés à des pressions supérieures avec les propriétés des échantillons déposés à 0,5 Pa. Nous comparons les échantillons ayant subi un recuit à 600 °C pendant 10 min. Pour plus de clarté, seules les mesures de réflectance à 30 °C et 350 °C sont représentées Figure III-18. Les deux groupes de courbes sont de forme quasiment identique, seule l'intensité de réflectance change légèrement. La différence entre les deux spectres réside dans la position du minimum. Ce minimum est situé à 5,23 µm pour l'échantillon déposé sous 1 Pa et à 5,87 µm pour l'échantillon déposé à 0,5 Pa. Cet écart serait dû à une légère différence d'épaisseur des films. De plus, la hauteur du palier de réflectance entre environ 10 et 15 µm est décalée de 6 % entre les échantillons élaborés à deux pressions. Ces deux différences génèrent un écart de variation d'émissivité de 6 %. Ce résultat est inattendu compte tenu de la différence de structure cristalline, nous attendions une différence plus marquée de la réflectance. Les mêmes observations ont été réalisées sur les films synthétisés à 1,5 Pa, ce qui était attendu compte tenu des résultats obtenus par affinement Rietveld. Nous étudierons de manière plus fine ces échantillons dans le chapitre 4 pour tenter de fournir des explications à ce résultat.

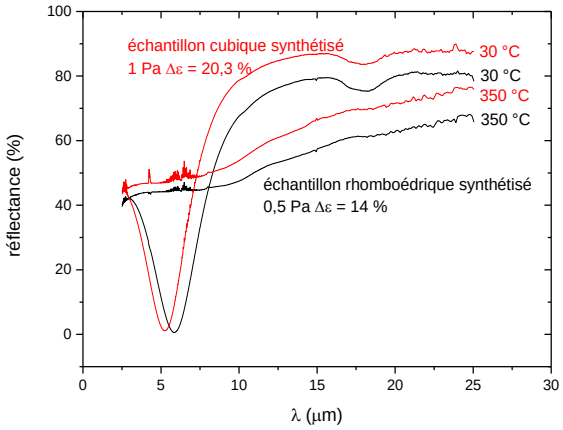


Figure III-18: Comparaison de la réflectance en fonction de la longueur d'onde entre un échantillon cubique (synthétisé à 1 Pa et recuit à 600 °C) et un échantillon rhomboédrique (synthétisé à 0,5 Pa et recuit à 600 °C)

III.5 Comparaison avec la solution industrielle

Nous pouvons comparer la variation d'émissivité de notre couche avec la solution industrielle à base de VO_2. La Figure III-19 nous permet de comparer les propriétés des deux couches dans le domaine de l'UV-visible et proche infrarouge. À partir de cette figure et de la méthode décrite dans le chapitre 2, la norme NF EN ISO 22975-3 permet d'évaluer le coefficient d'absorption α des deux films : $\alpha(VO_2)$ = 82,5% et α ($LaCoO_3$) = 76,4 %. Le coefficient d'absorption du film développé au cours de ce chapitre est élevé et proche de celui du VO_2 ; ce résultat est encourageant pour la suite du développement.

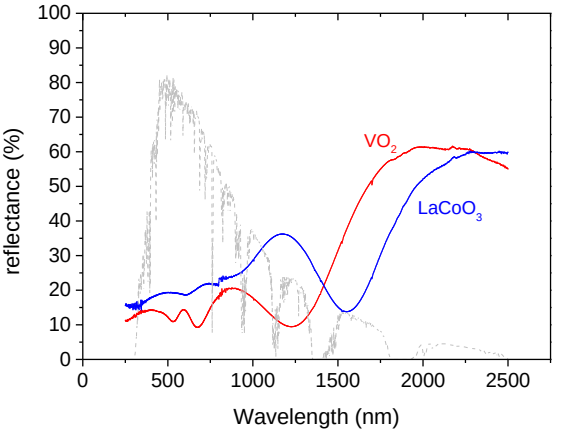


Figure III-19: mesure de la réflectance à température ambiante dans le domaine de l'ultraviolet, visible et proche infrarouge de deux films différents : VO_2 et $LaCoO_3$

Une mesure par caméra thermique a été réalisée pour comparer les films Figure III-20. On peut voir trois mesures pour trois échantillons : l'oxynitrure de chrome est un absorbeur solaire à émissivité constante, le dioxyde de vanadium dopé VO_2 qui présente une transition

franche à 68 °C et $LaCoO_3$ qui présente une transition entre 30 et 350 °C. Cette représentation permet de comparer les différentes températures de transitions. Même si l'amplitude de la transition est équivalente, la transition de $LaCoO_3$ a lieu à trop haute température et ne permettra pas une régulation des panneaux solaires thermiques sans subir de modifications.

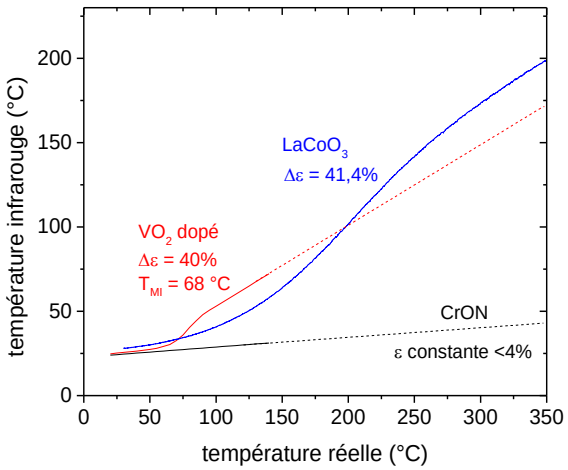


Figure III-20: Variation de la température infrarouge (couche) en fonction de la température réelle (platine chauffante) mesurée par caméra thermique pour trois films

III.6 Conclusion

Pour conclure ce chapitre, nous avons optimisé les paramètres d'élaboration d'un film mince de $LaCoO_3$ présentant une variation d'émissivité supérieure à 40 %. Nous avons pu comparer ces dépôts à l'actuelle solution industrielle : les variations d'émissivité sont du même ordre de grandeur, mais la température de transition ne correspond pas à l'utilisation d'un panneau solaire. Nous avons constaté que la variation de la pression de travail lors de l'élaboration du dépôt semble provoquer l'apparition d'une phase cubique lors des recuits à 600 °C.

Au cours du prochain chapitre, nous nous intéresserons aux causes de la variation d'émissivité et confirmerons la présence de la forme cubique.

III.7 Références

[1] C. Rousselot et N. Martin, « Influence of two reactive gases on the instabilities of the reactive sputtering process », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 142-144, p. 206-210, juill. 2001.

[2] D. Depla, S. Mahieu, et R. De Gryse, « Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties », *Thin Solid Films*, vol. 517, nº 9, p. 2825-2839, mars 2009.

[3] M. A. Señaris-Rodriguez et J. B. Goodenough, « $LaCoO_3$ revisited », *J. Solid State Chem.*, vol. 116, p. 224-231, 1995.

[4] S. Berg et T. Nyberg, « Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes », *Thin Solid Films*, vol. 476, nº 2, p. 215-230, avr. 2005.

[5] A. Billard et F. Perry, « Pulvérisation cathodique magnétron », *Les techniques de l'ingénieur,* p. 23, 2005.

[6] J. F. Ziegler, « SRIM-2003 », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 219-220, p. 1027-1036, juin 2004.

[7] D. Depla, *Magnetrons, reactive gases and sputtering*. Ouvrage, lieu de publication inconnu, 2015.

[8] J. Heller, « Reactive sputtering of metals in oxidizing atmospheres », *Thin Solid Films*, vol. 17, nº 2, p. 163-176, août 1973.

[9] F. Figueiredo, « Electrical properties and thermal expansion of $LaCoO_3/La_2(Zr,Y)_2O_7$ composites », *Solid State Ion.*, vol. 138, nº 3-4, p. 173-182, janv. 2001.

[10] B. Gilbu *et al.*, « Properties of $LaCo_{1-t}Cr_tO_3$. I. Solid Solubility, Thermal Expansion and Structural Transition. », *Acta Chem. Scand.*, vol. 48, p. 37-45, 1994.

[11] P. G. Radaelli et S.-W. Cheong, « Structural phenomena associated with the spin-state transition in $LaCoO_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 66, nº 9, p. 094408, sept. 2002.

[12] H. K. Schmid, « Quantitative Analysis of Polymorphic Mixes of Zirconia by X-ray Diffraction », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, nº 5, p. 367-376, mai 1987.

[13] J. A. Thornton, « Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, nº 2, p. 171-177, mars 1978.

[14] M. Avrami, « Kinetics of Phase Change. I General Theory », *J. Chem. Phys.*, vol. 7, nº 12, p. 1103-1112, déc. 1939.

[15] M. Avrami, « Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei », *J. Chem. Phys.*, vol. 8, nº 2, p. 212-224, févr. 1940.

[16] M. Avrami, « Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III », *J. Chem. Phys.*, vol. 9, nº 2, p. 177-184, févr. 1941.

[17] I. Avramov, « Kinetics of distribution of infections in networks », *Phys. Stat. Mech. Its Appl.*, vol. 379, nº 2, p. 615-620, juin 2007.

[18] J. A. Thornton, « High Rate Thick Film Growth », *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, nº 1, p. 239-260, août 1977.

[19] O. Haas, R. P. W. J. Struis, et J. M. McBreen, « Synchrotron X-ray absorption of $LaCoO_3$ perovskite », *J. Solid State Chem.*, vol. 177, nº 3, p. 1000-1010, mars 2004.

[20] P. Scardi, L. Lutterotti, R. Di Maggio, et P. Maistrelli, « Influence of Crystallite Size and Microstain on Structure Refinement », *Mater. Sci. Forum*, vol. 79-82, p. 233-238, janv. 1991.

[21] N. S. Gonçalves, J. A. Carvalho, Z. M. Lima, et J. M. Sasaki, « Size–strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening », *Mater. Lett.*, vol. 72, p. 36-38, avr. 2012.

[22] P. Scherrer, « Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen », in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912, p. 387-409.
[23] L. Suescun, O. Chmaissem, J. Mais, B. Dabrowski, et J. D. Jorgensen, « Crystal structures, charge and oxygen-vacancy ordering in oxygen deficient perovskites $SrMnO_x$ (x<2.7) », *J. Solid State Chem.*, vol. 180, n° 5, p. 1698-1707, mai 2007.
[24] L. Suescun et B. Dabrowski, « $Sr_{4+n}Mn^{3+}{}_4Mn^{4+}{}_nO_{10+3n}$: a new homologous series of oxygen-vacancy-ordered perovskites built from $Mn^{3+}O_5$ pyramids and $Mn^{4+}O_6$ octahedra », *Acta Crystallogr. B*, vol. 64, n° 2, p. 177-186, avr. 2008.
[25] C. Greaves, A. J. Jacobson, B. C. Tofield, et B. E. F. Fender, « A powder neutron diffraction investigation of the nuclear and magnetic structure of $Sr_2Fe_2O_5$ », *Acta Crystallogr. B*, vol. 31, n° 3, p. 641-646, mars 1975.
[26] J. P. Hodges *et al.*, « Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series $SrnFenO_{3n-1}$ (n=2, 4, 8, and ∞), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties », *J. Solid State Chem.*, vol. 151, n° 2, p. 190-209, mai 2000.
[27] J. E. Auckett *et al.*, « Combined Experimental and Computational Study of Oxide Ion Conduction Dynamics in $Sr_2Fe_2O_5$ Brownmillerite », *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 15, p. 3080-3087, août 2013.
[28] X. Wang, Y. Han, X. Song, W. Liu, et H. Cui, « Phonon spectrum and thermodynamic properties of $LaCoO_3$ based on first-principles theory », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 136, p. 191-197, août 2017.
[29] G. Thornton, B. C. Tofield, et A. W. Hewat, « A neutron diffraction study of $LaCoO_3$ in the temperature range 4.2< T< 1248 K », *J. Solid State Chem.*, vol. 61, n° 3, p. 301–307, 1986.
[30] N. Orlovskaya, N. Browning, et A. Nicholls, « Ferroelasticity in mixed conducting $LaCoO_3$ based perovskites: a ferroelastic phase transition », *Acta Mater.*, vol. 51, n° 17, p. 5063-5071, oct. 2003.
[31] Y. Kobayashi *et al.*, « Structural Phase Transition from Rhombohedral to Cubic in $LaCoO_3$ », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 69, n° 10, p. 3468-3469, oct. 2000.
[32] S. Park *et al.*, « Microscopic evidence of a strain-enhanced ferromagnetic state in $LaCoO_3$ thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 7, p. 072508, août 2009.
[33] D. Fuchs *et al.*, « Suppression of the ferromagnetic state in $LaCoO_3$ films by rhombohedral distortion », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 2, janv. 2009.
[34] T. Namazu, S. Inoue, D. Ano, et K. Koterazawa, « Direct measurement technique of strain in XRD tensile test for evaluating Poisson's ratio of micron-thick TiN films », in *17th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems. Maastricht MEMS 2004 Technical Digest*, Maastricht, Netherlands, 2004, p. 157-160.
[35] I. C. Noyan, T. C. Huang, et B. R. York, « Residual stress/strain analysis in thin films by X-ray diffraction », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 20, n° 2, p. 125-177, janv. 1995.

IV. Chapitre 4 : Caractérisation structurale approfondie des films de pérovskite

IV.1 Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons vu qu'il était possible de modifier les propriétés optiques de nos films par un changement de la température de recuit et que nous étions *a priori* capables de changer la structure cristalline de nos films en combinant les effets d'un dépôt à différentes pressions avec un recuit à température plus élevée. Ce quatrième chapitre vise à décrire plus finement les films de pérovskite en étudiant notamment leur microstructure et leur structure électronique avec des outils de caractérisation avancés.

Dans un premier temps, nous étudierons l'influence des phénomènes d'interdiffusion entre la couche et le substrat. Ces expériences visent à éliminer l'éventuelle influence de l'aluminium du substrat, lorsque la température de recuit augmente, comme cause de l'obtention de phase cubique ainsi qu'une altération des propriétés thermochromes avec une diminution de la variation d'émissivité.

Une deuxième partie sera consacrée à des analyses réalisées à l'aide d'un microscope électronique en transmission. Ces observations vont nous permettre d'étudier plus en détail les différences que présentent nos échantillons pour tenter de fournir une explication aux variations de propriétés optiques observées.

Dans une dernière partie, nous analyserons les résultats obtenus au synchrotron SOLEIL. Nous avons pu réaliser des mesures XPS, XAS et UPS sur la ligne ANTARES pour étudier l'influence de nos paramètres d'élaboration sur la structure électronique de notre matériau.

IV.2 Discussion sur la diffusion du substrat dans le revêtement

IV.2.1 Les profils de concentration en aluminium

Comme le procédé d'élaboration des films de pérovskite que nous utilisons est basé sur une étape de recuit dans l'air à des températures comprises entre 525 et 600 °C, l'aluminium du substrat peut diffuser dans le film d'oxyde et pourrait ainsi entraîner des modifications de propriétés. Dans l'objectif d'étudier cet effet, nous avons déterminé l'influence de la température de recuit sur la diffusion du substrat. En effet, la diffusion étant un phénomène thermiquement activé, de l'aluminium peut être présent sur une profondeur dépendant de la température et du temps de traitement thermique. Nous avons mesuré les profils de concentration de nos échantillons à l'aide d'un SIMS après recuit à 525 ou 600 °C, les résultats sont présentés Figure IV-1.

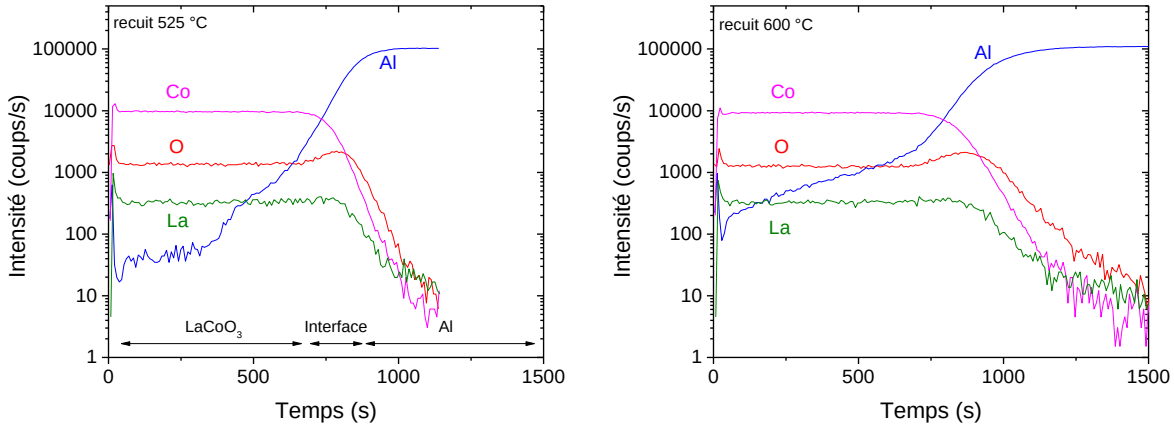
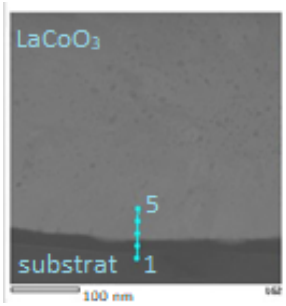


Figure IV-1 : Profils de concentration SIMS réalisés sur des échantillons synthétisés à 0,5 Pa l'un recuit à 525 °C et un autre recuit à 600 °C

Sur le profil obtenu à 525 °C, les profils de concentration du cobalt, du lanthane et de l'oxygène sont constants avec une légère différence pour ce dernier. En effet, avant de diminuer dans le substrat métallique, le signal de l'oxygène montre une petite augmentation entre 750 et 1000 s, qui est due à la présence d'une couche d'alumine à la surface du substrat. Le signal de l'aluminium présente un plateau maximal au-delà de 1000 s correspondant au substrat, mais la teneur en aluminium semble persister dans la couche avant de s'effondrer vers 400 s. Cette distance de pénétration peut être due à de la diffusion, mais elle est également mêlée à un autre phénomène trompeur. Pour le comprendre, il faut tenir compte de la rugosité du substrat et de l'effet d'ombrage lors du bombardement ionique. En effet, notre substrat est une tôle d'aluminium laminé et donc, lors de la pulvérisation de la couche par les ions césium, le revêtement est pulvérisé petit à petit, mais, à cause de la rugosité de la tôle, le profil de concentration n'apparaît pas abrupt. En effet, la rugosité provoque des effets d'ombrage lors de la pulvérisation du matériau par le césium ce qui entraînera la formation d'aspérités en surface.

Le profil obtenu à partir de l'échantillon recuit à 600 °C (Figure IV-1) montre que les éléments sont également répartis de manière homogène, on retrouve la zone avec un signal d'oxygène plus important correspondant à Al_2O_3 interfacial. La principale différence entre les profils SIMS des échantillons recuits à des températures plus basses correspond à la distance sur laquelle on retrouve des traces d'aluminium dans la couche. En effet, des traces d'aluminium sont détectées jusqu'à la quasi-surface de l'échantillon recuit à 600 °C, contrairement au recuit à 525 °C. Compte tenu de ces résultats, il semble clair que de l'aluminium ait diffusé depuis le

substrat jusque dans le film de $LaCoO_3$ lorsque la température de recuit est de 600 °C. Néanmoins, il est important de préciser à ce stade que ces profils SIMS ne sont que qualitatifs et ne permettent pas d'estimer la teneur en aluminium dans les dépôts. En effet, afin de compléter ces résultats, des analyses faites par EDS sur une lame mince en microscopie électronique en transmission (Figure IV-2) ont permis d'estimer la teneur en aluminium dans le film proche de l'interface à moins de 1 at. %, c'est-à-dire à une valeur proche de la limite de détection de cette technique.



Numéro du point de mesure	Teneur en aluminium (at. %)
1	82,1
2	30,7
3	1,2
4	0,8
5	0,4

Figure IV-2 : Profil de concentration EDS mesuré à l'interface avec le substrat sur un échantillon synthétisé à 0,5 Pa et recuit à 600 °C sans barrière de diffusion

Par conséquent, il nous parait peu probable que l'aluminium soit à l'origine des modifications observées dans les films en fonction de la température de recuit. En ce qui concerne la formation de la phase cubique, dans leur étude sur la substitution du cobalt par de l'aluminium, Aswin et al. [1] sont passés progressivement de la pérovskite $LaCoO_3$ à $LaAlO_3$. Ils observent alors une modification de la structure de $LaCo_{1-x}Al_xO_3$ de rhomboédrique vers monoclinique qu'à partir de $x \geq 0,2$. Néanmoins, il persiste une faible quantité d'aluminium dans nos films et pour s'assurer qu'elle n'est pas à l'origine de la formation de la phase cubique et les modifications de propriétés optiques que nous mesurons dans les films, une couche barrière de diffusion a été déposée pour tenter de supprimer totalement la présence d'aluminium dans les films.

IV.2.1.1 Utilisation d'une barrière de diffusion

Nous avons donc cherché à bloquer la diffusion de l'aluminium pour ensuite étudier les propriétés optiques de notre couche en fonction de la température de recuit. D'après la littérature, l'oxyde de cérium CeO_2 a démontré de bonnes propriétés comme barrière de diffusion. Il a l'avantage d'être un oxyde de terre rare, ce qui le rend chimiquement proche de

notre pérovskite, et d'avoir un coefficient de dilatation thermique important à $13.10^{-6}\ K^{-1}$ [2], [3] qui devrait permettre l'adhérence de notre pérovskite malgré les contraintes thermiques créées lors du recuit. Une couche de CeO_2 de 200 nm a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron réactive sur nos substrats, puis elle a été recouverte de notre pérovskite. L'analyse par diffraction des rayons X nous montre que la couche brute d'élaboration cristallise dans une structure de forme cubique Fm-3m. Ainsi, il n'est pas nécessaire de traiter thermiquement la cérine pour la cristalliser Figure IV-3.

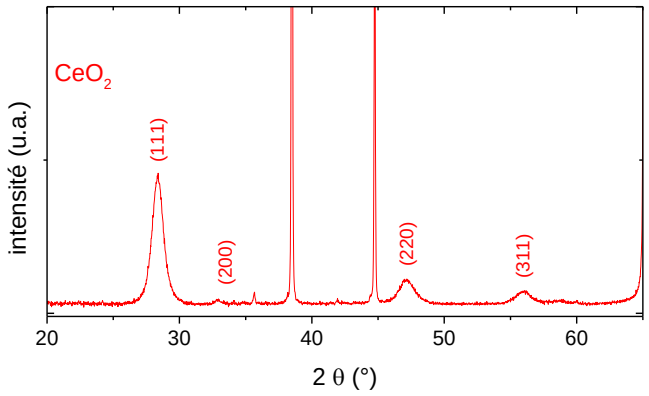


Figure IV-3: diffractogramme d'une couche de CeO_2 déposée sur aluminium

Nous avons ensuite recouvert le dépôt de CeO_2 par un film de $LaCoO_3$ déposé à 0,5 Pa. Les échantillons ont ensuite subi un traitement thermique de 10 min aux températures : 525, 550 et 600 °C. Les diffractogrammes de ces échantillons sont présentés Figure IV-4.

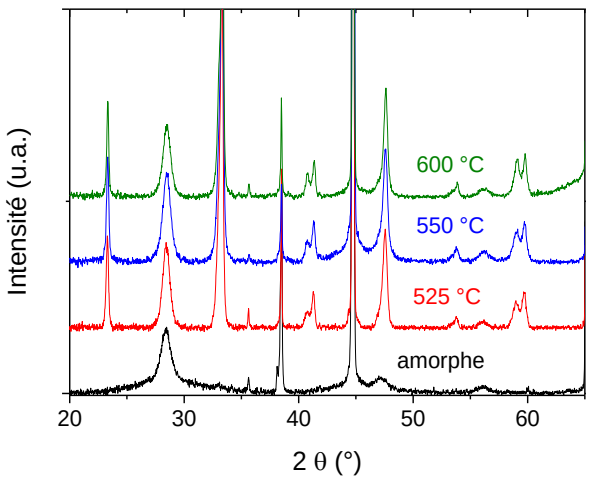


Figure IV-4: Diffractogrammes obtenus sur les échantillons recouverts d'une première couche de CeO_2 puis $LaCoO_3$ déposé à 0,5 Pa et recuits 10 min à diverses températures

Une première observation de ces diffractogrammes semblent montrer une cristallisation de $LaCoO_3$ sous sa forme R-3c, comme observée au cours du chapitre 3. Pour le film élaboré à 0,5 Pa puis recuit à 600 °C, une analyse Rietveld du diffractogramme a été réalisée selon la même procédure que celle utilisée dans le chapitre III pour déterminer le taux de phase cubique dans la pérovskite. Cette analyse Rietveld montre qu'en réalité ce film est biphasé et qu'il contient environ 48 % de phase cubique. Ce résultat est proche de celui obtenu pour un échantillon similaire ne contenant pas la couche de cérine (tableau III.6) : 43 %. Cette comparaison démontre que l'addition d'une faible quantité en aluminium dans le film de pérovskite ne semble pas influencer de manière significative le taux de phase cubique dans les films minces.

IV.2.1.2 Efficacité de la barrière

Nous avons analysé les profils de concentration obtenus à l'aide du SIMS (Figure IV-5). Les profils présentent des caractéristiques similaires à celles observées précédemment. Un minimum apparaît sur le signal de l'oxygène qui correspond à la couche d'oxyde de cérium. Il semblerait que 200 nm de CeO_2 joue le rôle de barrière de diffusion dans notre cas puisque le signal que le spectromètre ne détecte pas d'aluminium dans la couche de $LaCoO_3$. La comparaison des profils d'aluminium sur les films recuits avec ou sans barrière de CeO_2, montre très nettement que l'intensité de l'aluminium est constante dans le dépôt avec emploi de la cérine pour les deux températures de recuit. De plus, l'intensité de l'aluminium dans le film de pérovskite est systématiquement plus basse en présence de la couche de CeO_2. La barrière de 200 nm de cérine joue donc pleinement son rôle de barrière de diffusion à l'aluminium. Dans une thèse précédente réalisée dans l'équipe sur des films de VO_2 [4], il a été montré que l'ajout de quelques pourcents d'aluminium permettait d'améliorer les performances des films thermochromes en augmentant leur switch d'émissivité. Dans le cadre de notre étude sur les films de pérovskite, il est donc indispensable de qualifier l'influence de la diffusion de l'aluminium sur les performances des films de $LaCoO_3$.

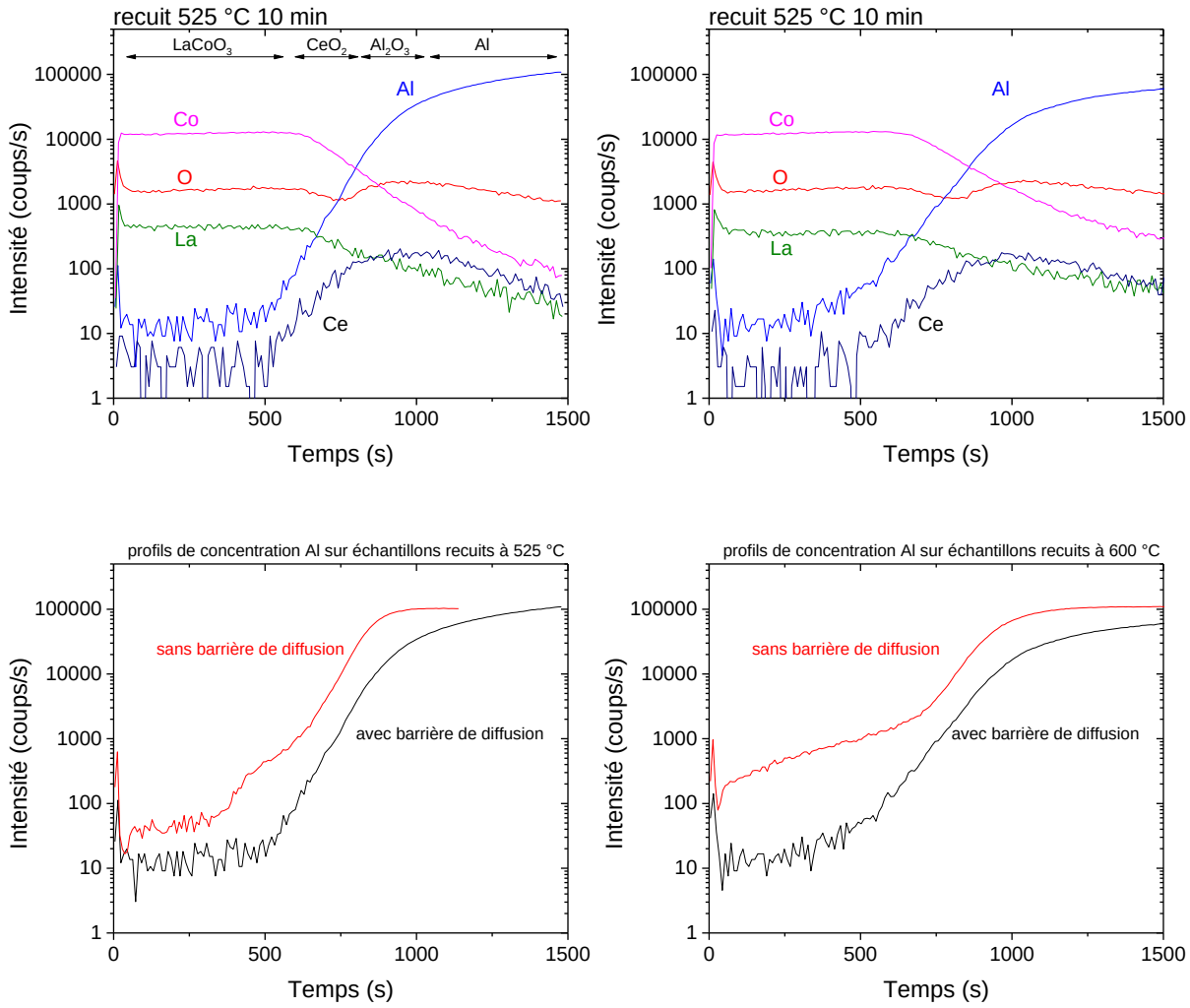


Figure IV-5: profils de concentration élémentaires obtenus sur des films de $LaCoO_3$ déposé à 0,5 Pa sur CeO_2 recuit à 525 et 600 °C *(graphique supérieurs) et comparaison des profils d'aluminium pour des films recuits à 525 et 600 °C avec et sans barrière de cérine (graphiques inférieurs)*

IV.2.2 Propriétés optiques

Compte tenu de la présence de la barrière de diffusion de cérine, il est délicat de mener une étude des propriétés optiques des films pérovskite par FTIR. En effet, d'après la littérature, la cérine présente des valeurs d'émissivité infrarouge proche de 50 % à la température ambiante [5], cette valeur est du même ordre que celle présentée par nos films à haute température. $LaCoO_3$ est quasi-transparent aux infrarouges à basse température [6], la valeur d'émissivité mesurée à basse température devient celle de la cérine et non de l'aluminium comme précédemment, les variations d'émissivité du système CeO_2 + $LaCoO_3$ sont donc très faibles. Nous ne pouvons donc comparer que les émissivités à la fin de la transition thermochrome, c'est pourquoi nous utiliseront une caméra thermique pour évaluer les performances des

échantillons avec barrière de diffusion. Les valeurs des émissivités finales mesurées à la caméra thermique sont regroupées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1: valeurs d'émissivité à hautes températures mesurées à la caméra thermique sur des échantillons bicouche CeO_2 + $LaCoO_3$ synthétisés à 0,5 Pa recuits 10 min à 525, 550 ou 600 °C

Température de recuit (°C)	Émissivité finale (%)
525	36
550	29
600	29

Comme vu dans le chapitre III, l'échantillon recuit à 525 °C montre une émissivité finale supérieure aux deux autres températures de recuit avec 36 % contre 29 %. Il semble donc que l'aluminium ne soit pas le responsable de la variation d'émissivité, sinon, tous les échantillons devraient présenter la même émissivité finale. Ce résultat peut en partie s'expliquer en tenant compte de la faible valeur de concentration mesurée en EDS : environ 1 at. %. La présence d'aluminium dans les films ne permettant pas d'expliquer la différence de performances en fonction de la température de recuit, il est nécessaire de poursuivre la caractérisation des dépôts avant de mieux appréhender ce résultat.

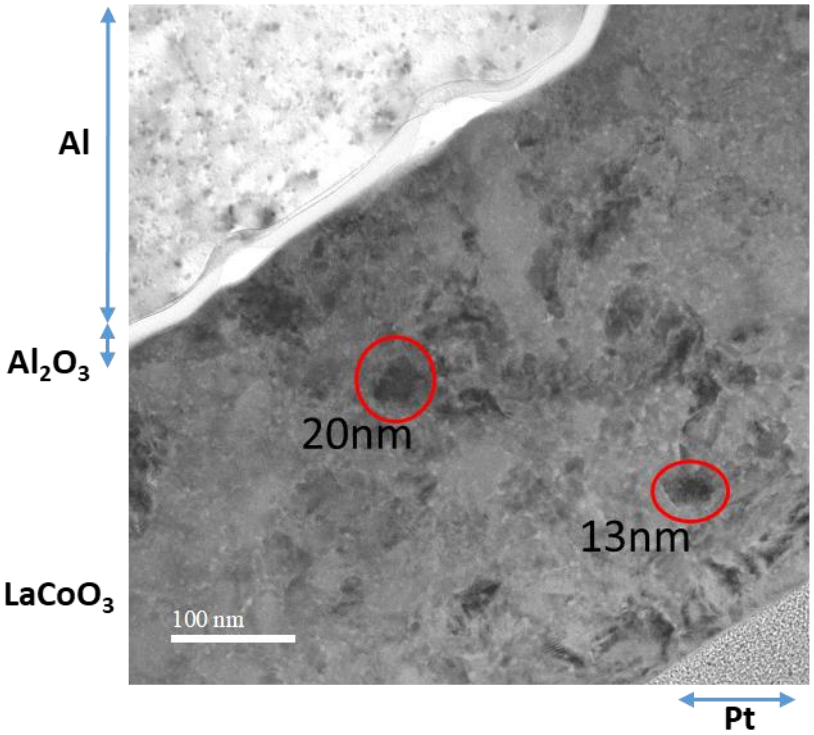
IV.3 Structure et microstructure des films de pérovskite

IV.3.1 Observations par MET en champ clair et en champ sombre

Dans l'objectif d'étudier finement la microstructure des films de $LaCoO_3$, nous avons choisi de réaliser une étude approfondie par microscopie électronique à transmission. Des lames FIB ont été prélevées sur les échantillons synthétisés à 0,5 Pa et recuits à 525, 550 et 600 °C ainsi que sur l'échantillon déposé à 1 Pa et recuit à 600 °C. En première approximation, aucune différence majeure n'a été constatée entre les échantillons.

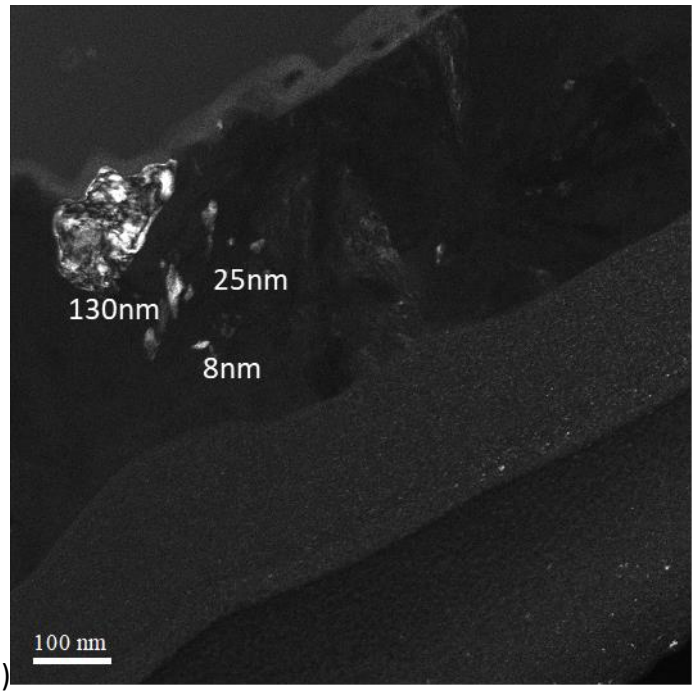
La Figure IV-6 présente quatre images en champ clair et champ sombre des quatre échantillons mentionnés ci-dessus. La microstructure de la couche de l'échantillon recuit à 525 °C est visible sur la première image en champ clair. On distingue ainsi : en haut à gauche le substrat d'aluminium recouvert d'une couche d'alumine d'une dizaine de nanomètres et en sombre, la couche de pérovskite. Une fine couche de platine est observable également en bas à droite, elle sert lors de l'étape de préparation de la lame FIB, pour protéger la zone de la

découpe. Sur cette image en champ clair, le contraste permet de localiser, dans la couche, les grains en position de diffraction qui apparaissent en sombre. Sur les deux autres images en champ sombre, les cristallites en position de diffraction apparaissent en clair, ce qui permet de les identifier facilement et de mesurer leur taille. Des tailles de cristallites différentes ont donc pu être estimées en fonction de la température de recuit. A 525 °C les cristallites ont une taille de 30 nm au maximum, à 550 °C elle est d'environ 130 nm et elle atteint 200 nm avec un recuit à 600 °C pour les deux pressions de dépôt. Pour les températures de recuit élevées, les cristallites de taille supérieure sont toujours mêlées à des cristallites de petite dimension indiquant ainsi que la nucléation de la phase cristalline se produit à différents instants lors de l'étape de recuit. La comparaison des deux dernières images montre que la pression ne semble pas avoir d'effet particulier sur la microstructure.

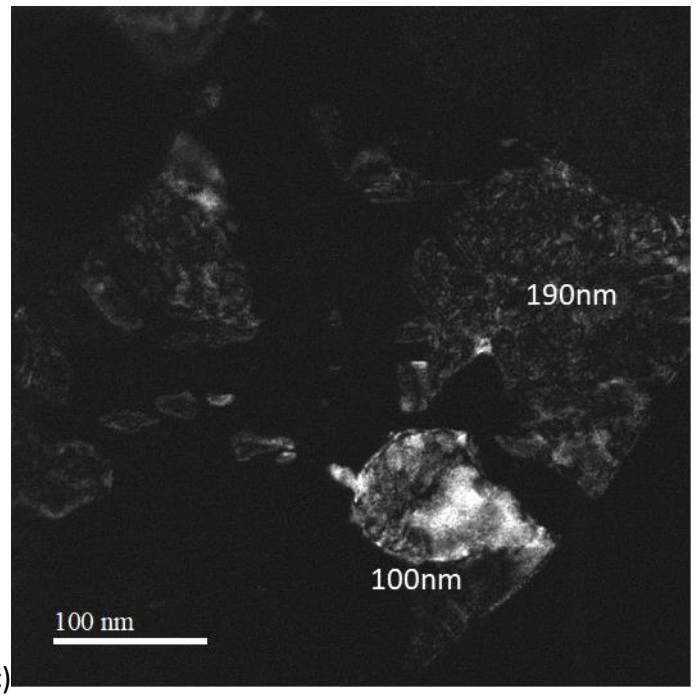


a)

b)



c)



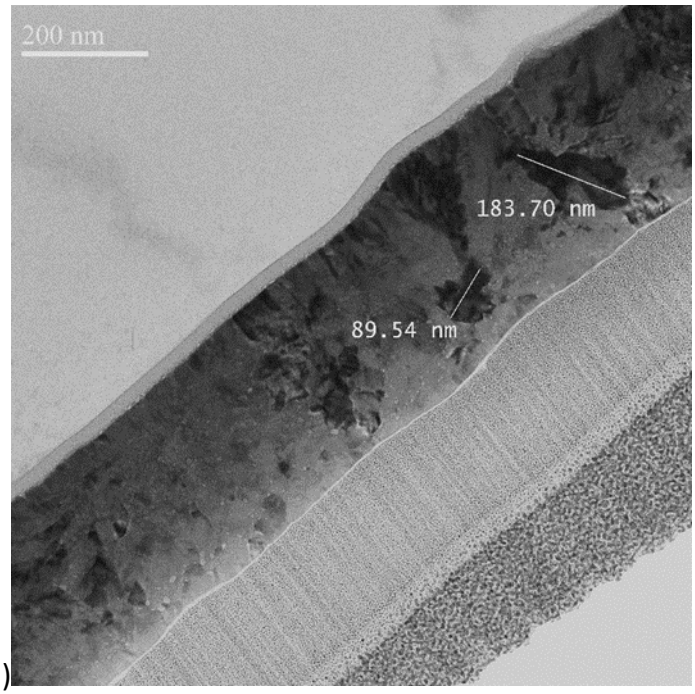
d) 

Figure IV-6: Images en champ sombre et champ clair de 4 échantillons de haut en bas : synthétisés à 0,5 Pa et recuit a) 525 °C b) 550 °C c) 600 °C et d) synthétisé à 1 Pa et recuit à 600 °C

L'image obtenue par diffraction des électrons en aire sélectionnée (Figure IV-7) montre une figure constituée de spots de diffraction répartis en anneaux plus ou moins visibles autour du spot central sur l'échantillon synthétisé à 0,5 Pa et recuit à 525 °C. Cette figure de diffraction est caractéristique d'une structure polycristalline. Les distances interréticulaires obtenues à partir de ce cliché appartiennent à la maille rhomboédrique R-3c de $LaCoO_3$ (entrée base de donnée PDF n° 00-048-0123). Ces résultats sont en bon accord avec la diffraction des rayons X comme le montre le Tableau IV-2.

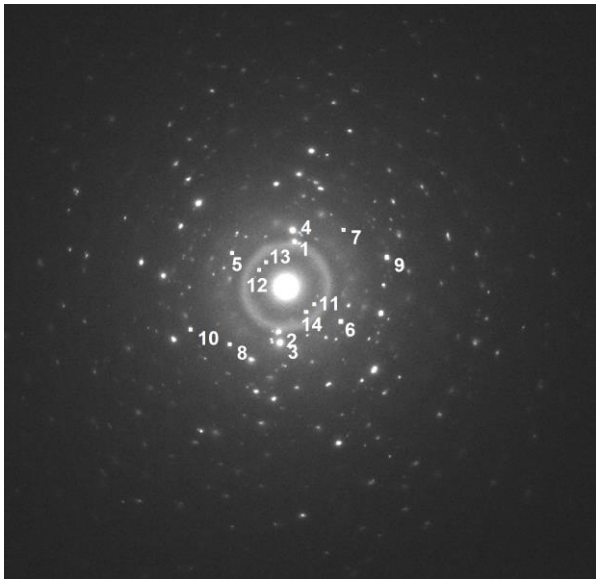


Figure IV-7: cliché de diffraction électronique sur l'échantillon déposé à 0,5 Pa et recuit à 525 °C

Tableau IV-2: comparaison entre diffraction électronique (DE) et diffraction des rayons X (DRX)

Indice tâche	DE d(Å)	DRX d(Å)	(hkl)
11	3,86		
		3,82	
12	3,88		
			(012)
13	3,89		
		3,82	
14	3,92		
1	2,75		
		2,72 // 2,68	(110) (104)
2	2,75		
3	2,22		
		2,21 // 2,18	(202) (006)
4	2,21		
5	1,96		
		1,91	(024)
6	1,95		
7	1,56		
8	1,55		
9	1,21		
10	1,20		

IV.3.2 Mise en évidence de la structure cubique

Lors de nos investigations sur l'échantillon synthétisé à 1 Pa et recuit à 600 °C, une cristallite a été orientée. Cette cristallite de forme allongée de dimension 110 nm dans la longueur et 40 nm de largeur environ est entourée en jaune sur la Figure IV-8.

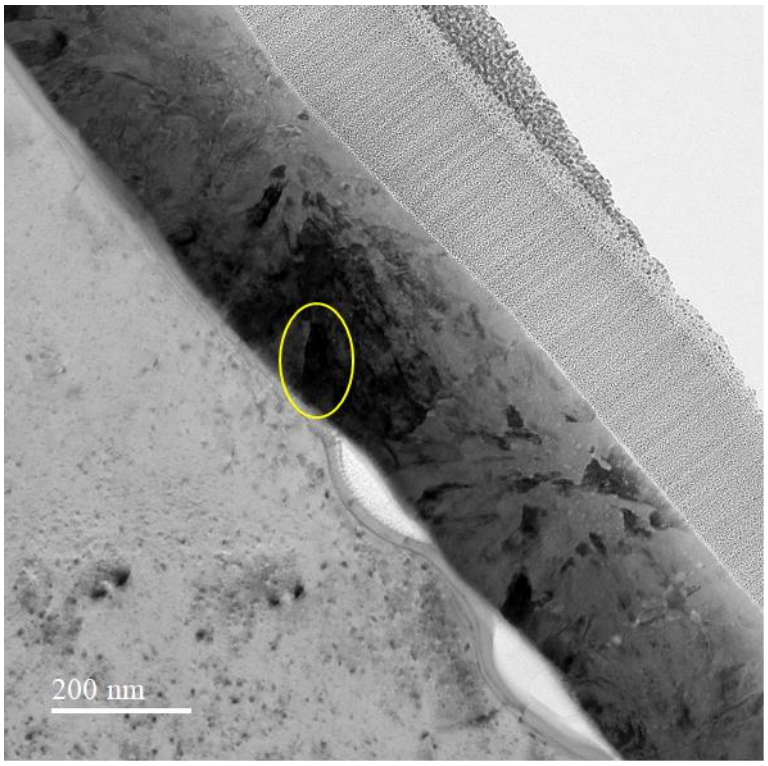


Figure IV-8 : image MET de l'échantillon synthétisé à 1 Pa recuit à 600 °C

Le cliché de diffraction électronique obtenu est présenté Figure IV-9, il est accompagné du cliché de diffraction simulé de la phase cubique Pm-3m (entrée base de données PDF n° 04-006-9520) selon l'axe de zone [101]. Des tâches de diffraction associées à plusieurs cristallites superposées sont observées. La cristallite la plus importante et la mieux orientée produit des spots de diffraction plus intenses. L'indexation de ces tâches a permis d'obtenir les informations regroupées dans le Tableau IV-3.

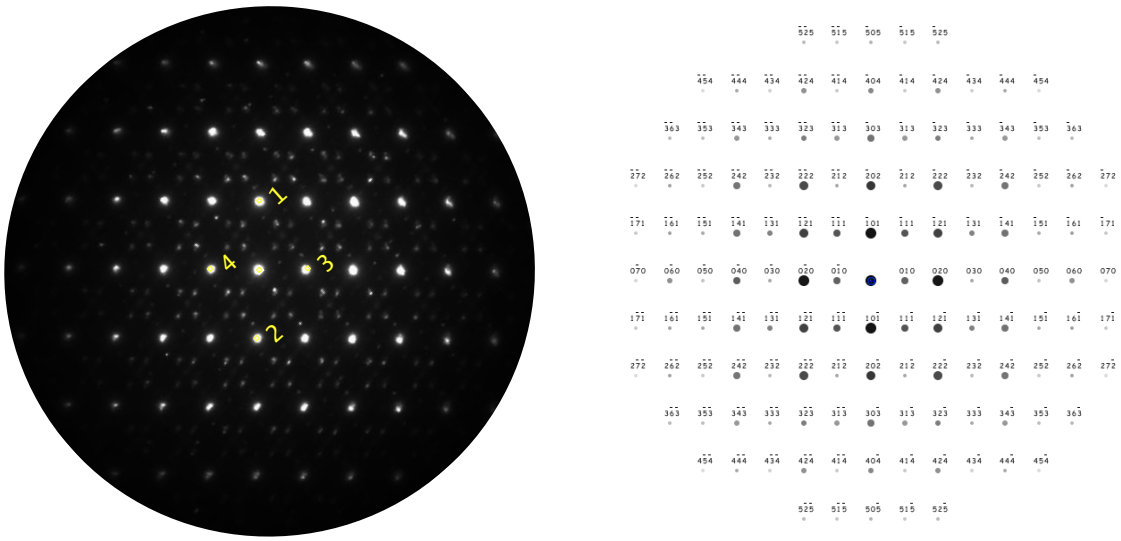


Figure IV-9: a) Cliché de diffraction électronique obtenu à partir du grain identifié Figure IV-8, b) cliché de diffraction simulé pour l'axe de zone [101] de la phase cubique Pm-3m

Tableau IV-3 : Récapitulatif des distances et des angles mesurés à partir de Figure IV-9

Spot#	Angle par rapport à 1 (°)	$D_{expérimental}$ (nm)	$D_{théorique\ cubique}$ (nm)
1	0,00	0,2669	0,2701
2	180,00	0,2669	0,2701
3	88,76	0,3772	0,382
4	89,43	0,3863	0,382

Le cliché de diffraction simulé Figure IV-9b a permis une première identification de l'axe de zone comme étant l'axe [101] de la phase cubique Pm-3m. Les tâches de diffractions 1 et 2 correspondent aux plans (-101) et (10-1), les tâches 3 et 4 aux plans (010) et (0-10).

Pour valider la présence d'une phase cubique, le grain a été réorienté d'après notre hypothèse selon l'axe de zone [102] de la phase cubique, le cliché associé est présenté Figure IV-10. L'angle théorique entre les deux orientations [101] et [102] est de 18,43° dans la structure cubique. L'angle mesuré expérimentalement entre les deux axes de zone est d'environ 20 °, ce qui concorde une fois encore avec la phase cubique. L'indexation des tâches les plus intenses a permis d'obtenir les informations regroupées dans le Tableau IV-4.

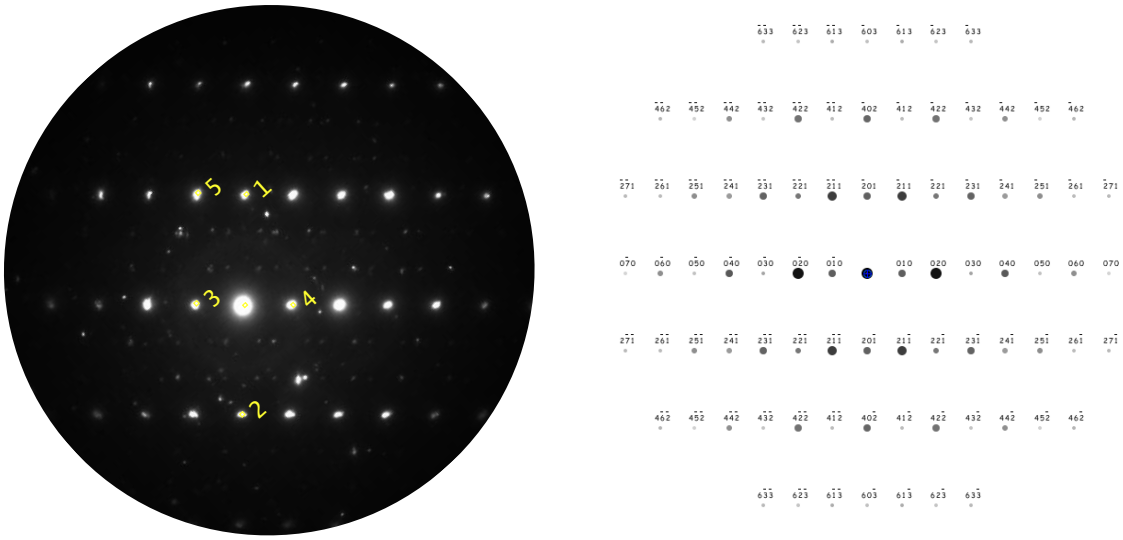


Figure IV-10 : Clichés de diffraction électroniques obtenus à partir du grain identifié Figure IV.8 selon l'axe de zone [102] et cliché de diffraction simulé pour l'axe de zone [102] de la structure cubique Pm-3m

Tableau IV-4 : Récapitulatif des distances et des angles mesurés à partir de Figure IV-10

Spot#	$D_{expérimental}$(nm)	Angle par rapport à 1 (°)	Angles théoriques par rapport à 1 (°)
1	0,1691	0,00	0
2	0,1720	179,53	180
3	0,3910	89,08	90
4	0,3896	88,63	90
5	0,1545	23,35	24,09

Dans la structure rhomboédrique, le cliché diffraction qui permet d'avoir les deux familles de plan à 90 ° ne correspond pas au cliché expérimental obtenu, car il « manque » des tâches de diffraction sur le cliché expérimental Figure IV-9. Ces tâches manquantes sont entourées en rouge sur le cliché simulé Figure IV-11.

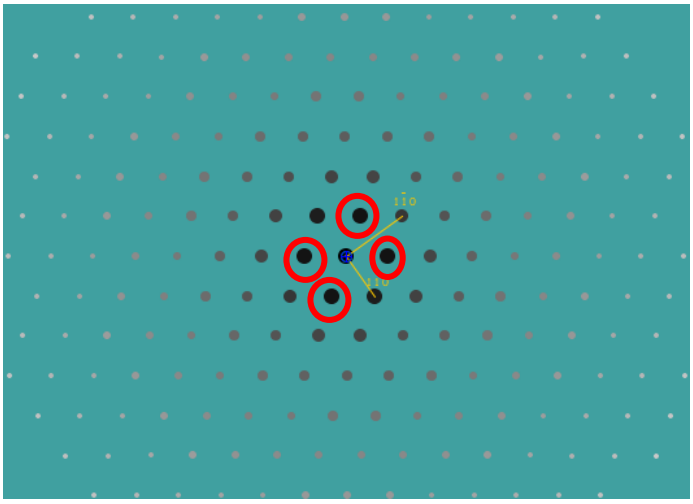


Figure IV-11 : cliché de diffraction électronique simulé pour $LaCoO_3$ R-3c selon l'axe de zone [00-1]

Toujours dans la structure rhomboédrique, le cliché diffraction qui permet d'avoir les deux familles de plan sur le même cliché ne correspond pas au cliché expérimental obtenu, car l'angle entre les deux spots de diffraction est de 44,6 ° (Figure IV-12) au lieu de 90 ° mesurés expérimentalement Tableau IV-4. Nous avons donc été en mesure d'identifier la phase cubique Pm-3m de la pérovskite $LaCoO_3$ dans l'échantillon synthétisé à 1 Pa et recuit à 600 °C. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X et analyse Rietveld (chapitre III) où la phase cubique a pu être identifiée. Ainsi, par deux méthodes différentes, nous avons pu montrer la présence de la phase cubique dans nos échantillons déposés à 1 Pa et recuits à haute température. Les raisons de la stabilisation de cette forme de la pérovskite ne sont pas encore déterminées. On peut émettre plusieurs hypothèses à l'origine de cette

stabilisation. Il est possible qu'elle soit rendue possible par des quantité lacunes d'oxygènes différentes (voir partie III.4.2), par l'états de contrainte de nos films [7], ou encore par la taille de cristallites ; comme dans le cas de la zircone yttriée où elle provoque une transition d'une phase tétragonale vers une phase monoclinique [8]. Il est certain que des travaux futurs pourront être entrepris afin d'apporter des éléments permettant d'expliquer ce résultat très original.

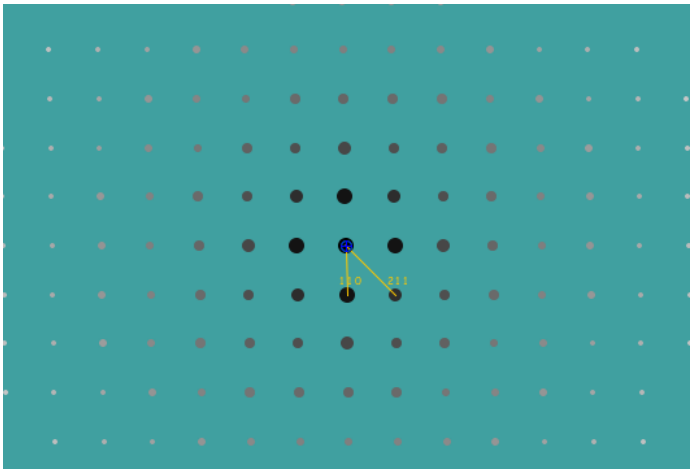


Figure IV-12: cliché de diffraction électronique simulé pour LaCoO3 R-3c selon l'axe de zone [1-1-1]

IV.3.3 Caractérisation des films par EELS

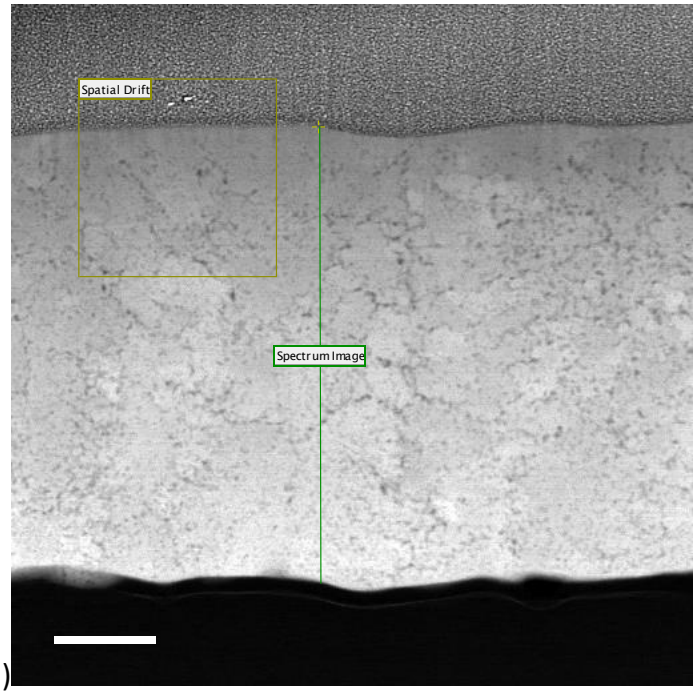
Dans cette étude, les spectres ont été enregistrés avec une dispersion de 0,1 eV/ch et une résolution en énergie de 0,6 eV en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de perte zéro (ZLP – Zero Loss Peak). Les spectres ont été enregistrés en mode Dual EELS permettant l'acquisition simultanée de deux fenêtres d'énergie :

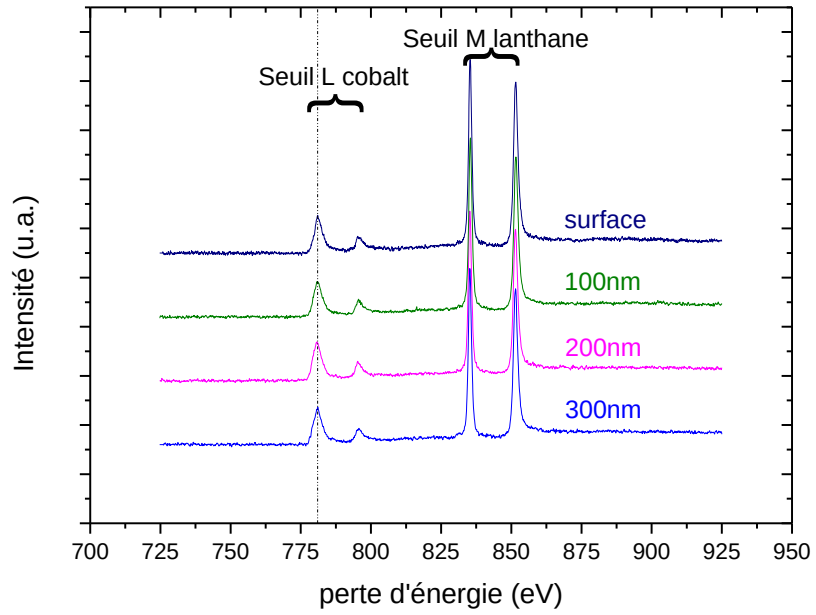
- celle du ZLP, afin de vérifier la calibration des pics
- et celle des seuils d'intérêt (oxygène ou lanthane + cobalt)

Des mesures de spectroscopie de perte d'énergie des électrons ont été réalisées selon toute l'épaisseur des échantillons. Les spectres bruts ont été alignés à l'aide du pic de perte d'énergie zéro (ZLP) pour évaluer un éventuel déplacement chimique des pics. La Figure IV-13 montre les signaux traités obtenus sur les seuils des raies $L_{2,3}$ du cobalt et $M_{4,5}$ du lanthane. La Figure IV-13b montre les spectres EELS des seuils du cobalt et du lanthane enregistrés mesurés à différentes distances de la surface de l'échantillon (Figure IV-13a). Les raies L_2, L_3 du cobalt et M_4, M_5 du lanthane ont été identifiées sur chacun des spectres. De plus, les différents

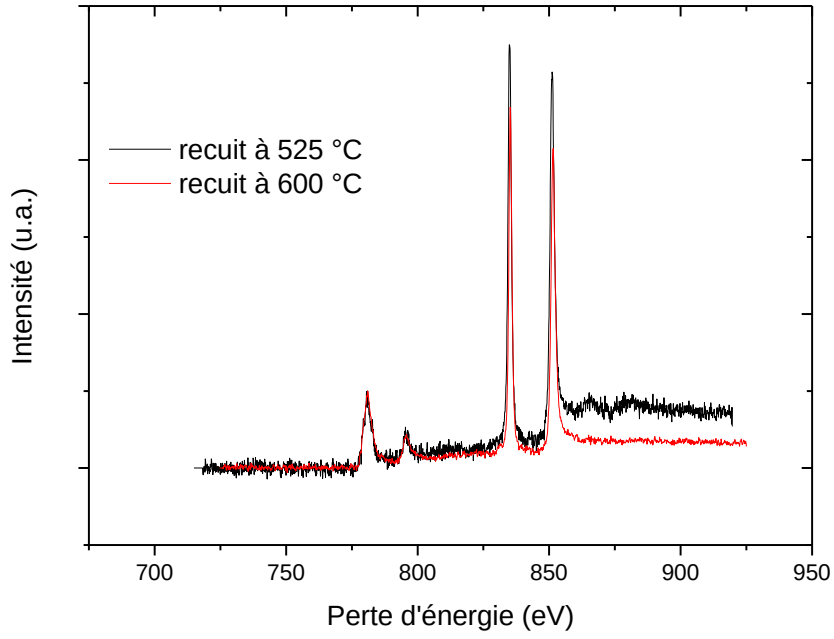
spectres provenant d'un même échantillon se superposent parfaitement (position et forme des pics) mettant ainsi en évidence l'homogénéité chimique de la couche étudiée. D'après la littérature, la position des pics du cobalt obtenus correspondent au groupement Co-O et donc à du Co^{II} [9], [10] mais il peut également s'agir des pics associés au Co^{III} [11]. La présence de cobalt II n'est pas possible pour respecter la neutralité de la structure, il faut un cobalt III par conséquent nos pics obtenus en EELS seront indexés Co^{III}. Les techniques de caractérisation EELS et XANES donnant les mêmes informations, les résultats seront traités de manière plus approfondie dans la partie IV.4.2.

Le second graphique (Figure IV-13c) montre qu'avec un recuit à 525 °C comme à 600 °C, les pics sont à la même position en énergie. Pour ces deux températures, le signal est identique selon l'épaisseur de l'échantillon, ce qui indique que le degré d'oxydation du cobalt et du lanthane sont ne sont pas influencés par la température de recuit et par l'épaisseur du film.

a) 



b)



c)

Figure IV-13 : a / image TEM avec localisation du profil de mesure EELS b/ Signal EELS mesuré sur les seuils du cobalt et du lanthane sur un échantillon recuit à 525°C en fonction de la profondeur c / comparaison avec le spectre d'un échantillon recuit à 600°C normalisé par rapport au seuil L3 du cobalt

Les signaux centrés sur le seuil de l'oxygène sont présentés Figure IV-14, les échantillons synthétisés à 0,5 Pa recuits à 525 °C sont comparés avec ceux recuits à 600 °C. Le signal obtenu

au seuil d'absorption de l'oxygène présente un massif à trois pics qui ont pu être indexés à l'aide des travaux de Zhou et de ses collaborateurs [12]. Les trois pics correspondent respectivement à l'hybridation de l'orbitale 2p l'oxygène avec les orbitales 3d du cobalt, 5d du lanthane et 4sp du cobalt. Comme précédemment, la position des trois pics n'est pas influencée par la profondeur sondée. La comparaison des deux signaux permet de mettre en évidence la différence de forme du premier pic correspondant à l'hybridation $Co_{3d} - O_{2p}$. Cette différence peut être due à la création de lacunes en oxygène qui diminueraient la force de cette liaison lors de l'étape de recuit, ou à des trous formés par le faisceau électronique. Cependant, nous avons vu précédemment que le signal du cobalt ne varie pas. Il s'agit donc ici d'un changement d'hybridation de la liaison en fonction de la température de recuit. Un léger un écart en intensité est observé entre les deux signaux, mais cet écart peut être due à une différence d'épaisseur de la lame FIB. Ce changement d'hybridation étant l'une des rares différences observées entre nos échantillons, il pourrait être à l'origine de la diminution de $\Delta\varepsilon$.

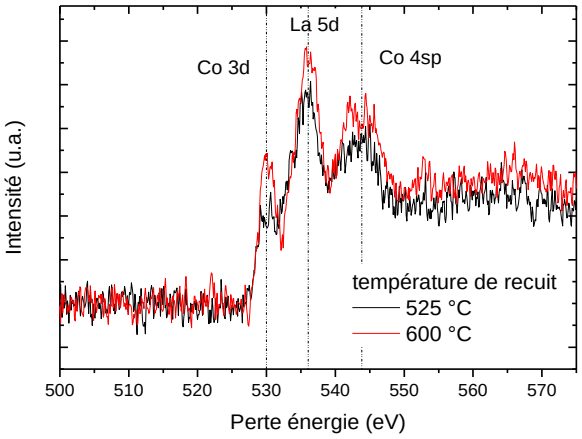


Figure IV-14: Comparaison des signaux EELS obtenus à partir d'un échantillon recuit à 525 °C et 600 °C

IV.4 Analyses synchrotron

Nous avons pu bénéficier d'un temps de faisceau sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL. Au cours du temps accordé, nous avons réalisé des mesures XPS, UPS et XANES. Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux résultats des analyses XPS.

IV.4.1 Spectroscopie de photoémission X (XPS)

Les mesures de photoémission X ont été réalisées avec un faisceau d'énergie hν = 950 eV sur trois échantillons synthétisés sous 0,5 Pa et recuits à 525, 550 et 600 °C ainsi que sur un échantillon synthétisé sous 1 Pa recuit à 600 °C.

Nous avons procédé à des mesures de l'ensemble du spectre sur les quatre échantillons, un exemple est présenté chapitre 2. Hormis le spectre présenté au chapitre 2, les spectres XPS ne présentent pas de trace de carbone en surface témoignant d'un bon décapage avant la mesure. Ces spectres nous ont permis de mettre en évidence la présence notamment d'argon implanté dans le film. L'implantation peut intervenir soit au cours de l'étape de synthèse soit pendant l'étape de décapage. Bien que les mesures aient été réalisées dans un synchrotron, les signaux sont anormalement bruités, probablement dus à des effets liés à des accumulations de charges.

Des mesures ont été réalisées en centrant la mesure sur les seuils de l'oxygène 1s entre 520 et 540 eV. La Figure IV-15 montre les différents spectres XPS de l'oxygène 1s pour les 4 échantillons.

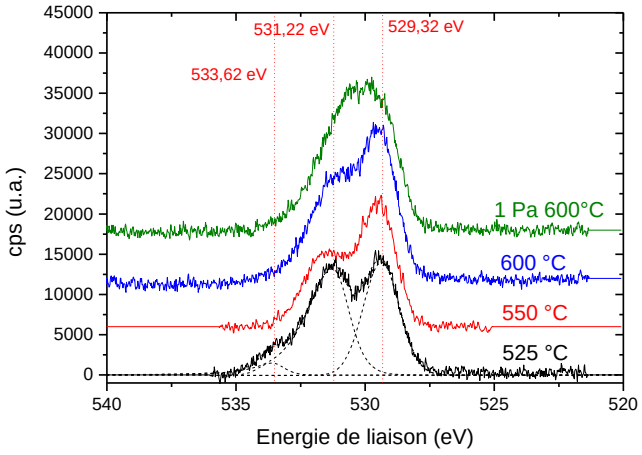


Figure IV-15: spectre XPS obtenu à 950 eV centré sur le seuil 1s de l'oxygène sur 3 échantillons synthétisés sous 0,5 Pa puis recuits à 525, 550 et 600 °C et un échantillon synthétisé sous 1 Pa recuit à 600 °C

L'échantillon recuit à 525 °C présente trois contributions : à 529,32 eV et 531,22 eV et une troisième à 533,62 eV, cette dernière est généralement attribuée aux traces d'eau et de carbures présents dans les échantillons. On distingue deux types d'atomes d'oxygène avec des

environnements différents. D'après les travaux de Biesinger [13], le doublet présent sur ce spectre est équivalent au cas de l'oxyde Co_3O_4 où le cobalt est présent aux degrés II et III. Cependant, les largeurs à mi-hauteur que nous obtenons sont différentes de celles indiquées dans la littérature avec 1,52 et 1,64 eV dans notre cas contre 0,72 et 2,13 eV. D'autres travaux, présents dans la NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, ont directement analysé $LaCoO_3$ et donnent trois contributions pour le signal de l'oxygène à 527,6; 529,5 et 531,6 eV [14] mais ni l'allure globale ni le pic à 527,6 eV ne sont identifiables sur nos spectres (Figure IV-16).

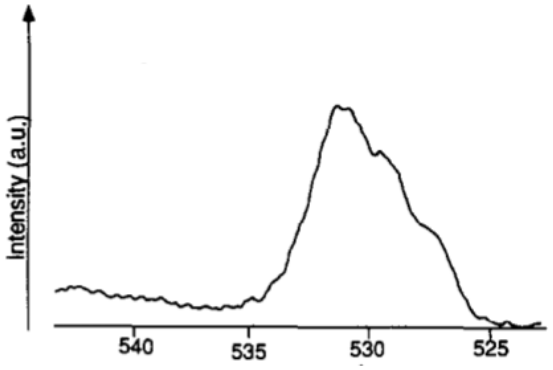


Figure IV-16: Spectre XPS centré sur l'oxygène 1s de $LaCoO_3$ [14]

Les spectres en rouge et en bleu présentent tous deux : deux contributions avec un rapport d'aire de 55 et 45 %. Le premier pic à 529,42 eV et un deuxième à 531,52 eV pour l'échantillon recuit à 550 °C et 531,26 eV dans le cas du recuit à 600 °C. Toujours selon [13], une différence d'intensité témoigne d'une liaison Co-O où le cobalt serait au degré II.

Enfin, le spectre en vert, celui de l'échantillon synthétisé sous 1 Pa et recuit à 600 °C ne semble présenter qu'une seule contribution centrée à 531 eV. Si l'on indexe avec une seule contribution, il faut utiliser une fonction asymétrique, or, l'utilisation de celles-ci est réservée au cas des métaux or nous sommes en présence d'oxydes. Une seule contribution symétrique de type Gaussien-Lorentzien ne correspond pas à notre signal et aurait une largeur à mi-hauteur trop importante proche de 5 eV. La Figure IV-17 montre uniquement le signal de cet échantillon avec la décomposition en deux contributions à 529,5 eV et 531 eV. Les deux contributions ont des largeurs à mi-hauteur de 1,83 et 2,09 eV respectivement et des aires quasi identiques de 29517 et 29949 cps.eV.

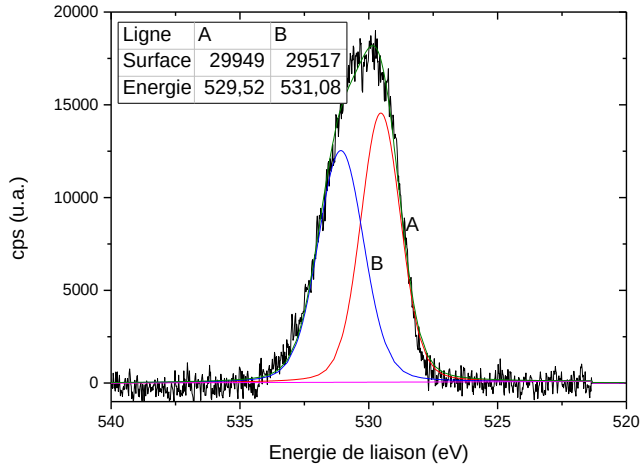


Figure IV-17: spectre XPS de l'échantillon synthétisé sous 1 Pa recuit à 600 °C avec contributions

Au cours du chapitre 3, l'affinement des diffractogrammes nous a permis de mettre en évidence l'apparition progressive d'une phase cubique, confirmée par diffraction électronique, dans notre système en fonction des conditions d'élaboration. Les trois échantillons synthétisés à 0,5 Pa sont composés d'un mélange de phases rhomboédrique et cubique alors que le dernier échantillon est complètement cubique. Les échantillons présentant le mélange de phases ont des contributions bien distinctes alors que toutes les contributions semblent équivalentes dans le cas du dernier échantillon. Ces observations corroborent les observations en diffraction sur la formation d'une phase cubique.

IV.4.2 Absorption des rayons X (XANES)

La mesure d'absorption des rayons X donne des informations similaires à celles prodiguées par la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). L'EELS utilisé précédemment a une résolution de 0,6 eV contre une résolution de 0,1 eV avec l'appareil utilisé sur la ligne ANTARES, cette résolution, couplée à un volume sondé de quelques nm^3 ainsi qu'un rapport signal sur bruit bien meilleur devrait nous permettre d'obtenir d'autres informations. Les échantillons ont été analysés en *« total electron yield »* en utilisant un faisceau monochromatique de photons non polarisés d'environ 100 µm de diamètre.

IV.4.2.1 Seuil K de l'oxygène

Les mesures de l'intensité d'absorption au seuil K de l'oxygène pour les quatre échantillons étudiés précédemment sont présentés Figure IV-18. Un signal semblable à celui mesuré en

EELS est observé à savoir : un triplet avec un prépic (A) attribuable à la liaison Co_{3d}-O, le pic principal (B) correspondant à la liaison La_{5d}-O et le dernier pic (C) correspond à la liaison Co_{4sp}-O.

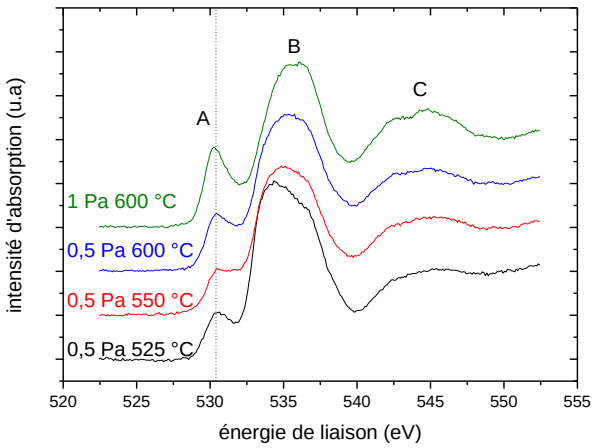


Figure IV-18: Mesure d'absorption de photons X normalisée en fonction de l'énergie de liaison au seuil K de l'oxygène

La contribution des orbitales 3d du cobalt est différent d'un échantillon à l'autre : en termes de forme, mais également le ratio entre l'intensité du prépic avec celle du pic principal : I_A/I_B (Figure IV-19). Nos mesures montrent que le prépic A devient de plus en plus important avec le taux de phase cubique. Le pic C suit les mêmes observations que le pic A : son intensité augmente avec le taux de phase cubique.

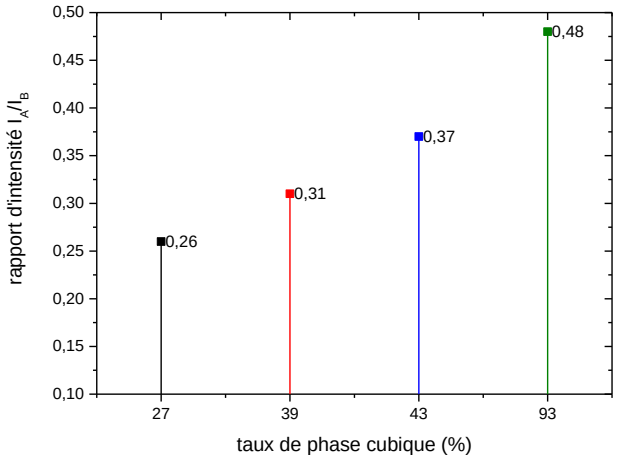


Figure IV-19: Rapport entre les intensités mesurées en XANES normalisées des pics A et B en fonction du taux de phase cubique

D'après Klie [15], le prépic est plus précisément attribué à la liaison de l'oxygène avec les niveaux e_g du cobalt dans le chemin $O_{1s} \rightarrow Co_{3d}^{eg} \rightarrow O_{2p}$. Dans les cobaltites, il existe plusieurs configurations électroniques, car le cobalt peut changer son état de spin en fonction de la température [16]–[19]. À basse température jusqu'à -173 °C, le cobalt est dans un état à bas spin et à haute température il se retrouve dans une configuration à haut spin, la configuration est à 100 % haut spin vers 327 °C [20]. Les auteurs mentionnent également un troisième état intermédiaire, mais son existence fait encore débat. Le taux de remplissage des niveaux e_g change en fonction de l'état de spin : dans la configuration bas spin (S = 0), les niveaux e_g sont vides alors que dans la configuration haut spin (S = 2) les orbitales e_g sont partiellement remplies (Figure IV-20).

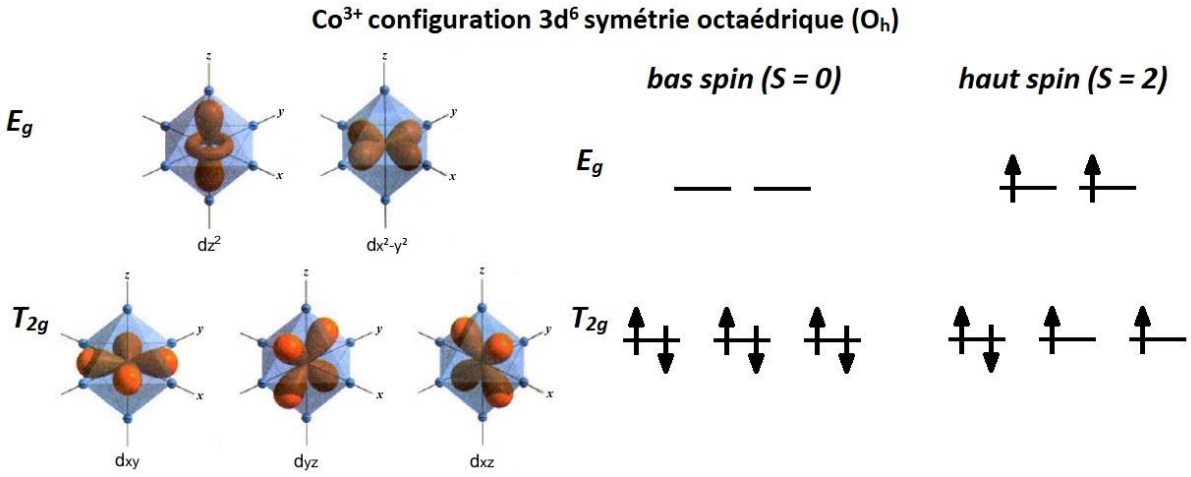


Figure IV-20 : représentation schématique de la configuration électronique et de l'état de spin de l'atome de cobalt dans $LaCoO_3$

L'observation de la représentation des orbitales 3d montre que seules les orbitales e_g pointent directement leurs lobes en direction des sommets de l'octaèdre où sont placés les oxygènes. La présence d'électrons dans ces orbitales e_g anti-liantes va limiter le transfert de charge et affaiblir l'hybridation de la liaison [21], [22]. Pour appuyer cette hypothèse, Abbate & al. [16] mentionnent dans leur papier qu'une liaison entre l'oxygène et un cobalt à bas spin a un caractère plus covalent et qu'elle favorise le transfert de charge. Par conséquent, un oxygène lié à un cobalt à haut spin présentera en XANES un prépic de plus faible intensité. La force de l'hybridation est également liée aux angles de liaisons. En effet, dans la structure rhomboédrique l'angle Co-O-Co est de 164 °, le recouvrement des orbitales est donc moins

élevé que dans le cas de la phase cubique où tous les angles sont de 180 °, ce qui peut expliquer la variation d'intensité du prépic A. La même explication est valable pour le pic C : une augmentation de l'hybridation entre les orbitales O_{2P} et Co_{4sp} explique l'augmentation de l'intensité du signal observé [22].

Ces observations sont en accord avec celles de Zhou et de ses collègues [12]. En effet, leurs travaux ont montré la présence préférentielle de cobalt à haut-spin en surface de grains de $LaCoO_3$. Plus la taille de cristallite d'un échantillon est petite, plus la proportion en cobalt haut-spin sera importante. Dans notre cas, l'échantillon avec le rapport d'intensité I_A/I_B la plus faible, donc avec la proportion de cobalt à haut spin la plus importante, est également l'échantillon avec la taille de grain la plus faible et le taux de phase cubique le plus faible. En revanche, la comparaison des deux échantillons recuits à 600 °C montre que le prépic A évolue également avec le taux de phase cubique et non uniquement avec la taille de cristallite comme le laisse suggérer les travaux de Zhou. En effet, l'intensité relative du prépic A continue d'évoluer entre les échantillons à 43 et 93 % cubiques malgré une taille de cristallite équivalente observée à l'aide d'un MET

Dans la littérature, les rayons de Shannon calculés pour le cobalt +III sont évalués à 0,545 Å dans le cas bas spin et 0,61 Å pour le haut spin [23]. Nous pouvons comparer la variation de rayon à la différence de longueur de liaison Co-O entre les phases R-3c et Pm-3m calculées par Haas [24] (Tableau IV-5).

Tableau IV-5 longueurs de liaison Co-O dans les phases rhomboédriques et cubiques référencées dans la littérature

	R-3c	**Pm-3m**
Longueur de liaison Co-O (Å)	1,93	1,91

La phase cubique référencée par Haas présente une longueur de liaison Co-O plus petite que la phase rhomboédrique. C'est aussi la phase cubique que l'analyse du seuil K de l'oxygène nous permet d'identifier comme présentant la plus grande proportion de cobalt à bas spin dont le rayon ionique est plus faible, tout semble intimement lié.

IV.4.2.2 Seuil L du cobalt

Les mesures d'absorption des rayons X au seuil L du cobalt sont présentées Figure IV-21 pour les quatre échantillons. Les trois échantillons synthétisés à 0,5 Pa présentent un massif

composé de deux contributions centrées sur 777 eV, l'échantillon synthétisé à 1 Pa présente une contribution à 778 eV. Un épaulement du pic L_3 est présent sur tous les signaux vers 780 eV. Le pic L_2 à 792,6 eV ne présente pas de variation entre les différents échantillons. La modification du pic L_3 peut être attribuée à un changement de valence [25], mais la position du pic L_2 devrait elle aussi être décalée dans le cas d'un changement de valence, ce qui nous permet d'écarter cette possibilité.

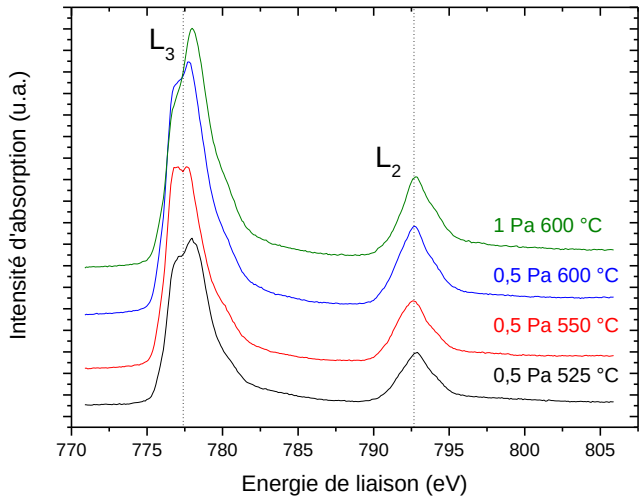


Figure IV-21: Mesure d'absorption de photons X en fonction de l'énergie de liaison au seuil L_2 et L_3 du cobalt

Pour tenter de fournir une explication, nous avons réalisé des simulations à l'aide du logiciel FEFF9 [26]. Le logiciel FEFF9 nous a permis de simuler des spectres pour les seuils L_2 et L_3 du cobalt, les résultats sont présentés Figure IV-22. Les simulations ont été lancées individuellement pour les raies L_2 et L_3, les intensités relatives ne se donc pas représentatives. Les calculs ont été réalisés sur un cluster de taille de cinq mailles élémentaires sans tenir compte du spin du cobalt ou d'une variation du champ cristallin. Le pic L_3 du cobalt dans la pérovskite cubique est centré à 779,1 eV alors qu'il est centré 778,4 eV dans la phase rhomboédrique. Un décalage vers les hautes énergies de liaison est observé dans la simulation qui peut nous permettre d'attribuer le décalage observé sur nos échantillons à un changement de structure. Le pic L_2 simulé est centré à 793,5 eV et ne montre pas de signe distinctif particulier entre les deux phases comme observé expérimentalement. Ainsi, l'analyse XAS d'un film de $LaCoO_3$ constitue une méthode assez efficace pour démontrer la présence de la phase cubique de la pérovskite. Les résultats obtenus ici sont donc clairement en accord avec

ceux obtenus précédemment par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission.

La forme du pic L_3 dans le cas des échantillons rhomboédriques peut trouver une origine dans le champ cristallin [27]. Quand le champ cristallin varie dans le cas d'une symétrie octaédrique sur les atomes de cobalt +III, les calculs montrent un éclatement du massif. Dans leurs simulations pour un champ cristallin fort 10 Dq = 2,4 eV, un décalage du maximum du pic L_3 d'environ 1 eV est observé. D'après les diagrammes de Tanabe et Sugano [28], [29], quand le champ cristallin est assez fort, le cobalt se retrouve alors dans une configuration à bas spin, car le champ cristallin surpasse les interactions électron - électron, nos simulations sont donc en accord avec les calculs de De Groot et Fuggle. Pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeux dans la forme du pic L_3, il faudrait affiner notre simulation, en diminuant le pas en énergie et en prenant en compte la contribution du spin ainsi que l'influence du champ cristallin. Néanmoins, nous n'avons pas été en mesure de poursuivre les simulations, d'autres logiciels pourraient permettre d'aller plus loin, notamment le logiciel ctm4xas développé par De Groot et al. [30].

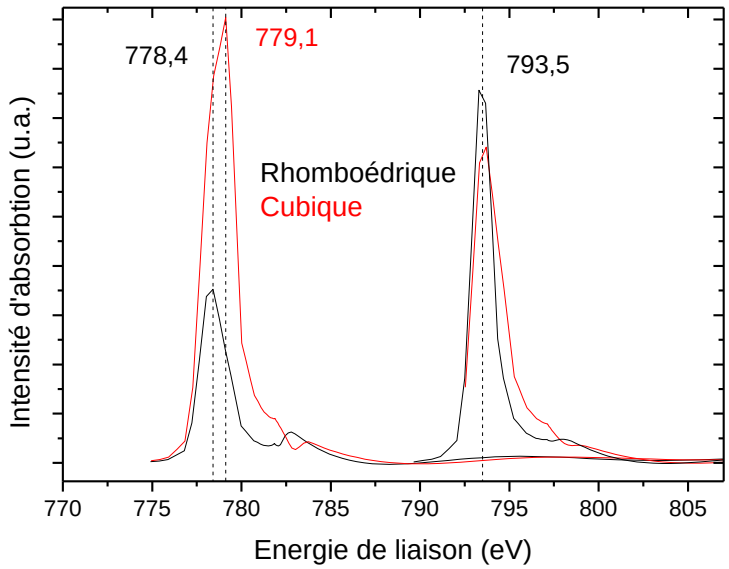


Figure IV-22: simulation XANES obtenue à l'aide du logiciel FEFF9 pour les phases rhomboédrique et cubique

IV.4.3 Spectroscopie de photoémission à faible énergie (UPS)

La technique de spectroscopie UPS nous permet d'accéder à la structure de bande du matériau. Les mesures ont étés réalisées sur les quatre échantillons présentés précédemment avec un flux de photons incident à h ν = 100 eV, les mesures sont présentées Figure IV-23. Cinq pics sont identifiables notées A, B, C, D et E sur la figure qui ont pu être identifiés à partir de la littérature [31]–[33]. Les mesures ont été normalisées par rapport à l'air totale sous chaque courbe. Si on se place dans l'hypothèse à un électron, sans prendre en compte les interactions électron - électron : les pic A et B représentent une transition vers les états finaux dérivés des orbitales *3d* du cobalt, les pic C,D et E sont liés aux niveaux *2p* de l'oxygène et aux hybridations de ceux-ci avec les niveaux *d* du cobalt.

Un changement d'aire est observé dans les pics A et B entre les quatre courbes présentées. L'échantillon 0,5 Pa recuit à 525 °C présente les pics A et B avec l'aire la plus forte, l'échantillon synthétisé à 1 Pa et recuit à 600 °C celui de plus faible aire. L'apparition nette du pic D sur l'échantillon synthétisé à 1 Pa, témoigne du changement d'hybridation de la liaison entre le cobalt et l'oxygène dans la structure cubique. Les courbes des échantillons synthétisés à 0,5 Pa et recuits à 550 et 600 °C présentent des formes et des aires de pics très similaires. Les différentes contributions sont représentées Figure IV-24, les propriétés de chaque composante sont regroupées dans l'annexe 1.

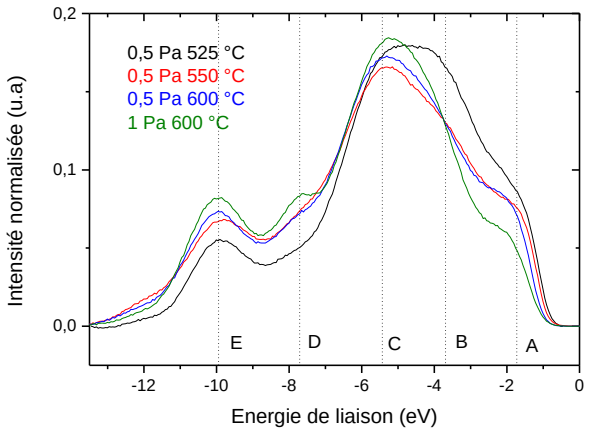


Figure IV-23: mesures UPS normalisées à l'air totale, réalisées avec une énergie de photons incidents h ν = 100 eV

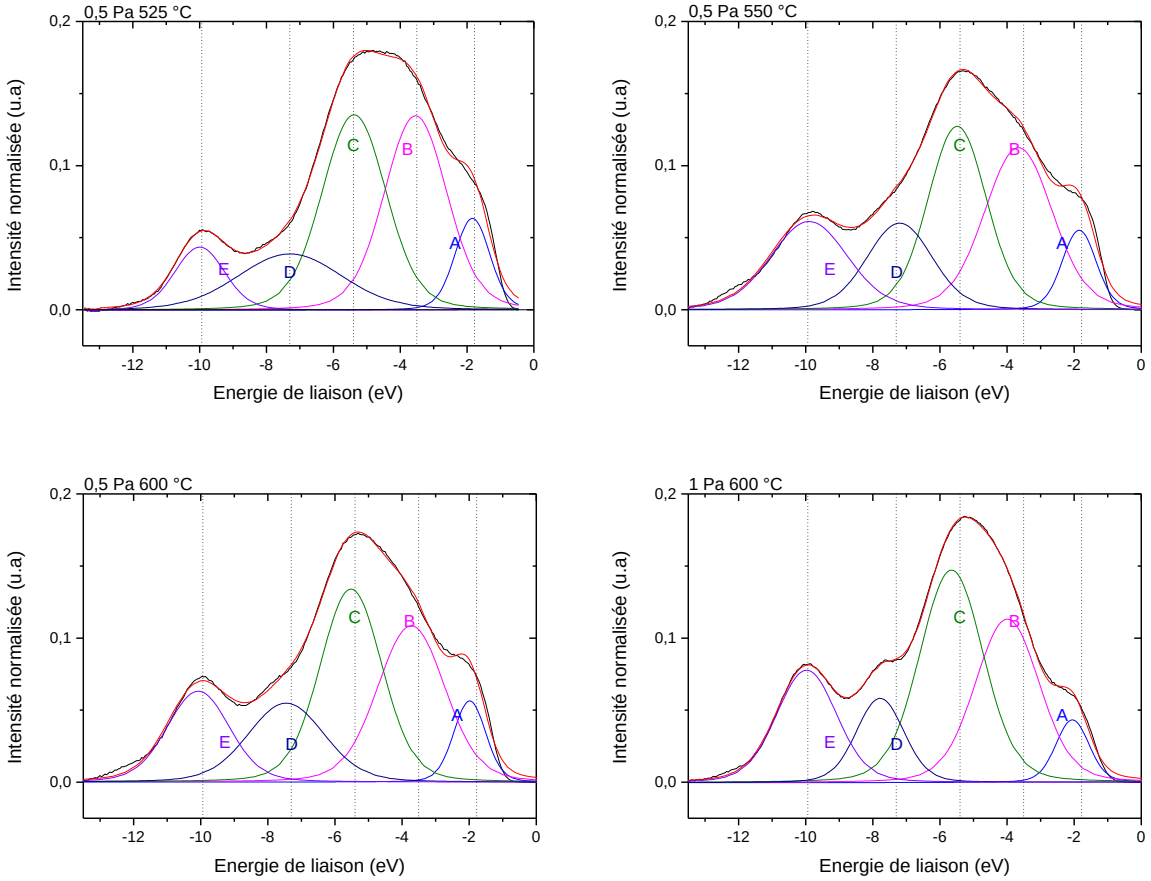


Figure IV-24: Mise en évidence des différentes contributions observées sur les signaux UPS

On peut trouver d'autres interprétations à nos spectres. Pour Kemp et al. [34], les orbitales *3d* du cobalt et *2p* de l'oxygène sont fortement liées et délocalisées sur toute la bande de valence ; ainsi, A et B proviennent de l'hybridation antiliante, C d'une hybridation non-liante, D et E d'une hybridation liante. Cette seconde indexation paraît également plausible. En effet, le cobalt dans une configuration à haut spin présente des électrons sur des orbitales antiliantes et l'échantillon au caractère haut-spin est également celui avec les aires des pics A et B les plus importantes.

Nous avons montré à l'aide des mesures XANES un changement d'état de spin du cobalt accompagné d'un changement d'hybridation de la liaison et la formation d'une phase cubique sans être en mesure de séparer les différentes contributions. Nous avons montré à l'aide de la littérature que le moment du spin du cobalt diminue lorsqu'apparaît la phase cubique, cela est accompagné en UPS d'une augmentation de l'aire des pics A et B. Or, d'après les travaux de Abbate et al. (Figure IV-25) [16], l'intensité de ce pic diminue lors de l'augmentation de la

température, et donc quand le moment de spin du cobalt augmente [20], leur interprétation contredit nos observations, mais il faut noter ici que ces auteurs tiennent compte des interactions multiples.

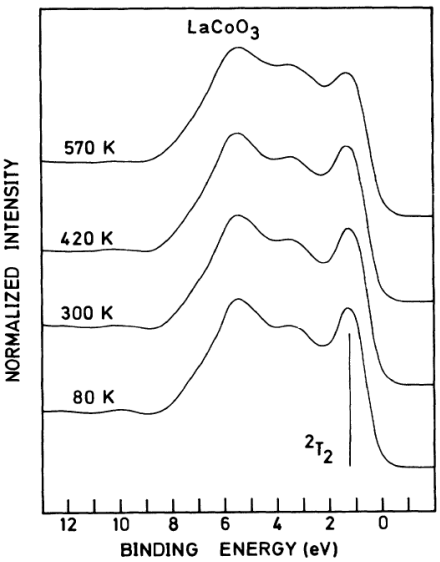


Figure IV-25 : Spectre UPS avec hν = 1486,6 eV de $LaCoO_3$ mesuré à différentes températures [16]

La forme du spectre obtenu par Abbate et al. est différente à cause de l'énergie utilisée. Dans leur publication l'énergie des photons incidents est de 1486 ,6 eV alors que nous avons utilisé un faisceau à 100 eV. La section efficace d'ionisation $\sigma_{il}(h\nu)$ correspondant à l'éjection d'un électron de l'orbitale *l* d'un atome *i,* est directement fonction de l'énergie incidente [35] ; ainsi à 1486,6 eV, la technique est plus sensible aux niveaux *3d* du cobalt alors qu'à 100 eV, nous sommes plus sensibles aux niveaux *2p* de l'oxygène. En se basant sur les simulations de De Groot en XANES et les diagrammes de Tanabe et Sugano, nous avons vu qu'un champ cristallin fort permet de négliger les interactions électron – électron, ce qui donne un argument en faveur d'une interprétation simple à un électron comme la nôtre. Pour mieux rendre compte des phénomènes observés, des mesures complémentaires seront nécessaires en vue d'appuyer nos premières observations.

Si l'on fait abstraction des interactions multiélectroniques, en UPS, le spectre de photo-électron peut s'écrire $S(E) \propto \sum \sigma_{il}(h\nu)\rho_{il}(E)$ avec $\sigma_{il}(h\nu)$ la section efficace de photo-ionisation atomique correspondant à l'éjection d'un électron de l'orbitale *l* d'un atome *i* et $\rho_{il}(E)$ la densité d'état partielle (ou population) correspondant à l'orbitale *l* de l'atome *i*. Dans notre cas, les compositions entre les échantillons ne varient que très peu, on peut donc

comparer les densités d'état en haut de la bande de valence entre les échantillons. La densité d'état semble plus importante pour l'échantillon synthétisé à 0,5 Pa recuit à 525 °C, c'est aussi l'échantillon qui présente le gap le plus faible ainsi que la plus grande variation d'émissivité à 41,4 %.

IV.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons essayé de comprendre les propriétés à température ambiante de nos échantillons et les modifications apportées par notre méthode de synthèse pour comprendre quels paramètres influencent la transition métal-isolant.

Nous avons constaté que la diffusion de l'aluminium du substrat joue un rôle négligeable dans les propriétés finales de nos films. Ces essais ont également permis de montrer que l'aluminium n'est pas responsable de la présence de la phase cubique dans nos échantillons.

Nous avons mis en avant deux caractéristiques structurales qui jouent un rôle dans « l'intensité de la variation d'émissivité » : le taux de phase cubique et la taille des cristallites révélées par la microscopie électronique en transmission. Les observations en microscopie électronique à transmission ont montré une variation de la taille des cristallites en fonction de la température de recuit plus élevée que celle déterminée précédemment par affinement Rietveld : allant de 30 nm pour les recuits à 525 °C, jusqu'à 200 nm pour les recuits à 600 °C. D'autre part, la diffraction des électrons a permis de confirmer que nous étions en présence d'une phase cubique. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons a révélé des environnements différents autour des atomes d'oxygène en fonction de nos paramètres. Les mesures XPS ont également mis en évidence des environnements différents autour des atomes d'oxygène entre nos échantillons.

Les essais d'absorption de photons X ont permis de confirmer les résultats EELS et, après confrontation avec la littérature, les changements observés sur le signal de l'oxygène ont été attribués à des atomes de cobalt présentant des spins différents. En effet, le cobalt possède une configuration électronique $3d^6$ qui peut donc présenter une configuration à bas spin ou à haut spin en fonction de son environnement. Ce changement de spin est accompagné d'un changement de rayon ionique : 0,545 Å dans le cas bas spin et 0,61 Å pour le haut spin, ce qui aura pour conséquence de modifier les longueurs de liaisons Co-O et ainsi l'environnent autour des atomes d'oxygène.

Les mesures UPS réalisées ont permis de mieux comprendre les effets de la taille des cristallites et de la proportion de phase cubique sur la structure électronique. Les mesures ont montré une augmentation du gap électronique et une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi.

Nous avons donc été capables de synthétiser des matériaux en étant capables de sélectionner un état de spin du cobalt et nous avons relié les propriétés des films minces avec leur structure. Nous n'avons cependant pas été en mesure de séparer les contributions de la taille de cristallites et de la proportion de phase cubique. Il serait intéressant de poursuivre les essais pour déconvoluer leurs effets respectifs. Néanmoins, afin d'obtenir la meilleure variation d'émissivité, il conviendra de tenter de modifier la densité d'état en haut de la bande de valence et de minimiser le transfert de charge en cherchant à obtenir une configuration à haut spin.

IV.6 Références

[1] Aswin V., P. Kumar, P. Singh, A. Gupta, S. Rayaprol, et A. Dogra, « Influence of Al doping in $LaCoO_3$ on structural, electrical and magnetic properties », *J Mater Sci*, vol. 50, n° 1, p. 366-373, janv. 2015.

[2] M.-A. Nicolet, « Diffusion barriers in thin films », *Thin Solid Films*, vol. 52, n° 3, p. 415-443, août 1978.

[3] X. Q. Cao, R. Vassen, et D. Stoever, « Ceramic materials for thermal barrier coatings », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, n° 1, p. 1-10, janv. 2004.

[4] A. Didelot, « Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique. » Thèse, Université de Lorraine, 2017

[5] A. H. Sully, E. A. Brandes, et R. B. Waterhouse, « Some measurements of the total emissivity of metals and pure refractory oxides and the variation of emissivity with temperature », *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 3, n° 3, p. 97-101, mars 1952.

[6] F. Capon, A. Boileau, C. Carteret, N. Martin, P. Boulet, et J. F. Pierson, « Cation size effect on the thermochromic properties of rare earth cobaltites *RE*CoO_3 (*RE* : La, Nd, Sm) », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 11, p. 113510, sept. 2013.

[7] A. J. Hatt, N. A. Spaldin, et C. Ederer, « Strain-induced isosymmetric phase transition in $BiFeO_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 5, p. 054109, févr. 2010.

[8] A. Suresh, M. J. Mayo, W. D. Porter, et C. J. Rawn, « Crystallite and Grain-Size-Dependent Phase Transformations in Yttria-Doped Zirconia », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, n° 2, p. 360-362, févr. 2003.

[9] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C. P. Ewels, et L. Lajaunie, « A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: eelsdb.eu », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 22, n° 3, p. 717-724, juin 2016.

[10] K. Yu-Zhang, D. Imhoff, Y. Leprince-Wang, E. Roy, S. M. Zhou, et C. L. Chien, « Multi-scale analysis of the nanostructured granular solid CoO–Ag by TEM and EELS », *Acta Materialia*, vol. 51, n° 4, p. 1157-1166, févr. 2003.

[11] C. Davoisne, M. B. Hassine, C. Tessier, G. Drazic, et L. Dupont, « HRSTEM and EELS study of NMC aging mechanisms for renewable energy application », in *European Microscopy Congress 2016: Proceedings*, European Microscopy Society, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, p. 828-829.

[12] S. Zhou *et al.*, « Engineering electrocatalytic activity in nanosized perovskite cobaltite through surface spin-state transition », *Nature Communications*, vol. 7, n° 1, déc. 2016.

[13] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, et R. St. C. Smart, « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 7, p. 2717-2730, janv. 2011.

[14] N. Gunasekaran, S. Rajadurai, J. Carberry, N. Bakshi, et C. Alcock, « Surface characterization and catalytic properties of $La_{1-x}A_xMO_3$ perovskite type oxides. Part I. Studies on $La_{0.95}Ba_{0.05}MO_3$ (M = Mn, Fe or Co) oxides. », *Solid State Ionics*, vol. 73, n° 3-4, p. 289-295, nov. 1994.

[15] R. F. Klie, J. C. Zheng, Y. Zhu, M. Varela, J. Wu, et C. Leighton, « Direct Measurement of the Low-Temperature Spin-State Transition in $LaCoO_3$ », *Physical Review Letters*, vol. 99, n° 4, juill. 2007.

[16] M. Abbate *et al.*, « Electronic structure and spin-state transition of $LaCoO_3$ », *Physical Review B*, vol. 47, n° 24, p. 16124-16130, juin 1993.

[17] R. Eder, « Spin-state transition in $LaCoO_3$ by variational cluster approximation », *Physical Review B*, vol. 81, n° 3, janv. 2010.
[18] M. W. Haverkort *et al.*, « Spin State Transition in $LaCoO_3$ Studied Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism », *Physical Review Letters*, vol. 97, n° 17, oct. 2006.
[19] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, et M. Takano, « Electronic structure and temperature-induced paramagnetism in $LaCoO_3$ », *Physical Review B*, vol. 55, n° 7, p. 4257, 1997.
[20] M. A. Señaris-Rodriguez et J. B. Goodenough, « $LaCoO_3$ revisited », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 116, p. 224-231, 1995.
[21] J. Gazquez *et al.*, « Atomic-Resolution Imaging of Spin-State Superlattices in Nanopockets within Cobaltite Thin Films », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 3, p. 973-976, mars 2011.
[22] J.H. Kwon *et al.*, « Nanoscale Spin-State Ordering in $LaCoO_3$ Epitaxial Thin Films », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 8, p. 2496-2501, avr. 2014.
[23] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Cryst A*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, sept. 1976.
[24] O. Haas, R. P. W. J. Struis, et J. M. McBreen, « Synchrotron X-ray absorption of LaCoO3 perovskite », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177, n° 3, p. 1000-1010, mars 2004.
[25] M. Valkeapää *et al.*, « Charge compensation and oxidation in $Na_xCoO_{2-\delta}$ and $Li_xCoO_{2-\delta}$ studied by XANES », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, n° 5, p. 1608-1615, mai 2007.
[26] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, et K. Jorissen, « Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9 », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 21, p. 5503, 2010.
[27] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, et G. A. Sawatzky, « 2*p* x-ray absorption of 3*d* transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field », *Phys. Rev. B*, vol. 42, n° 9, p. 5459-5468, sept. 1990.
[28] J. S. Griffith, *The theory of transition-metal ions*, Digitally printed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
[29] A. Tejeda et D. Malterre, *Photoémission dans les solides: Concepts et applications*. *Edp Sciences*, 2016.
[30] E. Stavitski et F. M. F. de Groot, « The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges », *Micron*, vol. 41, n° 7, p. 687-694, oct. 2010.
[31] S. Halilov *et al.*, « Surface, final state, and spin effects in the valence-band photoemission spectra of $LaCoO_3$ (001) », *Physical Review B*, vol. 96, n° 20, nov. 2017.
[32] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, et M. Takano, « Electronic structure and temperature-induced paramagnetism in $LaCoO_3$ », *Physical Review B*, vol. 55, n° 7, p. 4257-4266, févr. 1997.
[33] S. Masuda *et al.*, « Observation of Anomalously Enhanced Satellite in Metastable Atom Electron Spectrum of $LaCoO_3$ », *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, p. 4, 1993.
[34] J. P. Kemp, D. J. Beal, et P. A. Cox, « Simple band model for $La_{1-x}Sr_xCoO_3$: Evidence from electron spectroscopy », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 86, n° 1, p. 50-58, mai 1990.
[35] J. J. Yeh et I. Lindau, « Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leqslant Z \leqslant 103$ », *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 32, n° 1, p. 1-155, janv. 1985.

Conclusion générale

Ces travaux de doctorat ont été cofinancés par l'ADEME et la société Viessmann. Ils avaient pour objectif de développer une nouvelle génération de couches absorbantes utilisées dans les panneaux solaires thermiques qui présentent également des propriétés d'autorégulation thermique dues au changement d'émissivité ($\Delta\varepsilon$) associé à la transition thermochrome. Pour l'application visée, le revêtement doit présenter une émissivité infrarouge la plus faible possible et à minima inférieure à 10 % à basse température, et supérieure à 40 % à haute température, idéalement cette transition doit avoir lieu proche de 100 °C. Parmi les différents matériaux de la famille des pérovskites, notre choix s'est porté sur la cobaltite de Lanthane $LaCoO_3$.

Afin de proposer une solution adaptée à la production industrielle, la synthèse de films stœchiométriques a été réalisée par pulvérisation cathodique magnétron à partir de deux cibles métalliques de lanthane et de cobalt. Les dépôts sont amorphes à la sortie de l'enceinte de pulvérisation et un recuit est nécessaire pour provoquer leur cristallisation. À cause des différences de coefficient de dilatation thermique entre le silicium et $LaCoO_3$, les films déposés sur silicium délaminent lors du recuit, ce qui a conduit à utiliser uniquement des substrats en aluminium. Les films synthétisés dans des conditions de régime de pulvérisation élémentaire sont sujets à des phénomènes de vieillissement conduisant à la formation d'autres oxydes avant l'étape de recuit. Ainsi, pour former la pérovskite recherchée, il est indispensable de recourir à des températures de recuit plus élevées que dans le cas des dépôts réalisés en régime de pulvérisation de composé. Ces températures élevées ne sont pas compatibles avec l'application envisagée. C'est la raison pour laquelle nous avons focalisé notre travail sur le développement de films de pérovskites élaborés selon un procédé en deux étapes. Dans un premier temps, des films d'oxydes amorphes avec un rapport atomique La/Co unitaire ont été déposés sur des substrats en aluminium en travaillant dans le régime de pulvérisation de composé. Ces films ont été recuits dans l'air à différentes températures entre 500 et 600 °C pendant des durées comprises entre 1 et 10 minutes. L'un des résultats marquant de notre travail réside dans la possibilité de moduler la structure de films en modifiant un paramètre de dépôt comme la pression de travail. Pour une pression de 0,5 Pa, les films sont composés majoritairement de la phase rhomboédrique. En revanche, la diffraction des rayons X et l'analyse Rietveld ont révélé la formation d'une structure cubique après un recuit à 600 °C des échantillons synthétisés à haute pression (1 et 1,5 Pa). Cette phase cubique est répertoriée

dans la littérature, mais n'a pas encore été clairement observée expérimentalement. D'un point de vue des propriétés optiques, les films cubiques et les films rhomboédriques présentent une variation d'émissivité en fonction de la température. Les variations les plus importantes (plus de 40 %) ont été obtenus pour les films de structure rhomboédrique élaborés à basse pression et recuits à 525 °C. Cette variation d'émissivité est très légèrement supérieure à celle des films thermochromes actuellement industrialisés. L'avantage des pérovskites réside essentiellement dans la température de transition supérieure à celle obtenue pour les films de VO_2. Néanmoins, des essais visant à diminuer la température de transition des pérovskites par dopage à l'azote ou par du nickel ou du calcium n'ont pas été couronnés de succès.

La deuxième partie de ce travail visait à mettre en évidence l'influence de la structure, de la composition chimique ou de la microstructure sur les propriétés optiques des dépôts. Dans un premier temps, la mise en place d'une barrière de diffusion de CeO_2 a permis d'exclure la diffusion des éléments du substrat comme cause possible de ces variations. La microscopie électronique en transmission a joué un rôle capital au cours de ce travail. En effet, d'une part, la diffraction électronique a confirmé la présence de la phase cubique dans les échantillons synthétisés à 1 Pa, d'autre part, l'imagerie a servi à révéler une microstructure sensible à la température de recuit, avec des cristallites de quelques dizaines de nanomètres pour les recuits à 525 °C et des cristallites présentant des tailles jusqu'à 200 nm dans le cas des recuits à 600 °C. Ces dernières observations ont été confrontées à la littérature, ce qui nous a conduit à nous intéresser à la structure électronique et plus particulièrement à l'état de spin des ions Co^{3+}.

L'utilisation du rayonnement synchrotron a permis d'étudier la structure électronique des films. Les mesures XPS réalisées montrent pour les divers échantillons des environnements différents autour de l'oxygène. Ce résultat est confirmé par des mesures d'absorption de rayons X (XANES). En effet, les résultats XANES montrent que l'hybridation des liaisons entre les atomes de cobalt et d'oxygène diffère selon la température de recuit, en mettant en évidence un remplissage différent des niveaux eg des orbitales du cobalt et donc un état de spin différent. La technique XANES s'est révélée être un outil puissant pour différencier les structures rhomboédriques et cubiques en étudiant le seuil d'absorption du cobalt. L'ensemble des résultats obtenus au synchrotron confirment les résultats obtenus en

laboratoire sur la formation de la structure cubique de $LaCoO_3$. Les variations de comportement optique des deux phases peuvent s'expliquer par deux mécanismes étroitement liés :

- précisons que la littérature présente un effet « cœur-coquille » dans les grains de $LaCoO_3$, avec un cobalt à haut spin en surface de particules isolées : de ce fait, une microstructure fine donnera naissance à un échantillon à caractère « haut-spin »,
- l'angle des liaisons cobalt-oxygène est différent entre les structures rhomboédrique et cubique, ce qui provoque une hybridation différente des liaisons entre les orbitales 3d du cobalt et 2p de l'oxygène, avec un recouvrement des orbitales différent.

Les mesures de photoémission UPS ont permis de fournir les premiers éléments de réponse sur les différences de comportements de nos échantillons. Nos résultats montrent qu'un échantillon présentant une microstructure fine et un caractère haut-spin, présente à température ambiante une densité d'états au niveau de Fermi plus importante et un gap optique plus faible que les autres échantillons, le comportement optique en est directement affecté. En effet, ce sont les échantillons à microstructure fine et de forme rhomboédrique qui présentent également les meilleures propriétés optiques pour le contrôle passif de la température.

En termes de perspectives relatives aux propriétés de notre matériau, il serait intéressant de décorréler les effets de taille de cristallites et de la phase cubique. Il est possible que des dépôts réalisés à plus haute pression permettent d'atteindre la structure cubique en se restreignant à des recuits à plus basse température. De tels échantillons devraient présenter une microstructure plus fine et devraient fournir des réponses quant à l'influence de la phase cubique. Les mesures réalisées à l'aide du synchrotron ont toutes étaient réalisées à température ambiante, une nouvelle étude de ces propriétés en fonction de la température, et donc au cours de la transition pourrait également s'avérer intéressante. Une étude visant à déterminer les mécanismes permettant la stabilisation de la phase cubique s'avèrerait également pertinente. La réalisation de mesures à l'aide d'un capteur à effet Hall permettrait d'étudier les effets de la densité d'état sur la densité de porteurs de charge au cours de la transition, et améliorerait la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de cette dernière.

Il serait également intéressant de poursuivre les essais de dopage présentés en annexe. D'après la littérature, l'augmentation du potentiel de la décharge augmente considérablement l'incorporation de l'azote lors de la formation de nitrure de titane, cette piste pourrait se révéler intéressante. Malheureusement, dans notre cas, la densité de puissance appliquée à la cible de lanthane est déjà proche de la limite recommandée, une possibilité pour augmenter le potentiel de la décharge consiste à appliquer un potentiel positif (bias) au porte-substrat. L'équipe de recherche fera prochainement l'acquisition d'un nouveau type de source permettant d'injecter un flux de particules monoatomiques dans le réacteur (azote ou oxygène). Ce type de source pourrait permettre une meilleure incorporation de l'azote dans les dépôts voire même faciliter la formation de composés. Il pourrait être intéressant de poursuivre les essais de dopages cationiques en vue de comprendre comment de faibles quantités de nickel ou de calcium ont entraîné la perte de la transition thermochrome. Cette étude pourrait nous orienter vers d'autres voies d'amélioration pour notre matériau.

ANNEXES

V. Annexe 1 : Données extraites des ajustements des spectres UPS présentées au chapitre 4

0,5 Pa 525 °C	A	B	C	D	E
aire	0,0887	0,3359	0,3459	0,1621	0,0872
FWHM	1,2368	2,20913	2,2615	3,68103	1,76405
position	-1,8398	-3,5396	-5,38	-7,2995	-9,9999
0,5 Pa 550 °C	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
aire	0,0748	0,3024	0,2948	0,1556	0,187
FWHM	1,20076	2,38364	2,05164	2,29679	2,70708
position	-1,8508	-3,6581	-5,4845	-7,2	-9,899
0,5 Pa 600 °C	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
aire	0,072	0,2902	0,3285	0,1655	0,1556
FWHM	1,13082	2,37048	2,17354	2,68014	2,19082
position	-1,9835	-3,7257	-5,52	-7,4541	-10,0731
1 Pa 600 °C	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**
aire	0,057	0,2886	0,3718	0,1105	0,1864
FWHM	1,16768	2,2573	2,23612	1,67552	2,11808
position	-2,0508	-3,9923	-5,6548	-7,7826	-9,9731

VI. Annexe2 : Dopage anionique et cationique de $LaCoO_3$

L'objectif initial de ce travail était de comprendre les propriétés structurales ayant une influence sur la transition métal isolant pour tenter d'abaisser la température de transition de la pérovskite. Nous avons donc réalisé plusieurs tentatives de dopage pour modifier la structure électronique de la pérovskite afin de moduler la température de transition.

Dans un premier temps, nous présentons les travaux sur le dopage anionique où nous nous sommes focalisés sur la substitution d'une fraction de l'oxygène par de l'azote. L'azote possède un électron de moins que l'oxygène ce qui devrait permettre de modifier le niveau de Fermi.

Dans une seconde partie, nous réaliserons des dopages cationiques pour remplacer le lanthane ou le cobalt par d'autres éléments toujours avec cette même logique. Nous tenterons de remplacer le cobalt par du nickel, qui possède un électron supplémentaire. Et nous injecterons également du calcium qui est accepteur électronique.

VI.1 Dopage anionique

L'idée du dopage anionique est issue des travaux de E. Haye, ancien doctorant du laboratoire. Ses travaux portaient sur les ferrites de lanthane qui ne présentent pas de transition métal isolant à cause d'un gap optique important de 2,5 eV. Gallego a montré en 2013 l'influence d'un dopage à l'azote sur les propriétés infrarouges de ces pérovskites sans s'intéresser à l'effet sur le gap optique [1]. E. Haye a été plus loin en poussant le dopage au maximum de la limite de solubilité déterminée à 1,5 % dans la structure. Il a montré que le dopage avait un effet conséquent sur la variation de la résistivité en fonction de la température et sur le gap optique [2].

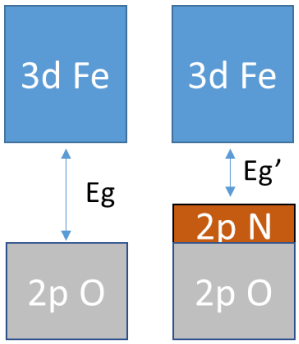


Figure VI-1 : représentation des niveaux d'énergie dans la ferrite de lanthane sous sa forme oxyde pur (à gauche) et dopée (à droite)

VI.1.1 Synthèse directe

Pour introduire de l'azote dans notre structure, nous avons choisi de remplacer l'oxygène, ou une fraction de l'oxygène, par de l'azote dans la chambre de dépôt pour former un nitrure ou un oxynitrure directement lors de la synthèse de nos films.

VI.1.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron standard

Nous avons réalisé des essais avec trois types d'atmosphères, une atmosphère d'azote pur, un mélange argon-azote, où l'oxygène sera introduit lors des recuits, et une atmosphère mixte argon azote et oxygène visant la formation d'un oxynitrure.

VI.1.1.2 Atmosphère d'azote pur

Les dépôts ont été réalisés sous une pression totale de 0,5 Pa avec uniquement l'injection de diazote dans le réacteur. Les générateurs utilisés sont les mêmes que précédemment. Les paramètres électriques du plasma sont très différents en atmosphère azote. Le Tableau VI-1 montre les paramètres associés au lanthane lors d'une pulvérisation en atmosphère pur azote. Malgré l'utilisation de différentes conditions électrique, il n'a pas été possible d'incorporer du lanthane dans la couche, probablement à cause d'un trop faible rendement de pulvérisation du lanthane dans cette atmosphère.

Tableau VI-1paramètres électriques relevés sur les cibles de cobalt et de lanthane au cours d'un dépôt en atmosphère pur azote

Intensité imposée au lanthane (A)		**Puissance imposée au cobalt (W)**		**Teneur en cobalt mesurée dans la couche**
0,8		50		
Puissance résultante (W)	**Tension résultante (V)**	**Intensité résultante (A)**	**Tension résultante (V)**	85 %
130	160	0,12	412	

Par conséquent, nous avons choisi d'ajouter de l'argon pour augmenter le rendement de pulvérisation du lanthane.

Atmosphère argon azote

Cette fois, le mélange gazeux utilisé est composé de 30 sccm d'argon et de 10 sccm de diazote. Les paramètres électriques pour l'obtention du ratio atomique Co /La = 1 sont regroupés dans le Tableau VI-2.

Tableau VI-2 : paramètres électriques relevés lors d'un dépôt en atmosphère argon azote

Intensité imposée au lanthane (A)		**Puissance imposée au cobalt (W)**	
0,7		50	
Puissance résultante (W)	**Tension résultante (V)**	**Intensité résultante (A)**	**Tension résultante (V)**
128	184	0,12	412

La série de photographies présentée Figure VI-2 montre l'état visuel de l'échantillon à divers temps d'exposition à l'air du laboratoire après sa sortie de l'enceinte. Sur la gauche de la photographie est placé un morceau de kapton qui permet le maintien de nos échantillons sur le porte substrat, il est donc revêtu par les éléments pulvérisés. A droite est disposé un substrat d'aluminium revêtu. A leur sortie de l'enceinte, les échantillons changent en quelques minutes au contact de l'atmosphère : ils sont instables. La vitesse d'oxydation du dépôt sur le kapton est bien supérieure à cause des fissures créées lors du décollement des échantillons.

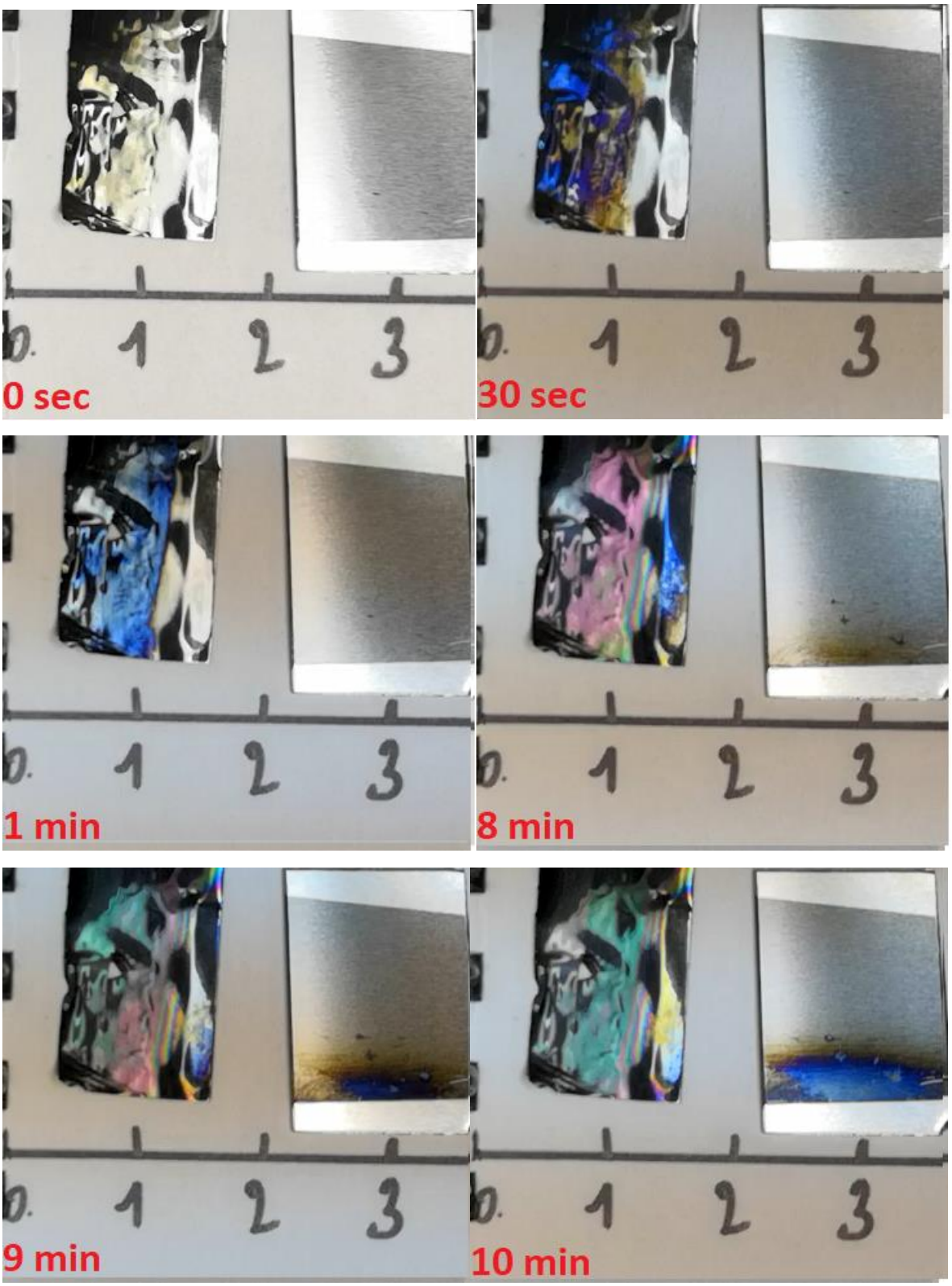


Figure VI-2: Photographies d'un échantillon synthétisé sous atmosphère argon azote à divers temps d'exposition à l'atmosphère du laboratoire.

Le temps très court de transformation ne permet pas d'identifier le matériau initial. La diffraction des rayons X permet d'identifier post-mortem la formation d'une phase peut-être nanocristalline qui pourrait correspondre à l'oxyde de lanthane La_2O_3 Figure VI-3. Nous soupçonnons la formation d'un nitrure de lanthane LaN instable qui s'oxyde à la sortie l'étape de dépôt.

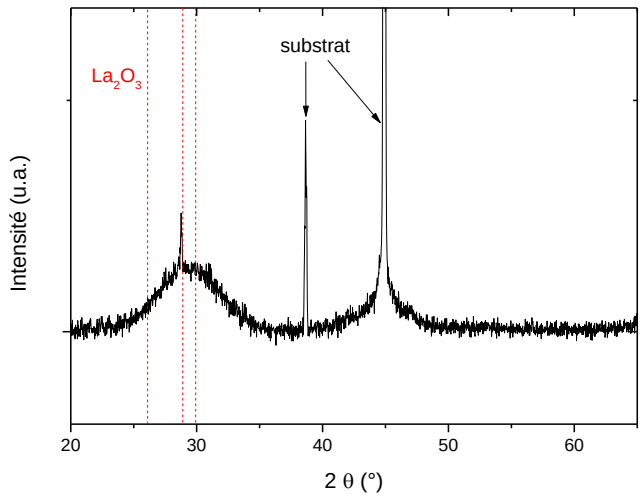


Figure VI-3: diffractogramme d'un échantillon synthétisé sous atmosphère argon azote après quelques minutes au contact de l'air du laboratoire

Atmosphère Argon azote oxygène

Pour limiter la réactivité des échantillons au contact de l'air du laboratoire, une quantité d'oxygène est introduite au cours du dépôt. L'introduction d'un deuxième gaz réactif en simultané complique fortement le système, Rousselot et Martin se sont intéressés aux instabilités générées par l'azote et l'oxygène lors de la pulvérisation d'une cible de titane [3]. Ils ont montré que l'étendue du domaine d'instabilité était influencée par les deux débits, malgré les différences de réactivité du métal avec les deux gaz.

Afin d'améliorer notre compréhension du système, nous avons multiplié les expériences pour établir la Figure VI-4 qui représente les différents couples de débits O_2 et débit N_2 introduits lors des différentes synthèses. Pour plus de simplicité, les débits seront référencés dans l'ordre : débit argon ; débit oxygène ; débit d'azote en sccm. Ainsi, l'atmosphère composée de 30 sccm d'argon, 1 sccm d'oxygène et 5 sccm d'azote sera notée 30 ;1 ;5 sccm.

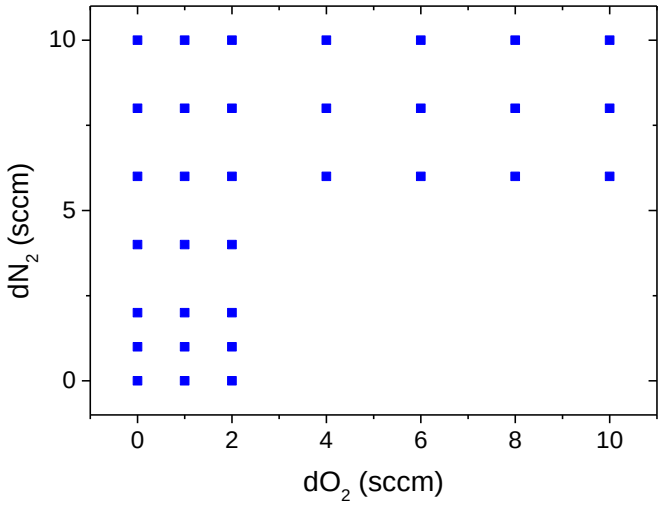


Figure VI-4: Diagramme des différentes atmosphères employées pour la synthèse d'oxynitrure

Tous les échantillons testés des séries 30 ; A ; x sccm avec A ≥ 2 sccm ont été testés à l'aide d'un SIMS : aucune trace d'azote n'a pu être détectée. La présence d'azote a pu être détectée seulement dans la série 30 ; 1 ; x sccm.

La Figure VI-5 montre les diffractogrammes obtenus sur la série 30 ;1 ;8 sccm après différents temps de recuit à 525 °C. Une structure cristalline de type pérovskite, ici indexée comme la forme cubique de $LaCoO_3$ est observée. Contrairement aux résultats présentés au chapitre 3, ici, la structure est observée après seulement 2 min de recuit contre 4 min dans le cas du dépôt en atmosphère argon oxygène. Le diffractogramme ne varie plus à partir de 5 min de recuit.

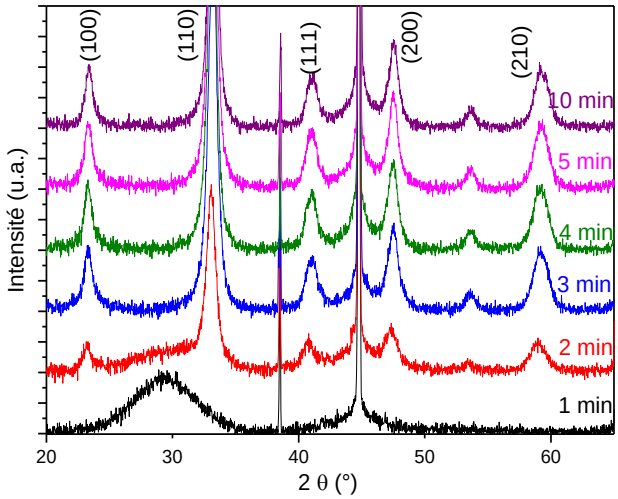


Figure VI-5: diffractogrammes des échantillons synthétisés dans une atmosphère 30;1;8 sccm après recuit à 525 °C à divers temps de recuit

Les échantillons sont ensuite analysés à l'aide d'un SIMS pour mettre en évidence la présence d'azote dans les échantillons en fonction du temps de recuit. La Figure VI-6 représente l'intensité du signal de l'azote en fonction du temps de recuit. Pour permettre de comparer les échantillons entre eux, l'intensité du signal de l'azote doit être rapportée à celle du césium. Afin de limiter les erreurs, l'intensité du signal considérée est la moyenne prise sur l'épaisseur de la couche. La courbe présente une chute rapide de la concentration en azote en fonction du temps de recuit jusqu'à devenir nulle après trois minutes de recuit. La disparition de l'azote correspond au moment de la formation de la pérovskite (Figure VI-5). La perméabilité de $LaCoO_3$ vis-à-vis de l'oxygène peut expliquer ce phénomène. En effet la perméabilité de $LaCoO_3$ est étudiée dans la littérature [4]–[6] et présente des valeurs de conductivité ionique de $LaCoO_3$ importantes et, avec l'aide d'un faible dopage peuvent devenir comparables avec ZrO_2 [7], ce qui peut expliquer la désorption de l'azote au profit de l'oxygène. La difficulté à stabiliser l'espèce Co^{4+} peut également expliquer la difficulté à stabiliser l'azote dans la structure, car l'énergie nécessaire à la quatrième ionisation du cobalt est de 51,3 eV.

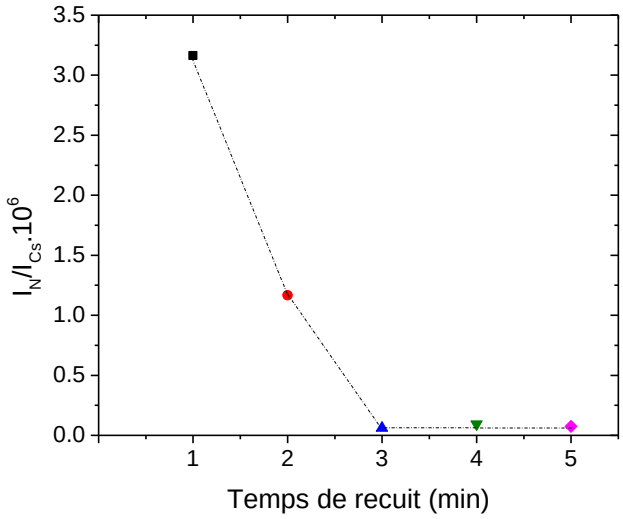


Figure VI-6: Intensité du signal d'azote moyenné l'épaisseur de la couche, rapporté au signal du césium en fonction du temps de recuit

VI.1.1.3 Pulvérisation magnétron avec injection pulsée de gaz réactif

Présentation du procédé

Le procédé de pulvérisation magnétron avec injection pulsée de gaz réactif ou « *reactive gas pulsed process* » (RGPP) est un procédé qui consiste à injecter un gaz réactif dans l'enceinte de manière périodique contrairement au procédé classique en injection continue. L'utilité de ce procédé a été mise en avant par N. Martin et al. [8] pour augmenter considérablement les

vitesses de dépôt d'oxyde de titane. Dans une atmosphère argon avec pulses d'oxygène, les auteurs ont atteint des vitesses de dépôt d'oxyde égales à 70 % des vitesses de dépôt en régime métallique. Le procédé a montré des possibilités de synthèses pour des nouveaux oxynitrures de titane [9], [10]. N.Martin s'est ensuite intéressé à la modulation de la pulsation du gaz réactif, changer le signal créneau pour un signal triangulaire par exemple, pour atteindre des domaines de compositions différents [11]–[13]. La technique s'est montrée également efficace pour la formation d'oxynitrures de fer, dont les compositions ne sont pas atteignables avec le procédé classique [14].

Lors de nos synthèses, nous avons injecté en continu un mélange d'argon et d'azote, l'oxygène étant le plus réactif des deux gaz, il a été injecté de manière périodique dans le réacteur. Notre but est de créer une multitude d'interfaces entre des zones « nitrure » et des zones « oxyde ». Nous espérons ainsi protéger de l'oxydation les phases formées et piéger l'azote dans le film déposé en « régime azote » et ainsi pouvoir former de nouvelles phases.

L'expérience consiste donc en une alternance de deux régimes de pulvérisation : un régime de pulvérisation de nitrure dans une atmosphère Ar + N_2 et un régime de pulvérisation d'oxyde dans une atmosphère Ar + N_2 + O_2. Notre expérience RGPP est résumée Figure VI-7.

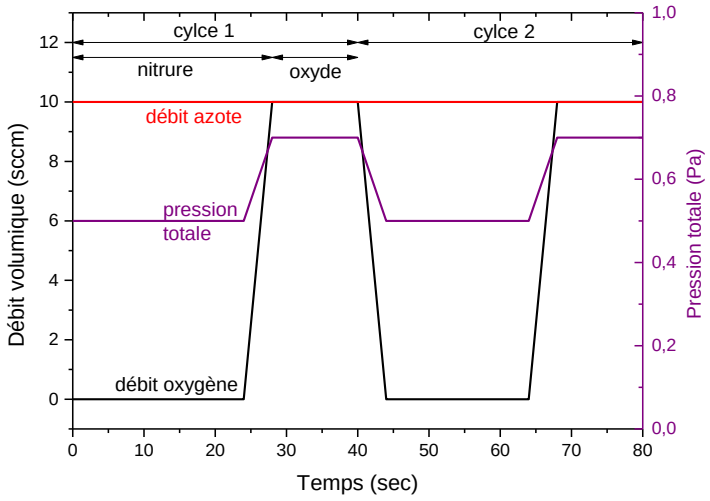


Figure VI-7 : résumé du procédé RGPP

Nos générateurs ne sont pas couplés au dispositif d'injection de gaz, nous ne pouvons pas adapter les courants et puissances imposés sur les cibles en cours de dépôt. Il nous faut sélectionner un couple de paramètres nous permettant d'obtenir le ratio atomique Co/La = 1

sans dépasser les limites de puissance fournies par les fournisseurs de cibles dans les deux régimes. Comme nous l'avons vu précédemment, les rendements de pulvérisation diffèrent selon l'atmosphère employée, c'est pourquoi, avec des paramètres électriques fixes, le ratio atomique a été obtenu en modifiant la durée du pulse d'oxygène. Les paramètres expérimentaux utilisés pour nos synthèses pour l'obtention du ratio atomique Co/La = 1 sont regroupés dans le Tableau VI-3.

Tableau VI-3: Évolution des paramètres expérimentaux au cours d'un dépôt RGPP

	Cible La		**Cible Co**		**Pulse gaz**
	Paramètre électrique imposé				**Cycle Injection O_2**
	0,7 A		50 W		10 sec / 40 sec à 10 sccm
	Paramètres électriques mesurés				**$P_{travail}$ (Pa)**
Hors pulse	173 V	120 W	410 V	0,12 A	0,516
Pendant le pulse d'O_2	90 V	60 W	340 V	0,15 A	0,661

Analyse des échantillons

Les échantillons ainsi obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X directement après dépôt et après recuit à 525 °C, les résultats sont présentés Figure VI-8. L'échantillon brut de dépôt présente un massif autour de 30 °, signe d'un échantillon amorphe ou nanocristallin. Les échantillons recuits à 525 °C présentent tous deux des pics de diffraction pouvant être indexés comme $LaCoO_3$ cristallisés dans la forme cubique Pm-3m. La méthode de Scherrer estime une taille de grain de 96 nm dans le cas du recuit de 10 min. La taille de cristallite apparente peut-être faussée à cause d'une multitude de « défauts » que va introduire la technique. En effet, le procédé RGPP peut permettre l'obtention de multicouches nanostructurées [15] ce qui aura pour effet d'élargir les pics de diffraction.

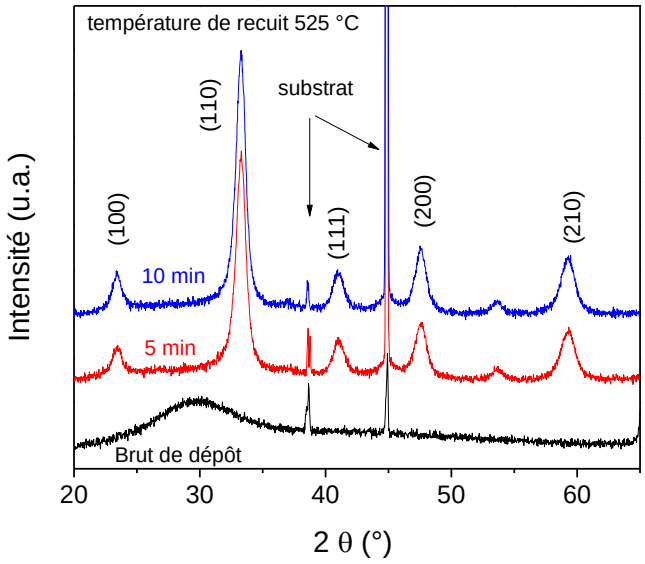


Figure VI-8: diffractogrammes de trois échantillons issus du procédé RGPP ayant subis différents traitements : brut de dépôt, recuit 5 min à 525 °C et recuit 10 min à 525 °C

Les échantillons ont ensuite été analysés à l'aide du SIMS. Les profils de concentrations avant et après recuit sont présentés Figure VI-9. Le profil de concentration avant recuit montre une forte concentration en oxygène à la surface accompagnée d'une déplétion en azote. Le niveau d'azote est ensuite homogène sur le reste de l'épaisseur de l'échantillon avant recuit. Après recuit, l'intensité du signal d'azote est négligeable. Ainsi, la recuit de l'échantillon induit la perte de la quasi-totalité de l'azote introduit en utilisant la technique RGPP. Le procédé de pulsation du débit d'oxygène permet bien d'introduire de l'azote dans les films bruts d'élaboration, mais c'est le traitement thermique qui conduit à la perte de cet élément, empêchant ainsi la formation d'un oxynitrure.

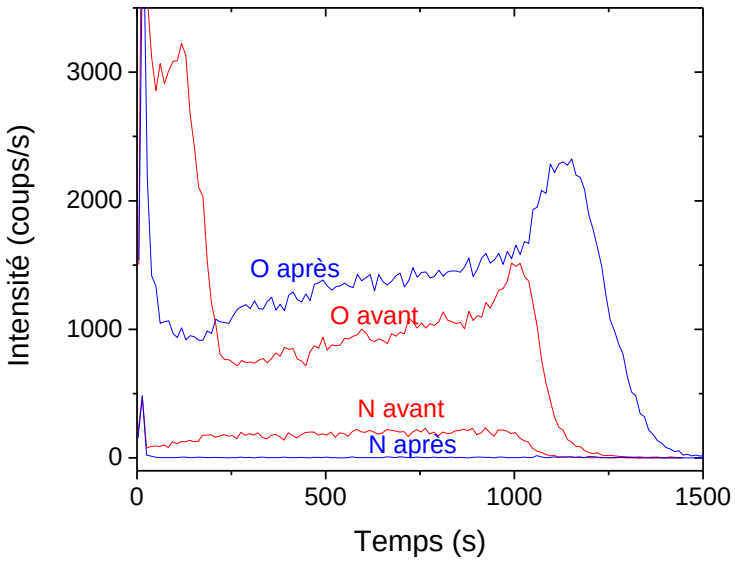


Figure VI-9: profil de concentration en azote et oxygène mesurés à l'aidé du SIMS sur un échantillon RGPP avant et après recuit de 10 min à 525 °C

Une lame FIB a été prélevée sur l'échantillon recuit à 525 °C pour permettre des observations en microscopie électronique en transmission. Les images obtenues sont présentées Figure VI-10.

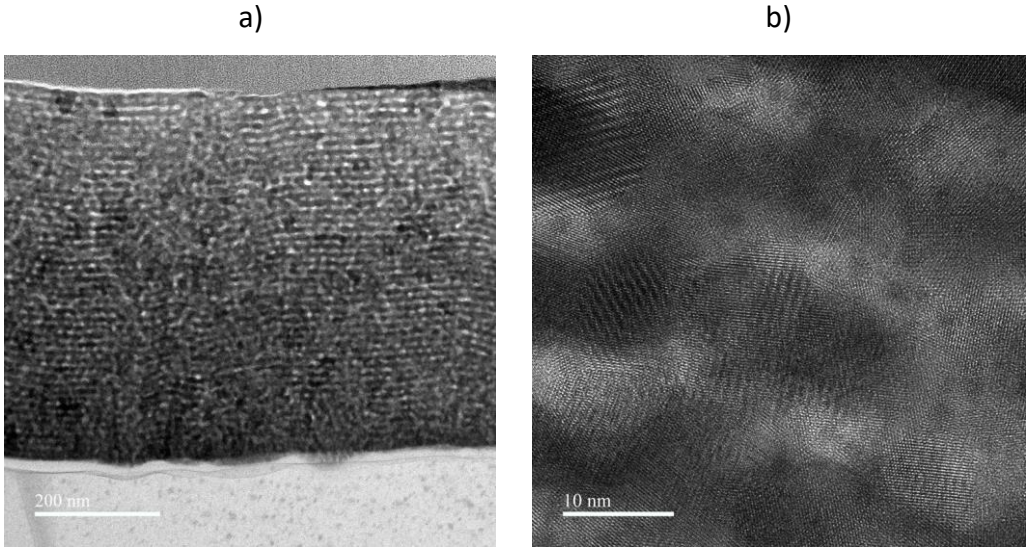


Figure VI-10: Images MET d'une lame FIB prélevée sur un échantillon RGPP recuit à 525 °C pendant 10 min en a) vue d'ensemble en mode STEM b) image HRSTEM

La Figure VI-10a est une image STEM d'un échantillon RGPP recuit à 525 °C pendant 10 min. Sur une image STEM, le contraste observé est un contraste d'épaisseur. Les zones claires présentent moins de matière que les zones sombres. La Figure VI-10b montre une image

HRSTEM permettant d'observer les colonnes atomiques. L'image obtenue permet la mise en évidence d'un matériau multicouche de période nanométrique où chaque couche mesure une dizaine de nanomètres d'épaisseur, cette couche est composée de grains d'une dizaine de nanomètres de diamètre.

Afin de discuter du contraste observé sur la figure 10a, une cartographie EDS d'une image STEM est présentée sur la Figure VI-11. Sur cette figure, le contraste est fonction de la densité atomique. Ainsi, les zones ayant peu de matière apparaissent sombres. Les analyses EDS confirment la présence d'oxygène, de cobalt et de lanthane, mais aucune trace d'azote n'a pu être détectée. Les cartographies élémentaires montrent bien la quantité négligeable en La, Co et O dans certaines zones. Le matériau multicouches formé par l'intermédiaire du procédé RGPP n'est pas un oxynitrure, mais une nanostructure multicouches poreuse de $LaCoO_3$.

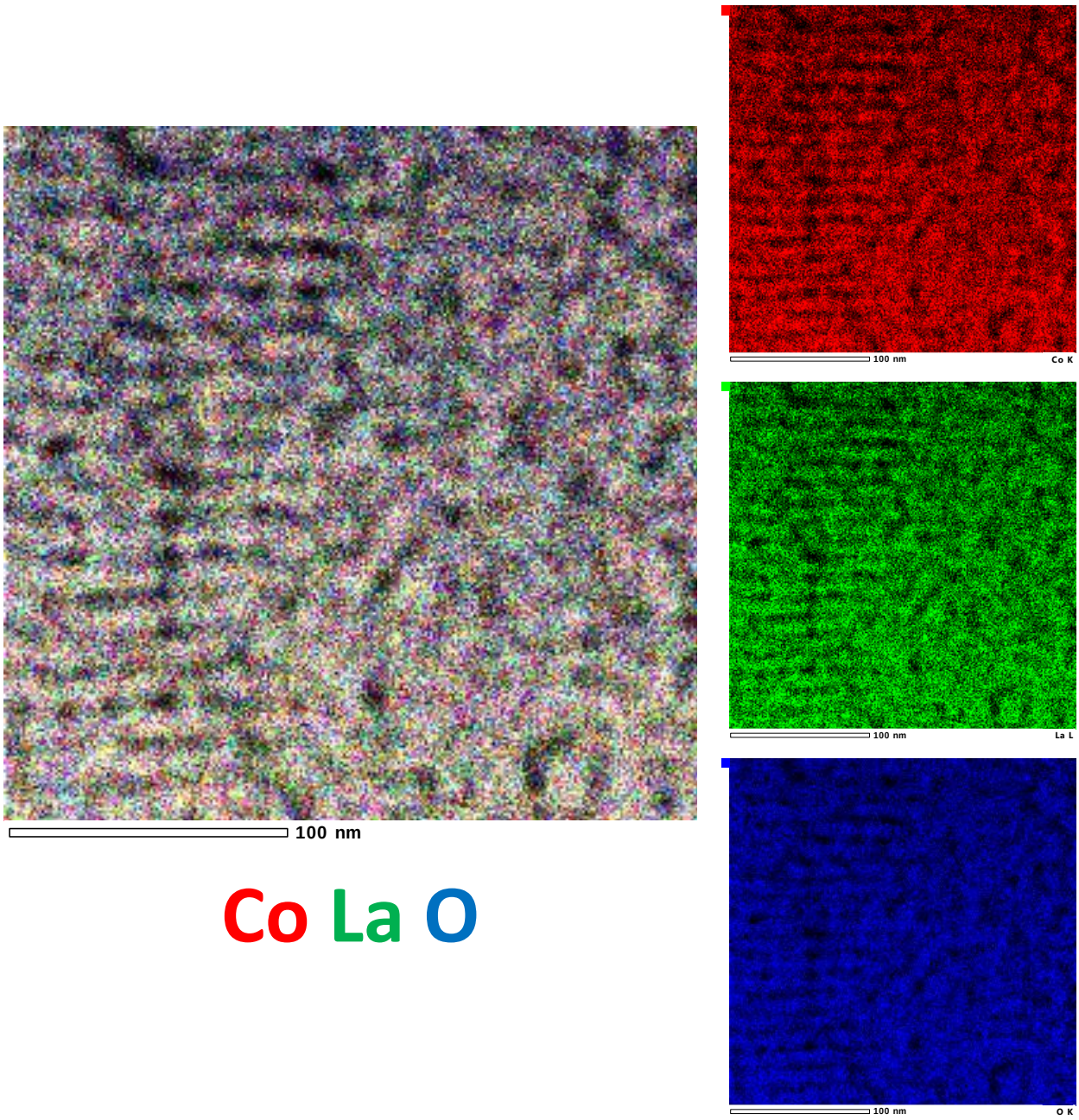


Figure VI-11: cartographie EDS réalisée sur échantillon RGPP recuit à 525 °C pendant 10 min à partir d'une image STEM

VI.1.1.4 Dépôts en température

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'étape de recuit est rédhibitoire pour le maintien de l'azote dans la structure. C'est pourquoi nous avons réalisé des essais pour obtenir une cristallisation au cours de l'étape de dépôt. Pour ce faire, le porte-substrats a été chauffé jusqu'à 550 °C (température de consigne) au cours du dépôt RGPP dans les conditions établies précédemment. La Figure VI-12 présente le diffractogramme de l'échantillon brut de dépôt.

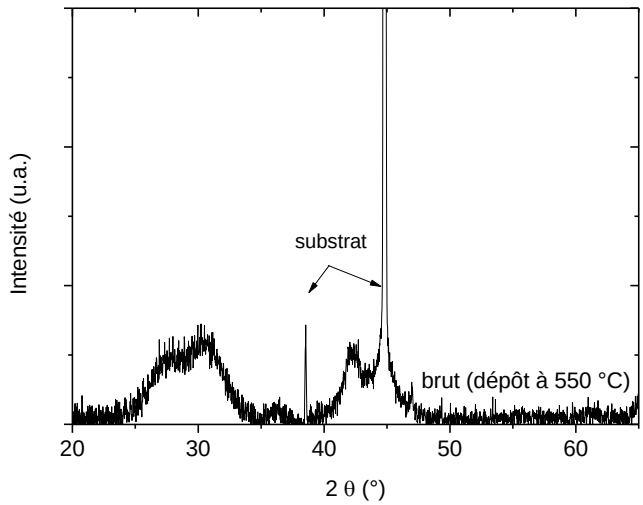


Figure VI-12 diffractogramme d'un échantillon issu de la voie RGPP déposé à 550 °C

Le diffractogramme de l'échantillon brut de dépôt affiche une structure mal cristallisée ou trop fine pour être identifiée, mais la position des massifs ne semble pas correspondre à une structure pérovskite.

Une mesure du profil de concentration SIMS de cet échantillon est présentée Figure VI-13. L'azote est présent dans toute l'épaisseur de la couche, on constate une légère déplétion en surface au profit de l'oxygène, ce qui témoigne d'une légère oxydation en surface au moment de la mesure. L'oxydation partielle de la surface a probablement lieu entre la sortie de l'enceinte et le moment de la mesure.

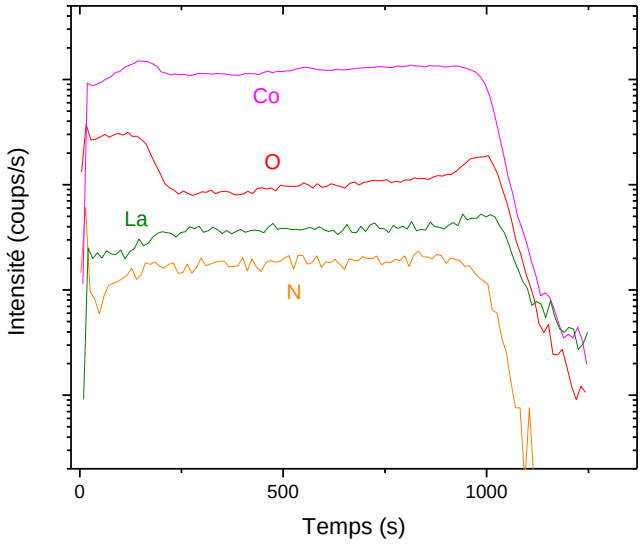


Figure VI-13: profil de concentration mesuré sur un échantillon RGPP déposé à 550 °C

Les propriétés infrarouges en fonction de la température des échantillons déposés en température ont été étudiées (Figure VI-14). La mesure ne présente pas ou peu de variation de la réflectance avec la température, l'échantillon ne présente donc pas de variation d'émissivité. Ce résultat était attendu au vu que nous n'avions pas observé de structure cristalline en diffraction des rayons X.

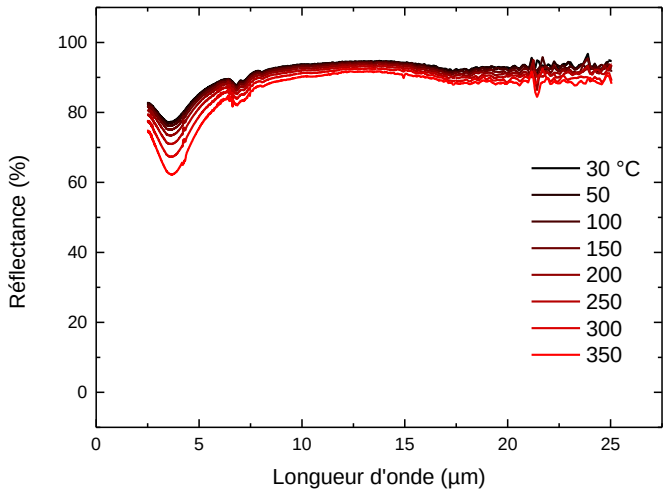


Figure VI-14: réflectance infrarouge mesurée à différentes températures sur un échantillon RGPP déposé à 550 °C

VI.1.2 Synthèse en deux étapes par nitruration ionique

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'étape de recuit est rédhibitoire pour le maintien de l'azote dans la structure et même les essais de cristallisation *in situ* via des dépôts en température n'ont pas été fructueux.

Dans le but d'éviter l'étape de recuit, nous avons réalisé des essais de nitruration ionique assistée par microondes [16]. Le but est d'incorporer de l'azote dans la pérovskite déjà formée par substitution de l'oxygène. Pour ce faire, nous utilisons une enceinte de nitruration disponible dans une équipe du laboratoire (Figure VI-15). Les échantillons sont placés dans l'enceinte sur un porte-substrats chauffant, l'enceinte est maintenue sous vide secondaire, ensuite un mélange de diazote et dihydrogène est injecté dans l'enceinte. Le plasma est créé par l'intermédiaire de huit antennes microondes. Dans la configuration utilisée, le plasma est délocalisé au-dessus des échantillons et la nitruration s'effectue par diffusion en phase gazeuse des espèces N^+. L'hydrogène a pour but de créer des sites pour l'implantation de l'azote par réduction de l'oxyde.

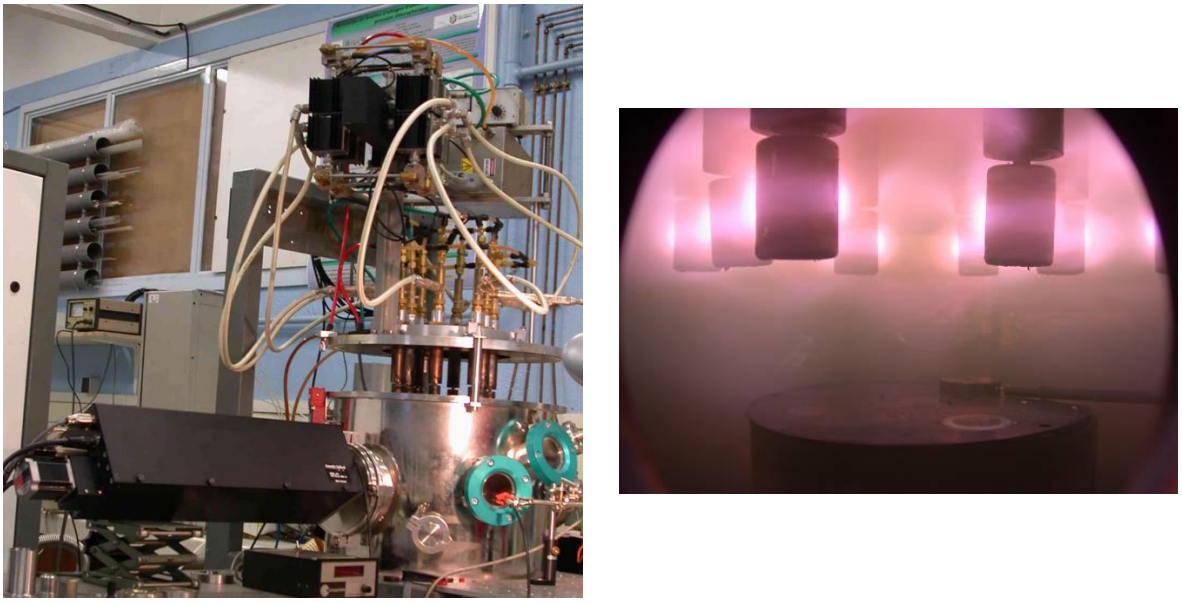


Figure VI-15: photographie de l'enceinte de nitruration ionique assistée par microondes avec vue à l'intérieur de la chambre en cours de nitruration

VI.1.2.1 Essai de nitruration basse température

Pour notre premier essai, compte tenu des phénomènes de diffusion du substrat en aluminium mis en évidence au cours du chapitre 4, la température de traitement a été fixée à 350 °C. Le temps de traitement est de six heures avec un mélange gazeux composé de 80 sccm

de N_2 et 20 sccm d'H_2. Pour les traitements de nitruration, nous avons sélectionné des échantillons synthétisés à 0,5 Pa et recuits à 525 °C.

La Figure VI-16 présente le diffractogramme d'un échantillon avant et après nitruration. Avant nitruration, l'échantillon présente une structure pérovskite $LaCoO_3$ rhomboédrique R-3c. Après le traitement de nitruration, l'échantillon présente une structure identifiée comme étant $La_2Co_2O_5$ d'après les travaux de Hansteen [17].

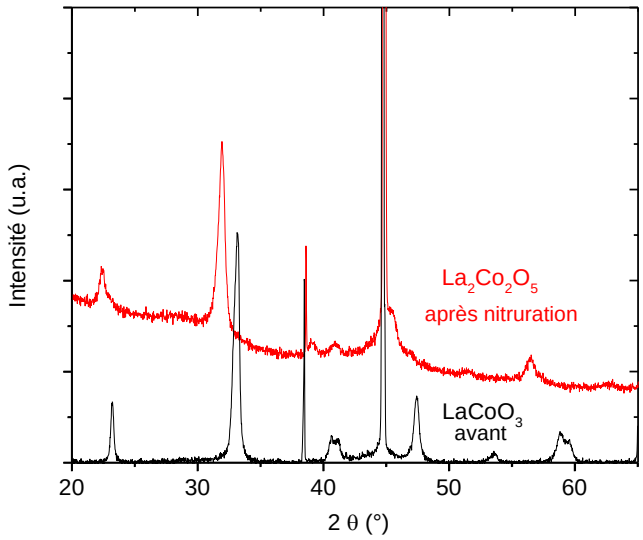


Figure VI-16: diffractogramme d'un échantillon de $LaCoO_3$ avant et après nitruration à 350 °C pendant 6 h

Les profils de concentration des échantillons ont été analysés à l'aide d'un SIMS (Figure VI-17). Les signaux de cobalt, lanthane et oxygène présentent les mêmes caractéristiques que celles observées au chapitre 4. Le signal d'azote est dans les limites de détection de l'appareil : le traitement de nitruration à 350 °C ne semble pas avoir permis l'incorporation d'azote dans le revêtement, seulement la réduction de la structure.

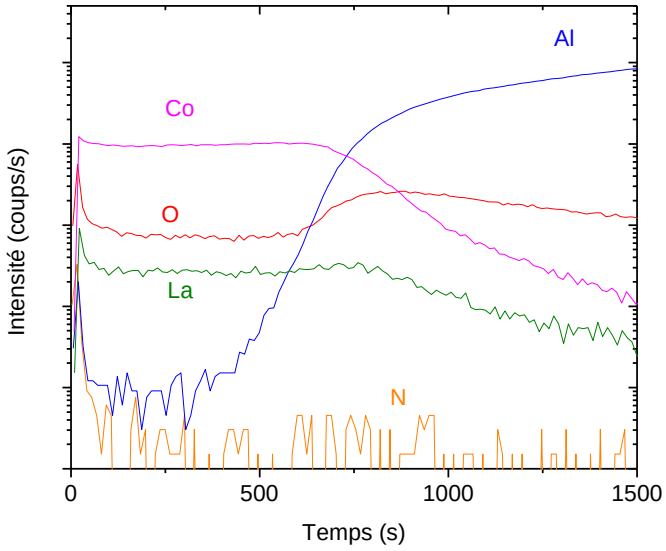
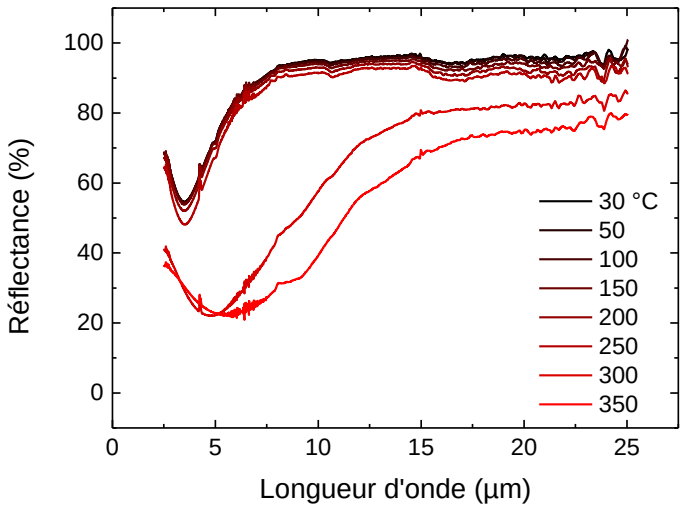


Figure VI-17: Profil de concentration élémentaire mesuré sur un échantillon de $laCoO_3$ post-traitement de nitruration à 350 °C pendant 6 h

Les propriétés infrarouges en température de l'échantillon après nitruration sont présentées Figure VI-18. La Figure VI-18a présente la mesure de la réflectance à différentes températures lors du premier cycle de chauffe. Aucune variation n'est observée entre 30 et 250 °C, une forte variation apparait lors de la mesure à 300 °C. La mesure a été renouvelée Figure VI-18b au cours d'un deuxième cycle de chauffe, cette fois la variation de réflectance correspond aux résultats obtenus sur nos échantillons standard de $LaCoO_3$. Les mesures de réflectance laissent supposer une réoxydation du revêtement lors des mesures.



a)

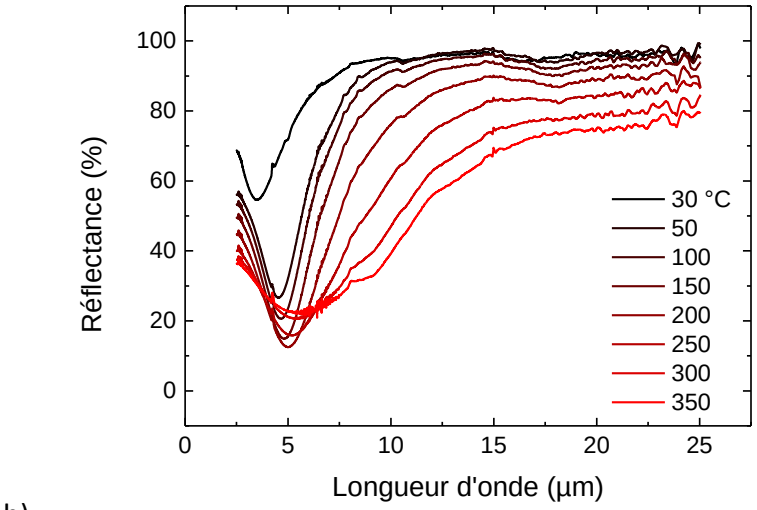


Figure VI-18: propriétés infrarouges à différentes températures d'un échantillon de $LaCoO_3$ après nitruration à 350 °C pendant 6 h a) lors du premier cycle de chauffe b) à partir du deuxième cycle de chauffe

Pour valider cette hypothèse, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées « *post-mortem* » (Figure VI-19). Le diffractogramme permet d'identifier les pics associés à la pérovskite $LaCoO_3$ sous sa forme R-3c. Nous avons donc bel et bien réoxydé le revêtement.

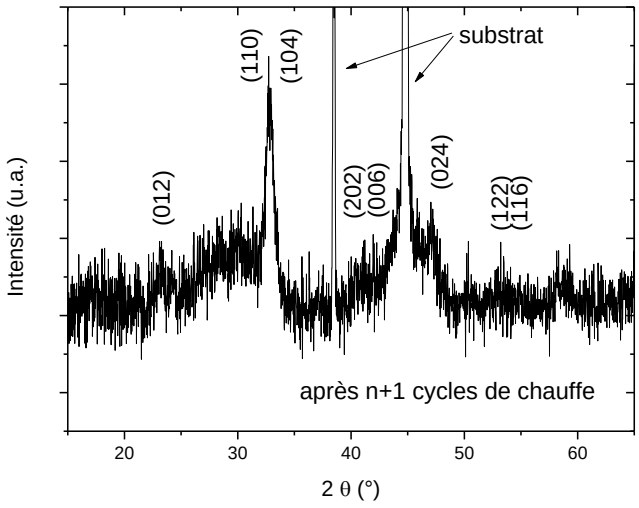


Figure VI-19: Diffractogramme d'un échantillon ayant subi plusieurs cycles de chauffe jusqu'à 350 °C après un traitement de nitruration à 350 °C pendant 6 h

D'après Hansteen, $La_2Co_2O_5$ est formé par la réduction de $LaCoO_3$ et inversement. La Figure VI-20 schématise le mécanisme de formation de $LaCoO_3$ à partir de $La_2Co_2O_5$.

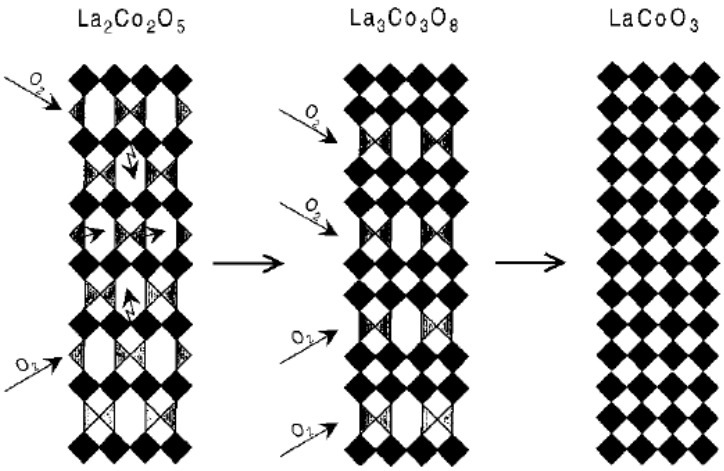


Figure VI-20: schématisation de l'oxydation de $La_2Co_2O_5$ pour la formation de $LaCoO_3$ [17]

VI.1.2.2 Essai de nitruration haute température

La nitruration à 350 °C n'ayant pas permis l'insertion d'azote dans la structure, des essais ont été réalisés à la température de traitement maximale autorisée par la machine : 530 °C. Comme nous l'avons vu au chapitre 4, de telles températures surtout sur des temps aussi longs (6 h) vont engendrer la diffusion de l'aluminium du substrat dans la couche. Afin de limiter les phénomènes de diffusion, les essais de nitruration à 530 °C ont été réalisés sur des échantillons avec une barrière de diffusion CeO_2 entre le substrat et la pérovskite. Les flux gazeux employés en cours de traitement ont été fixés à 90 sccm de diazote et 10 sccm de dihydrogène pour diminuer le pouvoir réducteur du mélange. La température a été fixée à 530 °C pendant 6 h.

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X à leur sortie de l'enceinte de nitruration, les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure VI-21. Le diffractogramme de l'échantillon nitruré à 530 °C présente une structure cristalline, mais nous n'avons pas été en mesure d'identifier les phases formées au cours de la nitruration.

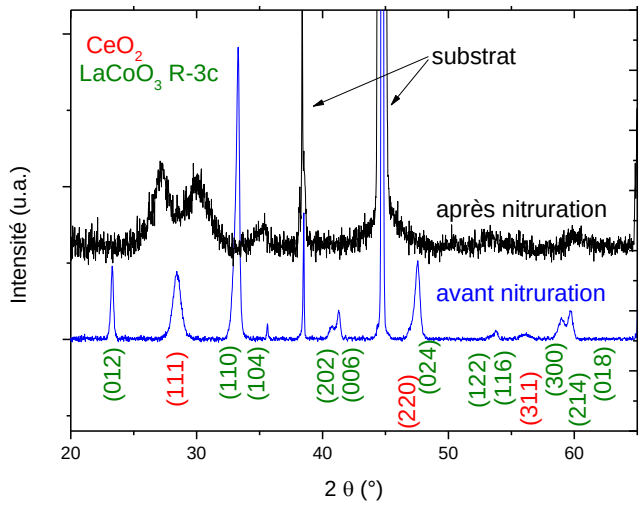


Figure VI-21: Diffractogrammes obtenus sur des échantillons nitrurés à 530 °C

Les profils de concentration des échantillons ont été analysés à l'aide d'un SIMS (Figure VI-22). Les signaux de cobalt, lanthane, le cérium et oxygène présentent les mêmes caractéristiques que celles observées au chapitre 4. De l'azote est détecté dans la couche, mais en très faible quantité.

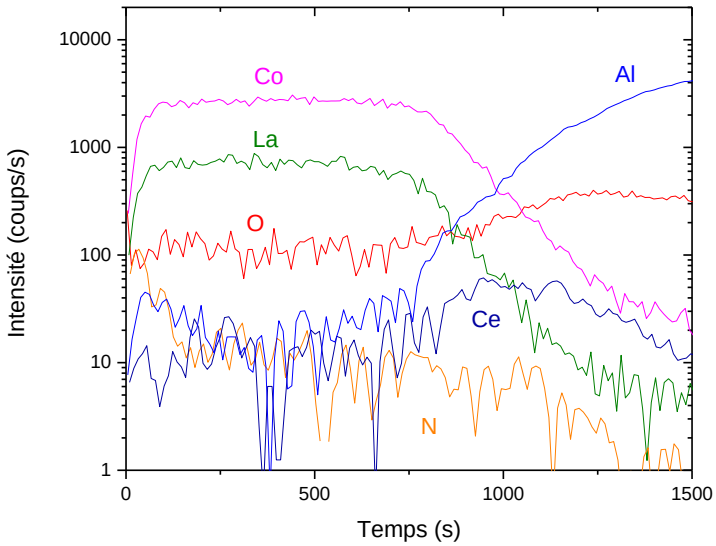


Figure VI-22: Profil de concentration SIMS mesuré sur un échantillon de $LaCoO_3$ post-traitement de nitruration à 530 °C pendant 6 h

Les propriétés infrarouges en température de l'échantillon après nitruration sont présentées Figure VI-23. La réflectance est de faible intensité et ne varie pas avec la température. L'échantillon ne montre pas de propriétés thermochrome après nitruration à 530 °C, mais

contrairement au cas précédent, nous n'observons pas de forte variation des propriétés associées à une réoxydation du matériau.

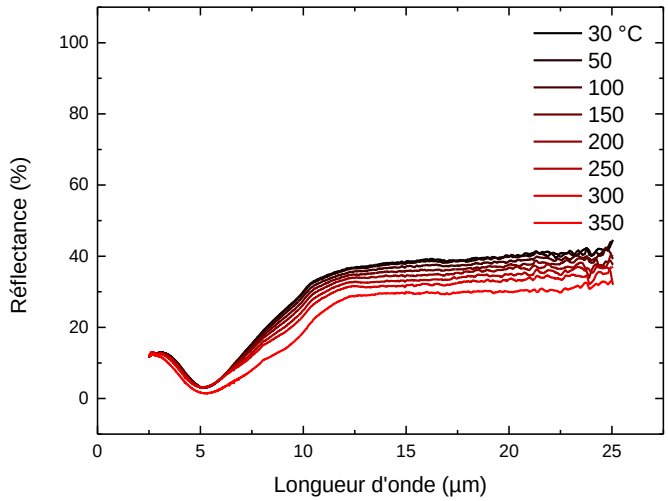


Figure VI-23: propriétés infrarouges à différentes températures d'un échantillon de $LaCoO_3$ après nitruration à 530 °C pendant 6 h

VI.2 Dopage cationique

VI.2.1 Dopage au nickel

Le choix du nickel comme dopant a été motivé par :

- Sa proximité avec le cobalt dans le tableau périodique. Le nickel dispose d'un électron supplémentaire à injecter dans la structure de bande.
- Les nickelates de terre rare ont également une transition métal-isolant, mais à plus basse température que les cobaltites
- Le dopage au nickel a déjà été étudié par Robert et al. [18]–[21] pour augmenter les propriétés thermoélectriques des cobaltites

La Figure VI-24 présente des mesures de la résistivité d'échantillons de $LaCoO_3$ avec différents dopages en nickel obtenues par Robert et al. [18]. Un faible dopage au nickel induit une diminution de la résistivité de la cobaltite accompagnée par un léger décalage vers les basses températures.

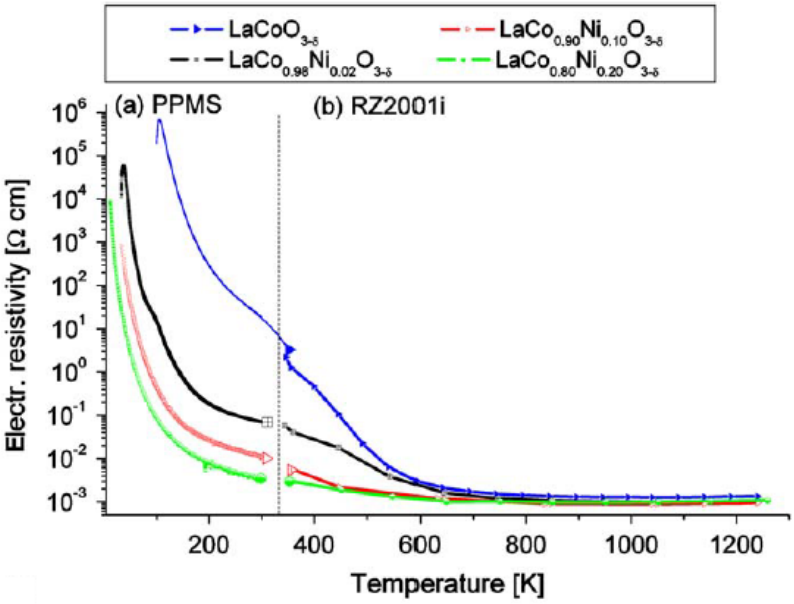


Figure VI-24: Mesure de la résistivité électrique d'une pérovskite $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$ en fonction de la température [18]

Les essais de dopage ont été réalisés à l'aide d'une enceinte de pulvérisation à trois cathodes connectée au TUBE de l'IJL. La cible de nickel a été installée sur la troisième cathode alimentée par un générateur radiofréquence pour contrôler les teneurs en nickel des dépôts. Les paramètres électriques appliqués sur les cibles de lanthane et de cobalt sont les mêmes que celles appliqués au cours du chapitre 3, par conséquent, le nickel est un ajout dans la structure. Nous avons pu réaliser trois dopages pour $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$: x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 avec des puissances appliquées au nickel de 20 ;30 ;40 W respectivement. Les échantillons ont ensuite été recuits à 525 °C pendant 10 min.

La Figure VI-25 présente les diffractogrammes des échantillons de $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$ pour x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 après recuit. Pour x = 0,1 et 0,2, la structure est rhomboédrique R-3c en accord avec ceux de Robert et al. La structure pour x = 0,3 peut être indexée comme cubique.

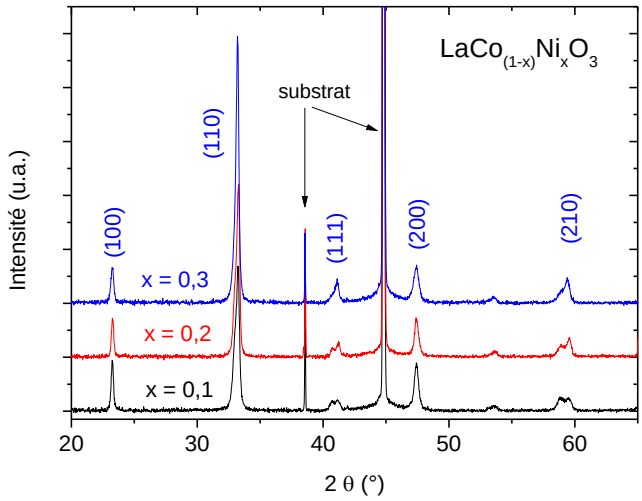
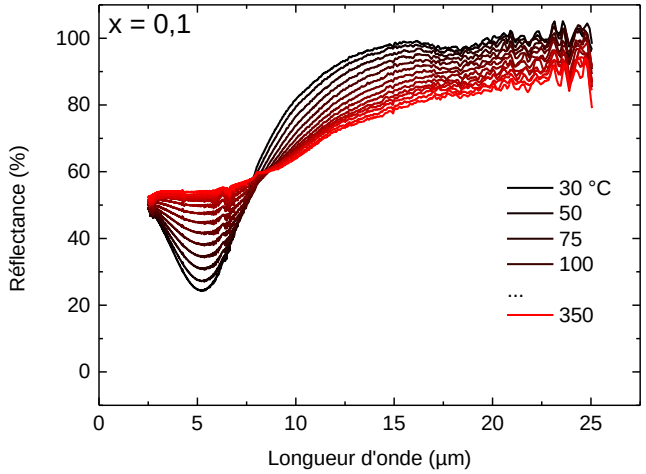


Figure VI-25: diffractogramme de $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$ après recuit à 525 °C pendant 10 min à différentes valeurs de x

Les propriétés optiques des échantillons dopés ont été évaluées par spectroscopie infrarouge Figure VI-26. Pour x = 0,1 l'allure du spectre est proche de celle observée dans le cas du composé pur présenté au chapitre 3. Nous avons pu évaluer une variation d'émissivité de 19 % entre 30 et 350 °C. Les dopages à 0,2 et 0,3 présentent une variation de réflectance en fonction de la température, mais de très faible amplitude.



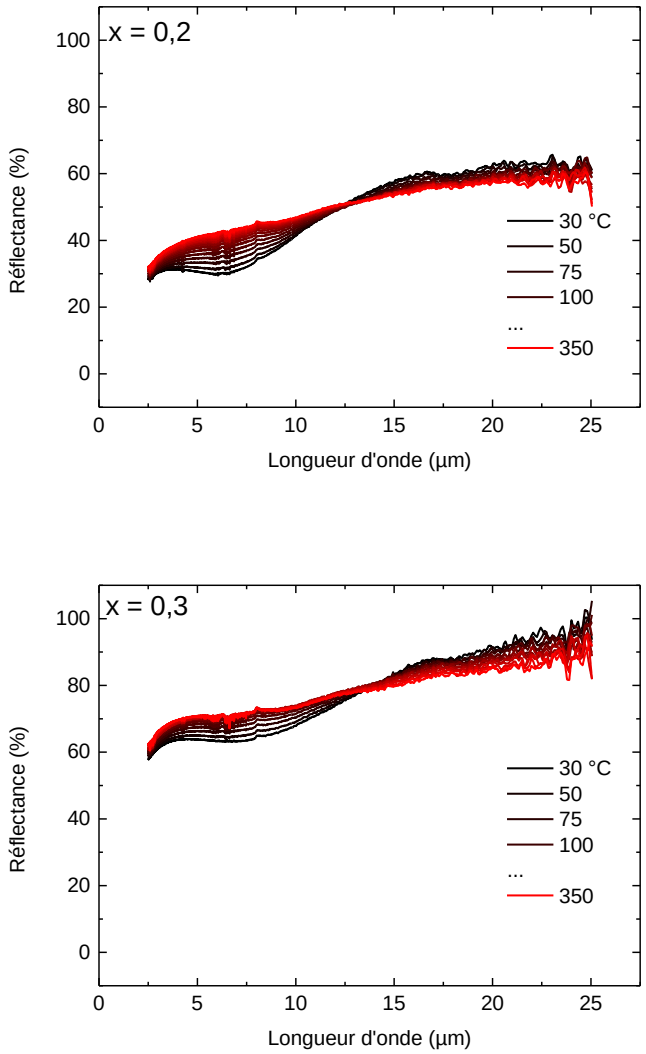


Figure VI-26: Mesure de la réflectance infrarouge en fonction de la longueur d'onde à différentes températures pour des échantillons de $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$

Pour permettre de comparer les températures de transition, l'émissivité à 8 µm en fonction de la température est tracée Figure VI-27. Cette représentation nous permet de constater que le maximum de l'émissivité à 8 µm est atteint à 200 °C dans le cas de $LaCoO_3$ pur quand il semble être atteint autour de 125 °C pour le composé $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$. Néanmoins, l'émissivité du film dopé en nickel n'est que très peu influencée par la variation de température, rendant ainsi ce matériau peu propice pour l'application considérée.

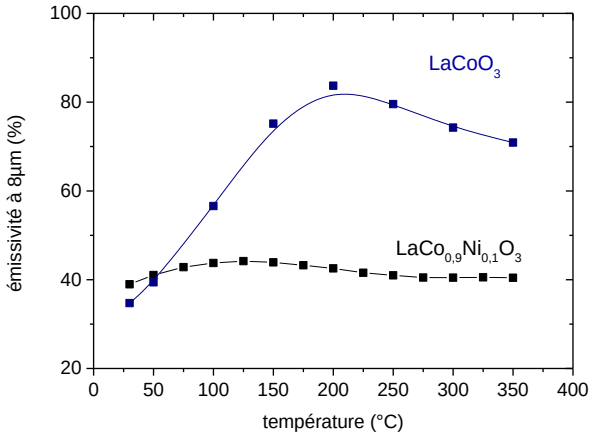


Figure VI-27: Tracé de l'émissivité à 8 µm en fonction de la température pour un échantillon de $LaCoO_3$ comparée à $LaCo_{0,9}Ni_{0,1}O_3$

VI.2.2 Dopage au calcium

Un dopage par trou électronique avec l'insertion d'un atome bivalent de la famille des alcalino-terreux comme le calcium, le strontium ou le baryum pour remplacer une fraction du lanthane va provoquer l'apparition d'une valence mixte Co^{3+}/Co^{4+}. Dans cette configuration les deux états de spin existent toujours, mais il est possible de jouer sur l'état de spin du matériau en jouant sur la fraction de dopant [22]. Señaris-Rodriguez et Goodenough [23] ont pu tracer la Figure VI-28 montrant les différentes phases obtenues en fonction de la température et du dopage au strontium, témoignant des différents états de spin du matériau. Néanmoins, les ions Co^{4+} ne peuvent pas donner lieu à une transition de spin, par conséquent, le dopage ne doit pas être trop important sous peine de supprimer les transitions [24].

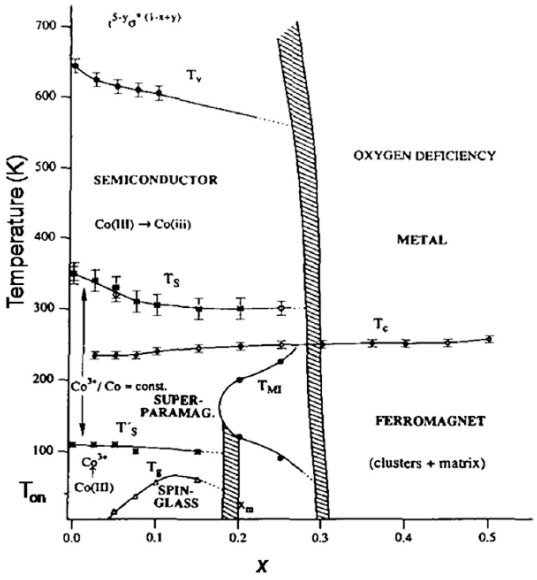


Figure VI-28: Diagramme de phase des composés $La_{1-x}Sr_xCoO_3$

Les effets du dopage au strontium, de la famille des alcalino-terreux, ont été démontrés sur la variation de résistivité des composés $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (Figure VI-29) [25]. En ce qui, nous concerne nous avons choisi d'effectuer le dopage par trou électronique avec une cible de calcium dont les paramètres de dépôt sont connus pour notre enceinte de dépôt. Jusqu'à présent, les études de dopage au calcium n'ont pas traité de la transition métal isolant, mais des effets structuraux ou les effets sur le cycle ferromagnétique par exemple [26], [27].

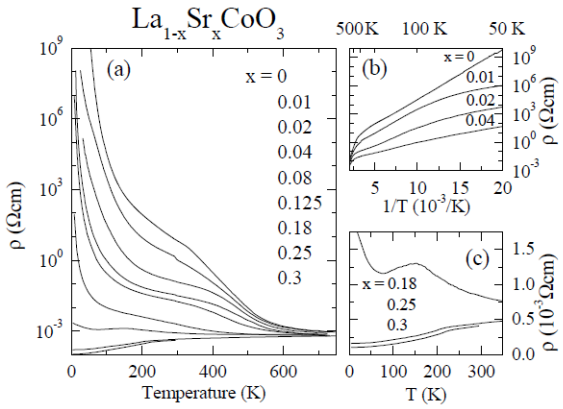


Figure VI-29: Mesure de la résistivité en fonction de la température sur des échantillons de type $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ [25]

Nos dopages au calcium ont été réalisés dans une enceinte à trois magnétrons en plaçant une cible de calcium alimentée par un générateur RF. Nous avons été en mesure de réaliser trois dopages approximativement : x = 0,02 ; 0,04 ; 0,06 avec une incertitude élevée de ± 0,01. Le rendement de pulvérisation du calcium dans une atmosphère argon oxygène est très faible. En effet, les puissances appliquées au calcium de 20 ;40 ;60 W n'ont permis d'obtenir que de

très faibles quantités de calcium. Les échantillons ont été recuits à 525 °C, les diffractogrammes des échantillons après recuits sont présentés Figure VI-30. D'après nos mesures, la structure passe d'une phase rhomboédrique à cubique pour x > 0,04, cette valeur est très en deçà de celle référencée par Kumar [27] qui n'observe pas ce changement avant x = 0,6, mais les auteurs utilisent une méthode de synthèse par précipitation pour l'obtention de poudres, ce qui pourrait expliquer cette différence de comportement.

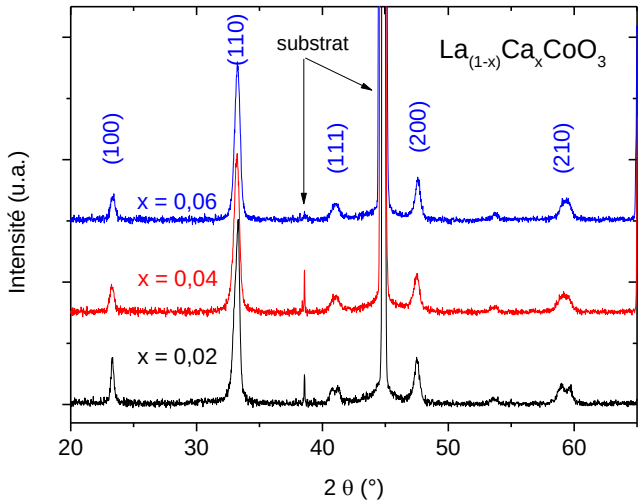
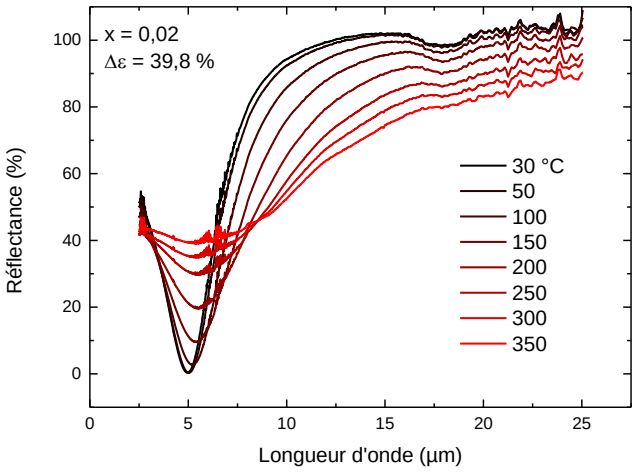
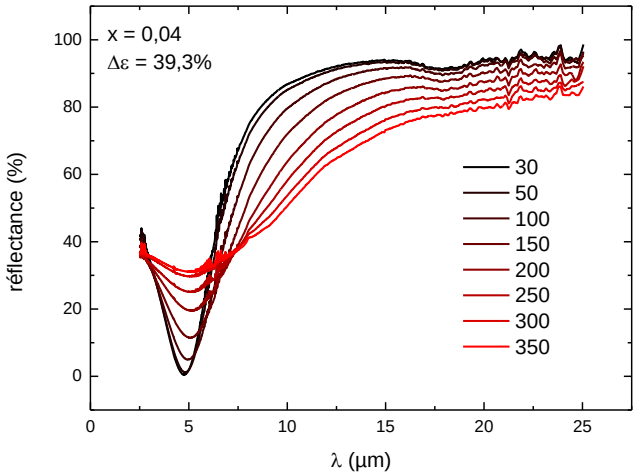


Figure VI-30 : diffractogramme de $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ après recuit à 525 °C pendant 10 min à différentes valeurs de x

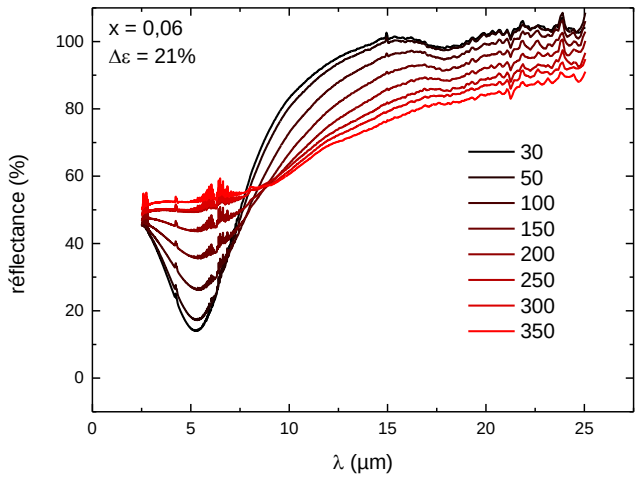
Les propriétés infrarouges de nos films dopés au calcium ont été étudiées Figure VI-31. Les mesures de la réflectance en fonction de la température pour x = 0,02 et 0,04 présentent les mêmes caractéristiques et des variations d'émissivité équivalentes à celles observées sur le composé non dopé. Seul l'échantillon dopé x = 0,06 présente une variation d'émissivité plus faible avec seulement 21 %.



a)



b)



c)

Figure VI-31: Mesure de la réflectance infrarouge en fonction de la longueur d'onde à différentes températures pour des échantillons de $La_{1-x}Ca_xCoO_3$

Pour permettre de comparer les températures de transitions, l'émissivité à 8 µm en fonction de la température est tracée Figure VI-32. Cette représentation nous permet de constater que le maximum de l'émissivité à 8 µm semble être atteint autour de 125 °C pour le composé $La_{1-0,04}Ca_{0,04}CoO_3$, les autres dopages n'ont pas d'effet notable sur la température de transition, mais diminue l'amplitude de la transition.

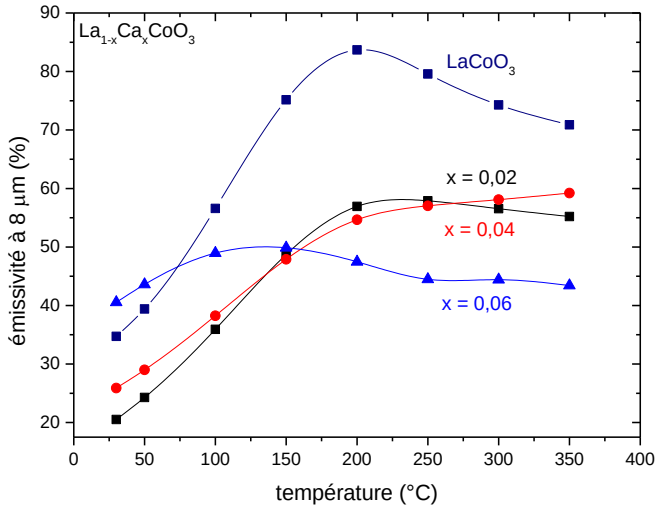


Figure VI-32: Tracé de l'émissivité à 8 µm en fonction de la température pour un échantillon de $LaCoO_3$ comparée à $La_{1-x}Ca_xCoO_3$

VI.3 Conclusions

Nous avons tenté de modifier la température de transition métal isolant ainsi que l'amplitude de la variation d'émissivité par l'intermédiaire d'un dopage anionique ou cationique.

Lors des essais de dopage à l'azote, nous n'avons pas été en mesure de stabiliser l'azote dans la structure que ce soit par une méthode d'insertion directe en cours de pulvérisation ou avec une étape de nitruration ionique. Cet échec peut trouver plusieurs origines, comme la difficulté à oxyder le Co^{III} en Co^{IV} ou la forte conductivité de la pérovskite vis-à-vis de l'oxygène. Néanmoins, l'utilisation du procédé RGPP s'est révélée intéressante pour la fabrication de matériau poreux.

Nous avons également démarré des investigations pour deux dopages cationiques à partir de nickel ou de calcium. Les composés de type $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$ avec $x > 0,1$ semblent avoir perdu la capacité à faire varier leur émissivité en fonction de la température. Le composé $LaCo_{0,9}Ni_{0,1}O_3$ bénéficie toujours d'une variation d'émissivité, mais la variation est amoindrie par rapport au

composé non dopé, néanmoins, elle semble avoir été légèrement décalée en température. Il pourrait être intéressant de poursuivre avec des teneurs en nickel plus faibles. Des observations semblables ont été faites sur le comportement des échantillons dopés au calcium : peu d'influence pour des dopages x = 0,02 et 0,04 et une diminution de la variation d'émissivité pour les dopages supérieurs.

VI.4 Références

[1] G. Sierra Gallego, N. Marín Alzate, et O. Arnache, « A novel $LaFeO_{3-X}N_X$ oxynitride. Synthesis and characterization », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 549, p. 163-169, févr. 2013.

[2] E. Haye *et al.*, « $LaFeO_xN_y$ perovskite thin films: Nitrogen location and its effect on morphological, optical and structural properties », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 724, p. 74-83, nov. 2017.

[3] C. Rousselot et N. Martin, « Influence of two reactive gases on the instabilities of the reactive sputtering process », *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, p. 206-210, juill. 2001.

[4] Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, et N. Yamazoe, « Influence of constituent metal cations in substituted $LaCoO_3$ on mixed conductivity and oxygen permeability », *Solid State Ionics*, vol. 48, n° 3-4, p. 207-212, nov. 1991.

[5] V. V. Kharton *et al.*, « Processing, microstructure and properties of $LaCoO_{3-\delta}$ ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, n° 13, p. 2301-2309, nov. 2001.

[6] C. H. Chen, « Ionic conductivity of perovskite $LaCoO_3$ measured by oxygen permeation technique », *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27, n° 1, p. 71-75, 1997.

[7] K. Huang, « Characterization of Sr-Doped $LaMnO_3$ and $LaCoO_3$ as Cathode Materials for a Doped $LaGaO_3$ Ceramic Fuel Cell », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 11, p. 3630, 1996.

[8] N. Martin, A. R. Bally, P. Hones, R. Sanjinés, et F. Lévy, « High rate and process control of reactive sputtering by gas pulsing: the Ti–O system », *Thin Solid Films*, vol. 377-378, p. 550-556, déc. 2000.

[9] N. Martin, R. Sanjinés, J. Takadoum, et F. Lévy, « Enhanced sputtering of titanium oxide, nitride and oxynitride thin films by the reactive gas pulsing technique », *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, p. 615-620, juill. 2001.

[10] N. Martin *et al.*, « Correlation between processing and properties of TiO_xN_y thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing technique », *Applied Surface Science*, vol. 185, n° 1-2, p. 123-133, déc. 2001.

[11] N. Martin *et al.*, « Reactive sputtering of TiO_xN_y coatings by the reactive gas pulsing process », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 18, p. 7727-7732, juin 2007.

[12] N. Martin *et al.*, « Reactive sputtering of TiO_xN_y coatings by the reactive gas pulsing process: Part III: The particular case of exponential pulses », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 18, p. 7733-7738, juin 2007.

[13] N. Martin *et al.*, « Reactive sputtering of TiO_xN_y coatings by the reactive gas pulsing process. Part I: Pattern and period of pulses », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 18, p. 7720-7726, juin 2007.

[14] C. Petitjean, M. Grafouté, C. Rousselot, et J. F. Pierson, « Reactive gas pulsing process: A method to extend the composition range in sputtered iron oxynitride films », *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, n° 19, p. 4825-4829, juin 2008.

[15] M. Grafouté, C. Petitjean, A. Diama, J. F. Pierson, J. M. Greneche, et C. Rousselot, « Structural investigations of iron oxynitride multilayered films obtained by reactive gas pulsing process », *Surface and Coatings Technology*, vol. 272, p. 158-164, juin 2015.

[16] T. Czerwiec, H. Michel, et E. Bergmann, « Low-pressure, high-density plasma nitriding: mechanisms, technology and results », *Surface and Coatings Technology*, vol. 108-109, p. 182-190, oct. 1998.

[17] O. H. Hansteen, H. Fjellvåg, et B. C. Hauback, « Crystal structure, thermal and magnetic properties of $La_3Co_3O_8$. Phase relations for $LaCoO_{3-\delta}$ ($0.00 \leq \delta \leq 0.50$) at 673 K », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 8, n° 9, p. 2081-2088, 1998.
[18] R. Robert, L. Bocher, M. Trottmann, A. Reller, et A. Weidenkaff, « Synthesis and high-temperature thermoelectric properties of Ni and Ti substituted $LaCoO_3$ », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, n° 12, p. 3893-3899, déc. 2006.
[19] R. Robert, M. Aguirre, P. Hug, A. Reller, et A. Weidenkaff, « High-temperature thermoelectric properties of Ln(Co, Ni)O_3 (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy) compounds », *Acta Materialia*, vol. 55, n° 15, p. 4965-4972, sept. 2007.
[20] F. Li et J.-F. Li, « Effect of Ni substitution on electrical and thermoelectric properties of $LaCoO_3$ ceramics », *Ceramics International*, vol. 37, n° 1, p. 105-110, janv. 2011.
[21] V. Kumar, R. Kumar, D. K. Shukla, S. Gautam, K. Hwa Chae, et R. Kumar, « Electronic structure and electrical transport properties of $LaCo_{1-x}Ni_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) », *Journal of Applied Physics*, vol. 114, n° 7, p. 073704, août 2013.
[22] S. Tsubouchi, T. Kyômen, et M. Itoh, « Calorimetric study of $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) : Evidence for long-range ferromagnetic ordering for $x >\sim 0.3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 9, p. 094437, mars 2003.
[23] M. A. Señarís-Rodríguez et J. B. Goodenough, « Magnetic and Transport Properties of the System $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.50$) », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 118, n° 2, p. 323-336, sept. 1995.
[24] R. Mahendiran et A. K. Raychaudhuri, « Magnetoresistance of the spin-state-transition compound $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 22, p. 16044-16052, déc. 1996.
[25] M. Kriener *et al.*, « Structure, magnetization, and resistivity of $La_{1-x}M_xCoO_3$ (M = Ca, Sr, and Ba) », *Physical Review B*, vol. 69, n° 9, mars 2004.
[26] K. Kleveland *et al.*, « Ferroelastic Behavior of $LaCoO_3$-Based Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, n° 9, p. 2029-2033, déc. 2004.
[27] D. A. Kumar *et al.*, « Effect of calcium doping on $LaCoO_3$ prepared by Pechini method », *Powder Technology*, vol. 235, p. 140-147, févr. 2013.

Résumé : Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude du système $LaCoO_3$ élaboré sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron réactive. La première partie de ce travail est dédiée à l'étude des paramètres de synthèse permettant l'obtention d'un film homogène cristallin. Les influences sur la transition thermochrome des paramètres de traitement thermique et de la pression de dépôt sont discutées. Nous avons montré qu'il était possible de contrôler le rapport entre les phases cubique et rhomboédrique ainsi que la taille des cristallites en optimisant les paramètres de synthèse. Dans une seconde partie, nous avons étudié en détail les changements de propriétés de nos échantillons à l'aide du rayonnement synchrotron et de la microscopie électronique en transmission. Nos mesures ont montré que la phase cubique et la taille de cristallites influent le spin des atomes de cobalt et donc sur la nature des liaisons Co-O. Nous avons mis en évidence qu'une microstructure fine et une phase rhomboédrique augmentent l'effet thermochrome et l'amplitude optique de la transition grâce à une augmentation de la densité de population au niveau de Fermi et une diminution du gap optique.

Abstract : The present PhD work is focused on the study of the $LaCoO_3$ system deposited as a thin film by reactive magnetron sputtering. The first part of this work is dedicated to the influence of the deposition parameters on the film structure. The influences of heat treatment parameters and deposition total pressure on the thermochromic transition are discussed. We have shown that it is possible to control the ratio between the cubic and rhombohedral phases as well as the size of the crystallites through the control of our parameters. In a second part, we studied in detail the properties changes using synchrotron radiation and transmission electron microscopy. Our measurements have shown that the cubic phase and the crystallites size influence the spin of cobalt atoms and therefore the nature of the Co-O bonds. We have shown that a fine microstructure and a rhombohedral phase increase the thermochromic effect and the optical switch of the transition thanks to an increase in the population density at the Fermi level and a decrease of the optical gap.