HAL
open science

Élaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes

Daria Kharkhan

▶ **To cite this version:**

Daria Kharkhan. Élaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0280 . tel-02746663

HAL Id: tel-02746663

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02746663v1

Submitted on 3 Jun 2020

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THÈSE

pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des Matériaux

présentée par:

Daria KHARKHAN

Élaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes

---

Soutenue publiquement le 13 Décembre 2019 à Nancy devant le jury composé de :

M. Patrick LAFFEZ	Professeur des universités – HDR, Laboratoire GREMAN, Université de Tours – CNRS	Rapporteur
Mme. Laurence MECHIN	Directrice de recherche – HDR, Laboratoire GREYC, Université de Caen – CNRS	Rapporteuse
M. Jérémie DREVILLON	Maître de Conférences, Institut Pprime, Université de Poitiers – CNRS	Examinateur
Mme. Valérie POTIN	Maître de Conférences – HDR, Laboratoire ICB, Université de Bourgogne, CNRS	Examinatrice
Mme Emilie GAUDRY	Professeur des université, HDR, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine – CNRS	Examinatrice
M. Fabien CAPON	Maître de Conférences, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine – CNRS	Co-encadrant
M. Silvère BARRAT	Professeur des université, HDR, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine – CNRS	Directeur de thèse
M. Nicolas PORTHA	Responsable de la production et R&D couches solaires, Viessmann France SAS	Invité

Institut Jean Lamour, UMR 7198, ARTEM – CS 50840-54011 Nancy Cedex
Université de Lorraine – Ecole doctorale Chimie – Mécanique – Matériaux – Physique (C2MP)

Борітеся – поборете!
Вам Бог помогає!
За вас правда, за вас слава
І воля святая!

Маме,

Тамаре

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je tiens à remercier Viessmann Faulquemont SAS pour avoir financé mes travaux et Monsieur **Nicolas PORTHA** pour la bienveillance qu'il m'a accordée.

Je voudrais remercier Monsieur **Jean-François Pierson** pour m'avoir accepté au sein de son département. Je voudrais aussi exprimer toute ma gratitude à Madame **Emilie GAUDRY** qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de thèse. Je remercie également Monsieur **Patrick LAFFEZ** et Madame **Laurence MECHIN** d'avoir rapporté mon travail, ainsi que Monsieur **Jérémie DREVILLON** et Madame **Valérie POTIN** de l'avoir l'examiné.

Ma profonde reconnaissance va à mon directeur de thèse Monsieur **Silvère BARRAT** ainsi que mon co-directeur Monsieur **Fabien CAPON** pour leurs savoir-faire, disponibilités et bons conseils et qui ont su me guider tout au long de ce travail. Merci d'être toujours compréhensifs et patients avec moi et de votre bonne humeur.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur **David PILLOUD** qui m'a aidé énormément durant mon travail. Merci beaucoup pour ta patience, tes conseils et ton grand professionnalisme qui m'est vraiment exemplaire ! Mais plus que ça, merci beaucoup de m'avoir supporté quand j'en avais le plus besoin. Travailler avec toi était un véritable plaisir et je te souhaite un grand succès professionnel que sans doute tu mérites !

Je tiens aussi à remercier Madame **Stéphanie BRUYERE** non seulement pour les analyses MET, mais aussi pour son attitude chaleureuse envers moi et son aide mentale.

Je souhaite également remercier Monsieur **David HORWAT** de m'avoir permis d'assurer une charge d'enseignement parallèlement à ce travail de recherche, l'expérience qui m'a été très enrichissante.

Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des personnes m'ayant aidé au déroulement de la thèse, et également tous mes collègues doctorants qui ont largement contribué à la bonne ambiance du labo !

Quiero agradacer a mi querido **Antonio** por haber rellenado mi vida con alegría. Por como eres, por tu apoyo, tu ternura, tu comprensión y la motivación que me dabas durante esta tesis. Solo por encontrarnos valió la pena hacer este camino tan largo y duro. TK !

Я хочу сказать спасибо моему самому родному **Диме** за любовь, заботу, понимание и поддержку во всех моих начинаниях.

Спасибо моей любимой сестре **Даше** за то, что ты всегда рядом через года и несмотря на расстояния. Невозможно выразить словами как я дорожу тобой и нашей дружбой! Спасибо за твое умение не только поддержать и найти нужные слова в трудную минуту, но и искренне порадоваться моим успехам… Ты помнишь Стрельню ?

Спасибо моей partner in crime **Насте Павлик**, с которой мы вместе проделали этот путь. Спасибо за ожидание пятниц, чайные паузы, поездки, раговоры и столько еще всего! Стоило приехать в Нанси хотя бы ради знакомства с тобой.

Спасибо **Даше Жемчужниковой** за ее поддержку, умение выслушать и преободрить!

Спасибо моим дорогим **Юре** и его прекрасной жене **Варе**, **Наташе**, **Насте** и **всем моим друзьям в России** за то, что я всегда знаю, что меня ждут дома.

Но в самую первую очередь я хочу сказать спасибо моей **маме Ирине** и моей тете **Тамаре**, которые всегда так сильно переживают за меня. Эту диссертацию я посвящаю вам и надеюсь, что вы будете мною гордиться!

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le thermochromisme est l'aptitude de certains matériaux à changer de manière réversible ses propriétés optiques en fonction de la température grâce à une transition métal-isolant. Sa présence permet d'envisager de très nombreuses applications dans différents domaines. Parmi ces applications, on peut distinguer la régulation thermique en intégrant une couche thermochrome dans le revêtement des capteurs solaires plans destinés à la production d'eau chaude. Pour absorber un maximum d'énergie solaire lorsque le capteur est en fonctionnement et en même temps éviter des pertes d'énergie lorsque la température désirée est atteinte, le revêtement possède les propriétés suivantes. Il doit à la fois absorber 90% de l'énergie solaire dans la gamme de longueurs d'onde visible ($0,4 < \lambda < 0,8$ µm) et proche infrarouge ($0,8 < \lambda < 2,5$ µm) et il doit émettre moins de 10% de rayonnement infrarouge dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 6 et 10 µm.

Les deux thèses CIFRE antérieures (A. Corvisier, 2014 et A. Didelot, 2016) ont mis en évidence les bons rendements de capteurs solaires thermochromes à base de VO_2 commercialisés sous le nom de ThermProtect® par la société Viessmann. Cette couche sélective auto-adaptative, pour laquelle l'effet thermochrome est atteint à 68°C, a permis de remplacer le revêtement conventionnel en bicouche CrN/CrON qui provoquait une surchauffe de l'installation et entre autres la dégradation de son fluide caloporteur. Lorsque VO_2 arrive à sa température de transition, le passage à l'état métallique provoque une augmentation de l'émissivité ce qui permet une évacuation de la chaleur sous forme de rayonnement.

Cependant, les résultats obtenus avec le logiciel ScenoCalc couramment utilisé pour calculer l'énergie annuelle produite pas un capteur solaire, montrent de mauvais rendements d'un capteur solaire à base de VO_2. En effet, pour ce genre de test, le logiciel simule le rendement du capteur solaire pour 25, 50 et 75°C et le résultat final est la moyenne de ces mesures. A 75°C, l'émissivité de VO_2 qui a transité est de l'ordre de 42% ce qui mène à la sous-évaluation des performances du capteur solaire, et dans certains cas à une perte de part de marché pour la société Viessmann. De plus, les simulations effectuées par Viessmann montrent qu'une régulation optimale de la température est atteinte pour une couche sélective transitant à 100°C. C'est pourquoi l'Institut Jean Lamour a proposé ce travail, dont le but est d'étudier les pérovskites de terres rares susceptibles de remplacer avantageusement le VO_2.

Le travail a porté sur deux familles de pérovskites : les cobaltites et les nickelates de terres rares. Un tel choix se fonde sur des travaux antérieurs rapportant le comportement thermochrome similaire à celui du VO_2, et la possibilité d'ajuster la température de transition

de ces matériaux en modifiant la taille de la terre rare. L'expérience de l'équipe 202 de l'Institut Jean Lamour spécialisée dans l'élaboration et la fonctionnalisation des couches minces a logiquement mené au choix de la pulvérisation cathodique magnétron comme mode de fabrication des films.

L'étude de l'élaboration et l'optimisation des pérovskites de terres rares sous forme de films minces, ainsi que les résultats sur les propriétés optiques, seront présentés dans ce manuscrit sous forme de quatre chapitres.

Le premier chapitre fournit des informations sur le groupe Viessmann et ses produits ainsi que l'analyse détaillée des défis auxquels l'entreprise est confrontée dans le domaine du chauffage renouvelable. En outre, il comprend une revue de la littérature sur les matériaux pérovskite des familles de type cobaltites et nickelates. Il y sera également reporté un état de l'art des différentes méthodes de synthèse couramment utilisées, ainsi que les nombreux domaines d'application.

Le deuxième chapitre comprend une description des méthodes expérimentales et de caractérisation utilisées pour synthétiser puis analyser les films minces obtenus. Le principe de la technique PVD utilisée ainsi que les méthodes de caractérisations telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à balayage (MEB) et à transmission (MET) ainsi que la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS), la spectroscopie de photoémission X (XPS), la spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) et la caméra thermique sont détaillées.

Le troisième et le quatrième chapitre reportent l'étude des paramètres de la synthèse de couches minces de cobaltite de lanthane $LaCoO_3$ et des nickelates de terres rares $ReNiO_3$ (avec Re = La, Nd, Sm). Les résultats sur le comportement thermochrome de ces matériaux obtenus par différentes méthodes d'évaluation seront présentés et discutés.

Table des matières

CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 15

I.1 Contexte industriel 17

I.1.1 Énergie renouvelable.....16

I.1.2 Viessmann Faulquemont SAS 16

I.1.3 Capteurs solaires thermiques Viessmann.....17

I.1.4 Production à l'échelle industrielle.....20

I.1.5 Facteur économique 21

I.2 Thermochromie et régulation thermique passive.....22

I.2.1 Notion de thermochromie 22

I.2.2 Régulation thermique passive 22

I.2.3 Nature de la transition métal/isolant 25

I.2.4 Calcul d'émissivité.....26

I.3 Pérovskites de terres rares 27

I.3.1 Généralités sur la structure.....26

I.3.2 Système $LaCoO_3$.....28

I.3.2.1 Propriétés et applications 28

I.3.2.2 Modes de synthèse 30

I.3.2.3 Transitions dans le $LaCoO_3$ 31

I.3.3 Nickelates de terres rares 33

I.3.3.1 Système $LaNiO_3$.....34

I.3.3.2 Systèmes $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$ 35

I.3.3.2 (a) Structure cristallographique.....35

I.3.3.2 (b) Propriétés et applications.....35

I.3.3.2 (c) Modes de synthèse.....36

I.3.3.2 (d) Transition métal/isolant dans $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$ 37

I.3.3.2 (e) Rôle de l'oxygène dans la transition métal/isolant des nickelates.....41

I.4 Conclusions.....42

CHAPITRE II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....53

II.1 Élaboration des couches minces 55

II.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron. Généralités. 55

II.1.2 Principe de fonctionnement 56

II.1.3 Rendement de pulvérisation 54

II.1.4 Vitesse de pulvérisation.....54

II.1.5 Eff et magnétron 55
II.1.6 Pulvérisation en mode élémentaire (RPE) et composé (RPC) 60
II.1.7 Préparation du substrat 61
II.1.8 Dispositifs expérimentaux 62
II.2 Méthodes de caractérisation de couches minces ……..……..…64
II.2.1 Profilométrie optique 64
II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 65
II.2.3 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) 66
II.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET) 63
II.2.5 Diffraction des rayons X (DRX) 64
II.2.6 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) 70
II.2.7 Spectroscopie de photoémission X (XPS) 70
II.2.8 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) 71
II.2.9 Caméra thermique 73
II.2.10 Méthode 4-pointes 75
II.3 Conclusions…….....76

CHAPITRE III. ÉLABORATION DES FILMS MINCES DE $LaCoO_3$……...……79
III.1 Élaboration des couches minces de $LaCoO_3$ en mode RPE……...…….….……81
III.1.1 Choix de la régulation 81
III.1.2 Rapport atomique La/Co 82
III.1.3 Détermination de la vitesse et du temps de dépôt 83
III.1.4 Calcul du coefficient de Pilling–Bedworth 84
III.1.5 Homogénéité des dépôts en composition et en épaisseur 85
III.1.6 Détermination des conditions d'oxydation des films 87
III.1.7 Détermination des paramètres de recuit 83
III.2 Caractérisation des couches minces de $LaCoO_3$ …….…….....……..93
III.2.1 Évaluation des propriétés optiques par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 87
III.2.2 Évaluation des propriétés optiques par caméra thermique 96
III.2.3 Évaluation de la microstructure des dépôts par microscopie électronique en transmission (MET) 98
III.2.4 Évaluation de la structure cristallographique des dépôts par microscopie électronique en transmission (MET) 106
III.2.5 Étude de l'influence de la morphologie sur la formation de la pérovskite $LaCoO_3$ et les propriétés optiques éventuelles des films 107
III.2.6 Étude de l'influence de la préoxydation sur la formation de la pérovskite $LaCoO_3$ et les propriétés optiques éventuelles des films 111

III.2.7 Étude de vieillissement « post-dépôt » de la couche métallique non oxydée (dépôts en mode RPE) 109

III.2.8 Réalisation d'un prototype $LaCoO_3$……..…....120

III.3 Conclusions et perspectives……...125

CHAPITRE IV. ÉTUDE DES MECANISMES DE LA SYNTHÈSE ET DES PROPRIÉTÉS THERMOCHROMES DE FILMS MINCES DE NICKELATES DE TERRES RARES …… 129

IV.1 Étude du système $LaNiO_3$……....……131

IV.1.1 Choix des paramètres de dépôt 125

IV.1.1.1 Pression de travail 125

IV.1.1.2 Régimes RPE/RPC et détermination de la quantité d'oxygène nécessaire 125

IV.1.2 Caractérisation structurale..... 127

IV.2 Étude du système $NdNiO_{3-\delta}$…….....135

IV.2.1 Choix des paramètres de dépôt 128

IV.2.1.1 Étude du régime RPE/RPC, du rapport atomique Nd/Ni et de l'épaisseur des films..... 128

IV.2.2 Détermination des paramètres de recuit 130

IV.2.3 Caractérisation électrique..... 131

IV.3 Étude du système $SmNiO_{3-\delta}$…….....142

IV.3.1 Choix des paramètres de dépôt 135

IV.3.2 Régimes RPE/RPC et l'épaisseur de film 136

IV.3.3 Détermination des paramètres de recuit 138

IV.3.4 Évaluation des propriétés optiques par FTIR des films de $SmNiO_{3-\delta}$ recuits..... 140

IV.3.5 Étude de la cinétique de cristallisation des films de $SmNiO_{3-\delta}$ 142

IV.3.6 Détermination du degré d'oxydation de nickel 143

IV.3.7 Évaluation des profils des éléments par SIMS 146

IV.4 Conclusions et perspectives……...154

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES……...159

CHAPITRE I
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Contexte industriel

I.1.1 Énergie renouvelable

Les énergies renouvelables dépassent progressivement les sources d'énergie conventionnelles dans beaucoup de régions et contrairement à celles-ci, elles sont accessibles à l'ensemble de la population mondiale. Cela permet une croissance industrielle rapide et assure la sécurité énergétique, en particulier pour les économies émergentes. Selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE), en 2015, les énergies renouvelables ont déjà dépassé le charbon en termes de capacité installée cumulée **[1]** et une croissance supplémentaire de 43% devrait être atteinte d'ici le 2021 **[2]**.

En Europe, les foyers sont les destinataires finaux de 25% de l'énergie produite, et le secteur du chauffage représente environ 30% de la consommation d'énergie annuelle **[3]**. Les avancées technologiques récentes permettent l'utilisation des énergies renouvelables (et de l'énergie solaire en particulier) à des fins domestiques telles que la production de l'eau chaude sanitaire et le chauffage des locaux. Ainsi, la mise en œuvre des systèmes solaires permet d'économiser jusqu'à 70% sur les coûts d'eau chaude sanitaire **[4]**.

I.1.2 Viessmann Faulquemont SAS

Viessmann Faulquemont SAS est une société française de 550 salariés appartenant au groupe allemand Viessmann SA (11400 salariés) qui est un spécialiste dans les solutions de chauffage. En 2014, Viessmann a établi un partenariat à long terme avec l'Institut Jean Lamour (IJL), l'un des principaux centres de recherche publics européens dans le domaine des matériaux, de la métallurgie et des nanosciences, créant le laboratoire commun "SOLARIS". L'objectif de cette coopération est d'étudier l'efficacité des solutions solaires thermiques et de promouvoir cette technologie en travaillant sur la couche solaire sélective de l'absorbeur.

Étant l'un des principaux fabricants mondiaux de systèmes de chauffage, la société Viessmann Faulquemont SAS possède plus de 30 ans d'expérience dans les systèmes solaires thermiques. En 2010 elle est devenue la seule entreprise européenne à maîtriser l'ensemble du processus de fabrication des capteurs solaires thermiques, en fabriquant sa propre couche sélective solaire avec une production annuelle de plus de 150000 capteurs plans.

I.1.3 Capteurs solaires thermiques Viessmann

Le groupe Viessmann produit deux types de capteurs solaires : les tubes à vide « haute température » et les capteurs plans « basse température ». Un capteur plan **(Figure 1)** est composé d'un absorbeur à revêtement sélectif avec un film antireflet de SiO_2, d'un verre résistant aux chocs et d'une isolation thermique. L'ensemble est monté dans un cadre en aluminium. La surface d'un tel collecteur est de 2,5 m^2.

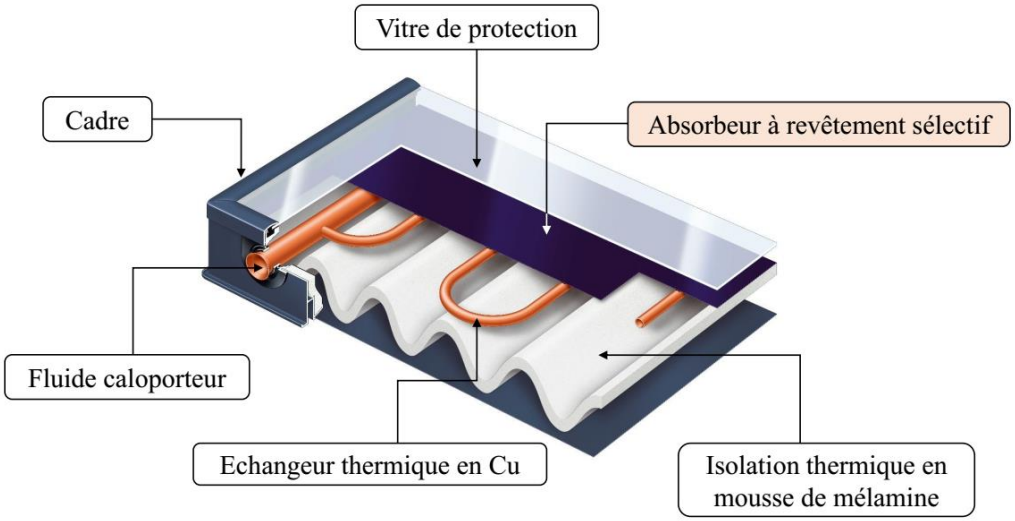

Figure 1. Représentation schématique d'un panneau solaire thermique Viessmann

Le principe de fonctionnement d'un panneau solaire thermique est le suivant : le rayonnement solaire traverse le vitrage et arrive sur l'absorbeur à revêtement sélectif (une couche mince d'environ 0,5 µm déposée par pulvérisation cathodique sur une feuille d'aluminium). La chaleur est transmise au support d'aluminium par conduction, puis au serpentin en cuivre qui est soudé à l'arrière de la feuille. L'énergie est ensuite récupérée par un fluide caloporteur (un mélange à base du glycol) circulant dans le serpentin. Ce fluide est acheminé vers un ballon d'eau chaude à l'aide d'un circulateur. L'échangeur thermique transfère ensuite la chaleur accumulée vers l'eau sanitaire.

Cette technologie permet de chauffer un ballon d'eau sanitaire de 300 litres à 65°C en 3 heures.

Un revêtement absorbant efficace se doit d'être « sélectif », c'est-à-dire posséder à la fois une absorption solaire élevée (> 90%) dans la gamme de longueurs d'onde visible

(0,4 < λ < 0,8 µm) et proche infrarouge (0,8 < λ < 2,5 µm) et une émissivité infrarouge faible (< 10%) dans la plage de longueurs d'onde comprises entre 2,5 et 50 µm. Avec de tels propriétés optiques, le matériau est capable d'absorber un maximum d'énergie solaire tout en minimisant les pertes d'énergie par rayonnement thermique. Cependant, quand l'installation est exposée à un rayonnement solaire fort sur plusieurs heures et lorsque la demande en eau chaude est faible, la température dans le panneau peut atteindre 220 ou 250°C pour une irradiance solaire de 1000 W/m^2 ce qui entraîne la dégradation du fluide caloporteur (au-delà de 170°C). Le capteur solaire rentre alors en stagnation, ce qui entraîne la surchauffe de l'installation et ainsi oblige les fabricants à mettre en place des solutions onéreuses telles que des vases d'expansion qui permettent de gérer les surpressions ou des systèmes basés sur le « *drain back* » (appelé aussi auto-vidange ou drainage gravitaire, qui sont vecteurs à la fois de surcoûts de production et d'entretiens et/ou de pannes supplémentaires).

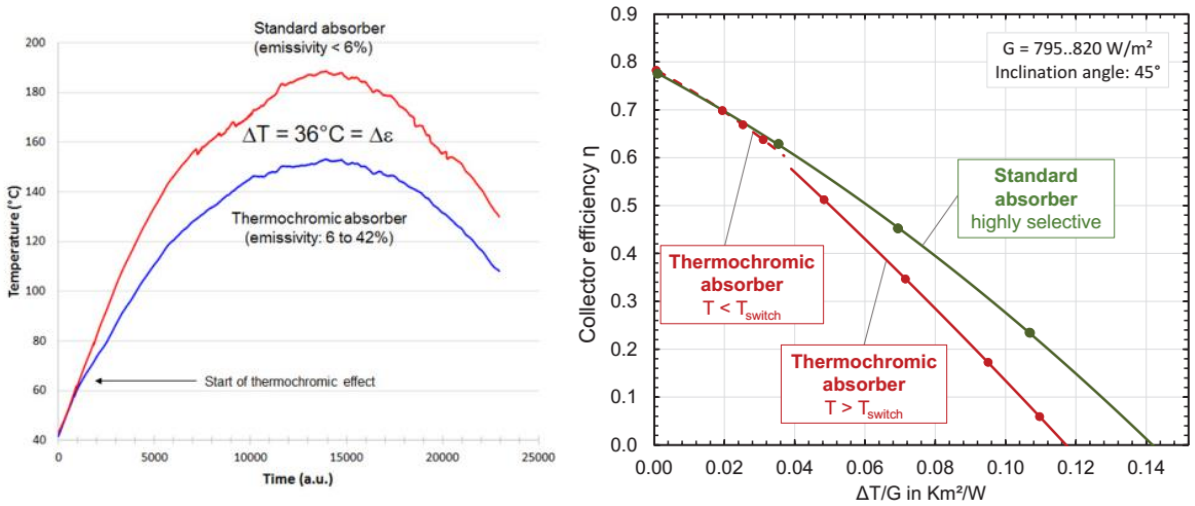

Figure 2. Comparaison de performances de l'absorbeur standard et l'absorbeur sélectif thermochrome [7,8]

Afin de résoudre ce problème, Viessmann Faulquemont a financé deux thèses CIFRE sur une nouvelle couche sélective à émissivité variable (A. Corvisier, 2014 **[5]** et A. Didelot, 2016 **[6]**) dont les résultats ont mis en évidence de bons rendements, sans surchauffe des panneaux solaires équipés d'une couche solaire thermochrome **(Figure 2)**. Cette couche sélective auto-adaptative à base de dioxyde de vanadium (VO_2) est commercialisée depuis en 2016 sous le nom de ThermProtect®.

Bien que la couche sélective réponde parfaitement au problème de surchauffe des capteurs thermiques, un problème d'usage commercial demeure. En effet, dans l'Union Européenne, la production annuelle d'énergie de tout collecteur solaire thermique est calculée à l'aide du logiciel ScenoCalc comme la moyenne des mesures pour trois températures 25, 50 et 75°C. A 75°C ; l'émissivité de VO_2 ayant déjà passé sa transition, elle est de l'ordre de 40%, ce qui conduit à une sous-évaluation de la performance et pénalise la couche sélective thermo-régulée. La société Viessmann a cherché à faire modifier la méthode de calcul qui lui est défavorable, mais sans y parvenir. Une augmentation de la température de transition du capteur permettrait de résoudre le problème, mais cela n'est pas possible avec le matériau VO_2. C'est pourquoi l'Institut Jean Lamour a proposé d'étudier une autre famille de matériaux thermochromes, les pérovskites de terres rares, dont la température de transition est plus élevée et qui sont, par conséquent, de bons candidats pour une couche solaire sélective thermochrome de deuxième génération.

I.1.4 Production à l'échelle industrielle

La production à l'échelle industrielle chez Viessmann se fait avec une machine de pulvérisation cathodique magnétron permettant d'obtenir les films minces homogènes sur une largeur de 1 mètre **(Figure 3)**. Une feuille d'aluminium est utilisée comme substrat, qui une fois introduite dans la machine passe dans un four, puis dans un système de décapage plasma qui rend le substrat le plus propre possible. L'aluminium avance ensuite à l'intérieur de la machine et passe devant plusieurs magnétrons qui permettent le dépôt d'une couche absorbante homogène et d'une couche de silice antireflet permettant une meilleure absorption du rayonnement solaires. La feuille est enfin découpée au format des panneaux solaires.

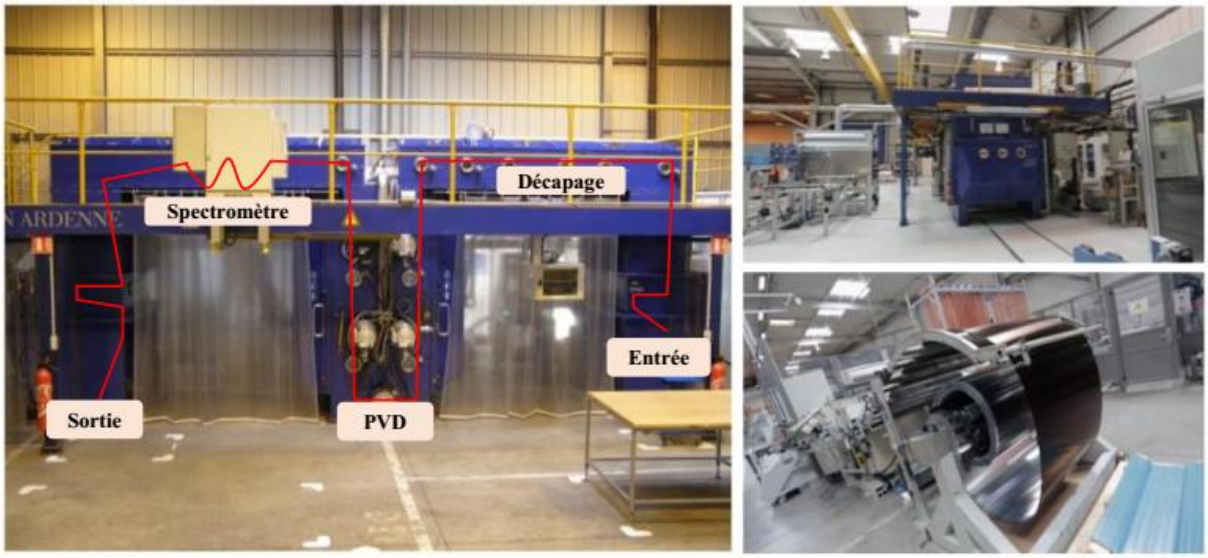

Figure 3. Machine de dépôt industrielle utilisée par la société Viessmann pour la fabrication des panneaux solaires (en rouge : chemin parcouru par le substrat d'aluminium)

Un tel procédé permet un bon contrôle de la qualité, ainsi qu'une production à grande échelle.

Les pérovskites $LaCoO_3$ ainsi que $ReNiO_3$ (Re = La, Nd, et Sm) sont produites selon un procédé de fabrication similaire à celui de la couche VO_2, et elles pourront être synthétisées dans ce réacteur industriel.

I.1.5 Facteur économique

La commercialisation d'un capteur solaire 100% Viessmann, c'est-à-dire équipé de sa propre couche sélective, est apparue sur le marché en 2008, et Viessmann Faulquemont a vendu alors plus de 160000 capteurs plans. En 2016, plus de 80000 capteurs ont été fabriqués, dont environ 60% étaient équipés de revêtements thermochromes. Cela représente une part du chiffre d'affaires de l'usine proche de 15%, soit environ 10 millions d'euros. En 2017, le pourcentage de capteur thermochrome a augmenté jusqu'à 85%. En même temps, une campagne publicitaire a été initiée par la société Viessmann afin de promouvoir le système et d'expliquer le principe de fonctionnement des capteurs solaires thermiques de nouvelle génération à température de stagnation réduite.

La recherche de solution innovante est très active dans le domaine **[9-11], e**t la fabrication de la nouvelle génération des panneaux solaires avec une pérovskite de terres rares comme

couche sélective auto-adaptative rentre parfaitement dans la politique d'innovation de l'entreprise, et permettra aussi de renforcer ses positions sur le marché.

En 2019, Alanod, premier fabricant de couche sélective, mettait sur le marché la couche sélective Mirotherm® Control montrant bien l'intérêt de développer de tels matériaux, mais aussi l'utilité pour Viessmann de continuer à innover dans cette technologie.

I.2 Thermochromie et régulation thermique passive

I.2.1 Notion de thermochromie

La thermochromie est l'aptitude de certains matériaux à changer de manière réversible ses propriétés optique et électrique en fonction de la température, suite aux modifications structurelles.

Contrairement aux composés organiques **[12-14]**, les matériaux inorganiques possédant l'effet thermochrome, basé dans leur cas sur une transition métal/isolant, sont peu nombreux. Cette transition se produit à une température spécifique (nommée T_{MI}) dépendant directement du matériau. La variation de propriétés peut avoir lieu dans des domaines de longueurs d'onde différentes, principalement dans le visible ou l'infrarouge. De tels matériaux sont par conséquence transparents au rayonnement IR (comportement isolant) pour $T < T_{MI}$ et opaques (comportement métallique) pour $T > T_{MI}$. Parmi les composés inorganiques thermochromes, on peut également distinguer VO_2, $ReNiO_3$, $ReMnO_3$ ou encore $ReCoO_3$ (Re = terre rare).

La propriété thermochrome peut trouver de nombreuses applications dans divers domaines, tels la construction **[15-17]**, l'agriculture **[18]**, l'industrie textile **[19-21]** ou l'aérospatiale **[22-25]**. C'est ce dernier cas qui avait inspiré la technologie de la régulation thermique passive des panneaux solaires par les matériaux thermochromes.

I.2.2 Régulation thermique passive

La régulation thermique passive est possible grâce au changement du comportement émissif d'un matériau vis-à-vis de la température. La **Figure 4** décrit le principe de la régulation thermique d'un satellite en utilisant un film mince thermochrome $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$ **[26]**.

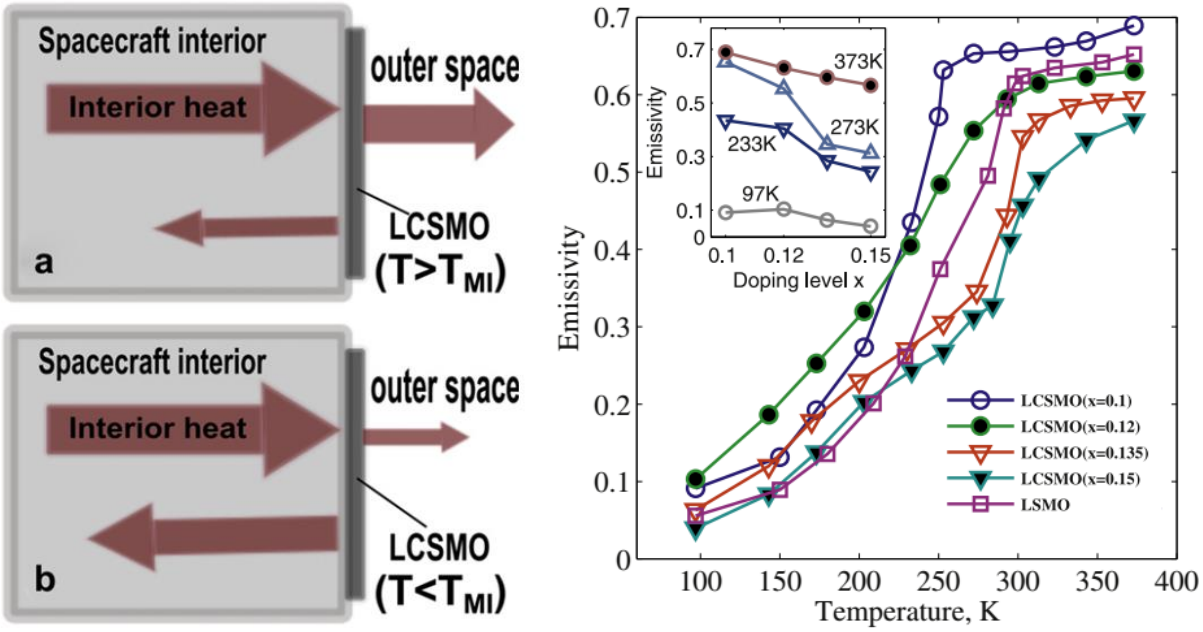

Figure 4. Principe de la régulation thermique d'un satellite par un film mince $La_{0,7}Ca_{0,3-x}Sr_xMnO_3$ (a) état métallique ($T > T_{MI}$), (b) état isolant ($T < T_{MI}$) et les courbes d'émissivité en fonction de la température [26]

Lorsqu'un satellite se trouve à une température $T < T_{MI}$ (son revêtement thermochrome est alors à l'état isolant), la transmittance dans l'infrarouge est élevée (l'émissivité est donc faible), autorisant le passage du rayonnement infrarouge, et permettant ainsi l'échauffement du système. En revanche, dès que la température de transition est dépassée, un comportement métallique est observé. Le matériau devient opaque au rayonnement infrarouge et permet d'évacuer la chaleur (émissivité forte).

La **Figure 5 [5,6]** présente une image obtenue à l'aide d'une caméra thermique sur un échantillon de capteur solaire hybride qui est équipé à la fois de la couche standard et de la couche thermochrome VO_2 placé sur une platine chauffante qui assure la montée en température. La partie supérieure de l'échantillon est recouverte avec la couche sélective de l'ancienne génération (notée BASA), la partie inférieure est couverte avec la couche thermochrome à la base de VO_2 (notée VO_x). La couleur identique des deux parties aux températures basses **(Figure 5 – a)** indique que les deux revêtements ont la même émissivité. Cependant, lorsqu'on augmente la température, on voit clairement que l'émissivité n'est plus la même (**Figure 5 – b, c)**. Dans la zone ciblée par le curseur (région BASA), pour que la température infrarouge (indiquée en haut de l'image thermique) corresponde à la température réelle (100°C), l'émissivité doit être réglée sur 7% (flèche rouge **Figure 5 – b**). Quant à la

partie revêtue avec le matériau thermochrome, son émissivité doit être réglée sur 30% (**Figure 5 – c**).

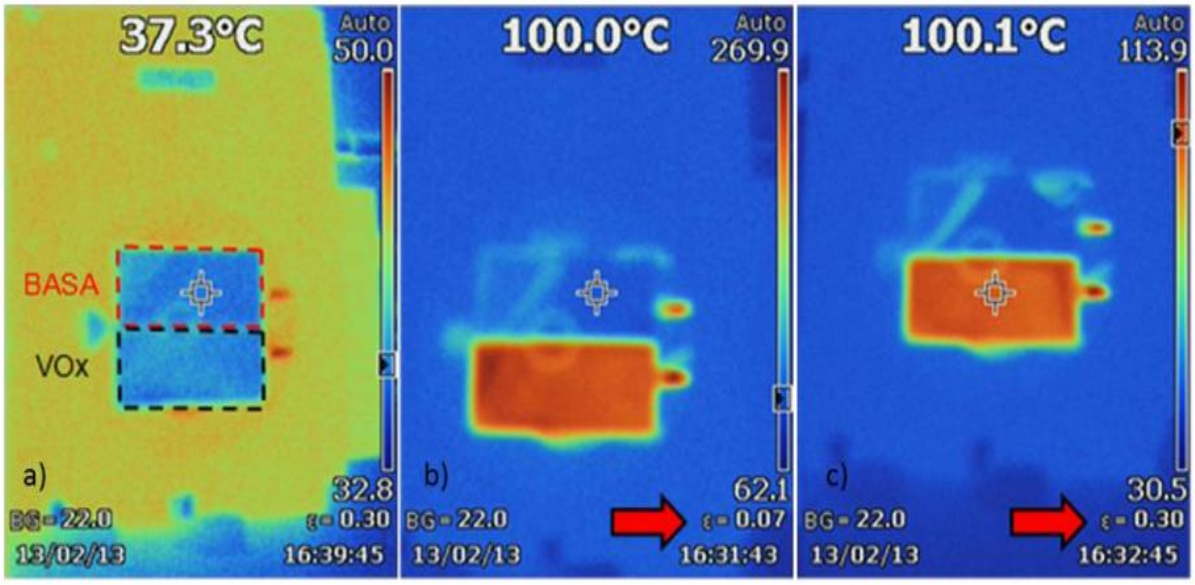

Figure 5. Images thermiques (a – c) d'un capteur solaire hybride recouvert par la couche sélective de l'ancienne génération (partie « BASA ») et le film mince à la base de l'oxyde de vanadium (partie «VOx») [5,6]

La variation d'émissivité peut être également visualisée en réglant l'émissivité de la caméra thermique sur 100%. La température réelle (mesuré avec un thermocouple) en fonction de la température infrarouge (donné par la caméra) permet de déterminer l'émissivité en dessous et au-dessous de la T_{MI} (**Figure 6**).

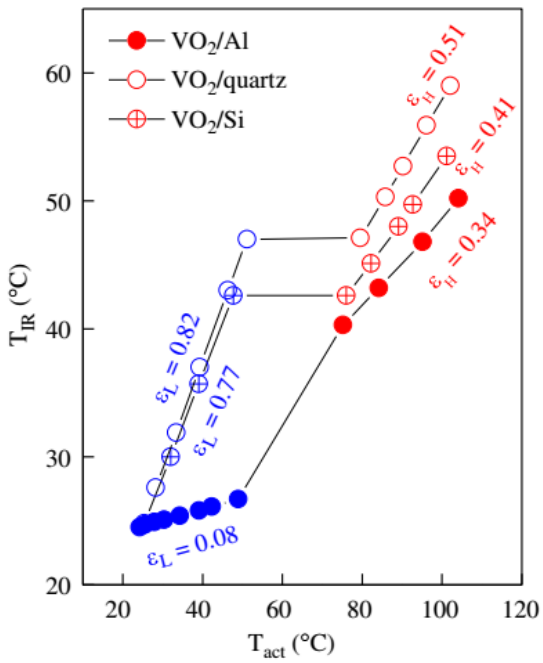

Figure 6. Evaluation de la température déterminée à partir de la thermométrie infrarouge (T_{IR}), en fonction de la température réelle (Tact) des films de VO_2 déposés sur des substrats en Si, quartz et Al [27]

Il faut mentionner ici l'influence du substrat sur le changement d'émissivité pour les matériaux thermochromes. Dans le cas de VO_x, l'augmentation brutale de son émissivité aux hautes températures s'explique par le fait que l'aluminium (le substrat conventionnel chez Viessmann) est un bon réflecteur du rayonnement infrarouge. Comme VO_2 est transparent aux IR aux basses températures, l'émissivité globale du système est gouvernée par l'émissivité du substrat. Cependant, lorsque la température franchit la température de transition, le matériau devient opaque au rayonnement infrarouge et l'émissivité du système correspond, par conséquence, à celle du VO_2. Avec d'autres substrats présentant une émissivité supérieure à celle du dioxyde de vanadium, comme le silicium par exemple, nous observons un comportement inverse **[27]**.

I.2.3 Nature de la transition métal/isolant

Dans le cas des cobaltites et des nickelates de terres rares l'effet thermochrome est dû à la transition métal/isolant, décrite pour la première fois en 1985 par Zaanen, Sawtsky et Allen (ZSA) **[28]** et développée par Torrance en 1991 **[29]**. La théorie ZSA est basée sur le modèle de Mott–Hubbard **[30–32]** selon lequel ce sont les positions relatives des bandes

correspondant aux niveaux 2p^6 de l'oxygène et 3d du métal de transition qui déterminent la conduction électrique des oxydes ayant un niveau électronique d partiellement rempli **(Figure 7)**.

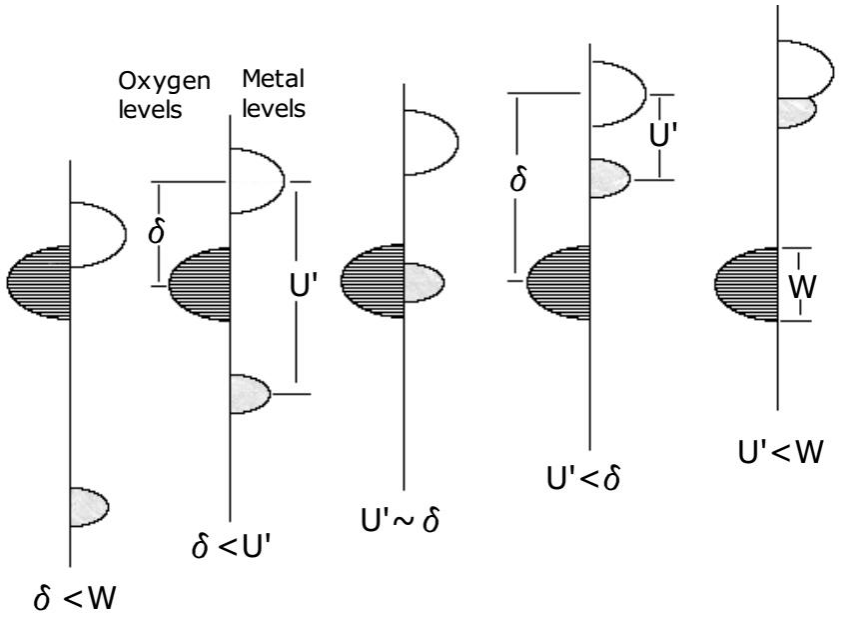

Figure 7. Modèle de Mott-Hubbard des bandes relatives à l'oxygène et aux métaux de transition [29]

L'énergie d'Hubbard (*U'*) correspond à un gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction du métal de transition. La largeur de la bande de valence de l'oxygène est notée *W*. Le symbole δ désigne la différence entre la bande de valence de l'oxygène et la bande de valence du métal de transition.

Selon les valeurs des termes introduits ci-dessus, on peut distinguer les mécanismes de conduction suivants :

a) <u>$W < U' < \delta$ avec un gap égal à $U' - W$</u> les oxydes isolants de type Mott–Hubbard pour lesquels la transition électronique se fait entre deux ions métalliques : $d^n_i\, p^m_j \rightarrow d^{n+1}_i\, p^{m-1}_j$.

b) <u>$W < \delta < U'$ avec un gap égal à $(\delta - W)/2$</u> les oxydes isolants à transfert de charge *qui* correspond à une transition électronique $d^n p^m \rightarrow d^{n+1} p^{m-1}$ des niveaux du métal et de l'oxygène.

c) <u>$\Delta < W < U'$</u> les oxydes conducteurs de faible δ dont la conduction est assurée par l'oxygène (exemple : les nickelates de terres rares à haute température **[33,34]**).

d) $U' < W$ les oxydes conducteurs de faible U' pour lesquels le transfert s'effectue uniquement par le recouvrement des orbitales des cations métalliques.

La nature de la transition dans les cobaltites et les nickelates sera décrite plus en détails dans la **section I.3.3.2**

I.2.4 Calcul d'émissivité

Le principe de la régulation thermique passive se base sur la loi du rayonnement de Kirchhoff, selon laquelle la répartition de l'énergie d'un faisceau monochromatique irradiant un système peut être exprimée comme:

$$\boldsymbol{\alpha_\lambda + \rho_\lambda + \tau_\lambda = 1} \qquad \textbf{(1)}$$

avec α_λ – la partie absorbée du faisceau irradiant par un système, ρ_λ – la réflectance de la surface et τ_λ – la transmittance du système.

Pour des échantillons suffisamment épais et les substrats totalement opaques aux rayonnements IR (tels que l'aluminium), la partie du faisceau absorbée est réémise. Alors, la transmittance du système peut être prise comme nulle et la loi de Kirchhoff sera réécrite de manière suivante:

$$\boldsymbol{\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda} \qquad \textbf{(2)}$$

On a donc la relation directe entre la réflectance et l'émissivité.

I.3 Pérovskites de terres rares

I.3.1 Généralités sur la structure

Le terme « pérovskite » regroupe les matériaux de la formule générale ABO_3 présentant la même structure que $CaTiO_3$ (structure type). Ils peuvent être décrits comme un empilement d'octaèdres BO_6 joints par leurs sommets qui entourent l'atome A, situé en site cuboctaédrique. Permettant une grande tolérance géométrique en fonction de la taille des atomes A et B, cette structure autorise une grande variété de compositions et donc de propriétés. Parmi les propriétés les plus intéressantes pour l'industrie, on peut distinguer la

ferroélectricité **[35–37]**, la ferroélasticité **[38,39]**, le ferromagnétisme **[40–42]** ou encore la susmentionnée thermochromie **[43-47]**.

Selon la taille des atomes A et B, plusieurs symétries peuvent être rencontrées. Ainsi si aucune distorsion n'est générée, la pérovskite cristallise dans une symétrie cubique. Cependant il s'agit d'un cas particulier, et la plupart des pérovskites possède une symétrie plus basse, notamment orthorhombique, rhomboédrique, tetragonale ou l'hexagonale **[48-50]**. Cette distorsion dont l'origine est la déformation des octaèdres peut être calculée par le facteur de tolérance de Goldschmidt *t* **[51]**.

$$\boldsymbol{t} = \frac{\boldsymbol{r_A} + \boldsymbol{r_O}}{\sqrt{2}(\boldsymbol{r_B} - \boldsymbol{r_O})} \quad \textbf{(3)}$$

avec r_A, r_B et r_O les rayons ioniques des atomes A, B et O respectivement.

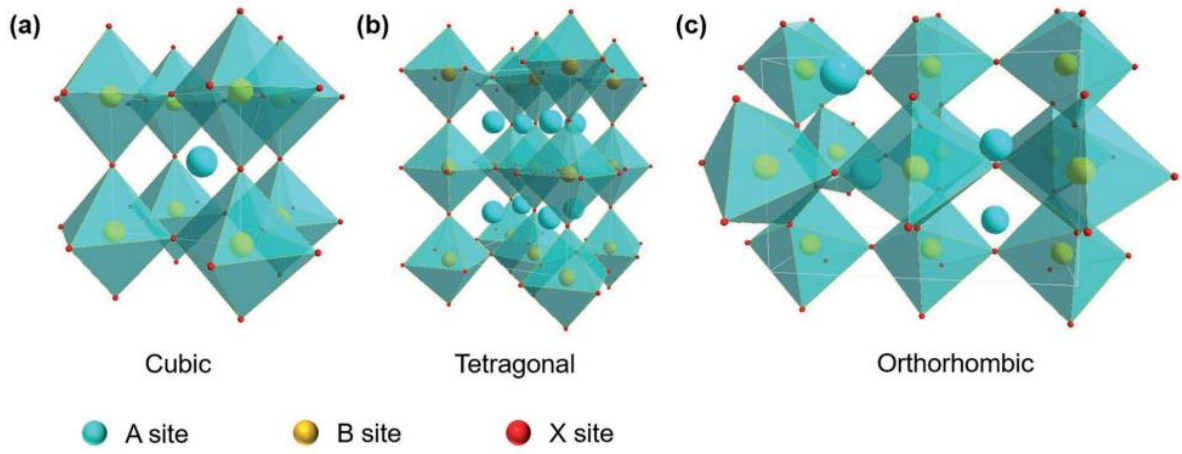

Figure 8. Quelques symétries de la structure pérovskite [52]

La symétrie cubique est rencontrée pour des valeurs de *t* comprises entre 0,9 et 1. Si le facteur de Goldschmidt prend des valeurs légèrement plus faibles, la rotation des octaèdres suivant la direction [111] se produit, conduisant à une symétrie rhomboédrique. Pour des valeurs encore plus faibles, une rotation des octaèdres suivant les directions [100] et [001] a lieu et la symétrie est orthorhombique. Pour des valeurs supérieures à 1, on rencontre la symétrie hexagonale.

I.3.2 Système $LaCoO_3$

La pérovskite $LaCoO_3$ cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace 167, $R\bar{3}c$), de paramètres a = 5,55652 Å, b = 7,8534 Å, et c = 5,5592 Å, et possède à l'état massif une densité de 6,64 g/cm^3.

Tableau 1. Position atomique des atomes de $LaCoO_3$ [53]

Elément	Position de Wyckoff	x	y	z
La	18^e	0,4567	0	1/4
Co	6b	0	0	0
O	6a	0	0	1/4

I.3.2.1 Propriétés et applications

Les cobaltites de terres rares sont étudiées depuis les années cinquante, avec un premier article[1] mentionné en 1957, avec l'évaluation des propriétés magnétiques des ferrites et des cobaltites contenant du strontium **[54]**.

Récemment, le nombre de publications a augmenté avec des recherches orientées vers la réactivité de ce matériau pour des applications dans les convertisseurs catalytiques du secteur automobile **[55-59]**. En effet, la cobaltite de lanthane montre une bonne activité en tant que le catalyseur à oxydation et ses profils d'absorption sont similaires pour CO et NO. Sa réactivité dépend de la facilité avec laquelle la transition $Co^{II} \leftrightarrow Co^{III}$ se produit et elle est corrélée à la non-stœchiométrie en oxygène et à l'état de spin du cation.

Une autre application potentielle de la capacité catalytique de $LaCoO_3$ est l'élimination des bactéries. Comme il a été montré par Singh et al. **[60]**, la cobaltite de lanthane dopée avec du Fe montre un effet sur les bactéries à Gram positif et à Gram négatif.

L'utilisation du $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ pour la synthèse Fischer – Tropsch (conversion du gaz synthétique aux hydrocarbures et oxygénâtes organiques) est aussi largement étudiée **[61]**. La substitution partielle de La^{3+} par Sr^{2+} assure une très bonne sélectivité pendant l'hydrogénation de CO, et la simplicité de l'élaboration permet de considérer ce matériau pour le remplacement des oxydes de cobalt ou de fer.

[1] D'après la recherche sur WebOfScience

En ce qui concerne l'application de $LaCoO_3$ pour la régulation thermique passive et jusqu'à présent, il n'y a pas beaucoup de littérature sur ce sujet. Les travaux de Capon et al. **[64]** sur les cobaltites de terres rare ont mis en évidence que ses propriétés peuvent être ajustées en modifiant la nature de la terre rare. Ainsi, comme le montre la **Figure 9,** la température de transition métal/isolant des cobaltites diminue quand la taille de la terre rare augmente.

Contrairement à VO_2 pour lequel la transition se produit de façon abrupte et à une température assez modérée (68°C), la transition de $LaCoO_3$ est plus « progressive » et commence dès la température ambiante avec un point d'inflexion (T_{MI}) vers 250°C. Cette température est supérieure de 150°C à la température visée mais en se basant sur des travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur le système $LaFeO_3$ **[65]**, une des voies possibles pour abaisser la température de transition est la création de l'oxynitrure de cobalt $LaCoO_{3-x}N_x$. Cela introduit des niveaux d'énergie supplémentaires dans les bandes électroniques et induit une diminution de la température de transition. Une autre méthode consiste à élaborer des cobaltites substituées comme le susmentionné $La_{1-x}Sr_xCoO_3$. Ainsi, il est possible d'abaisser à 100°C la température de transition de la cobaltite strontiée pour x = 0,1 **[66]**.

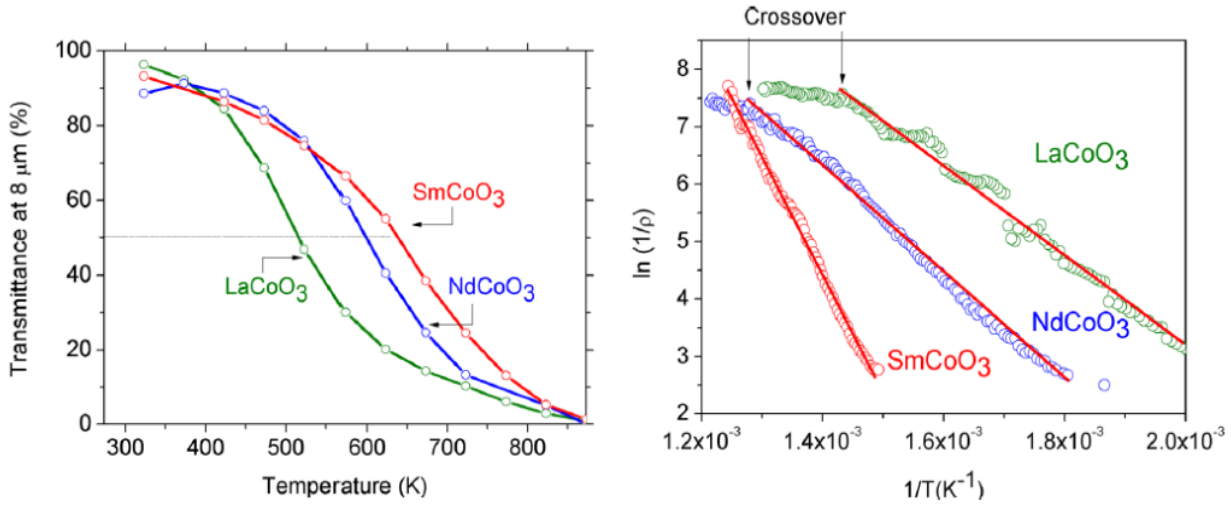

Figure 9. Evolution de la transmittance à 8 µm et de la résistivité pour $ReCoO_3$ permettant de définir la température de transition [64]

I.3.2.2 Modes de synthèse

La cobaltite de lanthane est une pérovskite relativement facile à synthétiser, et il existe de nombreuses voies de synthèse.

Parmi les méthodes les plus répandues, on rencontre le procédé « sol – gel » et notamment la synthèse depuis des solutions de citrate avec, par exemple, La_2O_3 et $Co(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ comme précurseurs **[67,68]**. L'oxyde de lanthane est d'abord mélangé avec l'acide citrique monohydraté et quelques gouttelettes d'eau. L'ensemble est chauffé à 420 – 450 K. Le précurseur de cobalt et de l'eau sont ajoutés à la solution qui est ensuite déshydratée à 450 K. Le gel poreux formé subit un traitement thermique afin d'éliminer les espèces carbonées. Les pastilles sont formées à partir de la poudre ainsi obtenue. Les autres précurseurs largement utilisés sont $La(NO_3)$-$6H_2O$ et $Co(NO_3)$-$6H_2O$ **[69,70]**. Il faut noter, que le choix de précurseurs entraîne également de légers changements dans les paramètres de la synthèse.

Une autre méthode similaire a été rapportée dans la publication de Simonot et al. **[56]** en 1995. La préparation des poudres par cette technique appelée « la co-précipitation » se réalise en plusieurs étapes. La première est la dissolution des sels de précurseurs dans l'eau distillée. Les solutions de deux cations différents sont ensuite mélangées en proportions désirées et les quantités stœchiométriques de la solution aqueuse de K_2CO_3 y sont ajoutées. Sous des conditions basiques (pH > 9), l'eau est évaporée et la fraction solide est rincée avec de l'eau distillée froide jusqu'à ce que le filtrat soit neutre. Le matériau obtenu est séché et calciné.

Dans leur publication, Isupova et al. **[71]** ont proposé une méthode de synthèse de $LaCoO_3$ et $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ basée sur l'activation mécanique des poudres d'oxydes dans des broyeurs à boulets planétaires. Le traitement mécanique a été suivi par le recuit sous l'air pendant 2 – 4 h à 550 – 1000°C. La mise en forme des poudres incorporées avec le HNO_3 a été faite par extrusion.

Plusieurs méthodes sont aussi possibles pour la synthèse des films minces de $LaCoO_3$. La méthode la plus couramment utilisée actuellement est l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (aussi connue sous l'acronyme anglophone MOCVD — Metalorganic Chemical Vapor Deposition) **[72-74]** qui consiste à déposer un film mince par condensation d'un produit issu de la réaction chimique entre un précurseur organométallique et un mélange gazeux réactif plasmagène.

Parmi les autres voies regroupées dans la catégorie « dépôt physique en phase vapeur » (en anglais Physical Vapor Deposition ou PVD) on peut nommer l'ablation laser pulsé (en anglais Pulsed Laser Deposition ou PLD) **[75,76]**, la pulvérisation par faisceau d'ions (Ion-Beam Sputtering) **[77]** ou bien la pulvérisation cathodique magnétron **[64,78,79]**.

C'est sur cette dernière technique qui se base notre travail d'élaboration et que nous allons détailler cette technique dans le chapitre suivant.

I.3.2.3 Transitions dans $LaCoO_3$

La pérovskite $LaCoO_3$ subit deux transitions successives en fonction de la température: la transition de spin à 100 K et la transition métal/isolant (décrite précédemment) vers 500 K.

Transitions de spin

Malgré de nombreuses études, l'origine de la transition de spin dans $LaCoO_3$ reste controversée jusqu'à présent. Il est connu que l'état fondamental (l'état neutre) pour ce composé est l'état non magnétique bas spin (LS: t_{2g}^6 ; S = 0) qui passe à l'état excité paramagnétique quand la température atteint 100 K. Dans les premières études sur ce sujet **[80-82]** on considérait que l'état excité correspondait à l'état haut spin (HS: $t_{2g}^4 e_g^2$; S = 2).

En 1995, en étudiant le compose similaire $SrCoO_3$, Potze et al. **[83]** ont supposé la présence de l'état intermédiaire (IS: $t_{2g}^5 e_g^1$; S = 1) lors de la transition de spin dans les cobaltites. Cette hypothèse a été confirmée par des calculs plus récents basés sur la théorie LDA+U (corrective pour affiner la précision de la description de l'état fondamental dans les systèmes corrélés avec le fonctionnel DFT) **[84]** ainsi que par les résultats expérimentaux **[85].**

Transition à haute température

Il a été montré que $LaCoO_3$ possède une troisième transition qui se produit au-delà de 800 K **[86]**. Aux températures très élevées, la longueur de la liaison La – O diminue progressivement **(Figure 10)** engendrant un changement du volume de la maille et de l'angle d'inclinaison ce qui provoque l'éventuelle formation des vacances d'oxygène.

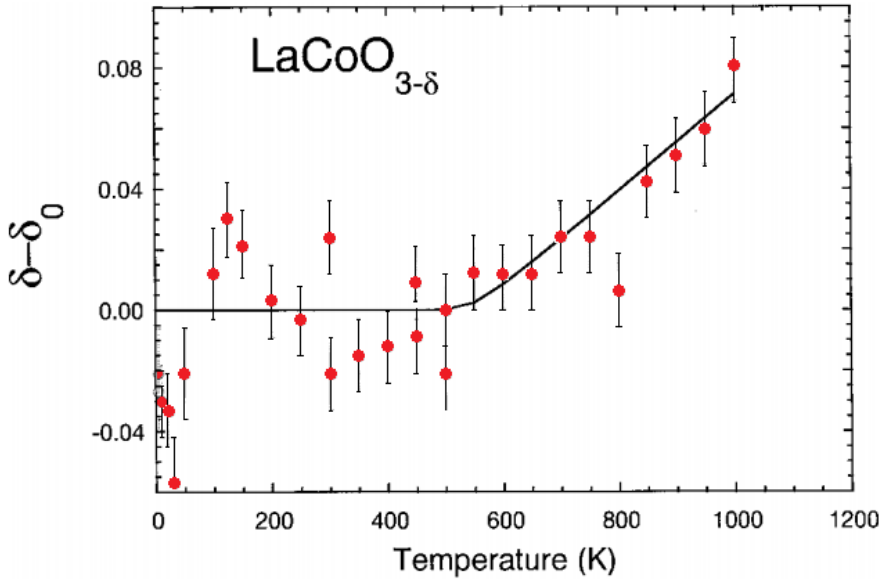

Figure 10. Concentration en lacunes par unité δ déterminé par la diffraction de neutrons sur des poudres [86]

I.3.3 Nickelates de terres rares

Le système pérovskite de type $ReNiO_3$ (où Re est une terre rare) a été très activement étudié du fait de ses propriétés thermochromes. Dans cette famille de matériaux, il n'y a que $LaNiO_3$ qui reste métallique dans toute la gamme de températures. Comme dans le cas de cobaltites décrit ci-dessus, il est possible d'ajuster la T_{MI} des nickelates en changeant la taille de la terre rare **(Figure 11)**.

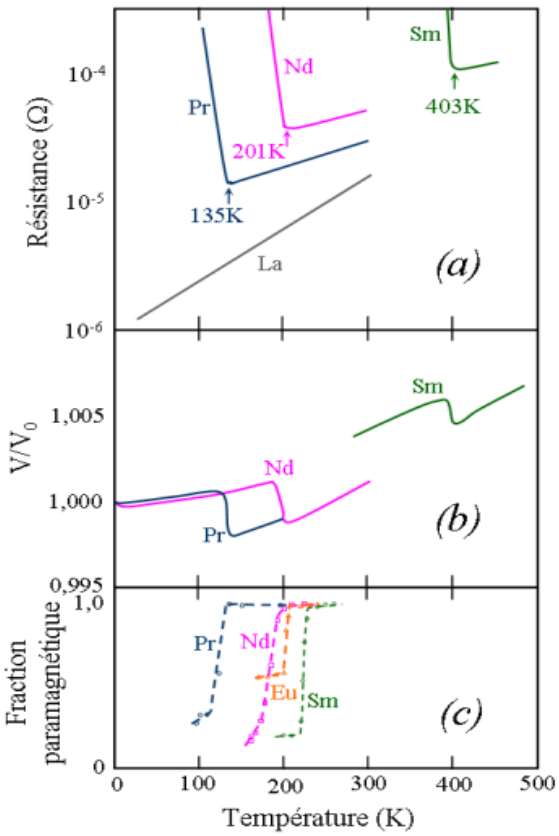

Figure 11. Evolution (a) de la résistance, (b) du volume relatif de la maille, et (c) de la fraction paramagnétique des composés $ReNiO_3$ (Re = La, Pr, Nd, Sm et Eu) en fonction de la température [87]

I.3.3.1 Système $LaNiO_3$

Bien que $LaNiO_3$ ne possède pas de transition métal-isolant prononcée, nous nous sommes quand même intéressés à l'élaboration de ce matériau en vue de faciliter la synthèse des nickelates possédante de la terre rare plus petite. En effet, c'est le seul matériau de cette famille qui existe à l'état naturel et pour lequel il est relativement facile de stabiliser le nickel dans sa valence +III **[88]** (qui est moins stable que la valence +II).

Ce matériau, qui possède la structure rhomboédrique $R\bar{3}c$, est caractérisé à la température ambiante par la distance Ni–O de 1,935 Å et l'angle Ni–O–Ni de 165,2° **[89].**

Ils trouvent de nombreuses application dans les domaines diverses grâce à ses propriétés physiques. Par exemple, sa résistivité électrique basse d'environ 10^{-4} Ω cm, en fait un bon candidat comme matériau d'électrode pour les dispositifs électroniques à base d'oxydes **[90]**

et sa capacité d'imitation de la peroxydase peut trouver des applications dans les bio senseurs, la bioimagerie ou encore la biomédecine **[91]**.

Les films minces de ce matériau quant à eux, peuvent être déposés par des méthodes différentes telles que la MOCVD **[92]**, les dépôts chimiques en solution **[93]** ou bien la pulvérisation cathodique magnétron **[94]**.

Compte tenu du fait que $LaNiO_3$ ne présent pas de grands intérêts pour l'application envisagée, nous n'avons donné qu'une brève description du matériau. Les structures cristallographiques, les modes de synthèse et les applications possibles, ainsi que les origines de la transition métal-isolant dans les nickelates seront décrits plus en détail pour $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$ dans les sections suivantes.

I.3.3.2 Systèmes $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$

I.3.3.2 (a) Structure cristallographique

L'utilisation d'un cation d'insertion de type Nd^{3+} et Sm^{3+} entraine la formation d'une structure orthorhombique. En effet, la taille du cation R^+ étant trop petite pour former une structure cubique, une déformation de la maille de la maille se produit pour que la structure s'adapte à encombrement stérique de la terre rare. La distorsion conduit à la diminution du facteur de Goldschmidt et, à la diminution de l'angle Ni–O–Ni. Dans $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$ c'est la rotation des octaèdres NiO_6 autour des axes [110] et [001] qui mène à la structure orthorhombique. Pour ces structures, les paramètres de maille peuvent être calculés utilisant les relations suivantes:

$$\boldsymbol{a_0 \sim a\sqrt{2}}, \qquad \boldsymbol{b_0 \sim a\sqrt{2}}, \qquad \boldsymbol{c_0 \sim 2a} \qquad \textbf{(4)}$$

où *a* est le paramètre de maille cubique.

Tableau 2. Positions atomiques des atomes de $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$ [95,96]

Elément	Position de Wyckoff	x	y	Z
O	8d	0,1984	0,0506	0,3043
Nd	4c	0,43716	¼	0,01556
O	4c	0,5328	¼	0,6005
Ni	4a	0	0	0
Sm	4c	0,9925(5)	0,0443(3)	¼

Ni	4b	1/2	0	0
O	4c	0,0694(6)	0 ,4809(6)	¼
O	8d	0,7071(5)	0,2977(4)	0,0462(3)

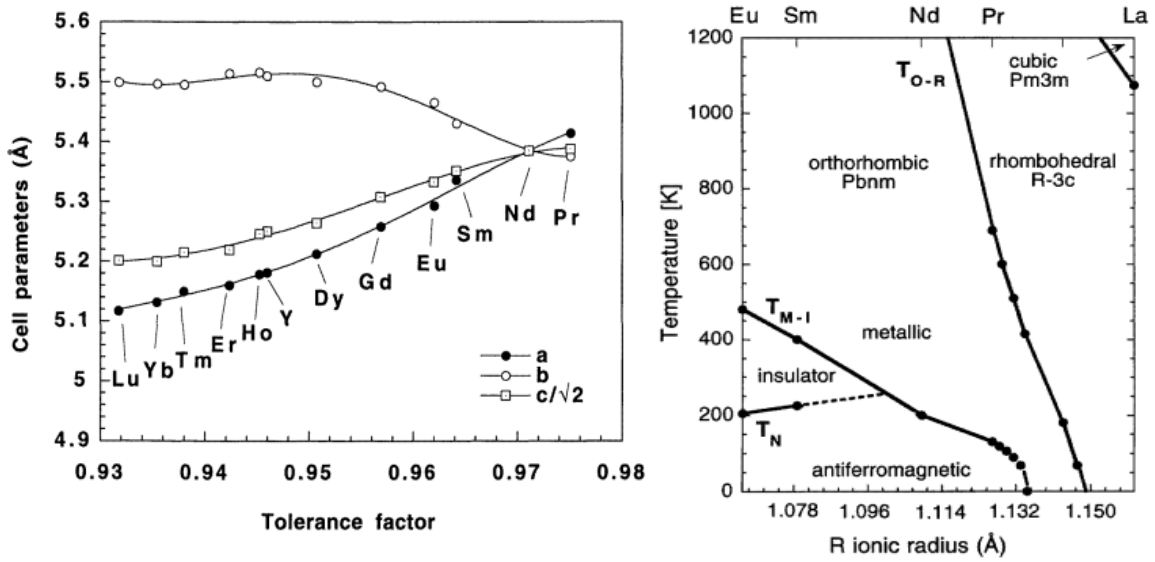

Figure 12. Variation des paramètres de maille en fonction du facteur de tolérance de Goldschmidt (à gauche) et diagramme de phases pour les pérovskites de la famille $ReNiO_3$ (à droite) [97]

I.3.3.2 (b) Propriétés et applications

Les nickelates de terres rares thermochromes ont toujours attiré l'intérêt des scientifiques du fait de l'existence d'une transition métal/isolant.

Des applications possibles de ces structures sont la conception de composants électroniques ou de dispositifs de commutation qui nécessitent un changement rapide entre le mode « on » et le mode « off » **[98,99]**.

Grâce à sa température de transition qui se produit au voisinage de 120°C, $SmNiO_3$, par exemple, est utilisé dans les technologies CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) qui utilisent des températures de jonction d'environ 90°C **[100]**. Ce matériau est aussi considéré comme intéressant pour la photonique – sa bande interdite de 3 eV est grande, et elle permet de créer une grande variété de dispositifs **[101]**. Dopé à l'hydrogène, $SmNiO_3$ montre une magnétorésistance positive d'environ 0,2% à 50 K ce qui lui rend attractif pour le magnéto-transport **[102]**.

Concernant $NdNiO_3$, les lacunes d'oxygène dans la structure permettent d'ajuster le ratio Ni^{2+}/Ni^{3+} dans les films de nickelates conduisant aux contrôle efficace des propriétés structurelles et de transport **(voir I.3.3.5)**. Ce phénomène a été utilisé par Chang et al. **[103]** pour modifier la bande interdite en changeant le degré d'oxydation de Ni et la distance des liaisons Ni–O. Ainsi, la structure $NdNiO_3$/Nb-STO montre de très bonnes performances photovoltaïques.

I.3.3.2 (c) Modes de synthèse

Compte tenu du fait que la valence +III du nickel est dans la plupart des cas thermodynamiquement moins stable que la valence +II, les nickelates de terres rares n'existent pas à l'état naturel

Pour la synthèse de ces composés (à l'exception de $LaNiO_3$), des pressions très élevées en oxygène sont généralement nécessaires. La première publication concernant la synthèse du $NdNiO_3$ date de 1971 quand Demazeau et al. **[104]** ont réussi à stabiliser Ni^{3+} en conduisant la réaction à l'état solide entre les poudres de R_2O_3 et NiO sous la pression de 60 kbar à 950°C.

En 1989 Vassilou et al. **[105]** ont démontré la possibilité de la synthèse du $NdNiO_{3-\delta}$ à la pression atmosphérique par la voie sol-gel. Cependant, la poudre obtenue n'était pas pure et ne possédait pas de transition métal/isolant.

L'équipe de Lacorre **[106]** a utilisé une méthode de poudres avec des précurseurs chimiques de type nitrate impliquant des pressions d'oxygène de l'ordre de 150 – 200 bars est des températures voisines de 1000°C pour obtenir la série $RNiO_3$, avec entre autres $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$.

D'autres techniques de synthèse des nickelates de terres rares massifs sont : l'électrochimie **[107]** et la décomposition thermale de complexes organométalliques **[108]**.

Concernant la fabrication sous forme de couches minces, la littérature reporte trois modes de synthèse rapportés dans **I.3.2.2** : l'ablation laser, la MOCVD et la pulvérisation cathodique magnétron. Parmi elles, c'est l'ablation laser pulsé (PLD) qui a été la première à produire les films minces de nickelates en 1993 **[109]**. Les premiers films de $SmNiO_3$ ont été synthétisés

par cette technique en 2003 **[110]**. La méthode MOCVD a également permis la synthèse de films minces de $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$ sur des substrats pérovskites tels que $LaAlO_3$, $SrTiO_3$ ou encore $NdGaO_3$ **[111,112]**.

La technique que nous avons utilisée pour ce travail, la pulvérisation cathodique, a été utilisée pour la première fois lors de la synthèse de nickelates de terres rares en 1995 par l'équipe de DeNatale et Kobrin **[113]**. La pulvérisation des cibles constituées d'un mélange d'oxydes a été effectuée sur les substrats de Si et $LaAlO_3$ à 600°C dans une atmosphère Ar/O_2. Les dépôts ont ensuite subi un recuit à 950°C sous une pression d'oxygène de 120 bar. En 1999, Laffez et al. **[114]** ont repris cette méthode pour la synthèse des films de $NdNiO_3$ sur des substrats différents afin d'évaluer leur effet sur la T_{MI}. Ce procédé a ensuite été appliqué pour l'élaboration des solutions solides $Nd_{1-x}Sm_xNiO_3$ et $Nd_{1-x}Eu_xNiO_3$ afin d'obtenir une température de transition proche de l'ambiante.

Au cours de sa thèse de doctorat au sein de l'équipe 202 à l'Institut Jean Lamour, Alexis Boileau **[115]** a démontré la possibilité de synthétiser des couches minces de $NdNiO_3$ thermochrome en réalisant un recuit de cristallisation sous air à basse température (550°C). Il a été également démontré qu'il est possible de stabiliser l'ion Ni^{3+} pendant le dépôt par pulvérisation de deux cibles métalliques pures (99,9%). En effet, en étudiant la synthèse des films minces de $NdNiO_3$, il a établi que le vecteur principal de la stabilisation thermodynamique du Ni^{3+} est l'effet attracteur du néodyme vis-à-vis de l'oxygène : les électronégativités respectives étant Ni – 1,91, Nd – 1,14 et O – 3,44, le nickel étant alors stabilisé dans son état +III par la sphère de coordination du Nd^{3+}. L'électronégativité du samarium étant proche de celle du néodyme (1,17), on peut s'attendre au même phénomène pendant la synthèse des couches minces de $SmNiO_3$.

En général, les travaux sur les couches minces de nickelates décrits dans la littérature portent essentiellement sur des films à base de néodyme. Nous aurons par conséquent plus d'éléments de comparaison avec les films $NdNiO_3$ qu'avec les films de $SmNiO_3$.

I.3.3.2 (d) Transition métal/isolant dans $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$

Pour de tels matériaux, le transfert de charge dépend du changement de l'angle Ni–O–Ni qui provoque des modifications dans le recouvrement des orbitales 3*d* du Ni et 2*p* de l'oxygène, et par conséquent la distorsion dans la pérovskite **(voir I.2.3)**. Plus cet angle est important,

plus on favorise le recouvrement. Ainsi, dans l'état isolant, les bandes ne sont pas recouvertes. L'élargissement des bandes d'énergie entraine le passage à l'état métallique à 200 K pour le $NdNiO_3$ et à 400 K pour le $SmNiO_3$, et cet état est conservé sur un domaine de température important.

Les nickelates contenant des terres rares de petite taille possèdent la symétrie monoclinique à l'état isolant et la symétrie orthorhombique dans l'état métallique. Dans le cas de $LaNiO_3$ qui cristallise dans la structure rhomboédrique $R\bar{3}c$, les angles Ni–O–Ni restent trop importants pour que le gap puisse s'ouvrir à basse température, et le composé reste alors métallique. La taille de la terre rare **[116]** et la pression hydrostatique générée par les contraintes dans les films épitaxiés **[117]** expliquent le décalage de la température de transition observé dans ces composés.

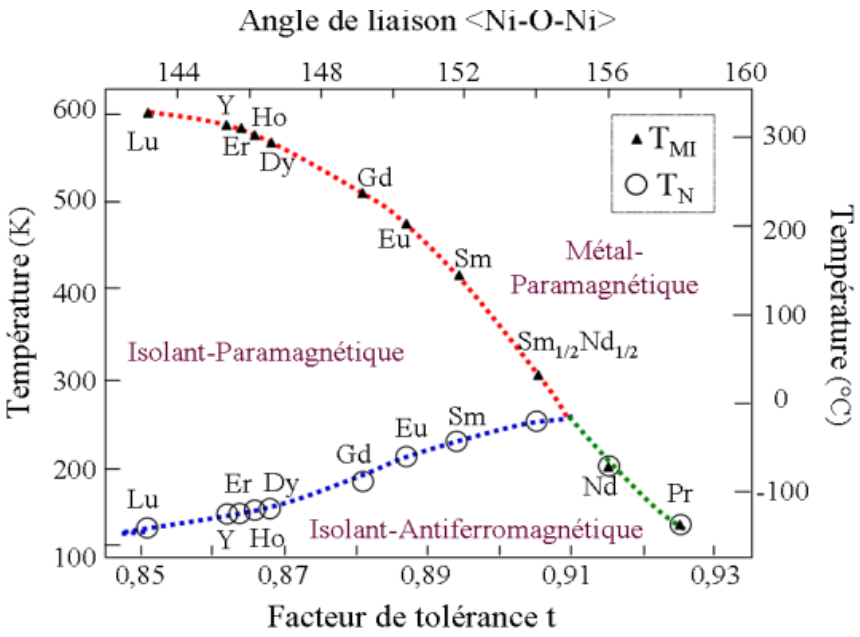

Figure 13. Diagramme de phases des composés $ReNiO_3$ (Re = terre rare) en fonction de la température et du facteur de tolérance *t* qui est lié à l'angle de liaison <Ni-O-Ni>, d'après [99]

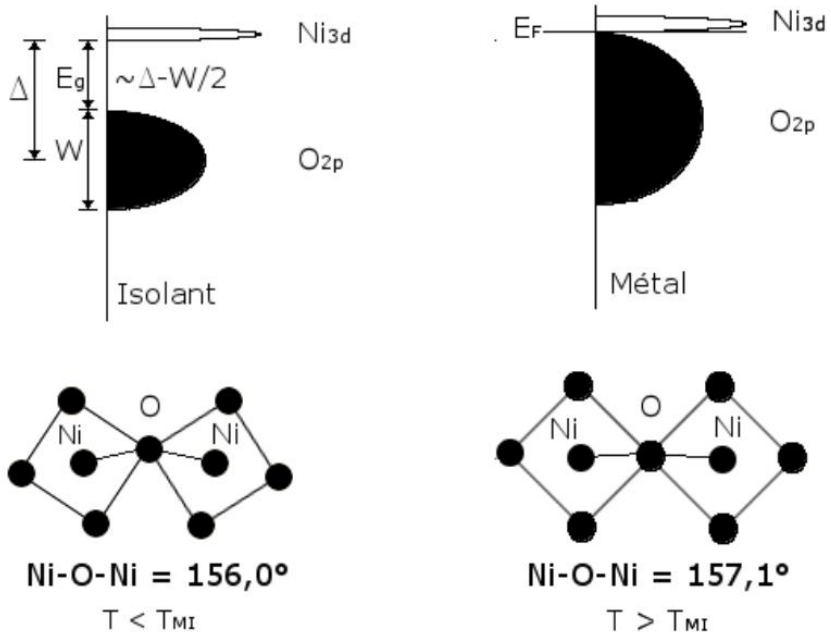

Figure 14. Modèle ZSA appliqué aux nickelates [118,116]

I.3.3.2 (e) Rôle de l'oxygène dans la transition métal/isolant des nickelates

Comme il a été montré par Nikulin et al. **[119]**, la stœchiométrie en oxygène joue un rôle important sur les propriétés électriques des nickelates.

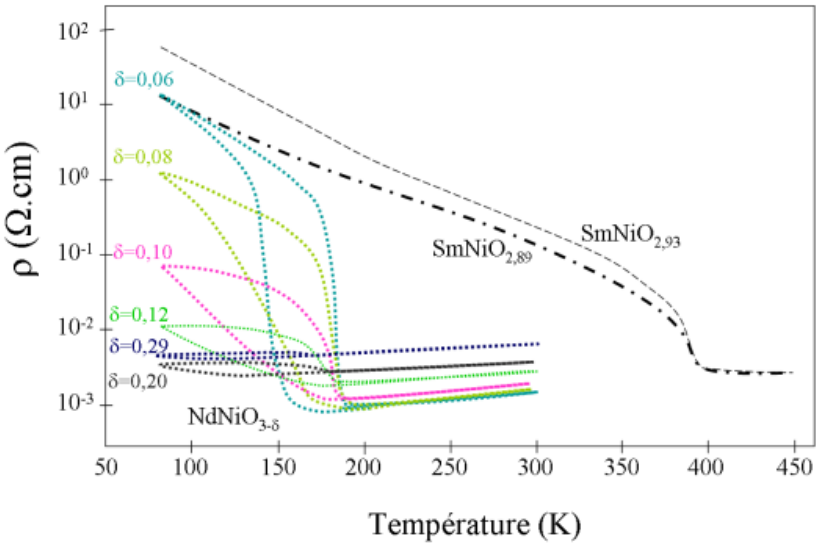

Figure 15. Influence de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de transport de $NdNiO_{3-\delta}$ et du $SmNiO_{3-\delta}$ [87,119]

Comme on peut le voir sur la **Figure 15**, les propriétés électriques de $NdNiO_{3-\delta}$ sont fortement liées à la stœchiométrie en oxygène et même de très faibles changements de δ provoquent des altérations considérables de la transition (avec sa disparition à $\delta \approx 0{,}2$).

Lorsque la quantité d'oxygène diminue, la formation d'une phase NiO indique une proportion importante de Ni^{2+} menant à un déséquilibre en charge qui favorise une réduction de l'ion Ni^{3+}. Pour les valeurs $\delta > 0{,}29$, la forme stable du composé n'est plus la pérovskite, mais l'oxyde de nickel NiO et les phases de type $Nd_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$.

L'effet de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de transport est plus prononcé pour les températures en-dessous de la T_{MI} – plus la quantité d'oxygène est faible, moins abrupte sera la transition. Cela peut être expliqué par le fait que les ions Ni^{2+}, se formant dans le sous-réseau de Ni^{3+} et agissant comme un dopant intrinsèque, diminuent la résistivité du composé. Aux hautes températures, par conte, l'augmentation de la proportion de l'oxygène conduit à l'augmentation de la résistivité; phénomène qui s'explique par l'augmentation du nombre de sites de diffusion gênant la mobilité des électrons dans le matériau.

L'effet de la sous-stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de transport de $SmNiO_{3-\delta}$ est semblable – la transition perd en amplitude lorsque δ augmente et la T_{MI} demeure constante **[87,119]**.

Un autre effet à considérer est l'influence des joints de grains car ils peuvent non seulement augmenter la résistivité, mais également diminuer le caractère abrupt de la transition **[120]**.

I.4 Conclusions

Nous avons vu que les pérovskites de terres rares sont des matériaux largement étudiés pour leurs propriétés exceptionnelles variables et adaptables. Dans notre cas, c'est l'effet thermochrome et par conséquent la variation d'émissivité dans le domaine infrarouge qui nous intéresse dans le but de l'utiliser pour la régulation thermique passive des capteurs solaires. Ces matériaux susceptibles de présenter une T_{MI} autour de 100°C afin de remplacer le VO_2 actuellement utilisé pour cette application ont été décrits et les mécanismes possibles de la transition métal-isolant ont été abordés.

La synthèse des films de $LaCoO_3$, $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$ sera réalisée dans des réacteurs semi-industriels et de recherche de pulvérisation cathodique qui est la technique utilisée dans notre équipe de recherche et par Viessmann Faulquemont.

Références bibliographiques

[1] International Energy Agency (2016). Medium-Term Market Report. Market Analysis and Forecasts to 2021.

[2] International Energy Agency (2017). Renewables 2017. Analysis and Forecasts to 2022. Executive summary.

[3] Eurostat (2018). Shedding light on energy in the EU. A guided tour of energy statistics – 2017 edition.

[4] Viessmann. Prospectus produit Vitosol 200-FM.

[5] Corvisier, A. (2014). Élaboration par pulvérisation magnétron réactive d'une couche thermochrome à base de dioxyde de vanadium. Application à la régulation passive de la température de panneaux solaires (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[6] Didelot, A. (2017). Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[7] Mercs, D., Didelot, A., Capon, F., Pierson, J. F., Hafner, B., Pazidis, A., & Reineke-Koch, R. (2016). Innovative smart selective coating to avoid overheating in highly efficient thermal solar collectors. Energy Procedia, 91, 84-93.

[8] Föste, S., Pazidis, A., Reineke-Koch, R., Hafner, B., Mercs, D., & Delord, C. (2016). Flat plate collectors with thermochromic absorber coatings to reduce loads during stagnation. Energy Procedia, 91, 42-48.

[9] Kats MA, et al. (2014) Vanadium dioxide as a natural disordered metamaterial: Perfect thermal emission and large broadband negative differential thermal emittance. Phys Rev X 3(4):1–7. 16.

[10] Tachikawa S, et al. (2002) Development of a Variable Emittance Radiator Based on a Perovskite Manganese Oxide. 8th AIAA/ASME Jt Thermophys Heat Transf Conf (June):1–8. 17.

[11] Chandrasekhar P, et al. (2014) Variable-emittance infrared electrochromic skins combining unique conducting polymers, ionic liquid electrolytes, microporous polymer membranes, and semiconductor/polymer coatings, for spacecraft thermal control. J Appl Polym Sci 131(19):1–15.

[12] Crano, J. C., & Guglielmetti, R. J. (Eds.). (1999). Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism (Vol. 2). Springer Science & Business Media.

[13] Morita, Y., Suzuki, S., Fukui, K., Nakazawa, S., Kitagawa, H., Kishida, H., &

Shiro, M. (2008). Thermochromism in an organic crystal based on the coexistence of σ-and π-dimers. Nature materials, 7(1), 48.

[14] Cariati, E., Lucenti, E., Botta, C., Giovanella, U., Marinotto, D., & Righetto, S. (2016). Cu (I) hybrid inorganic–organic materials with intriguing stimuli responsive and optoelectronic properties. Coordination Chemistry Reviews, 306, 566-614.

[15] Madida, I. G., Simo, A., Sone, B., Maity, A., Kana, J. K., Gibaud, A., & Maaza, M. (2014). Submicronic VO_2–PVP composites coatings for smart windows applications and solar heat management. Solar Energy, 107, 758-769.

[16] Long, L., & Ye, H. (2014). Discussion of the performance improvement of thermochromic smart glazing applied in passive buildings. Solar Energy, 107, 236-244.

[17] Ye, H., Meng, X., Long, L., & Xu, B. (2013). The route to a perfect window. Renewable Energy, 55, 448-455.

[18] Marinković, M., Nikolić, R., Savović, J., Gadžurić, S., & Zsigrai, I. (1998). Thermochromic complex compounds in phase change materials: Possible application in an agricultural greenhouse. Solar Energy Materials and Solar Cells, 51(3-4), 401-411.

[19] Mather, R. R. (2001). Intelligent textiles. Review of Progress in Coloration and related Topics, 31(1), 36-41.

[20] Xiao, L., Ma, H., Liu, J., Zhao, W., Jia, Y., Zhao, Q., & Jiang, K. (2015). Fast adaptive thermal camouflage based on flexible VO_2/graphene/CNT thin films. Nano letters, 15(12), 8365-8370.

[21] Šiler-Marinković, S., Bezbradica, D., & Škundrić, P. (2006). Microencapsulation in the textile industry. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 12(1), 58-62.

[22] Kruzelecky, R. V., Haddad, E., Wong, B., & Jamroz, W. R. (2010). U.S. Patent No. 7,761,053. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[23] Hendaoui, A., Émond, N., Dorval, S., Chaker, M., & Haddad, E. (2013). 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, 117, 494-498.

[24] Sun, K., Riedel, C. A., Urbani, A., Simeoni, M., Mengali, S., Zalkovskij, M., & Muskens, O. L. (2018). VO_2 Thermochromic Metamaterial-Based Smart Optical Solar Reflector. ACS Photonics.

[25] Liu, D., Cheng, H., Zheng, W., & Zhang, C. (2012). Application of variable infrared-emissivity materials to spacecraft thermal control. Journal of National University of Defense Technology, 34(2), 145-149.

[26] Fan, D., Li, Q., Xuan, Y., Tan, H., & Fang, J. (2013). Temperature-dependent infrared properties of Ca doped (La,Sr)MnO_3 compositions with potential thermal control application. Applied Thermal Engineering, 51(1-2), 255-261.

[27] Benkahoul, M., Chaker, M., Margot, J., Haddad, E., Kruzelecky, R., Wong, B., & Poinas, P. (2011). Thermochromic VO_2 film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95(12),

3504-3508.

[28] Zaanen, J. (1985). J. Zaanen, GA Sawatzky, and JW Allen, Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1985). Phys. Rev. Lett., 55, 418.

[29] Torrance, J. B. (1991). JB Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai and RM Metzger, Physica C 182, 351 (1991). Physica C, 182, 351.

[30] Mott, N. F. (1949). NF Mott, Proc. Phys. Soc. London, Sect. A 62, 416 (1949). In Proc. Phys. Soc. London, Sect. A (Vol. 62, p. 416).

[31] Hubbard, J. (1963). Electron correlations in narrow energy bands. Proc. R. Soc. Lond. A, 276(1365), 238-257.

[32] Hubbard, J. (1964). Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case. Proc. R. Soc. Lond. A, 277(1369), 237-259.

[33] Kleibeuker, J. E. (2014). JE Kleibeuker, Z. Zhong, H. Nishikawa, J. Gabel, A. Müller, F. Pfaff, M. Sing, K. Held, R. Claessen, G. Koster, and G. Rijnders, Phys. Rev. Lett. 113, 237402 (2014). Phys. Rev. Lett., 113, 237402.

[34] Cooper, S. L., Egami, T., Goodenough, J. B., & Zhou, J. S. (2003). Localized to itinerant electronic transition in perovskite oxides (Vol. 98). Springer.

[35] Choi, K. J., Biegalski, M., Li, Y. L., Sharan, A., Schubert, J., Uecker, R., & Chen, L. Q. (2004). Enhancement of ferroelectricity in strained $BaTiO_3$ thin films. Science, 306(5698), 1005-1009.

[36] Cohen, R. E., & Krakauer, H. (1992). Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of $BaTiO_3$ and $PbTiO_3$. Ferroelectrics, 136(1), 65-83.

[37] Iijima, K., Terashima, T., Yamamoto, K., Hirata, K., & Bando, Y. (1990). Preparation of ferroelectric $BaTiO_3$ thin films by activated reactive evaporation. Applied physics letters, 56(6), 527-529.

[38] Lemanov, V. V. (2002). Improper ferroelastic $SrTiO_3$ and what we know today about its properties. Ferroelectrics, 265(1), 1-21.

[39] Salje, E. K. H., Guennou, M., Bouvier, P., Carpenter, M. A., & Kreisel, J. (2011). High-pressure ferroelastic phase transition in $SrTiO_3$. Journal of Physics: Condensed Matter, 23(27), 275901.

[40] Knafo, W., Meingast, C., Boris, A. V., Popovich, P., Kovaleva, N. N., Yordanov, P., & Keimer, B. (2009). Ferromagnetism and lattice distortions in the perovskite $YTiO_3$. Physical Review B, 79(5), 054431.

[41] Itoh, M., Tsuchiya, M., Tanaka, H., & Motoya, K. (1999). Orbital ordering and local magnetic properties of mott-hubbard insulators $YTiO_3$ and $LaTiO_3$: NMR study. Journal of the Physical Society of Japan, 68(8), 2783-2789.

[42] Gössling, A., Schmitz, R., Roth, H., Haverkort, M. W., Lorenz, T., Mydosh, J. A., & Grüninger, M. (2008). Mott-Hubbard exciton in the optical conductivity of $YTiO_3$ and $SmTiO_3$. Physical Review B, 78(7), 075122.

[43] Laffez, P., Zaghrioui, M., Reversat, L., & Ruello, P. (2006). Electron doped $(Sm_{1-x}, Ca_x)MnO_3$ perovskite manganite as potential infrared thermochromic switch. Applied physics letters, 89(8).

[44] Tang, G., Yu, Y., Chen, W., & Cao, Y. (2008). Thermochromic properties of manganese oxides $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A= Ca, Ba). Materials Letters, 62(17-18), 2914-

2916.

[45] Soltani, M., Chaker, M., Jiang, X. X., Nikanpour, D., & Margot, J. (2006). Thermochromic $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0.1, 0.175, and 0.3) smart coatings grown by reactive pulsed laser deposition. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 24(4), 1518-1523.

[46] Wu, C., Qiu, J., Wang, J., Xu, M., & Wang, L. (2010). Thermochromic property of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ thin-film material sputtered on quartz glass. Journal of Alloys and Compounds, 506(2), L22-L24.

[47] Boileau, A., Capon, F., Barrat, S., Laffez, P., & Pierson, J. F. (2012). Thermochromic effect at room temperature of $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ thin films. Journal of Applied Physics, 111(11), 113517.

[48] Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K., & Uddin, A. (2016). Stability of perovskite solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 147, 255-275.

[49] Fan, Z.; Sun, K.; Wang, J. Perovskites for photovoltaics: A combined review of organic-inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites. J. Mater. Chem. A 2015, 3, 18809–18828. [CrossRef]

[50] Feng, J.; Xiao, B. Crystal structures, optical properties, and effective mass tensors of CH3NH3PbX3 (X = Br and I) phases predicted from HSE06. J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 1278–1282. [CrossRef] [PubMed]

[51] Goldschmidt, V. M. (1926). Die gesetze der krystallochemie. Naturwissenschaften, 14(21), 477-485.

[52] Liu, Y., Yang, Z., & Liu, S. (2018). Recent Progress in Single- Crystalline Perovskite Research Including Crystal Preparation, Property Evaluation, and Applications. Advanced Science, 5(1), 1700471.

[53] Thornton, G., Tofield, B. C., & Hewat, A. W. (1986). A neutron diffraction study of $LaCoO_3$ in the temperature range $4.2 < T < 1248$ K. Journal of Solid State Chemistry, 61(3), 301-307.

[54] Watanabe, H. (1957). Magnetic properties of perovskites containing strontium I. Strontium-rich ferrites and cobaltites. Journal of the Physical Society of Japan, 12(5), 515-522.

[55] Deng, H., Lin, L., Sun, Y., Pang, C., Zhuang, J., Ouyang, P., & Liu, S. (2008). Activity and stability of perovskite-type oxide $LaCoO_3$ catalyst in lignin catalytic wet oxidation to aromatic aldehydes process. Energy & Fuels, 23(1), 19-24.

[56] Simonot, L., Garin, F., Maire, G., & Poix, P. (1995). Preparation of perovskite type catalysts containing cobalt for post combustion reactions. In Studies in Surface Science and Catalysis (Vol. 91, pp. 657-665). Elsevier.

[57] Seyfi, B., Baghalha, M., & Kazemian, H. (2009). Modified $LaCoO_3$ nano-perovskite catalysts for the environmental application of automotive CO oxidation. Chemical Engineering Journal, 148(2-3), 306-311.

[58] Sun, S., Yang, L., Pang, G., & Feng, S. (2011). Surface properties of Mg doped $LaCoO_3$ particles with large surface areas and their enhanced catalytic activity for CO oxidation. Applied Catalysis A: General, 401(1-2), 199-203.

[59] Saifei, W. A. N. G., Gang, X. U. E., LIANG, J., & Junping, M. E. N. G. (2014).

Effect of tourmaline additive on the crystal growth and activity of $LaCoO_3$ for catalytic combustion of methane. Journal of Rare Earths, 32(9), 855-859.

[60] Singh, C., Wagle, A., & Rakesh, M. (2017). Doped $LaCoO_3$ perovskite with Fe: A catalyst with potential antibacterial activity. Vacuum, 146, 468-473.

[61] Ao, M., Pham, G. H., Sage, V., & Pareek, V. (2016). Structure and activity of strontium substituted $LaCoO_3$ perovskite catalysts for syngas conversion. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 416, 96-104.

[62] Luo, J., Zhou, X., Ning, X., Zhan, L., Ma, L., Xu, X., & Sun, S. (2018). Utilization of $LaCoO_3$ as an efficient co-catalyst to boost the visible light photocatalytic performance of g-C_3N_4. Separation and Purification Technology, 201, 309-317.

[63] Sakthivel, M., Ramaraj, S., Chen, S. M., & Dinesh, B. (2018). Synthesis of rose like structured $LaCoO_3$ assisted functionalized carbon nanofiber nanocomposite for efficient electrochemical detection of anti-inflammatory drug 4-aminoantipyrine. Electrochimica Acta, 260, 571-581.

[64] Capon, F., Boileau, A., Carteret, C., Martin, N., Boulet, P., & Pierson, J. F. (2013). Cation size effect on the thermochromic properties of rare earth cobaltites ReCoO3 (Re: La, Nd, and Sm). Journal of Applied Physics, 114(11), 113510.

[65] Haye, E. (2016). Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane $LaFeO_3$ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[66] Mineshige, A., Inaba, M., Yao, T., Ogumi, Z., Kikuchi, K., & Kawase, M. (1996). Crystal structure and metal–insulator transition of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$. Journal of Solid State Chemistry, 121(2), 423-429.

[67] Fjellvåg, H., Hansteen, O. H., Tilset, B. G., Olafsen, A., Sakai, N., & Seim, H. (1995). Thermal analysis as an aid in the synthesis of non-stoichiometric perovskite type oxides. Thermochimica acta, 256(1), 75-89.

[68] Zock, C., Haupt, L., Bärner, K., Todris, B. M., Asadov, K., Zavadskii, E. A., & Gron, T. (1995). Magnetic and electrical properties of Cu substituted $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ crystals. Journal of magnetism and magnetic materials, 150(2), 253-262.

[69] Ali Akbari-Fakhrabadi, Oliver Rodríguez, Ricardo Rojas, Viviana Meruane, Mohammad Hossein Pishahang (2018). Ferroelastic behavior of $LaCoO_3$: a comparison of impression and compression techniques. Journal of the European Ceramic Society, In press, accepted manuscript, Available online 3 November 2018

[70] Michel, C. R., Martínez-Preciado, A. H., López-Mena, E. R., Elías-Zuñiga, A., Cayetano-Castro, N., & Ceballos-Sanchez, O. (2017). Improvement of the gas sensing response of nanostructured $LaCoO_3$ by the addition of Ag nanoparticles. Sensors and Actuators B: Chemical, 246, 181-189.

[71] Isupova, L. A., Sadykov, V. A., Solovyova, L. P., Andrianova, M. P., Ivanov, V. P., Kryukova, G. N., ... & Poluboyarov, V. A. (1995). Monolith perovskite catalysts of honeycomb structure for fuel combustion. In Studies in Surface Science and Catalysis (Vol. 91, pp. 637-645). Elsevier.

[72] Catalano, M. R., Toro, R. G., Gulino, A., & Malandrino, G. (2013). Perovskite $LaCoO_3$ thin films on single crystal substrates: MOCVD growth and

characterization. Surface and Coatings Technology, 230, 174-179.

[73] Rebane, J. A., Gorbenko, O. Y., Suslov, S. G., Yakovlev, N. V., Korsakov, I. E., Amelichev, V. A., & Tretyakov, Y. D. (1997). CVD synthesis and SNMS characterization of thin films of ABO3 perovskite-type materials ($PbTiO_3$, La (Sr) CoO_3, La (Sr) MnO_3, $LaNiO_3$). Thin Solid Films, 302(1-2), 140-146.

[74] Gorbenko, O. Y., Kaul, A. R., Molodyk, A. A., Fuflyigin, V. N., Novozhilov, M. A., Bosak, A. A., ... & Wahl, G. (1997). MOCVD of perovskites with metallic conductivity. Journal of Alloys and compounds, 251(1-2), 337-341.

[75] Liu, G., Li, X., Wang, Y., Liang, W., Liu, B., Feng, H., & Sun, J. (2017). Nanoscale domains of ordered oxygen-vacancies in $LaCoO_3$ films. Applied Surface Science, 425, 121-129.

[76] Wang, W., Zhang, H., Shen, X., Guan, X., Yao, Y., Wang, Y., & Yu, R. (2018). Atomic structures of Ruddlesden-Popper faults in $LaCoO_3/SrRuO_3$ multilayer thin films induced by epitaxial strain. Journal of Crystal Growth, 490, 110-115.

[77] Hattori, T., Matsui, T., Tsuda, H., Mabuchi, H., & Morii, K. (2001). Fabrication and electric properties of $LaCoO_3$ thin films by ion-beam sputtering. Thin Solid Films, 388(1-2), 183-188.

[78] Klenov, D. O., Donner, W., Chen, L., Jacobson, A. J., & Stemmer, S. (2003). Composition control of radio-frequency magnetron sputter-deposited $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ thin films. Journal of Materials Research, 18(1), 188-194.

[79] Cortes, A., Reyes, D., Lopera, W., & Prieto, P. Magnetic, structural and morphological study of $LaCoO_3$ thin films.

[80] Yamaguchi, S., Okimoto, Y., Taniguchi, H., & Tokura, Y. (1996). Spin-state transition and high-spin polarons in $LaCoO_3$. Physical Review B, 53(6), R2926.

[81] Asai, K., Yokokura, O., Nishimori, N., Chou, H., Tranquada, J. M., Shirane, G., ... & Kohn, K. (1994). Neutron-scattering study of the spin-state transition and magnetic correlations in $La_{1-x}Sr_xCoO$ (x = 0 and 0.08). Physical Review B, 50(5), 3025.

[82] Koehler, W. C., & Wollan, E. O. (1957). Neutron-diffraction study of the magnetic properties of perovskite-like compounds $LaBO_3$. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2(2), 100-106.

[83] Potze, R. H., Sawatzky, G. A., & Abbate, M. (1995). Possibility for an intermediate-spin ground state in the charge-transfer material $SrCoO_3$. Physical Review B, 51(17), 11501.

[84] Korotin, M. A., Ezhov, S. Y., Solovyev, I. V., Anisimov, V. I., Khomskii, D. I., & Sawatzky, G. A. (1996). Intermediate-spin state and properties of $LaCoO_3$. Physical Review B, 54(8), 5309.

[85] Zobel, C., Kriener, M., Bruns, D., Baier, J., Grüninger, M., Lorenz, T., & Revcolevschi, A. (2002). Evidence for a low-spin to intermediate-spin state transition in $LaCoO_3$. Physical Review B, 66(2), 020402.

[86] Radaelli, P. G., & Cheong, S. W. (2002). Structural phenomena associated with the spin-state transition in $LaCoO_3$. Physical Review B, 66(9), 094408.

[87] Girardot, C. (2009). Structure et propriétés physiques de films minces $ReNiO_3$

(Re = Sm, Nd) élaborés par MOCVD (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG).

[88] Scherwitzl, R., Zubko, P., Lichtensteiger, C., & Triscone, J. M. (2009). Electric-field tuning of the metal-insulator transition in ultrathin films of $LaNiO_3$. Applied Physics Letters, 95(22), 222114.

[89] Garcia-Munoz, J. L., Rodriguez-Carvajal, J., Lacorre, P., & Torrance, J. B. (1992). Neutron-diffraction study of $ReNiO_3$ (Re = La, Pr, Nd, Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition. Physical review B, 46(8), 4414.

[90] Hwang, D. K., Kim, S., Lee, J. H., Hwang, I. S., & Kim, I. D. (2011). Phase evolution of perovskite $LaNiO_3$ nanofibers for supercapacitor application and p-type gas sensing properties of LaOCl–NiO composite nanofibers. Journal of Materials Chemistry, 21(6), 1959-1965.

[91] Wang, X., Cao, W., Qin, L., Lin, T., Chen, W., Lin, S., ... & Wei, H. (2017). Boosting the peroxidase-like activity of nanostructured nickel by inducing its 3^+ oxidation state in $LaNiO_3$ perovskite and its application for biomedical assays. Theranostics, 7(8), 2277.

[92] Gorbenko, O. Y., & Bosak, A. A. (1998). Growth of LaNiO3 thin films on MgO by flash MOCVD. Journal of crystal growth, 186(1-2), 181-188.

[93] Miyazaki, H., Goto, T., Miwa, Y., Ohno, T., Suzuki, H., Ota, T., & Takahashi, M. (2004). Preparation and evaluation of LaNiO3 thin film electrode with chemical solution deposition. Journal of the European Ceramic Society, 24(6), 1005-1008.

[94] Wakiya, N., Azuma, T., Shinozaki, K., & Mizutani, N. (2002). Low-temperature epitaxial growth of conductive LaNiO3 thin films by RF magnetron sputtering. Thin Solid Films, 410(1-2), 114-120.

[95] Golub, A. M. (1978). Formation conditions and certain properties of rare earth nickelates. INORG. MATER. Inorg. Mater. 14(10), 1449.

[96] Henry, P. F., Weller, M. T., & Wilson, C. C. (2002). Variable Temperature Powder Neutron Diffraction Study of $SmNiO_3$ through Its M− I Transition Using a Combination of Samarium and Nickel Isotopic Substitution. Chemistry of materials, 14(10), 4104-4110.

[97] Medarde, M. L. (1997). Structural, magnetic and electronic properties of perovskites (R = rare earth). Journal of Physics: Condensed Matter, 9(8), 1679.

[98] Alonso, J. A., Martinez-Lope, M. J., Casais, M. T., Aranda, M. A., & Fernandez-Diaz, M. T. (1999). Metal− insulator transitions, structural and microstructural evolution of $RNiO_3$ (R = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y) perovskites: evidence for room-temperature charge disproportionation in monoclinic HoNiO3 and YNiO3. Journal of the American Chemical Society, 121(20), 4754-4762.

[99] Preziosi, D., Lopez-Mir, L., Li, X., Cornelissen, T., Lee, J. H., Trier, F., ... & Bibes, M. (2018). Direct Mapping of Phase Separation across the Metal–Insulator Transition of $NdNiO_3$. Nano letters, 18(4), 2226-2232.

[100] Ha, S. D., Aydogdu, G. H., & Ramanathan, S. (2011). Metal-insulator transition and electrically driven memristive characteristics of $SmNiO_3$ thin films. Applied Physics

Letters, 98(1), 012105.

[101] Li, Z., Zhou, Y., Qi, H., Pan, Q., Zhang, Z., Shi, N. N., & Yu, N. (2016). Correlated Perovskites as a New Platform for Super- Broadband- Tunable Photonics. Advanced Materials, 28(41), 9117-9125.

[102] Ramadoss, K., Mandal, N., Dai, X., Wan, Z., Zhou, Y., Rokhinson, L. & Ramanathan, S. (2016). Sign reversal of magnetoresistance in a perovskite nickelate by electron doping. Physical Review B, 94(23), 235124.

[103] Chang, L., Wang, L., You, L., Zhou, Y., Fang, L., Wang, S., & Wang, J. (2016). Band gap tuning of nickelates for photovoltaic applications. Journal of Physics D: Applied Physics, 49(44), 44LT02.

[104] Demazeau, G., Marbeuf, A., Pouchard, M., & Hagenmuller, P. (1971). Sur une série de composés oxygčnes du nickel trivalent derivés de la perovskite. Journal of Solid State Chemistry, 3(4), 582-589.

[105] Vassiliou, J. K., Hornbostel, M., Ziebarth, R., & Disalvo, F. J. (1989). Synthesis and properties of $NdNiO_3$ prepared by low-temperature methods. Journal of Solid State Chemistry, 81(2), 208-216.

[106] Lacorre, P., Torrance, J. B., Pannetier, J. S. A. I., Nazzal, A. I., Wang, P. W., & Huang, T. C. (1991). Synthesis, crystal structure, and properties of metallic $PrNiO_3$: Comparison with metallic $NdNiO_3$ and semiconducting $SmNiO_3$. Journal of Solid State Chemistry, 91(2), 225-237.

[107] Blasco, J., & Garcia, J. (1993). Structure, magnetic and electrical properties in $Nd_{1-x}La_xNiO_3$ system. Solid-state ionics, 63, 593-598.

[108] Fernandes, J. D. G., Melo, D. A., Zinner, L. B., Salustiano, C. M., Silva, Z. R., Junior, C. A., ... & Longo, E. (2002). Synthesis and characterization of neodymium nickelate powder produced from polymeric precursors. Journal of alloys and compounds, 344(1-2), 157-160.

[109] Satyalakshmi, K. M., Mallya, R. M., Ramanathan, K. V., Wu, X. D., Brainard, B., Gautier, D. C., ... & Hegde, M. S. (1993). Epitaxial metallic $LaNiO_3$ thin films grown by pulsed laser deposition. Applied physics letters, 62(11), 1233-1235.

[110] Ambrosini, A., & Hamet, J. F. (2003). $Sm_xNd_{1-x}NiO_3$ thin-film solid solutions with tunable metal–insulator transition synthesized by alternate-target pulsed-laser deposition. Applied physics letters, 82(5), 727-729.

[111] Novojilov, M. A., Gorbenko, O. Y., Graboy, I. E., Kaul, A. R., Zandbergen, H. W., Babushkina, N. A., & Belova, L. M. (2000). Perovskite rare-earth nickelates in the thin-film epitaxial state. Applied Physics Letters, 76(15), 2041-2043.

[112] Gorbenko, O. Y., Novojilov, M. A., Graboy, I. E., Amelichev, V. A., Bosak, A. A., Nikulin, I. V., ... & Belova, L. M. (2001). Lattice strain in the epitaxial thin films of perovskites. International Journal of Inorganic Materials, 3(8), 1303-1305.

[113] DeNatale, J. F., & Kobrin, P. H. (1995). Lattice distortion effects on electrical switching in epitaxial thin film $NdNiO_3$. Journal of materials research, 10(12), 2992-2995.

[114] Laffez, P., Zaghrioui, M., Monot, I., Brousse, T., & Lacorre, P. (1999). Microstructure and metal–insulator transition of $NdNiO_3$ thin films on various

substrates. Thin Solid Films, 354(1-2), 50-54.

[115] Boileau, A. (2013). Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émissives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique (thèse de doctorat, Université de Lorraine).

[116] Demazeau, G., Marbeuf, A., Pouchard, M., & Hagenmuller, P. (1971). Sur une série de composés oxygènes du nickel trivalent derivés de la perovskite. Journal of Solid State Chemistry, 3(4), 582-589.

[117] Catalan, G. (2008). Progress in perovskite nickelate research. Phase Transitions, 81(7-8), 729-749.

[118] Capon, F. (2003). Élaboration en couches minces et caractérisations de matériaux de type $RNiO_3$ pour applications thermochromes (thèse de doctorat, Le Mans).

[119] Nikulin, I. V., Novojilov, M. A., Kaul, A. R., Mudretsova, S. N., & Kondrashov, S. V. (2004). Oxygen nonstoichiometry of $NdNiO_{3-\delta}$ and $SmNiO_{3-\delta}$. Materials research bulletin, 39(6), 775-791.

[120] Blasco, J., Castro, M., & Garcia, J. (1994). Structural, electronic, magnetic and calorimetric study of the metal-insulator transition in $NdNiO_{3\text{-delta}}$. Journal of Physics: Condensed Matter, 6(30), 5875.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Comme il a été mentionné précédemment, la synthèse des couches minces d'oxydes par le procédé de pulvérisation cathodique magnétron peut se faire soit en mode métallique élémentaire (RPE) soit en mode composé (RPC).

Le mode RPE implique la pulvérisation simultanée de deux cibles métalliques pures en l'absence d'un gaz réactif dans la chambre.in d'obtenir la structure pérovskite, les dépôts métalliques obtenus doivent être recuits sous l'air dans les fours adaptés pour obtenir l'oxyde

La synthèse en mode RPC est possible grâce à l'ajout d'oxygène dans l'enceinte. Les pérovskites sont ainsi directement élaborées mais sont amorphes et doivent être recuites pour cristalliser le matériau optiquement actif.

Quelle que soit la voie de synthèse choisie, il y a un nombre des paramètres importants qui peuvent induire des instabilités sur les conditions de dépôt et modifier les propriétés structurales, électriques et optiques des films. Parmi ces paramètres, on peut distinguer le courant appliqué sur les cibles, la pression de travail ou la durée de dépôt.

Dans le cadre de cette thèse, les films sont déposés sur des substrats d'aluminium. L'aluminium a été choisi car il s'agit du matériau support qui est utilisé industriellement pour la fabrication de panneaux solaires.

II.1 Élaboration des couches minces

II.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron. Généralités.

La technique utilisée dans le cadre de ce travail est la pulvérisation cathodique magnétron. Il s'agit d'une technique de la famille de dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour l'anglais Physical Vapor Deposition) qui est largement utilisée dans l'industrie. Elle présente un certain nombre d'avantages par rapport aux autres procédés (possibilité de synthétiser un grand spectre de matériaux allant des métaux aux céramiques, uniformité et qualité des revêtements, contrôle relativement aisé du procédé). A ce titre, la pulvérisation cathodique magnétron est devenue la technique dominante pour la plupart des dépôts de métaux et de certains diélectriques et trouve de nombreuses applications dans les domaines divers tels que la mécanique **[1]**, l'électronique **[2]** et l'optique **[3]**, ainsi que dans l'industrie chimique **[4]** et aéronautique **[5]**.

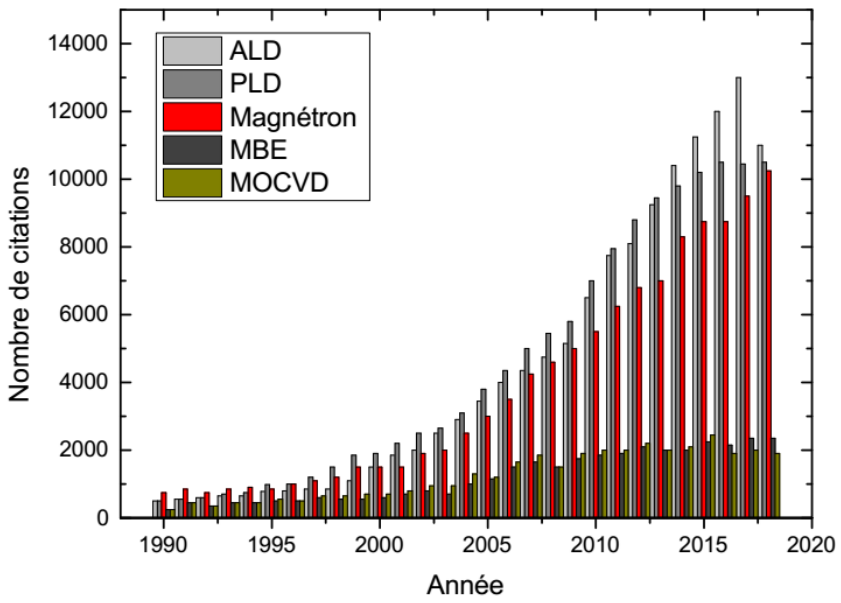

Figure 16. Evolution de nombre de citation sur les techniques de synthèse des films minces d'oxydes

Une analyse chronologique depuis 1990 sur Google Scholar (**Figure 16**) avec pour mots clés « oxyde films » révèle l'intérêt croissant de la pulvérisation cathodique magnétron pour la synthèse de films minces d'oxydes.

II.1.2 Principe de fonctionnement

De manière générale, la pulvérisation cathodique, nécessite de travailler sous atmosphère raréfiée d'un gaz rare (l'argon le plus souvent), comprise entre 0,1 et 10 Pa environ **[6]**. Globalement, comme l'ensemble des techniques PVD, elle peut être décrite en trois grandes étapes :

- Création d'une vapeur métallique d'un matériau source (appelé cible).
- Transport en phase gazeuse à l'intérieur du réacteur (ou chambre) des particules de la source vers le substrat à revêtir.
- Condensation des espèces sur le substrat à l'origine de la croissance du film.

Le terme de pulvérisation provient du fait que les mécanismes mis en jeu lors de la création de la vapeur du matériau de la cible se font de manière purement balistique, par transfert de quantité de mouvement des ions du gaz rare accélérés dans une décharge luminescente

obtenue en polarisant la cible négativement (cathode) tandis que les parois de la chambre constituent une anode.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel aux électrodes sous basse pression, le gaz plasmagène est ionisé et entretien la décharge luminescente en formant diverses espèces au sein du plasma (molécules neutres, atomes, ions chargés positivement, électrons). Globalement la quantité d'argon ionisé dans un plasma reste relativement faible (< 1%), l'ensemble des espèces étant majoritairement neutres. Par ailleurs, la grande majorité des électrons présents provient des électrons secondaires formés lors de l'impact des ions Ar^+ sur les atomes de la cible pulvérisée. Ces électrons génèrent de nouvelles ionisations du gaz et entretiennent ainsi le plasma.

Le plasma peut être créé en le polarisant avec une source d'alimentation DC (pour les cibles métalliques) ou RF (pour cibles isolantes) **[7]**. En effet, la pulvérisation de matériaux isolants provoque une accumulation de charges électriques positives qui bloquent la décharge cathodique lorsque la cible est polarisée par une source DC. Pour résoudre ce problème, on recourt à la pulvérisation RF qui est basée sur la différence de mobilités entre les ions et les électrons. Etant donné que les variations du potentiel sont très importantes en mode radiofréquence, les ions de grande masse ne peuvent pas suivre ces variations et restent peu mobiles tandis que les électrons ayant une masse faible sont très réactifs. Une cible isolante polarisée par rapport aux parois du réacteur se comporte comme un condensateur à deux électrodes entre lesquelles le courant d'électrons transmet une charge négative qui sera le potentiel de la cible. Les ions positifs du plasma sont alors continuellement accélérés vers la surface de la cible pour entrer en collision avec elle et lui transférer leur énergie cinétique. Au cours de telles collisions, des atomes neutres de la cible sont éjectés (pulvérisation). Ils diffusent dans l'enceinte et en particulier vers le substrat situé en vis-à-vis de la cible, se condensent sur sa surface et forment une couche mince du matériau (processus de condensation). Comme le substrat est en rotation (ou en déplacement continu en face de la cible) dans l'enceinte, il est uniformément revêtu.

II.1.3 Rendement de pulvérisation

Un paramètre important à considérer est le rendement de pulvérisation (*Y*) qui peut être défini comme le rapport entre le nombre moyen d'atomes pulvérisés de la cible rapporté au nombre moyen d'ions incidents :

$$\boldsymbol{Y = \frac{Nombre\ d'atomes\ pulvérisés}{Nombre\ d'ions\ incidents}} \qquad \textbf{(5)}$$

Si l'énergie ionique est trop faible (< 10 eV), la pulvérisation ne se produit pas (Y = 0). De même, si l'énergie des ions est trop importante (> 10 keV), il y a implantation d'ions et le rendement de pulvérisation est Y = 0.

Pour des ions avec une incidence normale, le rendement de pulvérisation peut s'écrire comme

$$\boldsymbol{Y(E) = 4\frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)^2}\frac{3\alpha}{4\pi^2}\frac{E}{U_0}} \qquad \textbf{(6)}$$

avec α – grandeur sans dimension, dépendant du rapport des masses m_1/m_2 ; m_1 – masse de l'ion incident; m_2 – masse de l'atome pulvérisé; E – énergie de l'ion incident; U_0 – énergie de liaison des atomes à la surface de la cible.

II.1.4 Vitesse de pulvérisation

La vitesse de pulvérisation (qui correspond à la vitesse d'érosion de la cible) peut être déterminée avec la formule suivante :

$$\boldsymbol{V = A \cdot Y \cdot \Phi^+} \qquad \textbf{(7)}$$

avec A – la surface érodée de la cible; Y – le rendement de pulvérisation et Φ^+ – la densité de courant ionique J^+ sur la cible.

Dans le cas de pulvérisation cathodique :

$$\boldsymbol{\Phi^+ = \frac{J^+}{e} = \frac{I^+}{Ae}} \qquad \textbf{(8)}$$

où I^+ – le courant ionique sur la cible qui peut être exprimé de manière suivante:

$$\boldsymbol{I^{+} = \frac{I}{(1+\gamma_i)}} \quad \textbf{(9)}$$

avec I – le courant de décharge et γ_i – le coefficient d'émission électronique secondaire.

La vitesse de pulvérisation peut être donc réécrite comme:

$$\boldsymbol{V = \frac{I}{e(1+\gamma_i)} Y}. \quad \textbf{(10)}$$

Ainsi pour augmenter la vitesse de pulvérisation il faut soit augmenter le rendement de pulvérisation, soit le courant de décharge.

II.1.5 Effet magnétron

Une manière d'augmenter la densité d'ions dans le plasma est d'utiliser la pulvérisation cathodique magnétron.

Le principe fondamental de ce procédé consiste à superposer (par le biais d'aimants permanents situés sous la cible) un champ magnétique au champ électrique. Il en résulte un confinement des électrons près de la cible (les électrons sont piégés par les lignes de champ magnétique autour desquelles leur trajectoire s'enroule et devient spirale).

Les magnétrons agissent sur les électrons par l'intermédiaire de la force de Lorentz:

$$\boldsymbol{\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \cdot \vec{B})} \quad \textbf{(11)}$$

avec $\vec{F}$ – la force de Lorentz, q – la charge électrique, $\vec{E}$ – le champs électrique, $\vec{v}$ – vitesse instantanée, $\vec{B}$ – le champs magnétique.

Le confinement des électrons implique une augmentation de la distance parcourue et donc un accroissement de la probabilité de collision avec les atomes d'argon (la probabilité d'ionisation). Le bombardement ionique de la cible dans cette zone s'intensifie alors considérablement, conduisant à une augmentation de la quantité de matière pulvérisée. Ce procédé permet donc une nette amélioration de la vitesse de dépôt. En contrepartie, les cibles font face à un phénomène d'érosion préférentielle marquée.

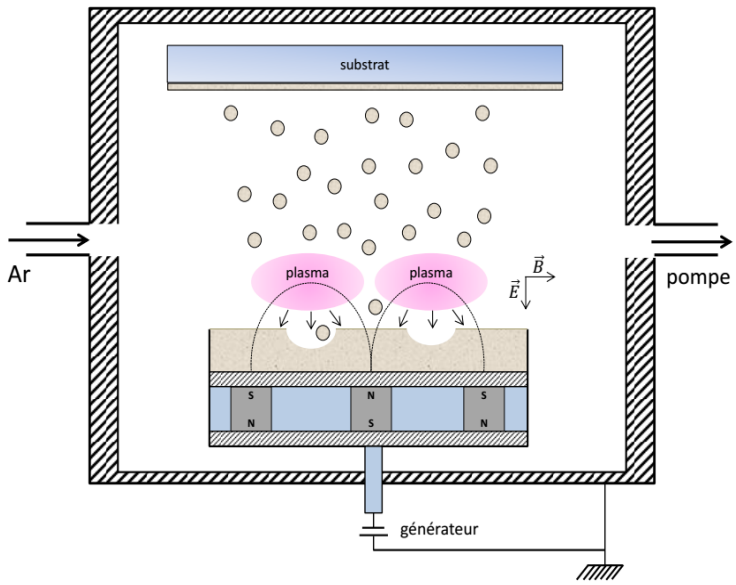

Figure 17. Représentation schématique de la pulvérisation cathodique magnétron

II.1.6 Pulvérisation en mode élémentaire (RPE) et composé (RPC)

Comme il a été déjà mentionné (**voir I.1.4**), le dépôt de films de certains matériaux nécessite des conditions réactives de dépôt, c'est-à-dire l'introduction du gaz réactif, O_2 dans notre cas, dans l'enceinte en complément du gaz neutre. En même temps, un tel procédé nécessite un contrôle très rigoureux du débit d'O_2 et en fonction de ce débit deux modes de pulvérisation peuvent être distinguées. Des débits faibles de gaz réactif, ne permettent pas la pulvérisation d'un oxyde, car l'oxygène est consommé uniquement par les parois de l'enceinte (*effet getter*). Nous nous retrouvons alors dans le régime de pulvérisation élémentaire. En augmentant la quantité du gaz réactif par contre, on enrichit de manière progressive la cible avec de l'oxygène et après sa saturation totale, la pulvérisation de type « oxydes » se met en place (on atteint donc le régime RPC). La diminution de la quantité d'oxygène favorise la décontamination suivant les mêmes processus, menant donc à une hystérésis correspondant à l'instabilité du régime de pulvérisation.

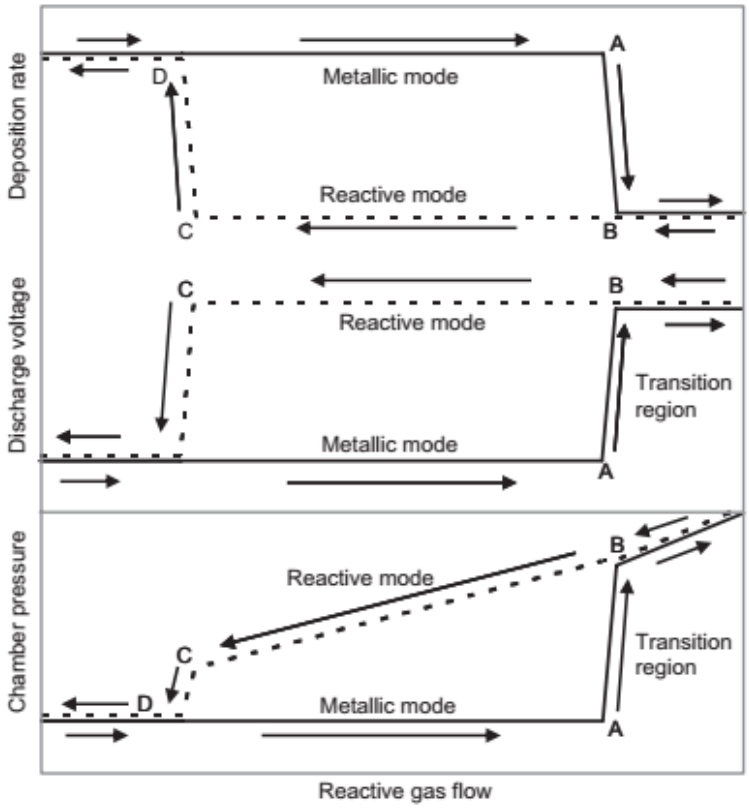

Figure 18. Schéma du phénomène d'hystérésis pour la pression dans la chambre, tension et vitesse de dépôt en fonction du débit du gaz réactif [8]

Dans ce travail, nous allons utiliser les modes RPE et RPC pour les dépôts des films de $LaCoO_3$ et le mode RPE pour les dépôts des films de $LaNiO_3$, $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$.

II.1.7 Préparation du substrat

Les propriétés physiques de revêtements sont largement affectées par la nature du substrat ainsi que par son état de surface. Pour obtenir une bonne adhérence entre la couche mince et le substrat, ce dernier doit être préalablement nettoyé afin d'éliminer toutes les impuretés qui pourraient y être présentes.

Le nettoyage se fait en deux traitements successifs : nettoyage chimique *ex-situ* (élimination des contaminations organiques) et nettoyage ionique *in-situ* nommé aussi « décapage » qui vise à éliminer la contamination ultime avant dépôt. Dans notre travail, le nettoyage chimique se faisait par deux agents chimiques purs – l'acétone et l'éthanol.

Le décapage ionique, quant à lui, consiste à bombarder la surface du substrat par des ions de gaz neutre (argon dans notre cas) par l'application d'une tension (le plus souvent RF) au

niveau du substrat avant d'effectuer le dépôt. Cette étape peut se faire dans la chambre d'introduction séparée de la chambre de dépôt ou directement dans la dernière. Le temps de décapage dépend de la nature du substrat et de la capacité de la machine. Dans notre cas le décapage s'effectuait pendant 3 minutes à 2 Pa avec une tension de polarisation de l'ordre de -200 V.

II.1.8 Dispositifs expérimentaux

Dans ce travail, les films ont été synthétisés sur des substrats d'aluminium en utilisant deux types d'enceintes de dépôt cathodique magnétron – une machine à rotation de type « recherche » adaptée pour les échantillons de petites dimensions et une machine semi-industrielle spécialement conçue pour revêtir les substrats de format A4. Dans le deuxième cas, la taille d'échantillons autorise l'*upscaling* par assemblage pour la fabrication de prototypes.

La machine à rotation **(Figure 19)** est composée de deux chambres – le sas d'introduction et la chambre de dépôt dont les parois sont refroidies par eau. L'échantillon est placé sur un porte-substrat rotatif dont la vitesse de rotation a été optimisée pour ne pas gêner la croissance des films, tout en garantissant une répartition homogène suivant l'axe de rotation normal à la surface de dépôt des substrats.

Des cibles métalliques de deux pouces préalablement collées sur le support en cuivre sont placées sur des translateurs en face du porte-substrat. Les translateurs sont réglables en hauteur ce qui permet de bien ajuster la composition du film. Les cibles sont inclinées pour former un angle de 30° (pulvérisation co-focale) pour assurer une bonne homogénéité des revêtements au niveau du porte-substrat rotatif. Le dispositif est équipé de trois cathodes (sur quatre slots disponibles) équipées respectivement d'une source RF, d'une source DC et d'une source DC pulsée.

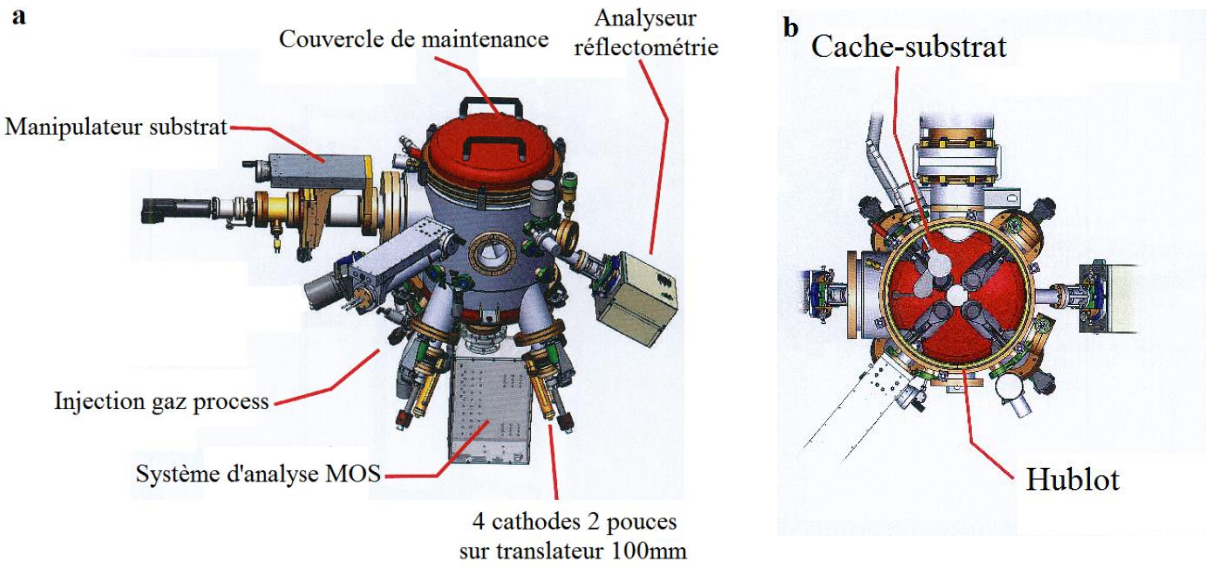

Figure 19. Représentation schématique de la machine de pulvérisation cathodique magnétron co-focale a) – vue externe, b) – vue interne

La machine semi-industrielle **(Figure 20)** est équipée de deux cathodes magnétrons rectangulaires (avec la possibilité d'installer une troisième cathode cylindrique) adaptés aux cibles de dimensions 330×50×6 mm qui sont simplement clampée sur une membrane en molybdène, sans colle ni brasure.

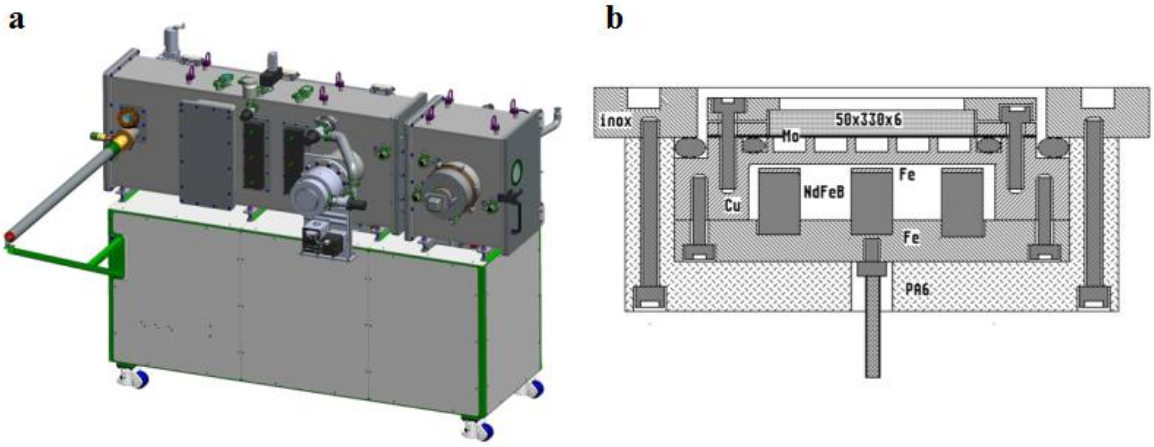

Figure 20. Représentation schématique de a – la machine semi-industrielle, b – le magnétron

Les cibles peuvent être composées de plusieurs tuiles jointives. Le support de la cible est un monobloc de cuivre dans lequel des canaux sont fraisés comme dans un radiateur pour

augmenter la surface de contact avec l'eau de refroidissement ce qui permet un taux de puissance surfacique > 30 W/cm^2.

Le champ magnétique est créé par les aimants en NdFeB à haute rémanence (> 1,400 mT) avec une uniformité d'aimantation de l'ordre de 1%. Le substrat, placé verticalement devant les cathodes, se déplace successivement devant l'une et l'autre des cathodes par le un mouvement de va-et-vient avec une vitesse de défilement choisie entre 40 et 200 cm/min.

Le vide limite dans la chambre d'introduction (où s'effectue qui est également la chambre de décapage) ainsi que celui dans la chambre de dépôt peut atteindre 10^{-7} mbar.

II.2 Méthodes de caractérisation de couches minces

II.2.1 Profilométrie optique

Les mesures de surface sont essentielles pour optimiser la fabrication de revêtements absorbants performants. Dans ce travail, les épaisseurs ont été évaluées par la méthode de la marche, qui consiste en appliquer un cache (une bande adhésive) sur une partie de l'échantillon avant le dépôt qui est retirée une fois le dépôt réalisé. La mesure de la marche ainsi crée se fait avec un profilomètre optique 3D smartWLI de la marque GBS.

La profilométrie optique basée sur la technique de l'interférométrie à la lumière blanche est largement supérieure à la technique traditionnelle de mesure d'épaisseur par contact. L'interféromètre permet de mesurer avec une grande précision les variations de la hauteur surfacique (ou la hauteur de la marche) en utilisant la longueur d'onde de la lumière comme une règle.

Un faisceau provenant d'une source de la lumière blanche arrive sur la lame séparatrice qui envoie une partie de la lumière directement sur le capteur et l'autre partie sur l'objectif du microscope. La partie arrivant sur l'objectif passe par un interféromètre avant de se réfléchir sur l'échantillon. Ainsi, les deux faisceaux vont converger sur le capteur avec un décalage qui forme (avec une hauteur *z* adéquate) des franges d'interférences indiquant un bon étalonnage. Pendant le balayage vertical, les franges d'interférence sont capturées par une caméra numérique et le logiciel crée une topographie à partir de ces données.

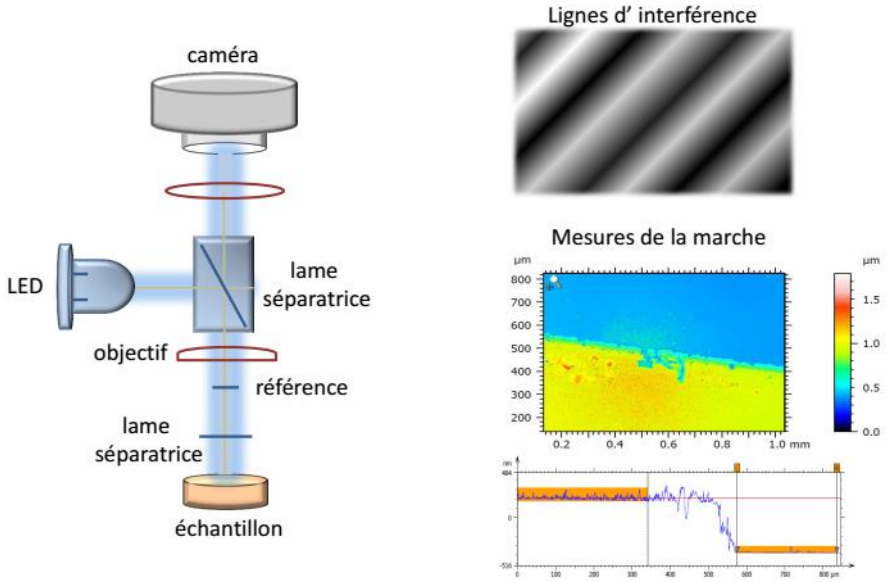

Figure 21. Principe de mesure de la marche avec le profilomètre optique

Les mesures d'épaisseur ont été effectuées avec les films minces déposés sur le silicium. Les résultats obtenus et les paramètres de dépôt correspondants ont ensuite été transférés pour les dépôts sur aluminium. Les évaluations d'épaisseur avec la profilométrie optique ont été confirmées par les mesures en section transverse par microscopie électronique à balayage. Les résultats obtenus étaient à chaque fois identiques (avec une erreur de quelques nanomètres).

II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La topographie de la surface des films et les profils de rupture en section transverse ont été analysés avec un microscope électronique à balayage (MEB) Philips FEG XL 30.

Un tel appareil utilise le faisceau focalisé d'électrons primaires à haute énergie créé par un fort champ électrique entre la cathode (une pointe de tungstène) et l'anode (un disque métallique avec un trou de forage central) qui balaye la surface de la zone à analyser. Les électrons primaires pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Ils subissent des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de l'échantillon et entraînent plusieurs types de radiation **(Figure 22)** nous fournissant des informations sur la morphologie et la composition chimique du matériau.

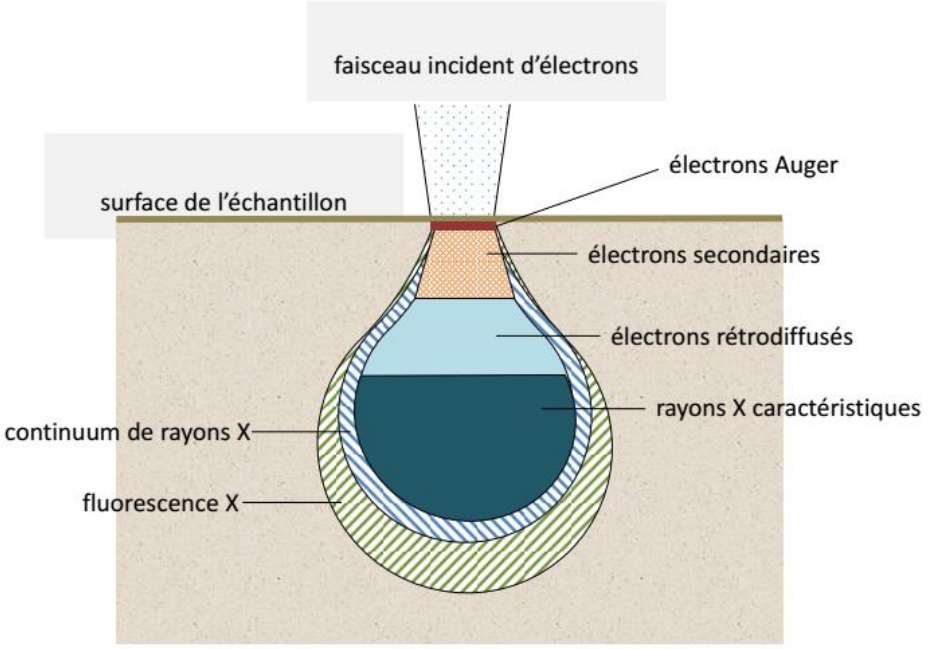

Figure 22. Poire d'interaction MEB

L'imagerie MEB permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur de l'ordre de 5 nm et une très grande profondeur en champ. La résolution dépend essentiellement de la finesse du faisceau incident.

Dans cette thèse, les analyse MEB ont été effectuées en mode SE (Secondary Electrons) et UHR (Ultra Haute Résolution). La tension d'accélération utilisée était de 20 keV.

II.2.3 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Afin de pouvoir former une structure pérovskite, le rapport terre rare/métal de transition doit être égal à 1 (en % at). La composition chimique et les rapports stœchiométriques de nos films minces ont été réalisés en utilisant un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplé au microscope électronique à balayage décrit ci-dessus.

L'EDS est une technique de caractérisation qui permet d'identifier les éléments particuliers présentés dans l'échantillon et de déterminer leurs proportions relatives. Cette information est disponible sous forme de tableaux, de graphiques ou d'une base de données.

Comme tout autre atome, un atome à la surface est composé d'un noyau chargé positivement et des électrons chargés négativement. Ces électrons à charge négative se placent en orbite

autour du noyau à des niveaux d'énergie différents (K, L, M). Au cours d'une interaction, les électrons primaires entrent en collision avec les électrons de faibles niveaux d'énergie et créent des lacunes instables. Les électrons situés aux niveaux d'énergie plus élèves remplissent ces espaces et libèrent de l'énergie sous forme de photons X. Comme ces transitions d'électrons sont caractéristiques de chaque élément, l'énergie de telles émissions est aussi caractéristique de l'élément. Les rayons X génèrent une impulsion amplifiée par un transistor à l'effet de champ. La quantité de charge est directement proportionnelle à l'énergie caractéristique des rayons X. Cette impulsion est transmise à un analyseur multicanal qui affiche un tracé de l'intensité des rayons X en fonction de son énergie.

La technique EDS permet de détecter la plupart des éléments du tableau périodique (sauf les éléments plus légers que le béryllium et les gaz rares). Toutes les quantifications réalisées dans ce travail ont été effectuées avec le détecteur SDD d'Oxford Instrument. Les analyses se faisaient avec une tension d'accélération de 20 keV, un grossissement de 10000, un minimum de 4000 coups par seconde et un temps mort inférieur à 20%.

II.2.4 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'analyse permettant d'étudier les microstructures des échantillons ultra minces en volume (10 – 200 nm d'épaisseur).

Un faisceau d'électrons de très haute énergie (60 – 300 keV) est focalisée par les lentilles électromagnétiques sur un échantillon d'épaisseur très faible. Il traverse l'échantillon pour être ensuite refocalisé, magnifié et détecté par un écran fluorescent pour que l'information qu'il contient soit éventuellement transformée en image.

Quand il frappe la surface de l'échantillon, le faisceau peut être transmis, diffracté ou diffusé. Contrairement à l'imagerie MEB qui est principalement concernée par les électrons secondaires et rétrodiffusés, l'imagerie MET utilise le faisceau transmis à travers de l'échantillon ou les électrons dispersés élastiquement.

En mode STEM (Scanning Transmissiom Electron Microscopy), suivant le détecteur sélectionné, on enregistre / collecte :

- Les électrons faiblement diffusés qui donnent une image BF ;

- Les électrons diffractés qui donnent une image ADF (Annular Dark Field) ;
- Electrons fortement diffusés qui donnent une image HAADF (High Angle Annular Dark Field).

Pour ce travail, les analyses MET ont été réalisées avec un appareil JEOL ACCEL ARM 200-Cold FEG qui dispose d'une résolution de 0,083 nm en mode balayage et permet de grandissements de 50 à jusqu'à l'échelle atomique. Nous avons étudié des lames minces réalisées par FIB (Focused Ion Beam) pour les échantillons déposés principalement sur aluminium.

II.2.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse qui permet de déterminer les caractéristiques structurales des matériaux. Elle est basée sur l'interaction élastique entre des photons X monochromatiques émis par un tube cathodique et la surface de l'échantillon et suit la loi de Bragg:

$$\boldsymbol{n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta} \qquad \textbf{(12)}$$

avec n – ordre de diffraction (n = 1), d_{hkl} – distance des plans interréticulaires (hkl), θ – angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires, λ – longueur d'onde du rayonnement X.

Les dispositifs utilisés sont basés sur la géométrie Bragg-Brentano **(Figure 23)**. L'échantillon est placé au centre d'un goniomètre (un dispositif permettant de faire tourner l'échantillon dans une position angulaire précise) et mis en rotation à une vitesse angulaire constante $\frac{d\theta}{dt}$. Le détecteur, quant à lui, se déplace autour du centre du goniomètre à une vitesse angulaire $\frac{d2\theta}{dt}\theta$. Ce mouvement combiné $\theta/2\theta$ permet d'obtenir un diagramme des intensités en fonction de l'angle et seuls les raies des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon apparaissent. L'espacement des pics peut être utilisé pour définir l'unité d'une cellule cristalline lorsque la distance entre les plans d'un atome détermine la position du pic. L'analyse qualitative peut être réalisée en comparant les intensités et les positions des pics avec celles des bases de données (fiches JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction).

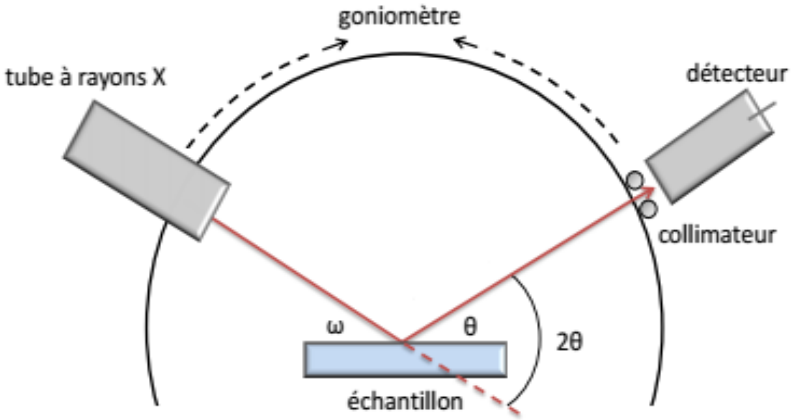

Figure 23. Schéma du diffractomètre à configuration Bragg-Bretano

Grâce à la diffraction des rayons X, il est possible non seulement d'identifier les phases cristallines en présence et leur structure, mais aussi de déterminer la taille des grains (en utilisant l'équation de Scherrer).

Il est également possible de coupler la DRX à des mesures en température en plaçant l'échantillon sur une platine chauffante en nitrure d'aluminium, surmontée d'un dôme en carbone. Ce dôme est relativement transparent aux rayons X et permet de garantir la stabilité thermique de l'échantillon et le contrôle de l'atmosphère (ex : chauffage sous azote ou argon). On peut alors étudier la cinétique de cristallisation par l'étude de la croissance d'une raie de diffraction en fonction de la température et du temps.

Pour ce travail, les mesures en mode $\theta/2\theta$ ont été réalisées avec le diffractomètre Bruker D8 Advance, avec le rayonnement $CuK_{\alpha 1}$ λ = 1,5406 Å. Les mesures en température, quant à elles ont été réalisées avec le diffractomètre Bruker D8 Discover avec le rayonnement CoK_{α} λ = 1,79025 Å, muni d'un four Anton Paar DHS1100, permettant de chauffer l'échantillon jusqu'à 1100°C.

II.2.6 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (également appelée SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique d'analyse chimique permettant de sonder en profondeur la composition élémentaire des échantillons **[9]**. Cette technique permet de détecter une grande variété d'éléments, allant de l'hydrogène jusqu'aux matériaux lourds. Elle est basée sur l'analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires éjectés pendant le bombardement d'un échantillon par des ions lourds ayant des énergies de 1 à 50 keV. Ainsi, on peut obtenir une analyse en profondeur au cours de l'érosion du matériau. L'analyse SIMS permet la reconstitution de profils en profondeur jusqu'à 10 micromètres avec une limite de détection pour certains matériaux allant jusqu'à 10^{-4}%.

Dans ce travail nous avons cherché à vérifier l'oxydation lors des recuits et l'effet des conditions de recuit sur la diffusion de l'oxygène pour les échantillons d'épaisseurs différentes. Pour y parvenir, nous avons utilisé une sonde SIMS de modèle IMS 7F Cameca équipée avec deux types de sources: une première source d'ions primaires Cs^+ pour augmenter le rendement d'ions secondaires négatifs et une deuxième source produisant des ions primaires d'oxygène O_2^+ pour augmenter le rendement en ions secondaires positifs.

Nous avons configuré l'appareil pour avoir une énergie des ions primaires Cs^+ de 3 keV, une taille de balayage de 100 µm, une zone d'analyse de 150 µm et une résolution en masse (MRP) de 1200.

II.2.7 Spectroscopie de photoémission X (XPS)

La spectroscopie de photoémission X (XPS) est une technique de caractérisation qui permet d'obtenir la composition chimique, la nature et la quantification des liaisons, ainsi que la degré d'oxydation des éléments présents à l'extrême surface (de 1 à 10 nm) d'un matériau.

Généralement, on utilise l'émission K_α de l'aluminium ($h\upsilon$ = 1486,6 eV) ou celle de magnésium ($h\upsilon$ = 1253,6 eV) pour obtenir une source des photons X. Ces photons excitent la surface de l'échantillon et la quantité des atomes émis ainsi que leurs énergies cinétiques sont mesurées. Chaque élément produit un nombre de pics d'intensité caractéristique pour chaque énergie de liaison permettant ainsi une analyse qualificative.

L'énergie de liaison d'un électron émis peut être déterminée avec l'équation de la conservation de l'énergie :

$$\boldsymbol{E = E_{ph} - (E_{cin} + \varphi)} \quad \textbf{(13)}$$

avec E – énergie de liaison, E_{ph} – énergie des photons X, E_{cin} – énergie cinétique de l'électron et φ – fonction de travail dépendent à la fois du matériau et du spectromètre.

Les énergies de liaisons des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome. Ce phénomène, appelé déplacement chimique, se traduit par des variations d'énergie de liaison, interprétées en termes de changements d'état électronique, de nature des liaisons chimiques, de variations de degrés d'oxydation. Afin de compter le nombre d'électrons pendant l'acquisition d'un spectre avec une erreur minimale, les détecteurs XPS doivent opérer sous ultravide.

Dans ce travail, la spectroscopie de photoémission X a été utilisée avant tout pour la détermination du degré d'oxydation des éléments dans les films et notamment pour les systèmes nickelates. Les mesures ont été faites au Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique de l'Université de Namur en utilisant le système Thermo Scientific K-Alpha.

II.2.8 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy) est une technique expérimentale d'évaluation des propriétés optiques des matériaux dans le domaine infrarouge.

Dans ce travail les mesures ont été faites à l'aide du spectromètre Nicolet 6700 opérant dans le domaine spectral compris entre 1,35 µm (7500 cm^{-1}) et 200 µm (50 cm^{-1}).

Selon le substrat, il faut choisir une géométrie correspondante pour travailler soit en transmission (pour les échantillons déposés sur le silicium) soit en réflectance (pour les échantillons déposés sur l'aluminium).

Mesures en transmittance spéculaire

Dans la configuration en transmittance, les études sont réalisées sur les films minces déposés sur des substrats de silicium (100) intrinsèque polis double faces avec la qualité miroir (pour éviter la diffusion du faisceau). Ce type de substrat est utilisé pour sa grande transparence dans une large gamme du spectre IR.

L'échantillon est placé directement sur la platine chauffante Linkam. Le faisceau traverse l'ensemble du dispositif pour être collecté par le détecteur **(Figure 24 – a)**.

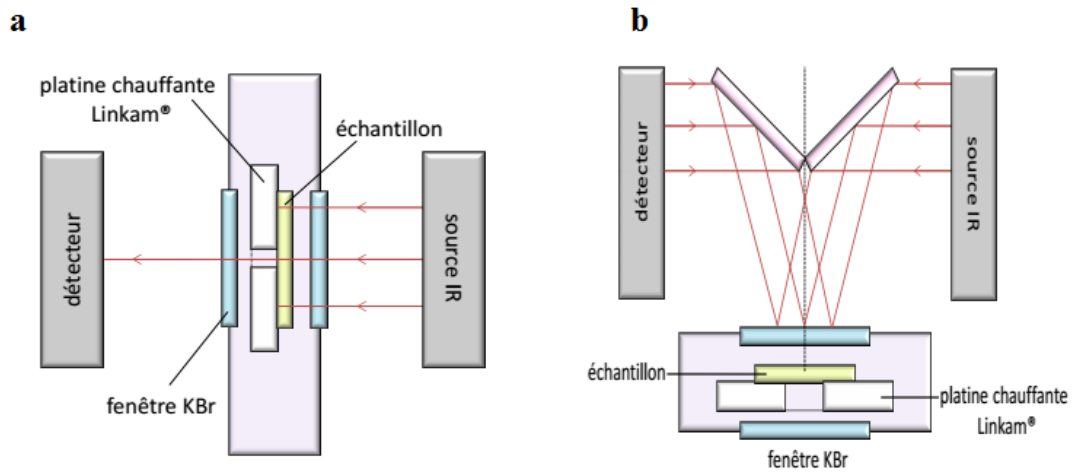

Figure 24. Représentation schématique du banc de mesure FTIR avec le dispositif Linkam a – en transmittance, b – en réflectance

Mesures en réflectance

La géométrie pour les tests en réflectance utilise un dispositif expérimental basé sur la déviation du faisceau IR vers la surface de l'échantillon et son renvoi au détecteur par deux miroirs concaves en aluminium **(Figure 24 – b)**.

Dans notre cas, l'émissivité pour une longueur d'onde $\varepsilon(\lambda)$ est calculée en utilisant la loi de Kirchhoff **(équation 2)**. Ainsi, l'étude par spectrométrie FTIR de la réflectance dans le domaine IR des couches minces de pérovskites déposées sur le substrat aluminium, nous permet d'évaluer directement la variation d'émissivité en fonction de la température.

Il faut préciser que la détermination du comportement optique des absorbeurs solaires sélectifs se fait suivant la norme NF EN ISO 22975-3 qui prend en compte la réflectance et l'émissivité au maximum d'émission dont la longueur d'onde λ_{max} est donnée par la loi de Wien **(Formule 14).** En effet, le diagramme d'énergie en fonction de la longueur d'onde varie en fonction de la température du matériau étudié et on trouve des résultats différents en fonction de la longueur d'onde choisie.

$$\boldsymbol{\lambda_{max} = \frac{2{,}898\times10^{-3}}{T}} \qquad \textbf{(14)}$$

avec T – température en Kelvin et λ_{max} la longueur d'onde d'émission maximale en mètres.

Dans notre cas, comme la température de fonctionnement du panneau solaire correspond à environ 100°C, nous ferons une approximation en considérant la longueur d'onde fixe à 8 µm.

II.2.9 Caméra thermique

La caméra thermique est un dispositif optoélectronique utilisé pour détecter les radiations émises par un échantillon et la corréler avec la température surfacique **[10]**. La caméra détecte le rayonnement infrarouge, l'émission traverse une lentille et se focalise sur un capteur dont les détecteurs transforment le rayonnement capté en signal électrique qui est ensuite converti en une image visible qui peut être projetée sur un écran.

L'évaluation de la variation d'émissivité avec la caméra thermique se fait en chauffant les échantillons avec la cellule Linkam. Un échantillon "étalon" (proche d'un corps noir) est préalablement fabriqué en recouvrant une feuille d'aluminium de plusieurs couches de peinture noire mate. L'émissivité d'un tel échantillon est ε_{CN} = 0,95.

Le corps noir et l'échantillon à analyser sont placés côte à côte sur la cellule Linkam et chauffés simultanément. Pour nos mesures, nous avons choisi l'intervalle de températures entre 20 et 500°C. Les acquisitions ont été faites par pas de 20°C.

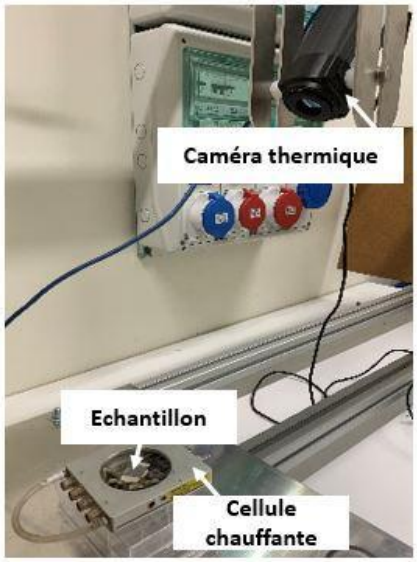

Figure 25. Représentation schématique du montage Mesure caméra thermique

La caméra thermique FLIR 325sc (avec la gamme spectrale est de 7,5 – 13 µm) est placée au-dessus des échantillons avec un angle d'inclinaison qui assure que l'image affichée par le logiciel ResearchIR soit homogène. La distance entre la caméra thermique et les échantillons est d'environ 40 cm. L'émissivité de la caméra est réglée à 0,95. Comme la température IR du corps noir est égale à la température de consigne, nous pouvons la considérer comme la température de référence ($T_{réelle}$). Les températures infrarouges (détectées par la caméra thermique) des échantillons sont mesurées ensemble et l'évolution $T_{réelle}$ /T_{IR} est tracée.

La courbe obtenue a deux parties linéaires correspondant aux températures basses et températures hautes « post-transition ». Les pentes de ces droites, quant à elles, nous permettent de déterminer l'émissivité de l'échantillon.

Les mesures avec la caméra thermique sont rapides pour visualiser et quantifier le changement d'émissivité en fonction de la température. Cette méthode permet aussi de confirmer les valeurs obtenues avec la spectroscopie infrarouge (FTIR). Cependant, au niveau de la température de transition, il y a une différence entre ces deux méthodes qui a pour origine le mode de calcul d'émissivité. La valeur obtenue par la caméra thermique est une valeur moyenne sur 7,5 – 13 µm tandis que la valeur obtenue par FTIR, est prise pour une longueur d'onde précise (8 µm dans notre cas). Parallèlement, il faut tenir en compte que la précision des mesures peut être largement affectée par la présence d'autres objets émissifs

(rayonnements parasites). Il faut donc garder l'espace autour de l'installation le plus propre possible sans nuisance lumineuse.

II.2.10 Méthode 4-pointes

La méthode 4-pointes est la méthode utilisée pour caractériser le comportement électrique du matériau. Comme le thermochromisme se traduit non seulement par le changement du comportement optique mais également par le changement du comportement électrique, il peut être intéressant de mesurer l'évolution de la résistance électrique en fonction de la température. Ces mesures aident à comprendre le comportement du matériau dans son état isolant et métallique.

La méthode 4-pointes est inspirée de la méthode de Van der Paw qui permet mesurer la résistance d'un film mince dont l'épaisseur est uniforme. Contrairement à la méthode 2-pointes pour laquelle le générateur et le voltmètre opèrent en parallèle, la méthode 4-pointes ne prend pas en compte la résistance entre le film et les pointes (à cause de la forte impédance d'entrée du voltmètre).

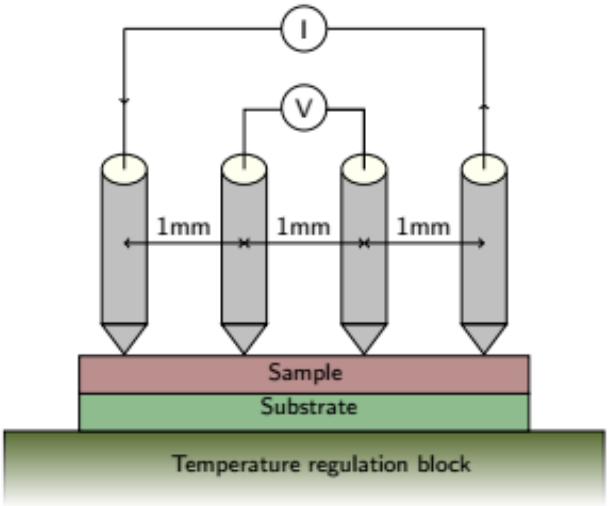

Figure 26. Représentation schématique du montage Mesure 4-pointes

Pour effectuer les mesures, les pointes sont alignées et espacées d'une distance constante d'un millimètre et le courant est appliqué aux pointes externes. Le courant peut varier du nano- à quelques milliampères en fonction de la résistivité du film. Les pointes internes (centrales) sont reliées au voltmètre. Un courant électrique, régulé en intensité est délivré sur les pointes

externes. Il est ensuite mesuré sur les pointes centrales via le mesure d'une différence de potentiel entre les pointes.

Selon les besoins, l'échantillon peut être soit chauffé soit refroidi. Dans notre travail, nous avons utilisé cette technique pour l'évaluation de la transition dans les nickelates de néodyme, dont la T_{MI} est négative. Le refroidissement a été assuré par d'hélium liquide.

II.3 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons introduit et détaillé le principe de la pulvérisation cathodique magnétron en décrivant les différents éléments du bâti utilisés, ainsi que les paramètres d'élaboration employés. Les différentes techniques de caractérisation servant à la compréhension des phénomènes et à l'amélioration des propriétés des films minces ont été présentées. Les résultats obtenus avec ces méthodes sont présentés dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques

[1] Davazoglou, D., Donnadieu, A., Fourcade, R., Hugot-Legoff, A., Delichere, P., & Perez, A. (1988). ÉTUDE des propriétés optiques et de la structure de couches minces électrochromes de WO_3 préparées par CVD. Revue de physique appliquée, 23(3), 265-272.

[2] Golden, T. D., Shumsky, M. G., Zhou, Y., VanderWerf, R. A., Van Leeuwen, R. A., & Switzer, J. A. (1996). Electrochemical deposition of copper (I) oxide films. Chemistry of Materials, 8(10), 2499-2504.

[3] Yang, J. F., Jiang, Y., Yang, R. F., Gao, Y. X., Wang, X. P., & Fang, Q. F. (2014). Microstructure and mechanical properties of W–Ni–N coatings prepared by magnetron sputtering. Thin Solid Films, 570, 249-255.

[4] John, K. A., Philip, R. R., Sajan, P., & Manju, T. (2016). In situ crystallization of highly conducting and transparent ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering. Vacuum, 132, 91-94.

[5] Yang, M., Jiang, Z., Li, Z., Liu, S., Lu, Y., & Wang, S. (2016). Effects of different precursors on Cu2ZnSnS4 thin film solar cells prepared by sputtering method. Materials Science in Semiconductor Processing, 56, 238-242.

[6] Chen, D., Hickner, M. A., Agar, E., & Kumbur, E. C. (2013). Optimized anion exchange membranes for vanadium redox flow batteries. ACS applied materials & interfaces, 5(15), 7559-7566.

[7] Manasterski, Christian. La pulvérisation cathodique industrielle. PPUR presses polytechniques, 2005.

[8] Ershov, S., Druart, M. E., Poelman, M., Cossement, D., Snyders, R., & Olivier, M. G. (2013). Deposition of cerium oxide thin films by reactive magnetron sputtering for the development of corrosion protective coatings. Corrosion Science, 75, 158-168.

[9] Darque-Ceretti, E., Aucouturier, M., & Lehuédé, P. (2014). Spectrométrie de masse d'ions secondaires: SIMS et ToF-SIMS-Principes et appareillages.

[10] Dutfoy, Cécile. Optimisation et caractérisations de poudres de nickelates de terre rare et leur application pour la furtivite infrarouge. Diss. Tours, 2009.

CHAPITRE III
ÉLABORATION DES FILMS MINCES DE $LaCoO_3$

III.1 Élaboration des couches minces de $LaCoO_3$ en mode RPE

La relative simplicité de la synthèse couplée avec l'expérience acquise par l'équipe, nous a permis d'effectuer l'élaboration de $LaCoO_3$ sur une machine semi-industrielle (sans nécessité de passer par l'étape « machine de recherche »).

Comme mentionné au préalable, il est possible d'effectuer la synthèse des couches minces de pérovskites suivant deux modes – le mode RPC (appelé aussi « composé » ou « réactif ») qui implique l'introduction d'un gaz réactif (ici l'oxygène) dans la chambre pendant l'étape de dépôt et le mode RPE (appelé aussi « élémentaire » ou « métallique ») pour lequel le dépôt métallique se fait sous plasma d'argon. Nous avons choisi de commencer notre élaboration des films de $LaCoO_3$ par la voie « métallique ». Le dépôt dans la machine semi-industrielle se fait par des mouvements de va-et-vient du substrat en face des deux cibles métalliques. Compte tenu de la faible température du substrat lors du dépôt, on peut s'attendre à obtenir une répartition hétérogène des éléments en multicouches.

III.1.1 Choix de la régulation

Les propriétés des films sont en grand partie gouvernées par la stabilité des conditions de dépôt. Pour les maintenir, il faut tout d'abord stabiliser le plasma. En même temps, les flux de gaz, le mouvement du porte-substrat, et la formation de microarcs sont autant de paramètres qui peuvent modifier ses caractéristiques, mais il est possible de minimiser leur impact par une régulation des paramètres de la décharge.

Pour réguler la décharge, les générateurs permettent de fixer soit la tension, la puissance ou le courant. La régulation en courant implique de fixer le flux d'ions qui percutent la cible tandis que la régulation en tension, fixe leur énergie incidente.

La puissance peut être calculée comme :

$$\boldsymbol{P = I \times U}, \qquad \textbf{(15)}$$

avec P – puissance, I – courant, U – tension.

Par conséquent, la régulation en puissance peut être considérée comme la meilleur option car elle permet de contrôler les deux autres paramètres à la fois.

Néanmoins, dans certains cas, la régulation en courant peut aussi être utilisée comme une méthode de contrôle plus aisée. Compte tenu du comportement électrique complexe de notre système, nous avons décidé d'effectuer les premières étapes de l'élaboration avec une régulation en courant et les valeurs des puissances correspondantes ont ensuite été relevées.

III.1.2 Rapport atomique La/Co

La synthèse de $LaCoO_3$ nécessite un bon contrôle de la stœchiométrie avec un ratio atomique La : Co = 1 : 1 des dépôts. Pour atteindre la relation stœchiométrique, le courant est fixé sur une cible, puis l'évolution de la composition est mesurée ex-situ en fonction du courant appliqué sur l'autre cible. Le courant appliqué sur la cible de cobalt a été fixé à 0,3 A (correspondant à 115 W) avec un courant que nous avons ajusté sur la cible de lanthane. Les compositions ont été ensuite évaluées par EDS. Afin d'obtenir une épaisseur permettant de minimiser l'erreur de mesure, chaque évaluation de composition a été faite pour les films métalliques déposés pendant une heure. La vitesse de défilement (c'est-à-dire du mouvement du substrat en face des cibles) était fixée à 100 cm/min.

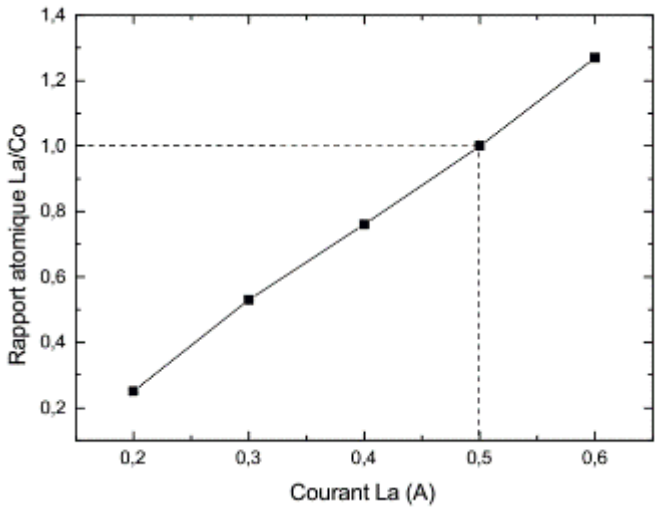

Figure 27. Evolution du rapport atomique La : Co (courant fixé à 0,3 A sur le cobalt) en fonction du courant appliqué sur la cible de lanthane

Comme le montre la **Figure 27**, le ratio stœchiométrique est obtenu pour la valeur de courant de 0,5 A auquel correspond une puissance de 120 W. Ces paramètres ont été conservés pour la suite des synthèses.

III.1.3 Détermination de la vitesse et du temps de dépôt

Une bonne maîtrise de la vitesse et du temps de dépôt, est le facteur clé pour obtenir l'épaisseur voulue. Contrairement aux installations de pulvérisation cathodique de type « recherche » dans lesquelles nous trouvons un porte-substrat rotatif en vis-à-vis des cathodes, le déplacement du substrat (format 19 × 29 cm) dans la machine semi-industrielle se fait par le mouvement de translation en vis-à-vis de deux cibles verticales éloignées du porte-substrat de 50 mm. Par conséquent, la durée de dépôt est reliée au nombre de passages aller-retour (ci-après nommé « boucle ») du porte-substrat en face des deux cathodes. Nous verrons par la suite qu'une telle configuration peut donner lieu à une structure en multicouche potentiellement nuisible pour les étapes suivantes de la synthèse et sur les propriétés de la pérovskite.

Pour la machine semi-industrielle, la vitesse maximale à laquelle le substrat peut se déplacer est de 200 cm/min. Nous avons fixé la vitesse constante de 100 cm/min afin de déterminer la durée de dépôt (ou alors le nombre de boucles associé). Le procédé industriel actuel permet de déposer une couche de VO_2 en environ 1 h. Dans la mesure du possible, le temps de dépôt d'un matériau pérovskite ne devrait pas être beaucoup plus lent. Le but de cette série de tests était d'établir le nombre de boucles nécessaire à la production des films d'épaisseurs différentes pour une vitesse de défilement donnée. Comme le montre la **Figure 28**, la dépendance de l'épaisseur en fonction du nombre de boucles est linéaire et nous pouvons, par conséquent, estimer le nombre de boucles nécessaire à l'obtention d'une épaisseur voulue.

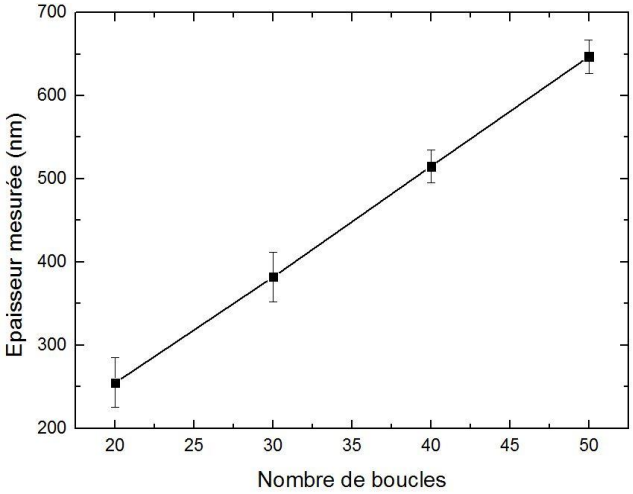

Figure 28. Dépendance de l'épaisseur du nombre des boucles pour une vitesse de défilement de 100 cm/min

Tableau 3. Périodes de défilement pour les vitesses déférentes

Vitesse (cm/min)	Durée (sec)
50	187
100	95
200	48

Enfin, il faut tenir en compte du fait que l'incorporation d'oxygène dans la couche lors du recuit d'oxydation/cristallisation provoque une augmentation de l'épaisseur que l'on peut estimer à l'aide du coefficient de Pilling-Bedworth dont le calcul est développé dans le paragraphe suivant.

III.1.4 Calcul du coefficient de Pilling–Bedworth

Comme il a été expliqué précédemment, pour obtenir les films de pérovskites à partir de films métalliques synthétisés en mode RPE, il faut effectuer un recuit sous l'air en vue d'introduire de l'oxygène et de cristalliser la structure. L'incorporation des atomes d'oxygène et la formation de la maille cristalline de $LaCoO_3$ vont conduire à une expansion du film compte tenu de la différence de masse volumique entre les métaux et l'oxyde final. Le facteur entre l'épaisseur brute de dépôt après recuit peut être approximativement calculée en utilisant le coefficient de Pilling – Bedworth qui est le rapport entre le volume molaire de l'oxyde formé et le volume molaire du métal correspondant.

$$R_{PB} = \frac{V_{oxyde}}{V_{métal}} = \frac{M_{oxyde} \cdot \rho_{métal}}{n \cdot M_{métal} \cdot \rho_{oxyde}}, \quad \textbf{(16)}$$

où M – masse moléculaire ou atomique; n –nombre d'atomes de métal par molécule d'oxyde; ρ –densité; V – volume molaire.

Dans notre cas, le terme « métal » de **l'équation (16)** correspond à l'alliage LaCo et le terme « oxyde », à $LaCoO_3$. On a ainsi :

$$R_{PB} = \frac{M_{LaCoO_3} \cdot \rho_{LaCo}}{n \cdot M_{LaCo} \cdot \rho_{LaCoO_3}} \quad \textbf{(17)}$$

En utilisant les valeurs des paramètres de maille issues de **[1 – 3]**, on obtient $R_{PB} = 1{,}45$. Cette valeur a été par la suite confirmée expérimentalement.

Tableau 4. Récapitulatif des paramètres procédés de dépôt

Epaisseur visée (nm)	Epaisseur avant-recuit (nm)	Nombre de boucles	Durée (min)
200	138	11	17
400	276	22	35
600	414	32	51
800	552	43	68

Comme on peut le voir, les durées de dépôts sont tout à fait comparables avec celles de VO_2. (1 heure).

III.1.5 Homogénéité des dépôts en composition et en épaisseur

La machine semi-industrielle nous permet de produire les couches minces de pérovskites de surface 19 × 29 cm. Cependant, il est important de s'assurer que la stœchiométrie La : Co = 1 : 1 et l'épaisseur constante des films sont garanties sur toute la surface. Ces mesures sont d'autant plus nécessaires qu'il s'agit du premier travail de thèse sur cette machine et que nous allons par conséquent mesurer pour la première fois les performances de notre machine semi-industrielle.

Afin d'évaluer l'homogénéité en composition de nos films métalliques, nous avons effectué un dépôt sur un substrat A4 d'aluminium qui a été ensuite découpé en plusieurs morceaux de taille 2 × 2 cm. La composition de chaque échantillon obtenu a été vérifiée par EDS. Le dépôt a été réalisé pour 32 boucles avec une vitesse de 100 cm/min et dans les conditions décrites auparavant.

La **Figure 29 – a** présente les résultats sous la forme d'une surface 3D créée avec la bibliothèque Matplotlib du langage de programmation Python3. Comme on peut le voir, la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale du rapport La : Co est d'environ 0,07. Cela nous confirme que la composition reste constante sur toute la surface du dépôt métallique.

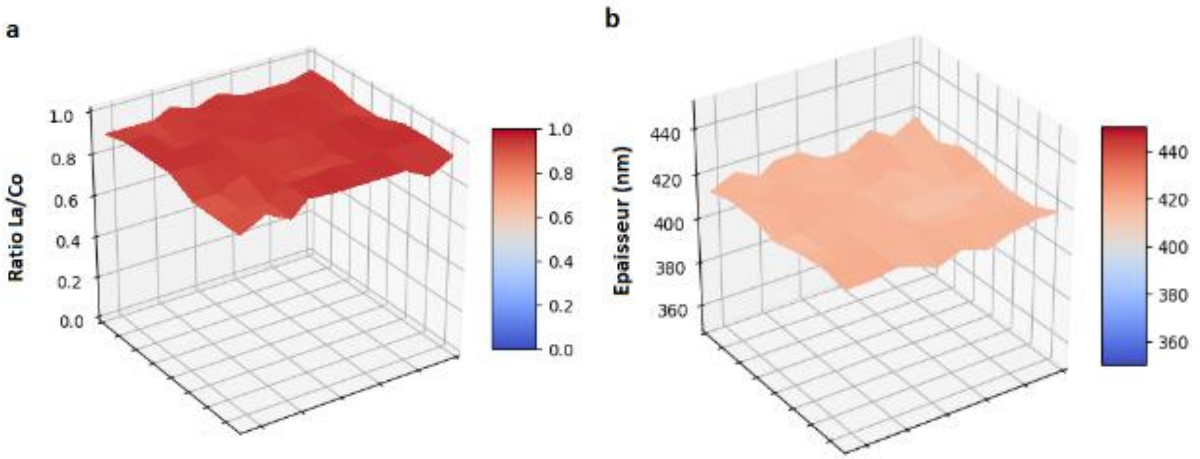

Figure 29. Evolution de a – la composition, b – l'épaisseur sur la surface du dépôt

Pour évaluer l'homogénéité de nos films en épaisseur, nous avons réalisé des dépôts sur plusieurs substrats de silicium fixés à différents endroits du porte-substrat et mesuré ensuite les épaisseurs par la profilométrie optique. Les dépôts ont été faits dans les mêmes conditions que ceux réalisés pour évaluer la composition. Les résultats des mesures présentés sur la **Figure 29 – b** nous indiquent une bonne uniformité de l'épaisseur du film avec une erreur de l'ordre de 5%.

III.1.6 Détermination des conditions d'oxydation des films

Pour obtenir la pérovskite $LaCoO_3$ avec de bonnes propriétés optiques, il est nécessaire d'introduire une quantité d'oxygène suffisante pour oxyder entièrement le film métallique déposé. Les premiers essais que nous avons effectués visaient donc à déterminer les conditions optimales de recuit pour y parvenir.

Pour faciliter l'éventuel transfert vers l'application industrielle, nous avons considéré des recuits de 2, 5 et 10 minutes avec une gamme de températures allant de 500°C à 600°C **[4 – 6]**.

L'évaluation du taux d'oxydation consiste à comparer les épaisseurs finales des films de la même épaisseur initiale mais ayant subi des traitements thermiques différents. La comparaison se faisait par deux méthodes – l'analyse des sections transverses par MEB et le suivi des profils d'oxygène par SIMS. Dans les deux cas, nous avons comparé les échantillons recuits aux conditions « limites », c'est-à-dire à 500°C pendant 2 minutes (la température la plus basse et la durée la plus courte) et à 600°C pendant 10 minutes (la température la plus haute et la durée la plus longue).

Les mesures d'épaisseur en section transverse ont été menées pour les films déposés sur silicium. Les épaisseurs initiales des films considérées étaient de 140, 420 et 560 nm. La **Figure 30** reporte les micrographies en section transverse seulement pour les échantillons d'épaisseur initiale de 420 nm.

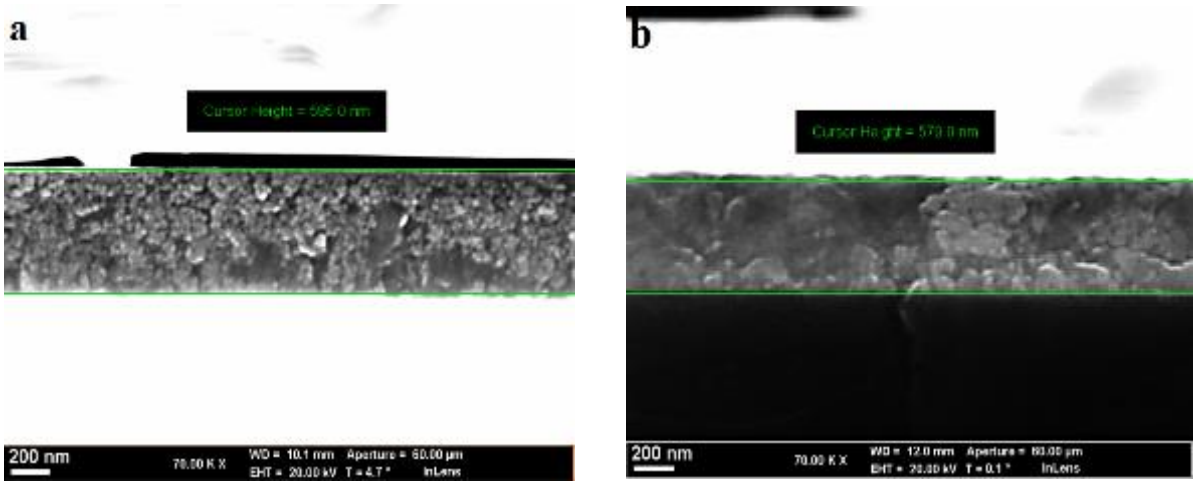

Figure 30. Micrographie MEB en section transverse pour les films d'épaisseur initiale de 420 nm a – recuit à 500°C pendant 2 minutes, b – recuit à 600°C pendant 10 minutes

Comme on peut le voir sur la **Figure 30**, la différence d'épaisseurs entre les deux échantillons est tellement faible qu'elle ne peut être attribuée à une transformation de phase (oxydation). Cela signifie que même après le recuit à 500°C pendant 2 minutes, on peut supposer l'oxydation totale du film en admettant que les conditions les plus « sévères », c'est-à-dire recuit de 10 minutes à 600°C conduisent à l'oxydation complète de la structure. Des résultats similaires ont été obtenus pour les autres épaisseurs initiales. Nous pouvons considérer que même pour les films d'épaisseur initiale assez importante, l'oxydation est terminée pour les recuits dans des conditions « douces » de synthèse c'est-à-dire à 500°C pendant 2 minutes.

Les analyses SIMS nous permettent non seulement de suivre le profil de concentration des éléments de la couche, mais aussi de visualiser les possibles changements de son épaisseur en comparant les temps à partir desquels les ions Cs^+ atteignent le substrat. Une autre information importante est que nous devrions aussi détecter la répartition hétérogène de nos éléments chimiques La et Co compte tenu du mode de fonctionnement de la machine semi-industrielle.

La **Figure 31** présente les profils de concentration SIMS pour le film d'épaisseur initiale de 420 nm déposé sur aluminium et recuit dans les conditions « limites ».

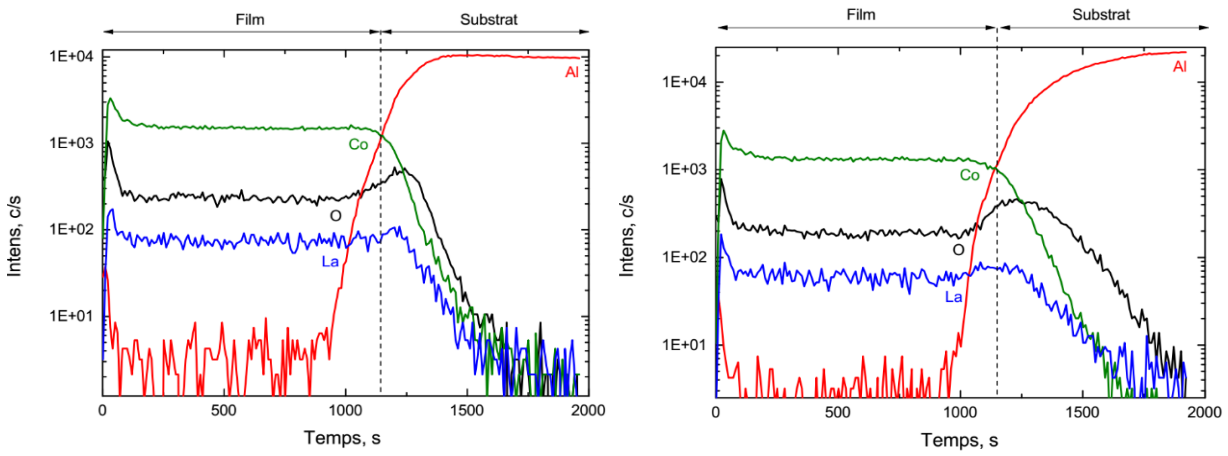

Figure 31. Profils SIMS pour les films d'épaisseur initiale de 420 nm, recuits a – à 500°C pendant 2 minutes, b – à 600°C pendant 10 minutes

Des signaux constants sont obtenus pour tous les éléments de la couche détectés mettant en évidence une répartition homogène dans la couche et une oxydation sur l'ensemble de la

profondeur. Dans notre cas, la vitesse d'érosion était élevée et, par conséquent, incompatible avec la résolution permettant de mettre en évidence l'hétérogénéité des éléments. Nous avons alors diminué la vitesse d'érosion sans pour autant observer de différences dans les profils. Dans un premier temps, nous avons donc conclu que la couche était homogène. Cependant on le verra plus tard dans la **section III.2.3**, nos films bruts de dépôt sont bien formés d'une alternance de couche de La et de Co.

Les analyses SIMS confirment que les films, qui sont métalliques après élaboration, s'oxydent entièrement après 2 minutes à 500°C. Des profils similaires ont été obtenus pour les films d'autres épaisseurs initiales. On peut donc conclure que les conditions de recuit n'ont pas un grand impact sur l'oxydation des films métalliques, en tout cas dans les domaines de température et de temps étudiés. Toutefois, une oxydation complète, conditionnée par une diffusion totale et homogène de l'oxygène dans la couche métallique ne signifie pas nécessairement la formation de la pérovskite souhaitée. En vue de déterminer les conditions de recuit nécessaires à la synthèse effective de $LaCoO_3$, nous avons caractérisé les structures « post-recuit » des films par DRX. Afin de faciliter la compréhension, nous allons désormais donner les épaisseurs finales (c'est-à-dire souhaitées) de nos films et pas leurs épaisseurs initiales.

III.1.7 Détermination des paramètres de recuit

Les analyses DRX ont été menées pour les échantillons de 200, 400, 600 et 800 nm d'épaisseur. Les films ont été déposés sur une feuille d'aluminium de taille A4 puis redimensionnés en carrés d'environ 2 × 2 cm^2. La découpe a entraîné une légère déformation des échantillons (dont les bords ne sont plus parfaitement plans) et par conséquent un décalage en 2θ des pics de diffraction. Pour supprimer cet effet, le pic (111) d'aluminium de tous les diffractogrammes a été ajusté sur sa position de référence qui se trouve à 44,97° (JCPDS 00-004-0787). Il faut aussi préciser que la variation des intensités des pics d'aluminium qui est surtout visible pour les pics se trouvant à 44,73° et 82,37° ce qui peut être attribuée à un écart des conditions expérimentales, c'est à dire à une légère inclinaison de l'échantillon quand il est positionné en z à l'aide de pâte à modeler sur le porte-échantillon de la platine DRX.

La **Figure 32** présente les diffractogrammes obtenus pour les films d'épaisseur finale 400, 600 et 800 nm recuits pendant 2 minutes. Pour les échantillons de 200 nm, cette durée de 2

minutes est trop courte pour mener à la formation de la pérovskite (au moins pour les températures considérées). Les diffractogrammes correspondants ne sont donc pas présentés ici.

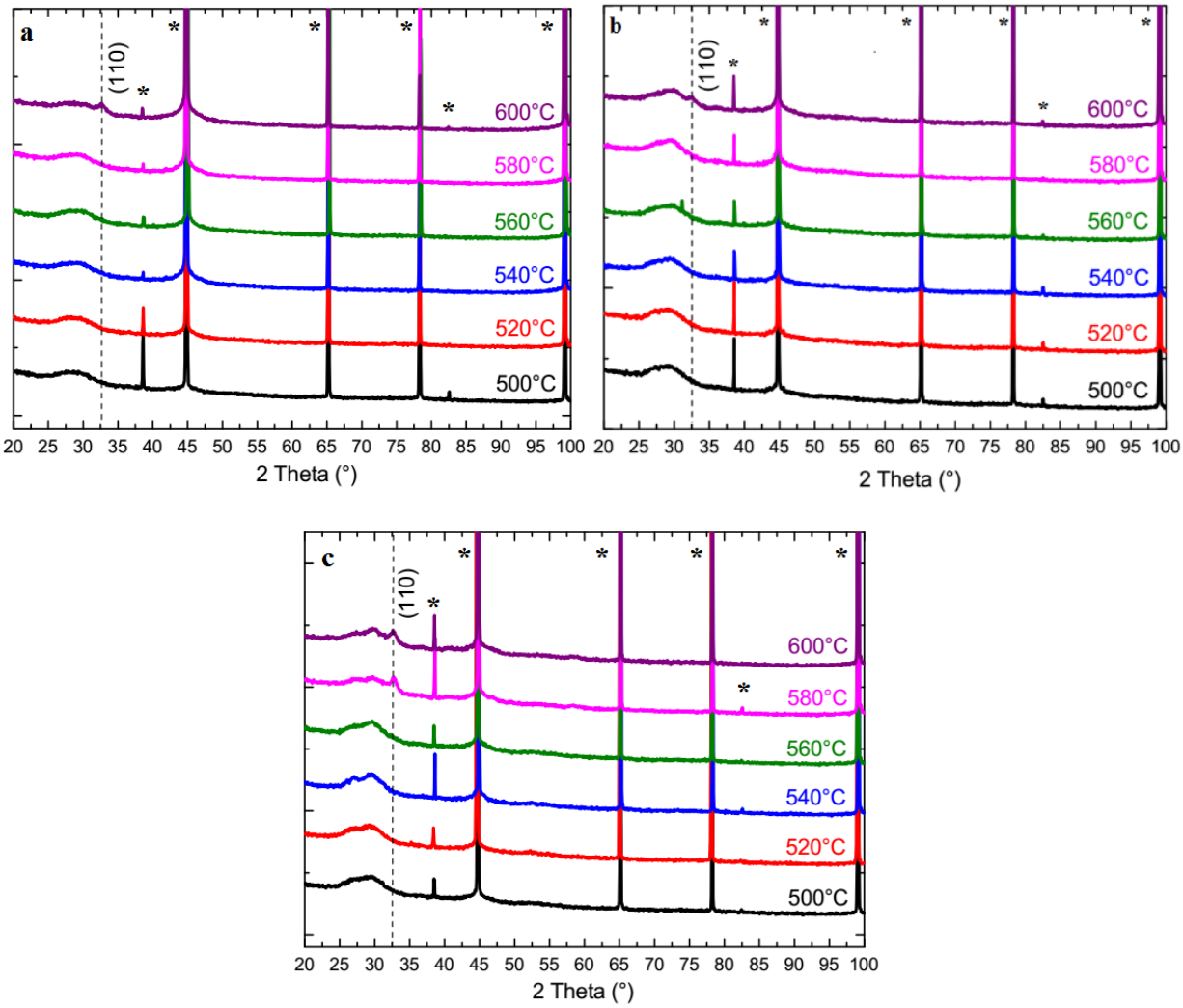

Figure 32. Clichés de diffraction des rayons X pour les couches minces de $LaCoO_3$ recuits pendant 2 minutes et ayant l'épaisseur de a – 400 nm, b – 600 nm, c – 800 nm. L'astérisque « * » désigne les pics correspondant au substrat d'aluminium

En raison de la faible épaisseur des couches, les réflexions correspondant au substrat d'aluminium sont clairement observées pour tous les échantillons. Un seul pic (110) de $LaCoO_3$ peut être indexé selon la phase rhomboédrique et apparaît au voisinage de 32,88^o (JCPDS 48-0123) pour les températures de recuit de 600°C (pour les films de 400 et 600 nm) et 580°C (pour le film de 800 nm). Les structures formées sont nanocristallines avec une taille

de grain de quelques nanomètres (une taille de grain maximale de 9 nm est obtenue pour le film de 800 nm recuit à 600°C).

Pour le film de 200 nm recuit pendant 5 minutes, le même pic n'apparaît qu'à 600°C. En doublant la durée de recuit, par contre, on diminue cette fois la température de la formation de $LaCoO_3$ de 20°C (à 580°C) et pour ces recuits de 10 minutes, on observe également l'apparition d'autres pics caractéristiques de la pérovskite pour les angles 23,23° (012) / 40,66° (202) / 47,47° (024) / 58,94° (214) (JCPDS 48-0123).

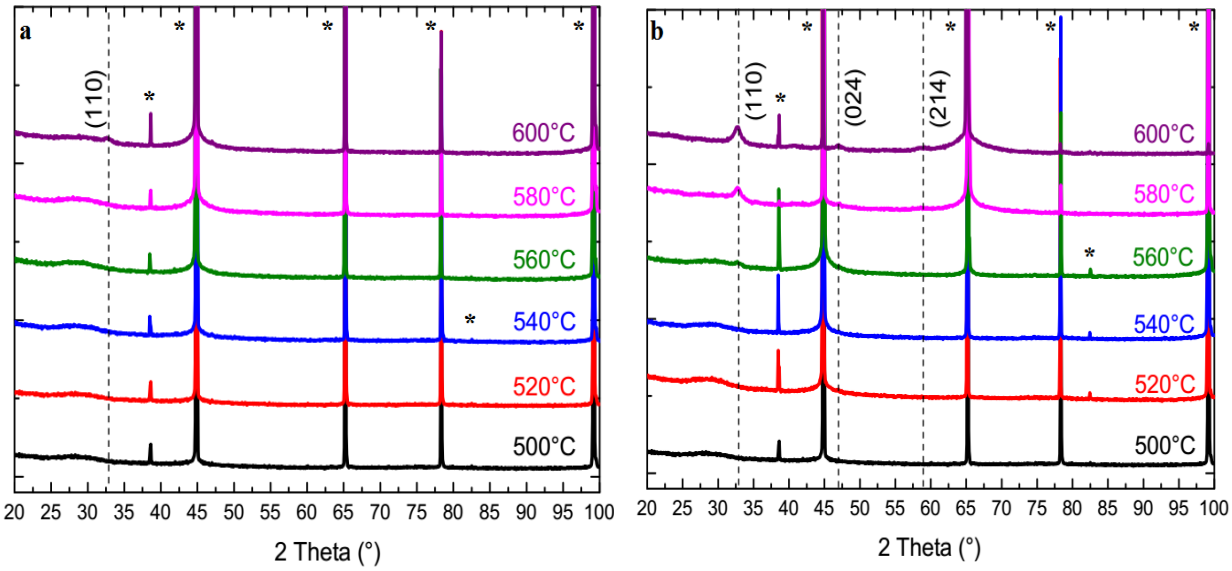

Figure 33. Clichés de diffraction des rayons X de couches minces de $LaCoO_3$ de 200 nm recuit pendant a – 5 minutes, b – 10 minutes.
L'astérisque « * » désigne les pics correspondant au substrat d'aluminium

Dans le cas des échantillons plus épais recuits pendant 5 et 10 minutes, on observe plus facilement l'apparition des pics de diffraction de la pérovskite. D'après les diffractogrammes de la **Figure 34**, on peut conclure que les films de faibles épaisseurs rendent difficilement détectable l'apparition de la phase pérovskite par DRX. En effet, cela s'explique par le fait qu'ayant plus de matière, la diffraction des rayons X, donnera plus facilement les pics caractéristiques du matériau. Ainsi, pour le film le plus épais de 800 nm recuit pendant 5 minutes, le premier pic caractéristique de $LaCoO_3$ est déjà visible à 540°C. De plus, cette température peut être encore diminuée de 20°C si on augmente la durée de recuit (**Figure 34 a – 3 et b – 3**). L'intensité des pics quant à elle s'amplifie avec la température indépendamment de la durée du recuit.

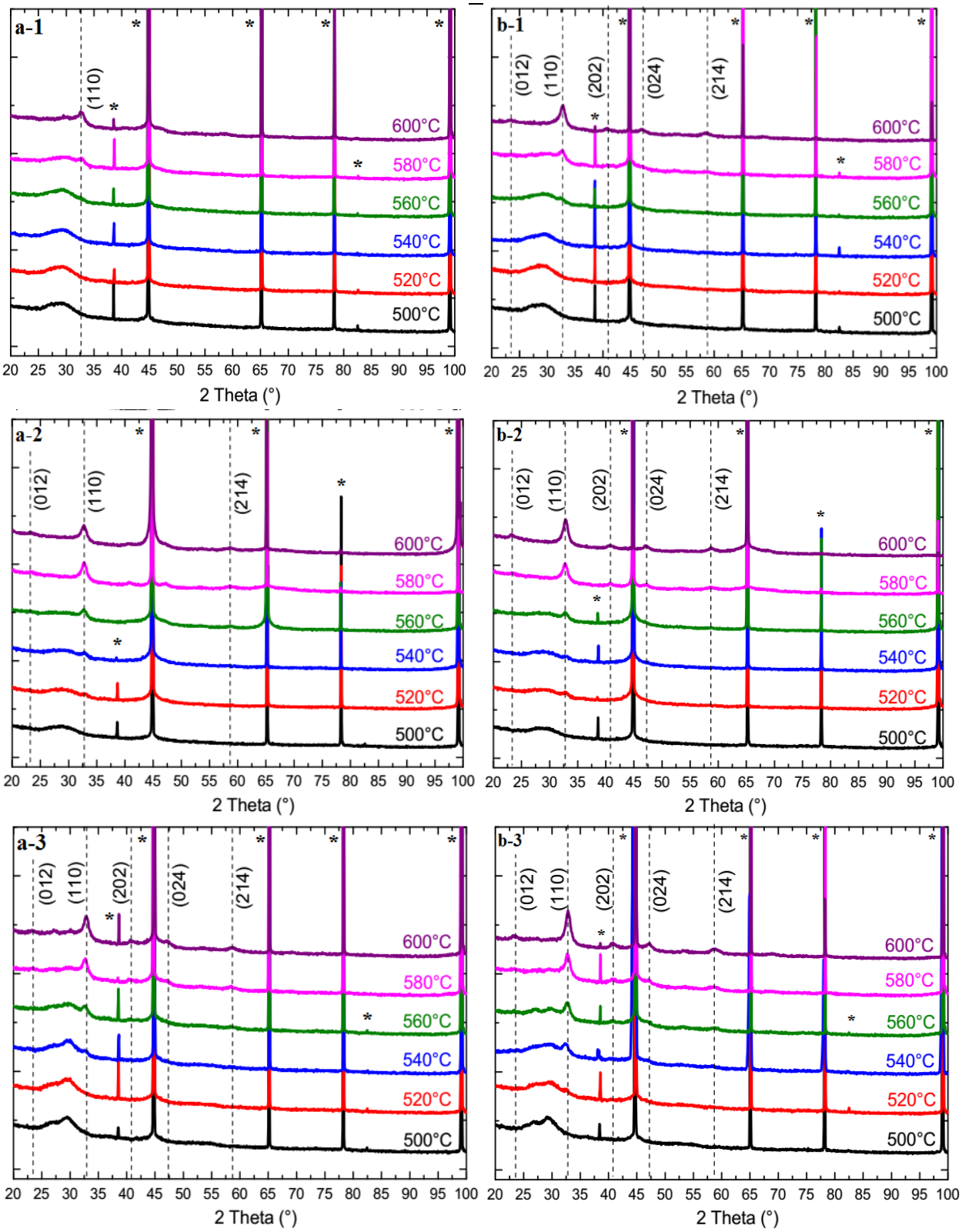

Figure 34. Clichés de diffraction des rayons X pour les de recuits de 5 minutes (diff ractogrammes indexés avec la lettre a) et 10 minutes (diff ractogrammes indexés avec la lettre b) pour les échantillons de 1 – 400 nm, 2 – 600 nm, 3 – 800 nm. L'astérisque « * » désigne les pics correspondant au substrat d'aluminium

Nous avons donc pu établir les conditions nécessaires pour la formation de $LaCoO_3$ dans des domaines de température et de temps proches de conditions compatibles avec un traitement industriel. Nous allons à présent déterminer les conditions optimales qui mènent à formation de la pérovskite avec les meilleures propriétés optiques. Nous rappelons que notre objectif est d'obtenir une variation d'émissivité maximale à la longueur d'onde de 8 microns (FTIR) ou dans la gamme spectral 7,5 – 13 microns mesurée par caméra thermique. En effet, pour avoir la caractérisation la plus complète possible. Les analyses ont été menées par deux méthodes différentes. Les résultats sont présentés et discutés dans les sections suivantes.

III.2 Caractérisation des couches minces de $LaCoO_3$

III.2.1 Evaluation des propriétés optiques par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La réflectance des films déposés sur aluminium a été évaluée entre 30 et 500°C par FTIR. Les mesures se faisaient par pas de 10°C. Les courbes de réflectance obtenues, sont utilisées pour calculer l'émissivité des échantillons, en fonction de la température, avec **l'équation (2)**. On rappelle que les calculs ont été faits pour la longueur d'onde de 8 µm car elle correspond à la température de fonctionnement du capteur solaire thermique. Nous cherchons alors les films dont la différence d'émissivités entre l'état « froid » et l'état « chaud » à cette longueur d'onde sera la plus importante (**voir I.1.3**).

Pour toutes les épaisseurs testées, les meilleurs résultats ont été obtenus pour les films recuits pendant 10 minutes à 600°C. Cela est bien en accord avec les diffractogrammes de la **Figure 34** qui montrent une meilleure cristallisation (c'est-à-dire comportant les pics les plus intenses et les plus étroits) pour les échantillons recuits sous ces conditions.

Les courbes de réflectance de certains échantillons sont présentées sur la **Figure 35**. Les valeurs de $\Delta\varepsilon$ pour les films de 800 nm sont très similaires à celles obtenues pour les films de 600 nm. Nous avons donc décidé de ne plus considérer les films de 800 nm pour la suite de notre étude et les résultats pour cette épaisseur ne sont pas présentés ici.

Comme on peut le voir, il existe une forte dépendance des propriétés optiques avec l'épaisseur des films (plus le film est épais, plus importante sera la variation ΔR). Les propriétés optiques du film de 600 nm recuit pendant 10 minutes à 600°C (et présentant la meilleure différence d'émissivités parmi les films testés), restent quasiment inchangées entre 30 et environ 130°C (en rouge sur la **Figure 35 – c**). Lorsque la température approche la température de transition, une forte diminution de la réflectance est observée. Cette variation de la réflectance (et donc de l'émissivité) est une indication de la transition métal-isolant **[7]**. Le même effet mais plus faiblement prononcé est observé pour les autres échantillons (**Figure 35 – a, b**). Cela nous indique que les films synthétisés ont bien le caractère thermochrome recherché.

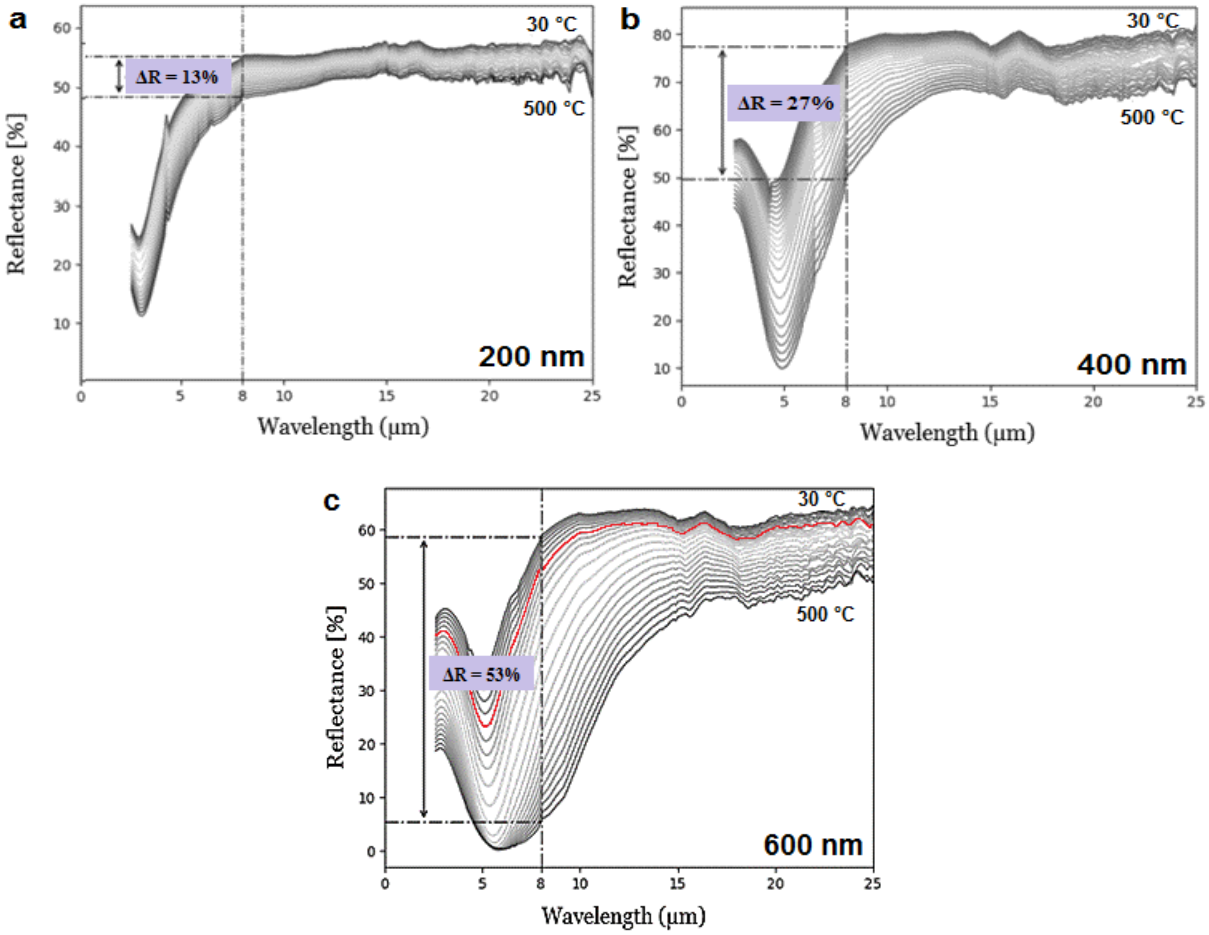

Figure 35. Courbes de réflectance à différentes températures pour des films de $LaCoO_3$ recuits pendant 10 minutes à 600°C dont l'épaisseur est a – 200 nm, b – 400 nm, c – 600 nm

L'émissivité est déterminée à partir la réflectance tel que décrit par la loi de Kirchhoff **(Figure 36)**. De manière générale, pour un film avec une transmittance élevée et une réflectance qui n'est pas égale à zéro, une partie du rayonnement incident sera réfléchie par la surface du film, une autre absorbée par le film et la troisième transmise à travers le film jusqu'au substrat. Dans le cas du substrat d'aluminium, sa réflectance est de 100% pour la longueur d'onde de 8 µm, et par conséquent toute la partie du rayonnement arrivant sur le substrat sera réfléchie. La réflectance globale du système peut alors être calculé avec l'**équation (18)** où ρ_s – réflectance du substrat et ρ_f – réflectance propre du film**.** En augmentant l'épaisseur du film, le flux lumineux réfléchi par la surface de la couche ne changera pas. Par contre, le flux absorbé sera plus importante et, par conséquent, le flux lumineux transmis au substrat va diminuer, engendrant donc une diminution de ρ_s pour un film plus épais.

$$\boldsymbol{\rho = \rho_s + \rho_f} \qquad \textbf{(18)}$$

par conséquent, la loi de Kirchhoff peut être réécrite de la façon suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda = 1 - \rho_{\lambda s} - \rho_{\lambda f}} \qquad \textbf{(19)}$$

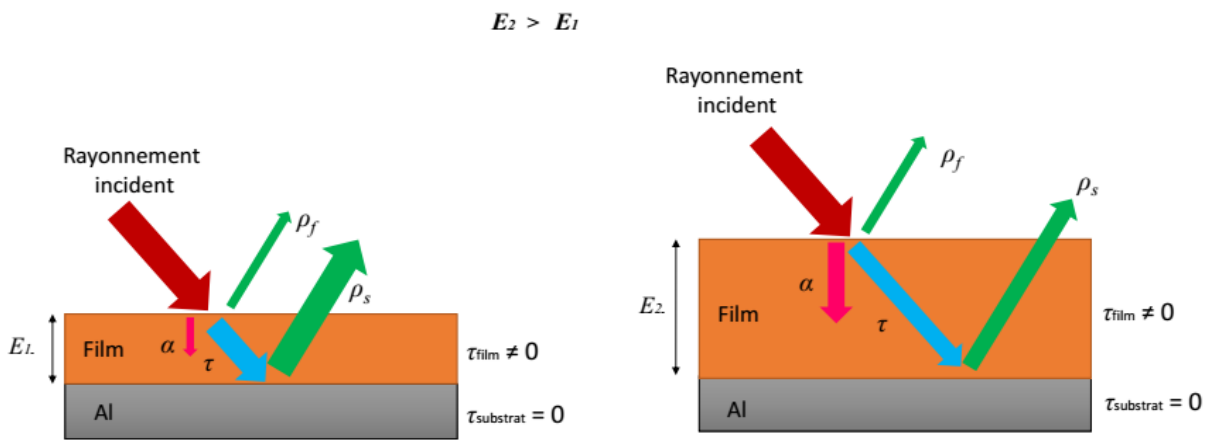

Figure 36. Schématisation de l'évolution de la réflectance globale du système film/substrat avec l'épaisseur du film

Pour les matériaux thermochromes dont l'absorption évolue avec la température, on observe une diminution progressive du flux transmis (et par ailleurs réfléchi par le substrat)

accompagnée par l'augmentation de la réflectance propre de la couche. Comme dans notre cas aucune augmentation du pourcentage réfléchi n'est détectée (comme par exemple dans le cas de VO_2 **[8]**), on peut considérer que la réflectance propre de la couche n'est pas assez grande et n'évolue pas avec la température de telle forme que pour surpasser l'effet de la réflectance décroissant lié au substrat (c'est-à-dire que la réflectance globale du système est gouvernée par la réflectance du substrat).

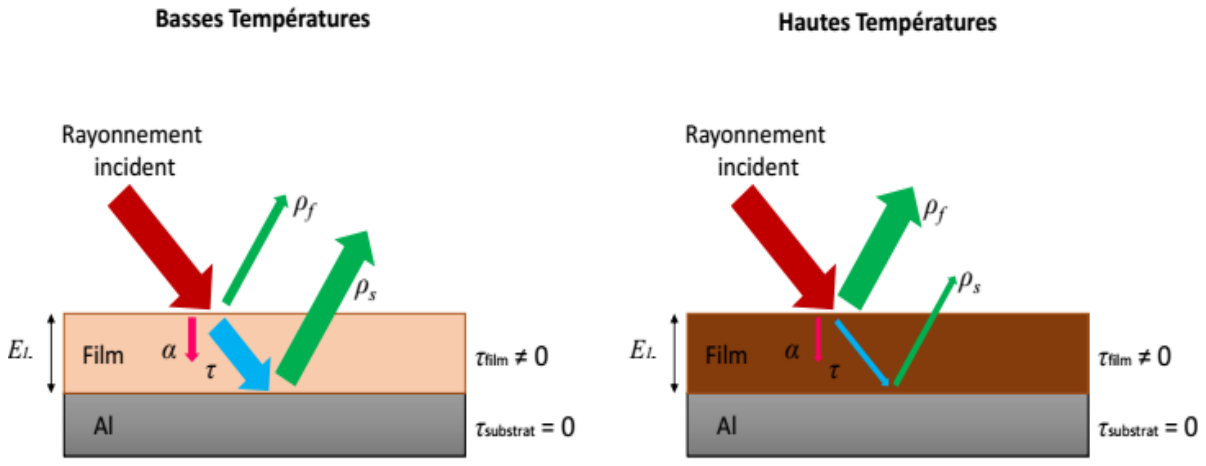

Figure 37. Schématisation de l'effet thermochrome

L'analyse par FTIR nous a permis d'évaluer les propriétés optiques de nos couches minces de $LaCoO_3$ et de déterminer les conditions de la synthèse nécessaires à leur optimisation. Pour confirmer ces résultats, nous avons mesuré la variation d'émissivité par une autre méthode, la caméra thermique. Les résultats sont présentés dans la section suivante.

III.2.2 Evaluation des propriétés optiques par caméra thermique

L'évaluation des propriétés optiques avec la caméra thermique s'est faite selon la procédure décrite dans la **section II.2.9.** Ci-dessous sont présentés quelques résultats comparatifs pour les échantillons recuits à 600°C (**Figure 38**) qui présentent la meilleure cristallinité et le meilleur comportement optique révélé par le FTIR.

Les résultats pour les autres échantillons sont regroupés dans le **Tableau 5.**

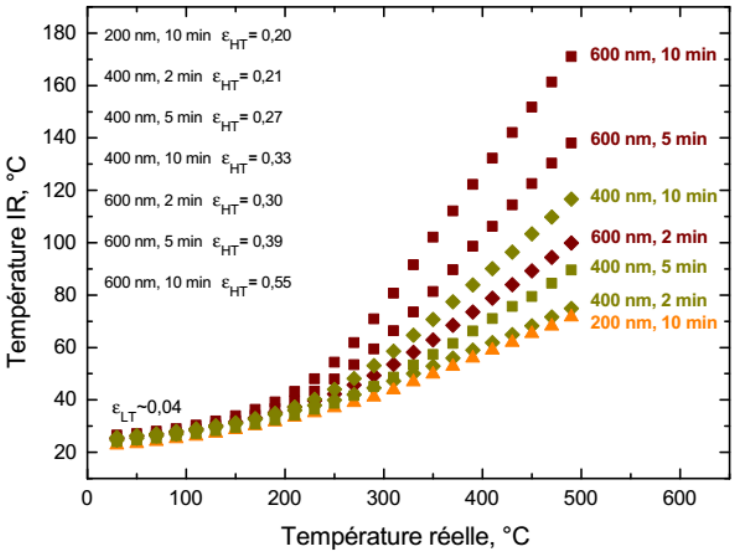

Figure 38. Variation de la température infrarouge en fonction de la température réelle pour les échantillons d'épaisseurs différentes recuits à 600°C

Pour les températures basses de recuit, l'émissivité (la pente de la région des courbes correspondante aux températures peu élevées) a quasiment la même valeur pour tous les films. Cependant, pour les températures plus élevées, l'émissivité dépend fortement de l'épaisseur. Comme pour les résultats FTIR, plus la couche est épaisse, plus importante sera sa variation d'émissivité. Nous confirmons aussi que la durée et la température de recuit ont une influence significative sur les propriétés optiques. Ainsi, la variation d'émissivité $\Delta\varepsilon$ augmente avec l'augmentation du temps et de la température de traitement, et sera maximale pour les films recuits à 600°C pendant 10 minutes, confirmant les résultats obtenus auparavant.

Tableau 5. Variations d'émissivité (en %) établies avec la caméra thermique pour les films de $LaCoO_3$ synthétisés en mode RPE avec la machine semi-industrielle

Δε	200 nm	400 nm	600 nm
		500°C	
2 min	-	12	20
5 min	-	13	20
10 min	-	12	21
		540°C	
2 min	-	12	23
5 min	-	12	24
10 min	-	12	24
		560°C	
2 min	-	14	24
5 min	-	17	28
10 min	-	17	32
		600°C	
2 min	-	17	26
5 min	-	23	35
10 min	16	29	51

III.2.3 Evaluation de la microstructure des dépôts par microscopie électronique en transmission (MET)

Afin de caractériser plus finement la pérovskite élaborée, nous avons évalué sa microstructure par microscopie électronique en transmission (MET). Ce type d'analyse nous permet non seulement de visualiser l'architecture détaillée (ou plus précisément la répartition des éléments des films si le système est hétérogène comme on le suppose), mais il nous donne aussi l'information de la structure cristallographique.

Les analyses ont été réalisées sur les lames minces d'environ 80 nm d'épaisseur (préparées par FIB) prélevées en coupe transverse sur les échantillons. La **Figure 39** présente une micrographie caractéristique d'une lame FIB de $LaCoO_3$ déposé sur aluminium.

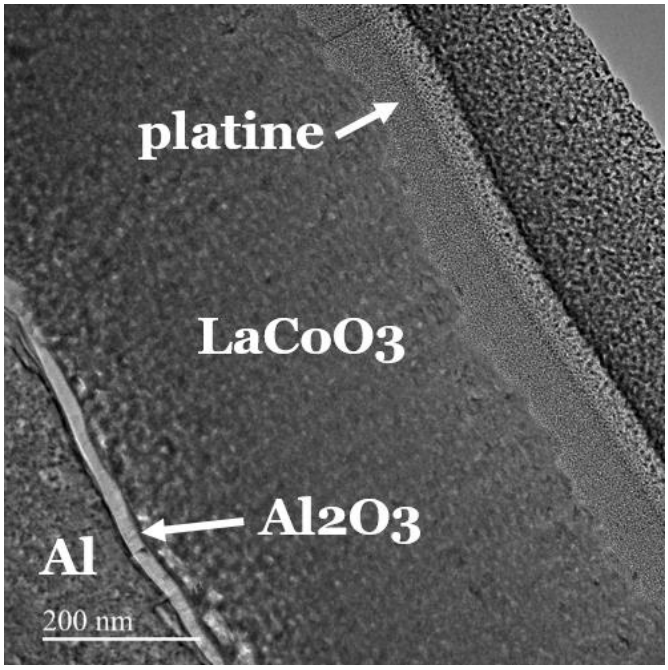

Figure 39. Micrographie MET caractéristique d'une lame FIB de $LaCoO_3$ vue en section transverse déposé sur aluminium

Une lame FIB est composée de plusieurs zones distinctes. La première zone correspond à la couche de platine issue de la préparation. Son rôle est de protéger l'échantillon pendant la découpe et d'assurer une bonne conductivité de la lame. La deuxième zone, qui est aussi la zone la plus grande, est le film mince de $LaCoO_3$. La troisième zone, ayant la plus faible épaisseur, est la zone « tampon » de Al_2O_3 qui apparaît lors du recuit. La quatrième et dernière zone correspond au substrat. Toutes les lames étudiées présentent la même architecture selon ces quatre zones. Cependant, des différences significatives de la répartition des éléments en fonction des conditions de recuit sont observées au niveau du film de $LaCoO_3$. La **Figure 40** présente les micrographies réalisées en mode STEM pour le film de 600 nm recuit selon des conditions différentes.

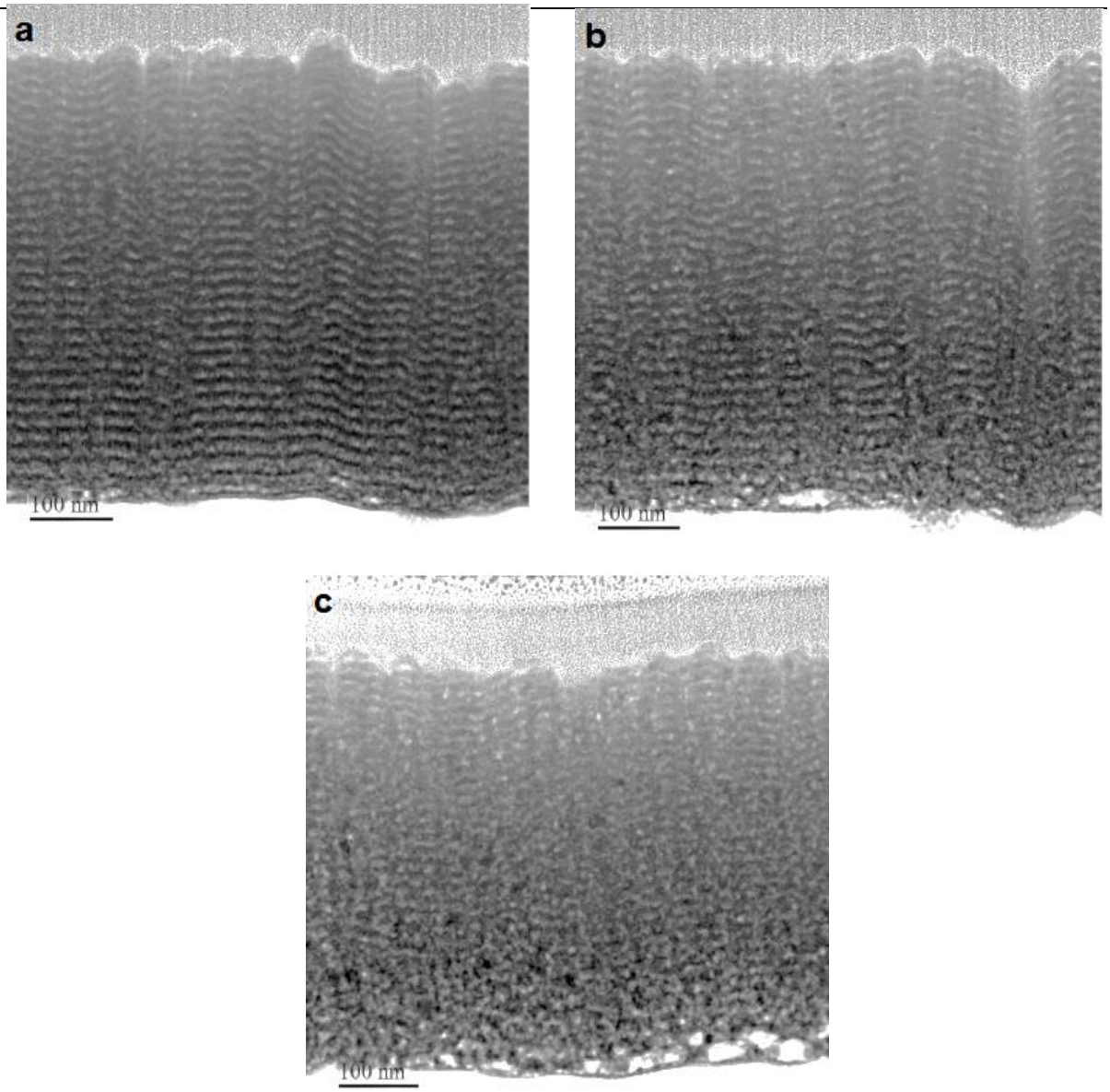

Figure 40. Micrographies STEM pour les films de $LaCoO_3$ de 600 nm recuit à a – 520°C pendant 10 minutes, b – 600°C pendant 2 minutes, c - 600°C pendant 10 minutes

Elles mettent en évidence la présence d'une architecture en multicouche des films avec une alternance de couches de lanthane et de cobalt d'environ 10 – 12 nm d'épaisseur. Les profils SIMS montraient l'inverse, cependant, nous avons compris que la dimension de la zone bombardée (spot d'environ 30 microns) et la rugosité de notre substrat ne permettent pas d'avoir une résolution suffisante pour observer ou non sa présence. Nous avions pourtant une forte suspicion, enfin confirmé par l'analyse MET car une telle répartition des éléments s'explique au vu de la conception de la machine semi-industrielle dans laquelle le dépôt se fait à une température basse sans chauffage du substrat par un mouvement translation du

porte substrats devant les deux cathodes. On observe néanmoins que cette répartition est plus prononcée pour l'échantillon recuit à une température plus basse que les autres (**Figure 40 – a**). En revenant au cliché de diffraction pour cet échantillon (**Figure 34 – b-2**), on note qu'il ne présente pas de pics de $LaCoO_3$. On peut faire l'hypothèse que la température de 520°C est trop faible pour éliminer la structuration en multicouche en limitant l'interdiffusion du lanthane et du cobalt nécessaire à la cristallisation de $LaCoO_3$.

Au contraire, en augmentant la température de recuit, le système acquiert de l'énergie nécessaire à l'interdiffusion du lanthane et du cobalt permettant ainsi l'homogénéisation du mélange Co/La, favorisant ainsi la formation de la pérovskite. Même si une répartition en multicouche est encore visible pour l'échantillon recuit à 600°C pendant 2 minutes, quelques ilots « homogènes » commencent à se former au voisinage du substrat (**Figure 40 – b**). Pour le temps de recuit de 10 minutes, le mélange des éléments chimiques est homogène mis à part les régions proches de la surface (**Figure 40 – c**). Ces résultats sont en accord avec ce qu'on observe sur les diffractogrammes de la **Figure 34** et permettent d'expliquer l'absence de cristallisation de la phase pérovskite malgré une oxydation complète des films

La **Figure 41** montre les cartographies EDS agrandies pour les trois échantillons discutés. Pour les échantillons recuits à 520°C pendant 10 minutes et à 600°C pendant 2 minutes, on

observe clairement l'alternance des éléments au sein de la couche avec l'oxygène réparti de manière uniforme entre eux. Pour l'échantillon recuit pendant 10 minutes à 600°C, les éléments sont repartis de la façon homogène.

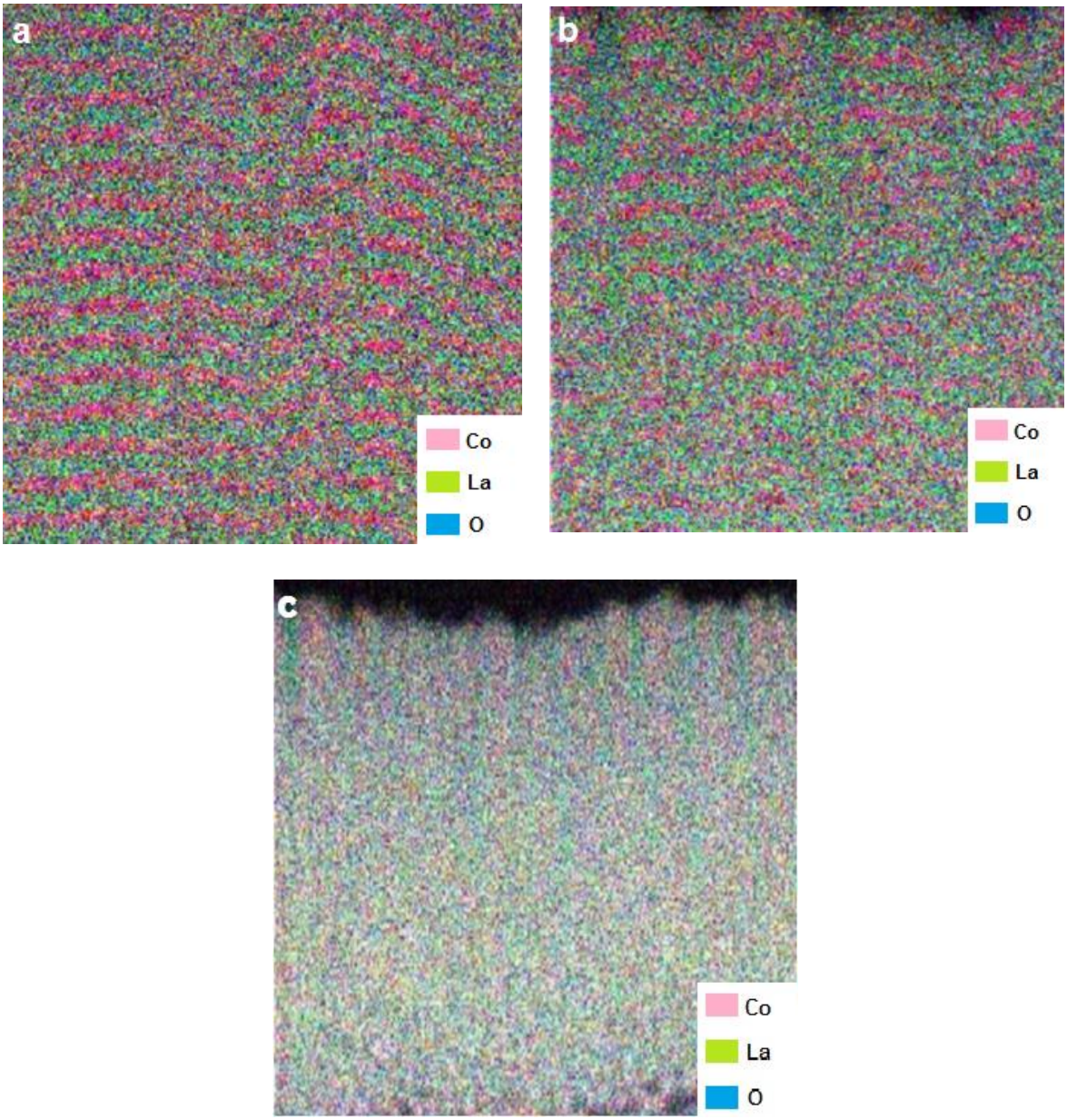

Figure 41. Cartographies EDS agrandies pour les films de $LaCoO_3$ de 600 nm recuits à a – 520°C pendant 10 minutes, b – 600°C pendant 2 minutes, c - 600°C pendant 10 minutes

Un profil d'intensités caractéristique de la structure multicouche est présenté sur la **Figure 42.**

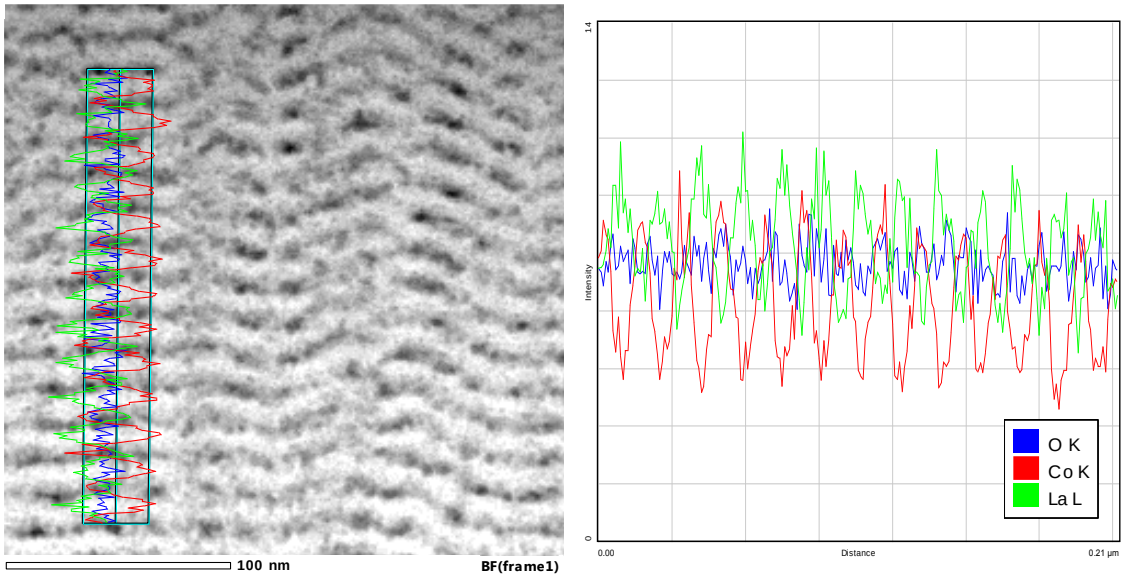

Figure 42. Micrographie STEM et le profil d'intensités en La, O, Co d'un échantillon de $LaCoO_3$ de 600 nm recuit à 520°C pendant 10 minutes

Après un recuit de 10 minutes à 520°C, il y a peu d'interdiffusion du lanthane et du cobalt. En DRX on observe un faible pic de cristallisation (110) après 5 minutes de recuit pour un film de 800 nm d'épaisseur. Nous comprenons mieux maintenant pourquoi les films épais présentent plus de pics, il y a plus de matières mais aussi plus d'interfaces, c'est à de zones où se forme la pérovskite. Par conséquent, lorsque l'on augmente la température du recuit, l'énergie apportée par la température favorise le mouvement de diffusion et du lanthane et du cobalt

Cette mobilité s'explique par l'effet Kirkendall dont l'origine est la différence des coefficients de diffusion des atomes des composés en contact.

Cette diffusion des atomes métalliques dans les pérovskites a été étudiée par plusieurs auteurs **[9-11]**. Cependant, jusqu'aux travaux de Schmalzried **[12],** l'investigation de ce phénomène se focalisait principalement sur l'étude des poudres de La_2O_3 et CoO. Dans leur travail, Petrov et al. **[13]** exploitent pour la première fois l'effet Kirkendall pour étudier les mécanismes de la formation de $LaCoO_3$ par voie solide à partir de deux corps denses composés des oxydes La_2O_3 et CoO.

En tenant compte des températures relativement faibles de la formation des oxydes des métaux en question (environ 100°C pour l'oxyde de cobalt **[14]** et 250°C pour l'oxyde de lanthane **[15]**), on pourrait supposer que la formation de la pérovskite est précédée par la

formation de ces oxydes et peut alors être expliquée par le modèle décrit par Schmalzried **[12].**

Une étude plus approfondie de la cinétique de la formation de la pérovskite à partir de deux oxydes des métaux correspondants menée par Palcut et al. **[16,17]** a permis d'établir la relation entre l'épaisseur de la pérovskite qui se forme (en cm) et la durée de la réaction :

$$\boldsymbol{x^2 = 2k_p t,} \qquad \textbf{(20)}$$

où t – temps de réaction en secondes et k_p – constante de vitesse parabolique (en cm^2/s) établie expérimentalement

Nous ne formerions alors que 1,6 nm de $LaCoO_3$ aux interfaces La_2O_3/CoO pour un recuit de 2 minutes, tandis que pour le recuit de 10 minutes, 8,2 nm de la pérovskite serait formée. Si nous calculons l'épaisseur de la pérovskite formée pour le cas d'un échantillon recuit à 520°C pendant 10 minutes (en utilisant la valeur calculée de $k_p = 1{,}42 \times 10^{-20}$ cm^2/s), nous n'obtenons qu'environ 1 nm de $LaCoO_3$. Par conséquent, des épaisseurs aussi faibles de pérovskite à l'interface, nous montrent que la formation d'oxydes tels que La_2O_3 et CoO avant la formation de la pérovskite est exclue. La pérovskite se forme donc dans un premier temps à l'interface par interdiffusion des atomes de cobalt, de lanthane et d'oxygène. Les micrographies STEM présentées sur les **Figures 40** et **42**, permettent d'observer des zones noires qui correspondent à de la porosité due à l'effet de Kirkendall (les pores apparaissent lors de l'interdiffusion des éléments dont les coefficients de diffusion sont différents). L'analyse EDS montre que ces zones correspondent aux couches riches en cobalt. Comme la conservation de la masse implique l'apparition d'une densité de flux des lacunes qui sera opposée au flux le plus important, on peut supposer que le processus d'interdiffusion est gouverné par la diffusion de cobalt.

Comme l'implique l'effet de Kirkendall, la diffusion dans les alliages, se produit principalement par la présence de sites vacants dans la structure d'un constituant qui s'échangent avec les atomes de l'autre. Le flux de diffusion d'un élément A dans un élément B, ou alors le nombre des atomes d'élément A traversant une unité de la surface par une unité de temps est donné par la première loi de Fick :

$$\boldsymbol{J_A^B = -D_A^B \overrightarrow{grad} C_A^B} \qquad \textbf{(21)}$$

où $\boldsymbol{D_A^B}$ – coefficient de diffusion intrinsèque d'élément A dans l'élément B et $\boldsymbol{C_A^B}$ – la concentration d'élément A dans B.

Le coefficient d'interdiffusion quant à lui permet de suivre le taux d'avancement du mélange pendant l'interdiffusion. Dans notre cas, comme les coefficients de diffusion des éléments ne sont pas égaux, on aura alors :

$$\left|\boldsymbol{J_{Co}^{La}}\right| \neq \left|\boldsymbol{J_{La}^{Co}}\right| \quad \textbf{(22)}$$

En admettant que $\boldsymbol{J_{Co}^{La}} > \boldsymbol{J_{La}^{Co}}$ et que le nombre total des sites est conservé, l'interdiffusion ne se produit que si la structure contient des défauts ponctuels. On peut donc écrire :

$$\boldsymbol{J_{La}^{Co}} + \boldsymbol{J_{Co}^{La}} + J_l = 0 \quad \textbf{(24)}$$

où $\boldsymbol{J_l}$ – flux des lacunes.

En considérant que la création/disparition de lacunes est accompagnée par la création/disparition de plans atomiques normaux à la direction de diffusion, le réseau cristallin doit se déplacer dans la direction du flux de lacunes J_l à une vitesse v **[18,19]**:

$$\boldsymbol{v} = (D_{Co}^{La} - D_{La}^{Co})\frac{\partial c_{Co}^{La}}{\partial x} \quad \textbf{(23)}$$

où x – est la direction de diffusion.

En reprenant la **relation (21)**, on peut trouver la valeur du coefficient d'interdiffusion :

$$\boldsymbol{D} = c_{Co}^{La} D_{La}^{Co} + c_{La}^{Co} D_{Co}^{La} \quad \textbf{(24)}$$

En utilisant les calculs rapportés dans **[20]**, on peut estimer la différence des concentrations des éléments dans une couche comme la fonction suivante:

$$\boldsymbol{\Delta C} = f\ (l, t, D) \quad \textbf{(25)}$$

où $\boldsymbol{\Delta C}$ – est la différence des concentrations de La et Co, l – épaisseur de la couche.

La différence des concentrations (c'est-à-dire, le paramètre représentatif de l'hétérogénéité de la structure) sera d'autant plus petite que la diffusion est lente ou l'épaisseur faible. On

estime alors la nécessité de diminuer l'épaisseur des couches alternantes afin d'obtenir plus rapidement une structure plus homogène.

On peut aussi expliquer la meilleure homogénéisation des structures recuites pendant les durées plus importantes. La cartographie EDX en haute résolution montre qu'une température suffisamment élevé de 600°C pendant 10 minutes permet une homogénéisation presque complète de la stœchiométrie du film mince **(Figure 40).**

III.2.4 Evaluation de la structure cristallographique des dépôts par microscopie électronique en transmission (MET)

La **Figure 43** montre le cliché de diffraction réalisé par diffraction en aire sélectionnée (SAED) pour un échantillon de 600 nm recuit à 600°C pendant 10 minutes. Sur ce cliché, plusieurs tâches de diffraction (points blancs plus ou moins intenses) associées à des grains bien cristallisés sont visibles. Cependant, la présence d'anneaux diffus, nous indique que notre matériau n'est pas entièrement cristallisé et possède des zones amorphes ou nanocristallisées confirmant ainsi les résultats de la diffraction des rayons X obtenus auparavant avec des pics assez larges (taille des nanocristaux estimés à 8 nm) et peu intenses.

Les distances interréticulaires ont été mesurées pour les différentes tâches en vue de déterminer la structure cristallographique du film et son orientation. Après comparaison (**Tableau 6**) des données théoriques **[21]** et expérimentales, nous pouvons confirmer la

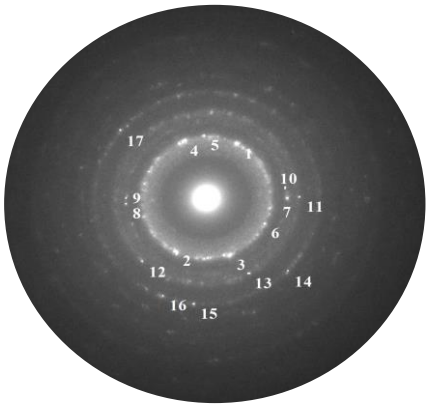

Figure 43. Cliché de diffraction pour un échantillon de $LaCoO_3$ recuit à 600°C pendant 10 minutes

Tableau 6. Récapitulatif des distances interréticulaires et plans associés

Point	SAED d(nm)	DRX d(nm)	(hkl)
1-6	0,272	0,277	(110)
7-10	0,220	0,223	(202)
11-13	0,192	0,195	(024)
14-17	0,158	0,159	(214)

présence de la phase rhomboédrique ($R\bar{3}c$).

III.2.5 ÉTUDE de l'influence de la morphologie sur la formation de la pérovskite $LaCoO_3$ et les propriétés optiques éventuelles des films

Nous avons vu, que l'architecture du film, c'est-à-dire la répartition des éléments métalliques La et Co en multicouche qui découle de notre machine semi-industrielle nécessite une interdiffusion du lanthane et du cobalt et par conséquent des conditions de recuit plus drastiques pour la formation de la pérovskite. Pour estimer l'impact du procédé de fabrication, des couches de LaCo avec une répartition homogène en cobalt et lanthane ont été déposés. Pour cette étude nous avons effectué une série de dépôts en mode RPE avec la machine de pulvérisation cathodique de type « recherche » associé à la machine semi-industrielle. Cette machine « recherche », décrite en **II.1.8**, possède un porte-substrat rotatif en vis-à-vis des cibles métalliques, permettant d'obtenir des dépôts homogènes et sans multicouche (**Figure 44)**.

.

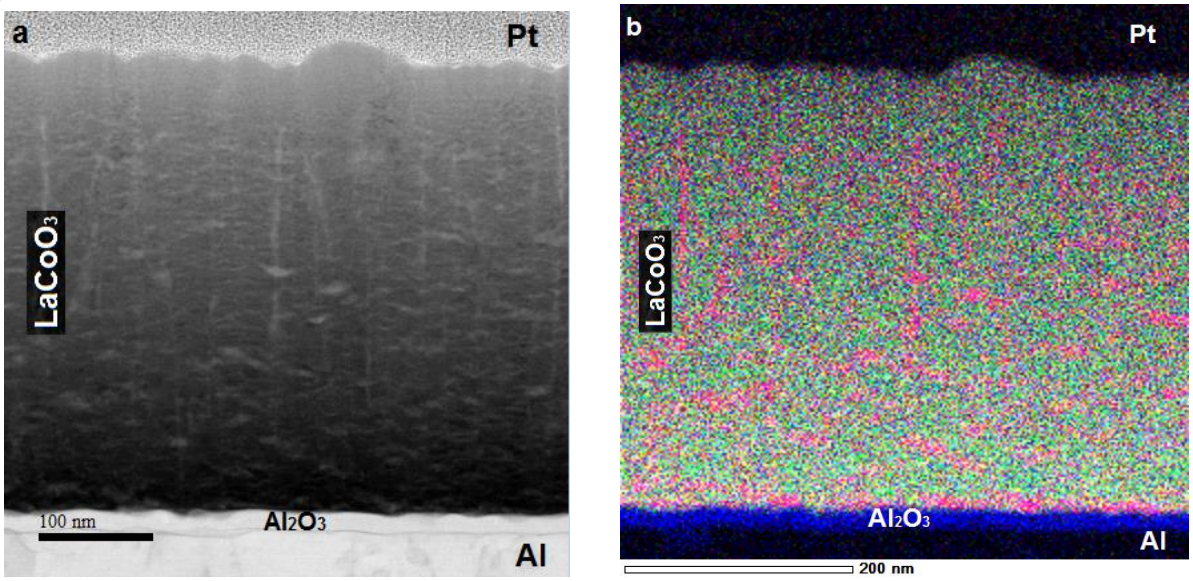

Figure 44. Exemple d'une micrographie STEM (a) et la cartographie EDS associée (b) pour le film de $LaCoO_3$ synthétisé avec la machine de type « recherche » (recuit 10 minutes à 520°C)

Les conditions de dépôt ont été choisies de manière à être les plus proches possibles de celles employées pour les dépôts sur la machine semi-industrielle. La cible de cobalt a été placée à la distance de 9 cm du substrat et connectée au générateur RF, la cible de lanthane à la même

distance et connectée au générateur DC pulsé. Le contrôle des paramètres électriques s'effectuait en puissance avec 80 W appliqués sur La et 75 W appliqués sur Co. La pression de travail a été fixée à 2 Pa. La rotation du porte-substrat se faisait à la vitesse constante de 10 tours/min.

Les dépôts métalliques ont ensuite été recuits dans les mêmes conditions que les dépôts issus de la machine semi-industrielle (**voir III.1.6**.). Les épaisseurs visées étaient de 200, 400 et 600 nm. La structure des films recuits a été analysée par la diffraction des rayons X dont les diffractogrammes sont reportés sur la **Figure 45.**

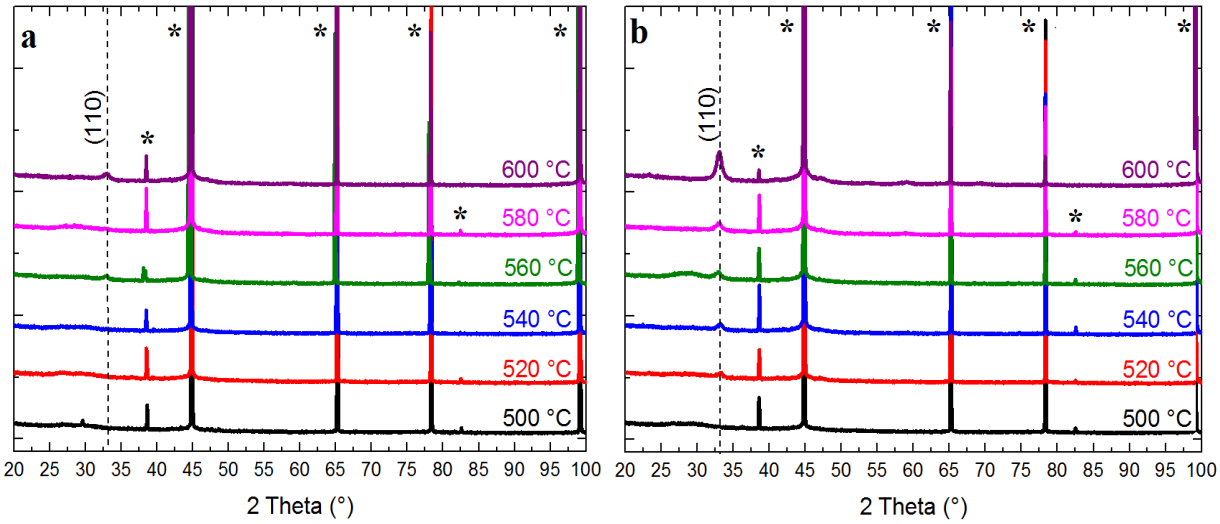

Figure 45. Clichés de diffraction des rayons X pour les films de 200 nm recuits pendant a – 5 minutes, b – 10 minutes.
L'astérisque « * » désigne les pics correspondant au substrat d'aluminium

Les diffractogrammes des échantillons de 200 nm recuits pendant 2 minutes ne présentent pas de pics caractéristiques de $LaCoO_3$ et n'ont donc pas été reportés ici. Pour les recuits plus longs, la température du début de la formation de la pérovskite est plus faible comparée aux échantillons issus de la machine semi-industrielle (**Figure 33**). Ainsi, le pic de diffraction (100) est présent dès 560°C (600°C pour les échantillons « semi-industriels ») pour le film recuit pendant 5 minutes et à 520°C (contrairement à 560°C) pour le film recuit pendant 10 minutes. Cela ne peut s'expliquer que par l'homogénéité du dépôt LaCo qui facilite la cristallisation de l'ensemble de la structure.

Pour les films de 600 nm, on constate que la température de formation de $LaCoO_3$ ne diminue que pour le recuit court de 2 minutes (**Figure 32 – b** et **Figure 46 – a**). Pour les recuits plus longs, cette température reste inchangée (**Figures 34 – a-2, b-2** et **Figures 46 – b, c**). On peut alors en déduire qu'il existe une température à laquelle le processus de la formation de la pérovskite n'est plus limité par des aspects cinétiques (interdiffusion) mais par l'énergie d'activation de la réaction.

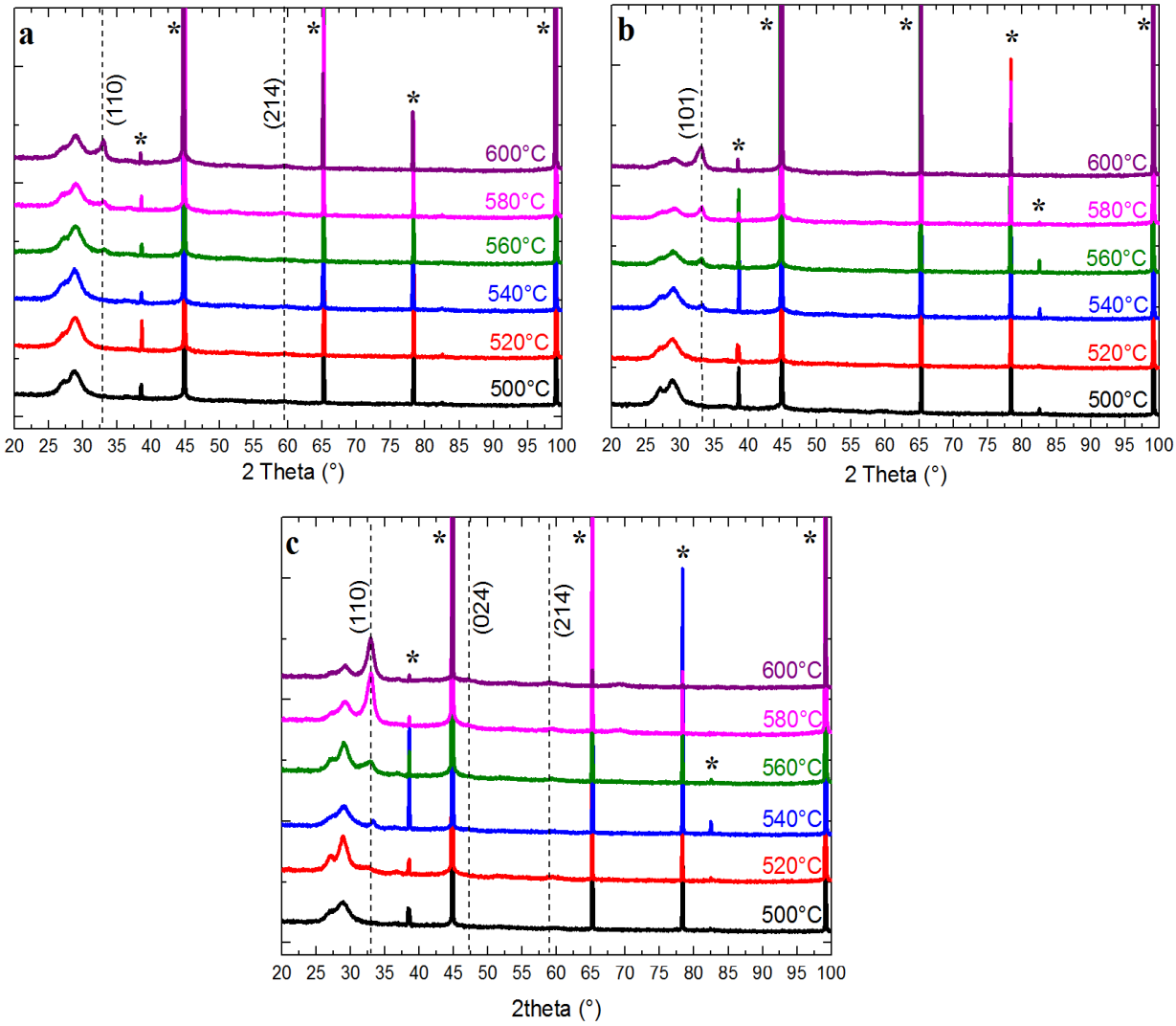

Figure 46. Clichés de diffraction des rayons X pour les échantillons de 600 nm recuits pendant a – 2 minutes, b – 5 minutes, c – 10 minutes.
L'astérisque « * » désigne les pics correspondant au substrat d'aluminium

Afin d'évaluer l'influence de la structure multicouche sur les propriétés optiques des films, les variations d'émissivité ont été mesurées pour certains échantillons en utilisant la caméra

thermique. Les résultats obtenus (**Tableau 7**) ont été ensuite comparés avec les échantillons multicouches « semi-industriels »

Tableau 7. Variations d'émissivité (en %) établies avec la caméra thermique pour les films de $LaCoO_3$ synthétisés en mode RPE avec la machine de type « recherche »

Δε	200 nm	400 nm	600 nm
		540°C	
2 min	-	21	41
5 min	14	19	53
10 min	18	28	56
		560°C	
2 min	-	25	46
5 min	16	29	55
10 min	0,23	46	61
		600°C	
2 min	15	41	51
5 min	30	43	54
10 min	32	47	64

Pour tous les échantillons « monocouche », les variations d'émissivité sont beaucoup plus élevées que celles des échantillons « multicouche » (**Tableau 5)**. Les films de 200 nm présentent un Δε maximale de 32% pour les films recuits pendant 10 minutes à 600°C (pour comparaison, la Δε maximale pour une couche de VO_2 pur est d'environ 20% et peut atteindre 42% avec un dopage à l'aluminium **[22]**). Ces valeurs sont encore plus importantes pour les échantillons plus épais, mais le Δε maximum de 64% est toujours obtenu pour le film de 600 nm recuit à 600°C pendant 10 minutes.

Comme on pouvait s'y attendre l'architecture « multicouche » du film est néfaste à la formation de la pérovskite et, par conséquent, doit être évitée si on cherche à optimiser l'étape de recuit. Dans le cas de la machine semi-industrielle, cela peut être réalisé soit en ajustant les paramètres de défilement du substrat, soit en réalisant les dépôts en mode RPC (voir **III.2.6**). Même dans ce cas présent ci-après, il sera difficile d'atteindre une composition chimique homogène, mais on pourra tout de même diminuer la taille des couches alternées et faciliter la diffusion des éléments chimiques pendant l'étape de recuit.

III.2.6 ÉTUDE de l'influence de la préoxydation sur la formation de la pérovskite $LaCoO_3$ et les propriétés optiques éventuelles des films

Comme on vient de l'évoquer, pour qu'un film déposé avec la machine semi-industrielle ait de bonnes propriétés optiques, il faut minimiser l'influence de la multicouche en diminuant les épaisseurs des couches successives de lanthane et de cobalt. Une méthode possible pour y parvenir est d'effectuer le dépôt en mode RPC (c'est-à-dire en introduisant de l'oxygène dans la chambre). En effet, en mode RPC, la vitesse de dépôt est divisée par 6 ce qui signifie moins de matière déposée par passage, menant à la formation de couches plus fines qui sont plus faciles à homogénéiser.

Afin de garantir l'oxydation complète de la couche, il est nécessaire d'optimiser le ratio Ar/O_2. L'étude de l'évolution de la tension sur une cible en fonction du débit d'oxygène permet d'établir la quantité d'oxygène nécessaire. Cette étude a été réalisée en partant du flux nominal d'argon de 50 sccm progressivement enrichi jusqu'à 10 sccm avec l'oxygène puis de nouveau appauvri en oxygène (cycle en oxygène). Dans le premier temps, le contrôle des paramètres électriques s'effectuait en puissance avec 80 W appliqués sur La et 75 W appliqués sur Co. Afin d'augmenter la vitesse de dépôt et de faciliter le procédé, nous avons travaillé avec une pression dans la chambre de 1 Pa. La **Figure 47** rapporte la tension relevée sur les cibles de cobalt et de lanthane lors des cycles d'oxygène.

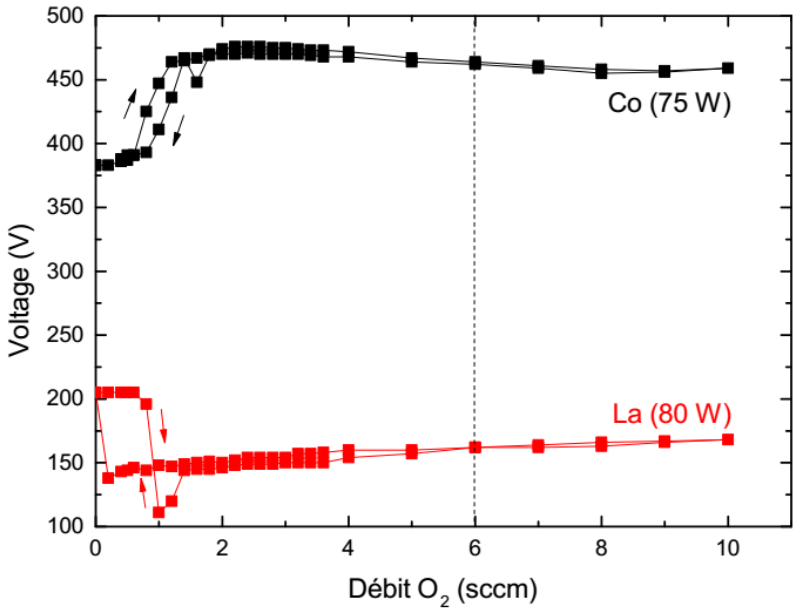

Figure 47. Courbes RPE-RPC pour des dépôts de $LaCoO_3$ à 1 Pa

Lors du cycle en O_2, on observe sur la **Figure 47** une hystérésis pour les débits d'oxygène compris entre 0 et 2 sccm. La vapeur métallique se condense à l'intérieur de l'enceinte et consomme l'oxygène déjà présent. L'ajout d'une faible quantité d'oxygène ne permet pas la pulvérisation d'un oxyde, car l'oxygène est consommé uniquement par les parois de l'enceinte (*effet getter*). En augmentant le débit, on entraîne un enrichissement progressif de la cible en oxygène et la formation de la couche diélectrique. Après saturation totale de la cible, le régime de pulvérisation redevient stable, et les espèces pulvérisées sont de type « oxyde ». On rentre alors dans le régime composé (RPC). La diminution de la quantité d'oxygène favorise la décontamination suivant les mêmes processus, menant donc à une hystérésis. Afin d'être sûr de se retrouver dans le mode RPC, nous avons choisi de travailler au débit d'oxygène de 6 sccm.

Tableau 8. Paramètres de dépôt de $LaCoO_3$ en mode RPC

Paramètres électriques			Paramètres de défilement	
	La	Co	Epaisseur	Durée
Puissance	250	100	200 nm	2h 36min
Tension	118	450	400 nm	5h 20min
Courant	2,1	0,2	600 nm	7h 52 min

Les paramètres électriques ont été ensuite ajustés afin d'obtenir la relation La : Co = 1 : 1 et les paramètres de défilement ont été ajustés pour obtenir des films d'épaisseurs voulues (**Tableau 8**). Les vitesses de dépôt pour le mode RPC sont nettement plus faibles que pour le mode RPE. Ces vitesses peuvent être quand même améliorées en paramétrant la pression de travail. Cependant, pour notre étude, nous nous sommes limités à étudier les films d'épaisseur unique de 200 nm.

Les films ainsi synthétisés sont amorphes et doivent, par conséquent, être recuits. Afin de comparer les deux modes d'élaboration, les films pour cette étude ont été recuits dans les mêmes conditions décrites dans la **section III.1.6.** Leur structure a été ensuite analysée par DRX.

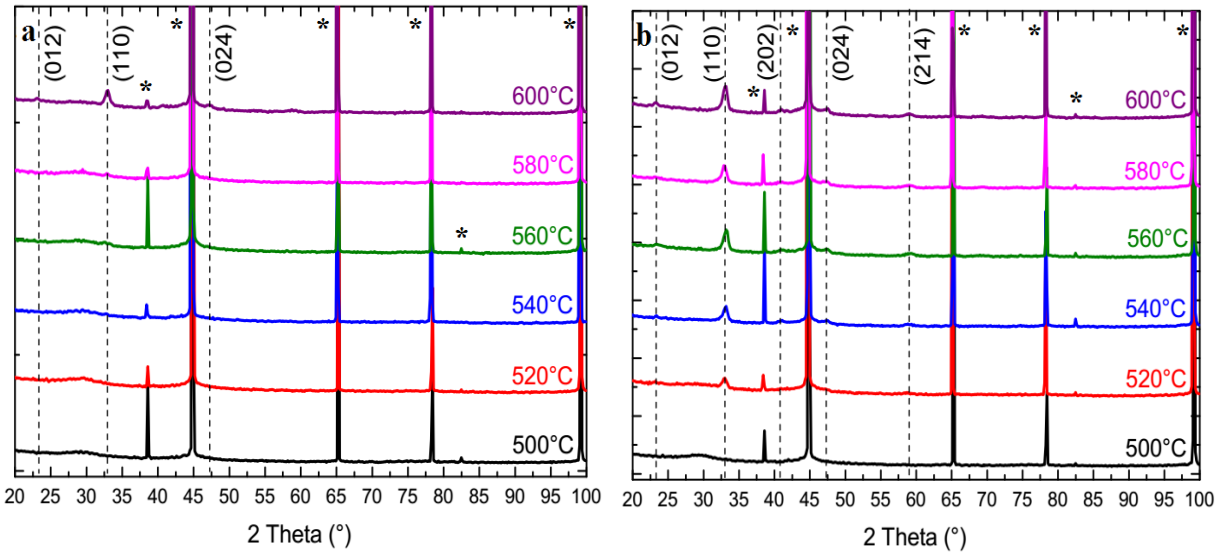

Figure 48. Clichés de diffraction des rayons X pour les échantillons de 200 nm recuits pendant a – 2 minutes ; b – 10 minutes.
L'astérisque « * » désigne les pics correspondant au substrat d'aluminium

Contrairement aux films préparés en mode RPE pour lesquels la formation de la pérovskite ne commence que pour 5 minutes de recuit, les films déposés en mode RPC présentent déjà les premiers pics de $LaCoO_3$ pour 2 minutes de traitement (**Figure 48**). Pour 10 minutes, la pérovskite se forme à 520°C, température identique aux films préparés en mode RPE avec la machine de type « recherche » (**Figure 46**). Cependant, l'intensité des pics étant plus importante, une plus grande partie du matériau est cristallisée. La taille de grain calculée avec la formule de Scherrer est d'environ 18 nm (cas de l'échantillon recuit à 600°C pendant 10 minutes).

Les propriétés optiques des films recuits ont été ensuite évaluées avec la caméra thermique (**Figure 49** et **Tableau 9**). Les valeurs de $\Delta\varepsilon$ restent faibles mais elles sont tout de même améliorées par rapport à celles obtenues pour les films synthétisés en mode RPE avec la même machine (**Tableau 5**).

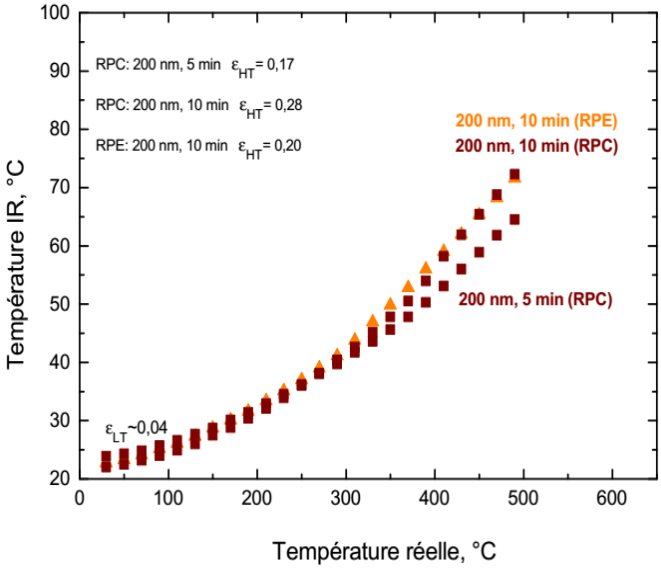

Figure 49. Variation de la température infrarouge en fonction de la température réelle pour les échantillons de 200 nm recuits à 600°C

Tableau 9. Variations d'émissivité pour le film $LaCoO_3$ déposé en mode RPC

Δε	200 nm
	540°C
5 min	0,05
10 min	0,10
	560°C
5 min	0,07
10 min	0,15
	600°C
5 min	0,13
10 min	0,24

L'évaluation au MET de la microstructure des films révèle la présence de la multicouche pour les échantillons amorphes avant recuit. Cependant, contrairement aux couches synthétisées avec la machine semi-industrielle en mode RPE, la structure en multicouche est très peu prononcée et quasi indétectable même pour des agrandissements importants (**Figures 50 b et c – cadre rouge)**. Les épaisseurs des couches alternées pour les films « RPC » sont de 2 – 3 nm contrairement à 10 – 12 nm pour les films « RPE ».

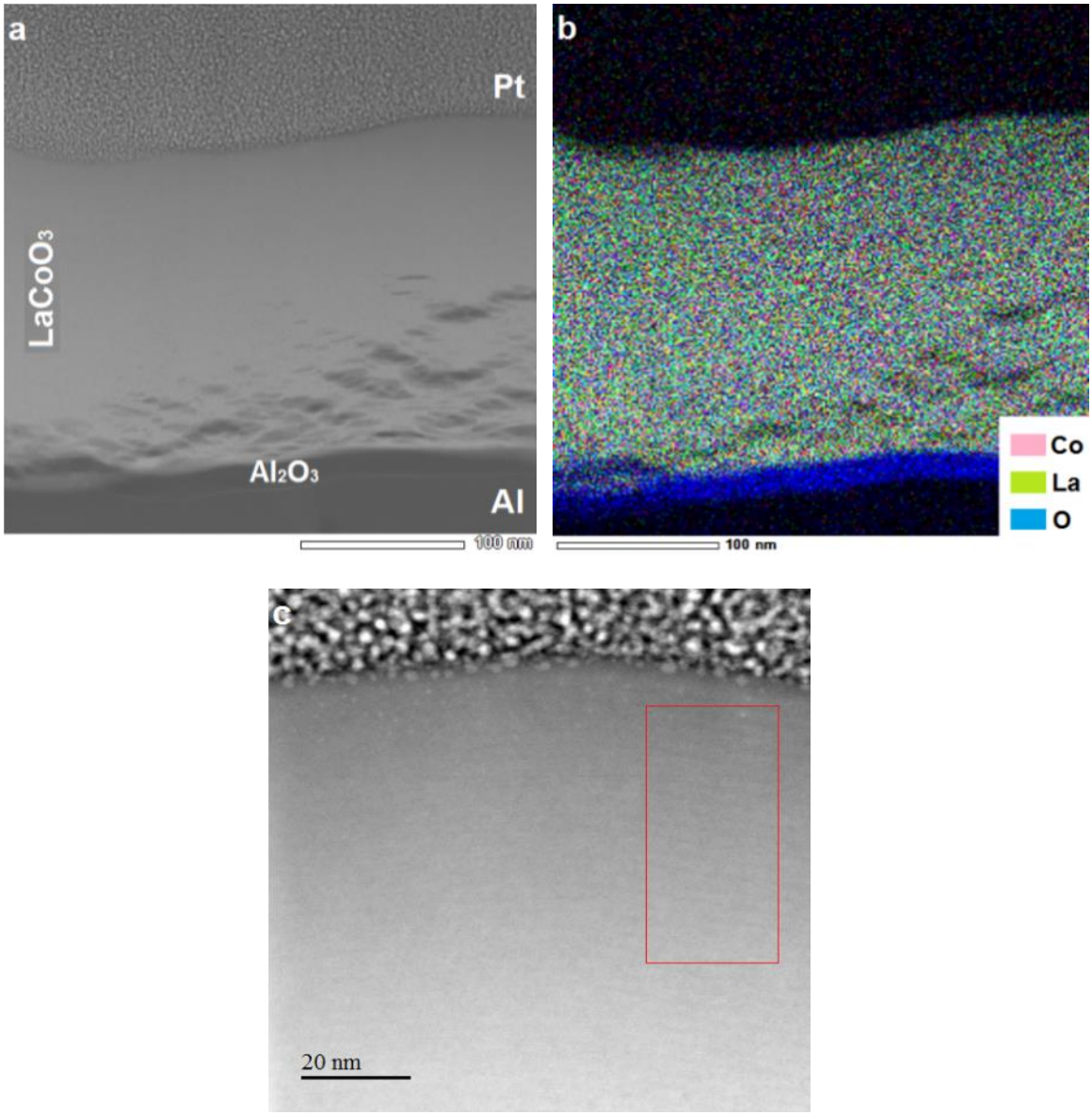

Figure 50. Micrographie STEM (a), cartographie EDS associée (b) et micrographie STEM agrandie (c) pour un film de $LaCoO_3$ de 200 nm

III.2.7 Étude de vieillissement « post-dépôt » de la couche métallique non oxydée (dépôts en mode RPE)

Dans ce travail, l'ensemble des recuits a été effectué au maximum une heure après le dépôt. Cependant, dans l'industrie, l'oxydation rapide des films déposés en mode RPE n'est pas toujours possible et dans ce cas, un risque de vieillissement est à envisager car le lanthane réagit rapidement à l'air pour former l'oxyde La_2O_3 qui empêchera par la suite la cristallisation de la pérovskite. Afin de s'assurer que les films restent stables dans le temps,

et ne se dégradent pas, nous avons étudié l'influence d'un recuit différé sur la variation d'émissivité des films ayant une répartition des éléments lanthane et cobalt en multi- et monocouche (c'est-à-dire les films préparés respectivement avec la machine semi-industrielle et la machine de type « recherche »).

Dans un premier temps, nous avons effectué un dépôt d'un film de 600 nm avec la machine semi-industrielle aux conditions décrites dans le **III.1**. Le film a été ensuite découpé en plusieurs morceaux de taille 2 × 2 cm^2, avec un échantillon recuit immédiatement à 600°C pendant 10 minutes et les autres ont été laissés à l'air (ou alors vieillis). Chaque jour, un de ces échantillons a été recuit puis sa structure, et la variation d'émissivité ont été analysées par DRX puis avec caméra thermique (**Figure 51**) :

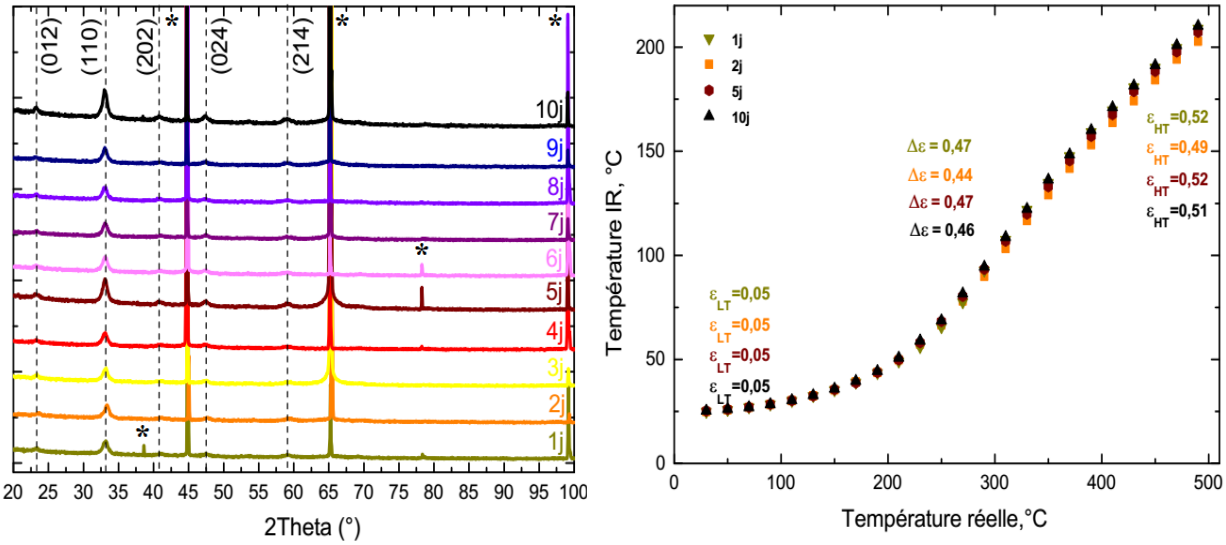

Figure 51. Clichés de diffraction des rayons X (à gauche) et variation de la température infrarouge en fonction de la température réelle évaluée par la caméra thermique (à droite) pour les échantillons synthétisés avec la machine semi-industrielle et recuits avec les délais différents.
Le symbole « * » désigne les pics correspondant au substrat d'aluminium

Les clichés de diffraction montrent que le délai du traitement thermique n'a aucune influence sur la formation de la pérovskite. On voit bien que même après 10 jours soumis à l'atmosphère ambiante, les films cristallisent à la température donnée et que les diffractogrammes présentent les pics caractéristiques de la structure $LaCoO_3$ rhomboédrique. La taille de grain quant à elle, n'est pas non plus affectée par le « vieillissement ». Mesurée à 10 nm environ pour l'échantillon vieilli 24 heures, elle reste constante pour le film recuit 10

jours après le dépôt. De plus, les propriétés optiques sont équivalentes (**Figure 51 à droite**). Par conséquent, les films recuits après avoir séjourné plusieurs jours à l'air montrent les mêmes propriétés physiques que les films recuits quelques minutes après le dépôt **(Figure 51 à gauche)**.

La **Figure 52** donne les profils de concentration SIMS d'oxygène pour les films recuits après être restés 1, 2, 5 et 10 jours à l'air avant de subir le traitement de cristallisation. Comme on peut le voir, le signal d'oxygène est constant et similaire quel que soit l'échantillon.

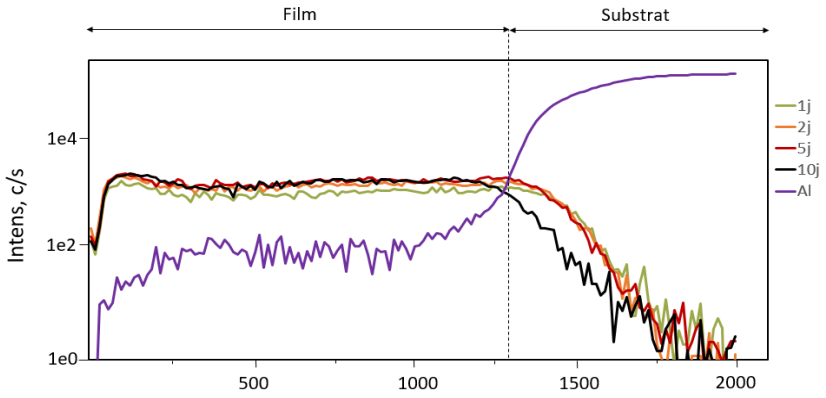

Figure 52. Profils d'oxygène et d'aluminium pour les films de 600 nm issus de la machine semi-industrielle « vieillis » à l'air pendant 1, 2, 5 et 10 jours puis recuits pendant 10 minutes à 600°C

L'étude du vieillissement a également été menée sur des échantillons issus de la machine de type « recherche ». On rappelle qu'ici et contrairement au système multicouche de la machine semi-industrielle, on obtient une composition chimique repartie de façon homogène.

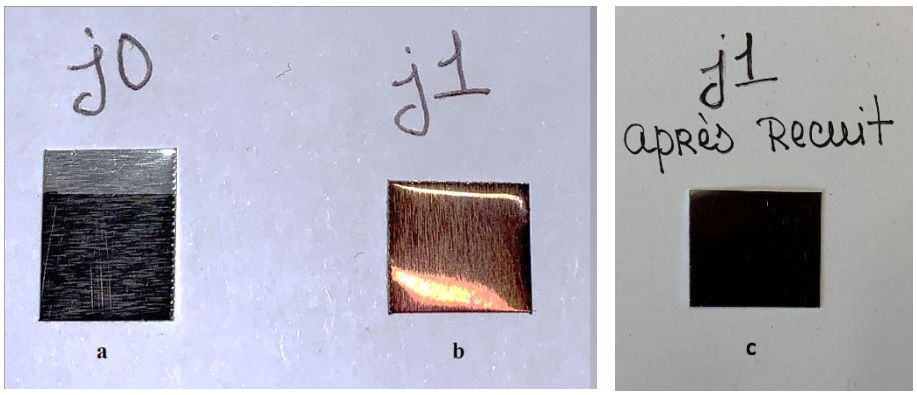

Figure 53. Films bruts métalliques de LaCo issus de la machine de type « recherche » a – 5 minutes après le dépôt, b – 24 h après le dépôt, c – 24 h après le dépôt et recuit

Comme le montre la **Figure 53**, le film brut d'élaboration présente un changement de couleur 24 h après le dépôt ce qui témoigne de la présence d'une oxydation spontanée. On devrait alors détecter la présence d'oxyde de lanthane, cependant, les diffractogrammes ne présentent pas pics de diffraction. Nous supposons alors, que si les oxydes sont formés, les épaisseurs sont si petites qu'elles ne peuvent pas être détectées. Toutefois, les échantillons retrouvent leur couleur grise après le recuit.

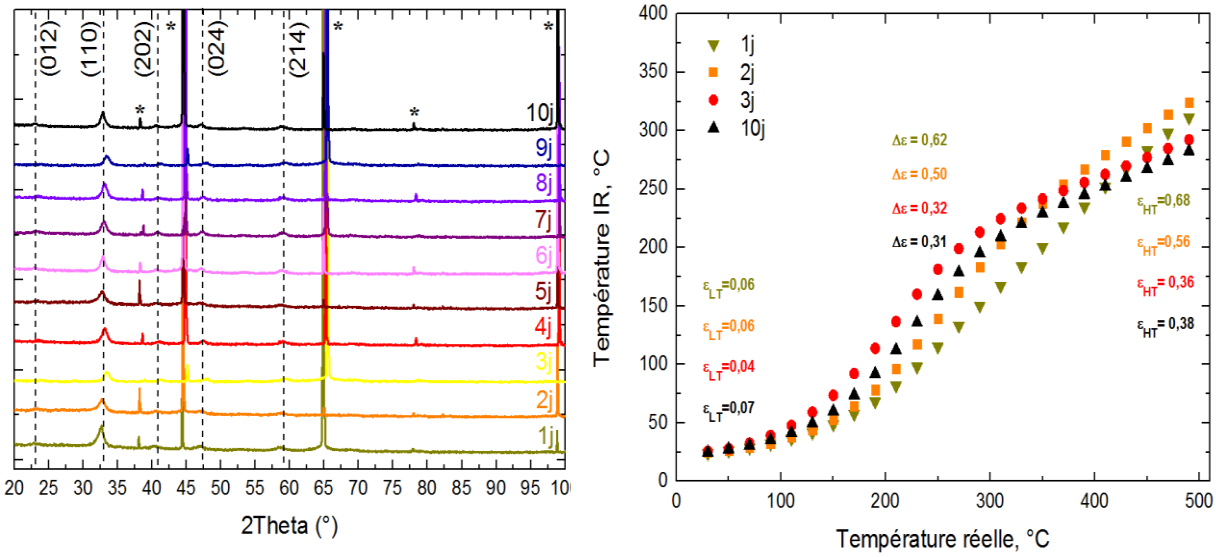

Figure 54. Clichés de diffraction des rayons X (à gauche) et variation de la température infrarouge en fonction de la température réelle évaluée par la caméra thermique (à droite) pour les échantillons synthétisés avec la machine de type « recherche » et recuits avec différents temps de vieillissement.
L'astérisque « * » désigne les pics correspondant au substrat d'aluminium

Comme le montre les diffractogrammes sur la **Figure 54**, pour les échantillons préparés avec la machine de type « recherche », il est toujours possible de former la pérovskite même après un vieillissement de 10 jours à l'air. Les calculs avec la formule de Scherrer montrent que la taille de grain, qui était d'environ 14 nm pour l'échantillon recuit le jour de dépôt, diminue à 10 nm pour le dépôt vieilli deux jours à l'air.

Les variations d'émissivité mesurées avec l'aide de la caméra thermique, nous montrent que Δε pour les échantillons vieillis deux jours commencent à décroitre et pour les échantillons vieillis quatre jours Δε = 31% (comparé aux 62% initiaux).

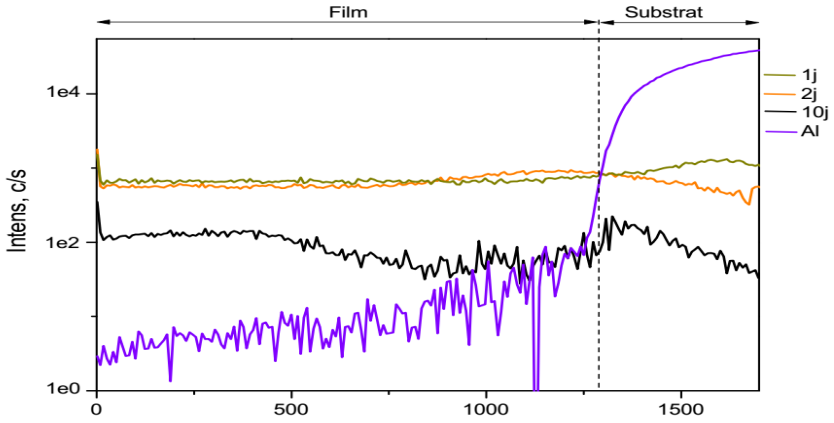

Figure 55. Profils d'oxygène et d'aluminium pour les films de 600 nm issus de la machine de type « recherche » et « vieillis » à l'air pendant 1, 2 et 10 jours puis recuits pendant 10 minutes à 600°C

La **Figure 55** présente les profils de concentration SIMS d'oxygène pour les films préparés avec la machine de type « recherche » et laissés à l'air pendant 1, 2 et 10 jours. Contrairement au cas précédent, on voit clairement le changement du signal d'oxygène pour l'échantillon vieilli pendant 10 jours. Non seulement ce signal est moins intense par rapport à ceux observés pour les deux autres échantillons, mais il est aussi moins homogène surtout en profondeur dans la couche (au voisinage du substrat).

Le système multicouche n'est pas affecté par ce problème. Le cobalt qui termine le multicouche doit probablement jouer le rôle de couche barrière. En effet, à la fin du dépôt le substrat s'arrête en vis-à-vis de la cible de cobalt et par conséquent la dernière couche est une couche de cobalt d'environ 5 nm d'épaisseur (correspondant à la quantité déposée pendant une demi-boucle). Comme il a été montré **[23 ,14]** à la température ambiante et sous air, la surface de cobalt métallique se passive presque instantanément d'une fine couche (d'environ 8 – 10 nm) de $Co(OH)_2$ qui n'évolue pas jusqu'à 1000 h.

Nous pouvons alors conclure que sous des conditions industrielles où la production se ferait avec une répartition homogène des éléments chimiques, le film synthétisé devra être recuit le plus tôt possible afin de garantir les meilleures propriétés optiques. Si cela n'est pas faisable, une méthode alternative consiste à « passiver » le film en déposant une couche protectrice de cobalt.

III.2.8 Réalisation d'un prototype $LaCoO_3$

En 2012, nous avions déjà réalisé un prototype à base d'oxyde de vanadium afin de tester l'effet thermochrome. Neuf échantillons de 30 × 30 cm avait été assemblés afin de comparer les performances de la couche standard à base de CrN et de la nouvelle couche thermochrome. La **Figure 56 – a** montre le capteur avec la couche produite en 2012 (le capteur de gauche) et le capteur avec la couche thermochrome (a droite). Avant l'assemblage du capteur solaire, un thermocouple a été fixé au dos de l'absorbeur sur les deux capteurs. La **Figure 56 – b** montre l'évolution de la température de l'absorbeur en fonction du temps pour les deux collecteurs. Si les performances sont équivalentes à basse température, nous constatons une diminution des performances après la température de transition avec une diminution de 22°C de la température de stagnation.

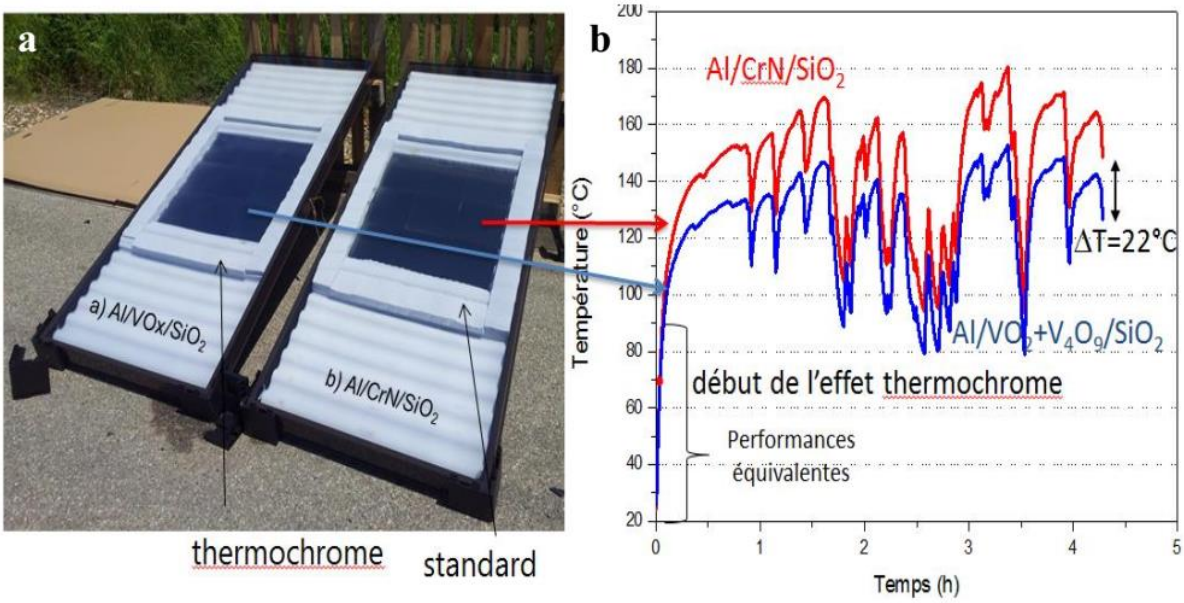

Figure 56. Prototype capteur $Al/Vo_x/SiO_2$

Ce prototype avait été assemblé à partir d'échantillon réalisé par la société Dephis située à Etupes (25). Ces résultats avaient mené à la rédaction du brevet actuellement exploité par Viessmann pour produire la couche ThermProtect©. Depuis l'acquisition de notre machine semi-industrielle, nous sommes maintenant en mesure de réaliser un tel prototype. La série d'échantillons a été déposé en mode RPE sous une pression de 2 Pa avec une régulation en puissance (120 W sur le La et 115 W sur le Co). La vitesse de défilement était de 100 cm/min pour un total de 32 boucles soit une durée de 50 min et une épaisseur finale de 600 nm après

recuit (420 nm après dépôt). L'absorption solaire de la pérovskite étant insuffisante, une couche anti reflets de SiO a ensuite été déposée en mode RPC. Cette couche anti reflets nous a permis d'améliorer l'absorption solaire d'environ 10 points. Un total de treize échantillons a été réalisé et douze échantillons ont été finalement assemblés dans un capteur afin de réaliser le prototype.

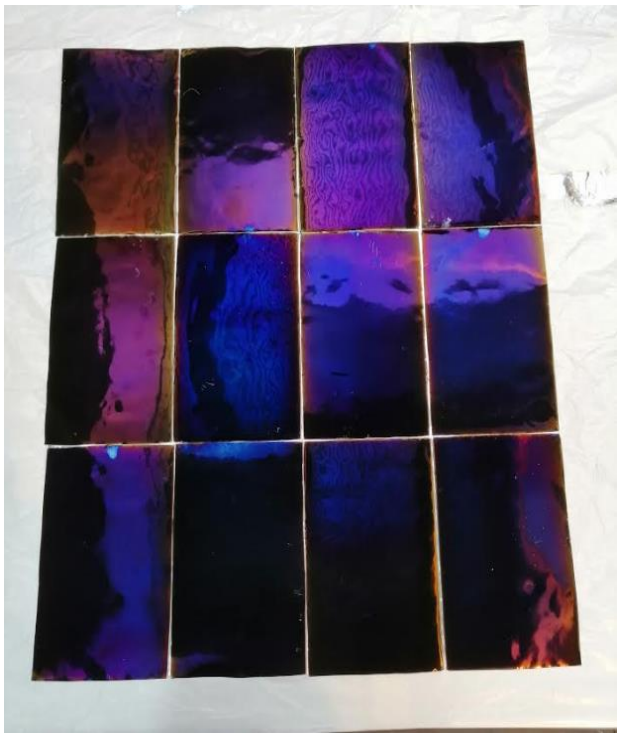

Figure 57. Photographies des échantillons

Tableau 10. Propriétés optiques des échantillons à température ambiante

Echantillon	α	ε (T_{amb})
1	93,3	16,8
2	92,5	19,9
3	93,8	17,7
4	92,4	18,3
5	92,1	17,6
6	92,9	17,6
7	91,4/92,2	15,1/18,5
8	94,4	17,6
9	93,3	19
10	93,5	19,1
11	92,3	17,9
12 (non utilisé pour le capteur)	92,2/94	14,3/14,3
13	93,9	
Moyenne	**93,02%**	**18%**

Le capteur a été exposé pendant quatre jours du mois d'octobre sur le site de Viessmann à Faulquemont en Lorraine. A cette période de l'année l'ensoleillement est plus faible qu'en période estivale, mais nous avons pu bénéficier de belles journées d'ensoleillement avec au plus fort de la journée, une énergie solaire dépassant les 1000 W/m².

Figure 58. Prototype installé sur le banc de mesure chez Viessmann

Comme pour le prototype à base d'oxyde de vanadium, un thermocouple a été fixé au dos de l'absorbeur. La **Figure 59** présente l'évolution de la température de l'absorbeur solaire en fonction du temps d'exposition. On y trouve : en noir, la température de l'absorbeur et en rouge l'irradiance solaire. Lors de cette essai, le fluide caloporteur était présent mais la pompe de circulation a été coupée afin d'accélérer la montée en température et de maximiser nos chances d'atteindre la température de stagnation.

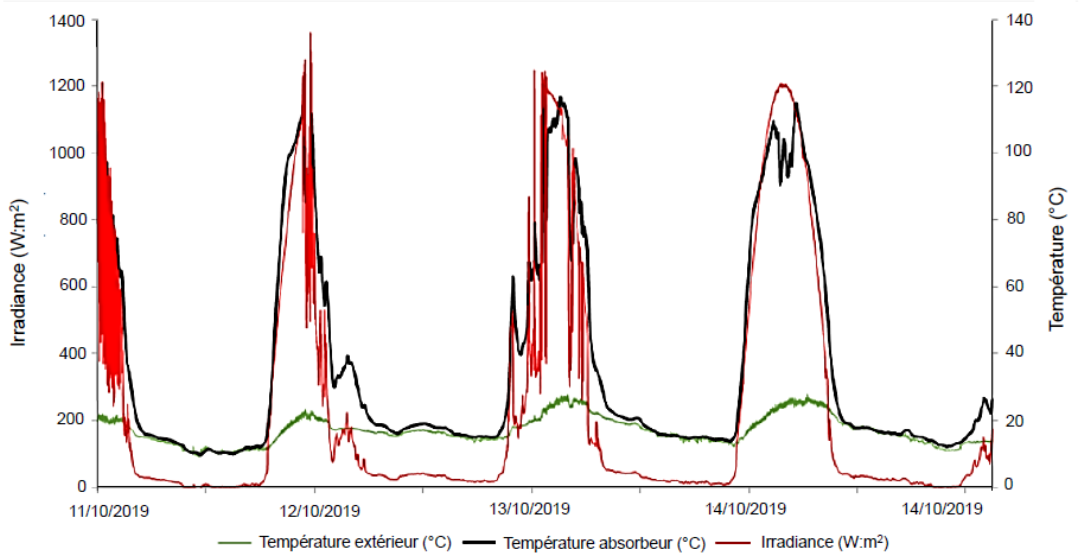

Figure 59. Mesure en fonction du temps (4 jours) de la température du prototype et de l'irradiance

La journée du 14 octobre particulièrement bien ensoleillée a été reporté dans la **Figure 60.**

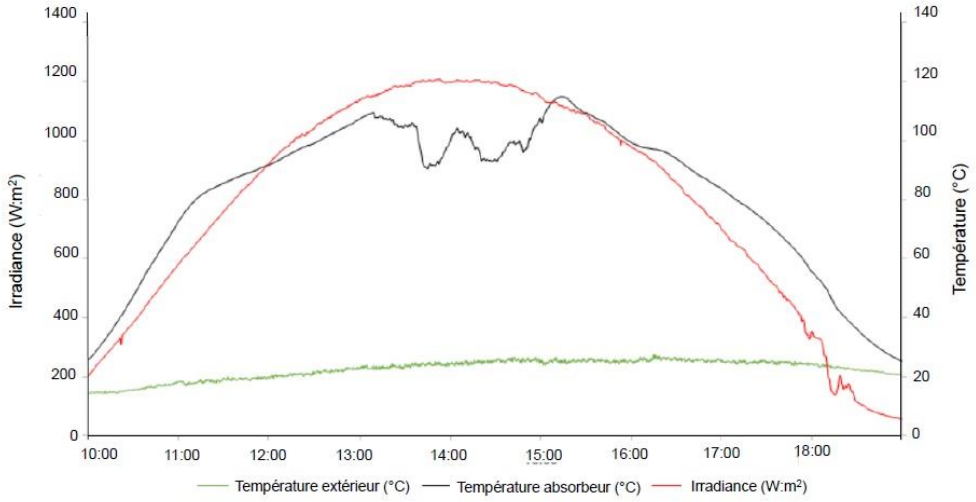

Figure 60. Mesure en fonction de la température du prototype et de l'irradiance pour le 14 octobre

La courbe d'irradiance ne montre pas d'irrégularité, ce qui implique qu'aucun passage nuageux n'est venu perturber la mesure et le la courbe de température montre un décrochage vers 80°C que nous pouvons attribuer à l'effet thermochrome et qui limite l'augmentation de la température du capteur. Ce résultat est plutôt encourageant. En effet, la température de transition de $LaCoO_3$ est estimée à 250°C (point d'inflexion dans les courbes de résistivité

électrique) mais la transition s'opère sur un domaine de température qui est beaucoup plus large que dans le cas de VO_2. En effet, les performances du capteur mesurées par Viessmann montrent une augmentation de l'émissivité de 8,5% entre 40 et 80 °C (**Figure 61, Tableau 11)**.

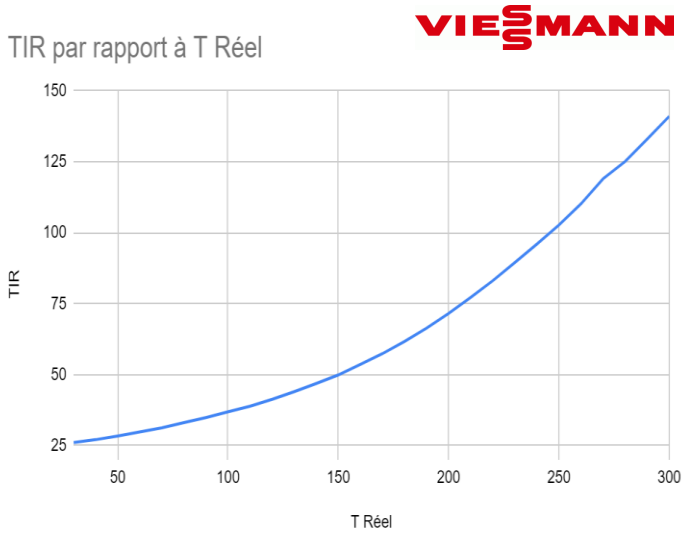

Figure 61. Figure 61. Mesure de l'émissivité de l'échantillon 12 en fonction de la température.

Tableau 11. Mesure de l'émissivité de l'échantillon 12 du prototype en fonction de la température

$T_{réel}$ (°C)	T_{IR} (°C)	ε (%)
30	26,1	
40	27,1	10
50	28,4	13
60	29,8	14
70	31,25	14,5
80	33,1	18,5
90	34,	18
100	9	20
110	26,9	20
120	41,3	24
130	44	27
140	46,9	29
150	49,9	30
160	53,6	37
170	57,4	38
180	61,7	43
190	66,4	47
200	71,6	52
210	77,2	56
220	83,1	59
230	89,5	64
240	96	65
250	102,7	67
260	110,2	75
270	119	88
280	125,1	61
290	133	79
300	141	80

Même si la pérovskite $LaCoO_3$ dispose d'une température de transition élevée, ces résultats montrent qu'avec sa large plage de transition, ce matériau peut être adapté comme couche sélective absorbante. Il faudra cependant encore optimiser l'épaisseur du système ainsi que la

couche antireflet (type d'oxyde, multicouches…) afin d'obtenir idéalement une absorption solaire supérieur à 95% et une l'émissivité à température ambiante inférieur à 10%). Il est prévu de réaliser un second collecteur à l'échelle 1:1 début 2020 afin d'analyser plus précisément la performance du collecteur.

III.3 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons étudié les différents paramètres d'élaboration et recuit afin d'obtenir une couche mince de $LaCoO_3$ ayant les meilleures propriétés thermochromes possibles. Pour ce faire, nous avons d'abord établi les paramètres de dépôt en mode RPE nécessaires à l'obtention des films métalliques stœchiométriques. Dans un premier temps la préparation des échantillons s'est faite avec la machine semi-industrielle. Les films métalliques déposés ont ensuite subi le traitement thermique de recuit à des températures différentes pour former la pérovskite. Les paramètres de recuit optimaux ont été déterminés, et un film épais favorise la formation de $LaCoO_3$. Néanmoins, pour toutes les épaisseurs la meilleure cristallinité a été obtenue pour les recuits à 600°C pendant 10 minutes.

Nous avons ensuite testé les propriétés optiques des films synthétisés (plus particulièrement la variation d'émissivité en fonction de la température) par deux méthodes, le FTIR à 8 µm et la caméra thermique. De bonnes valeurs de $\Delta\varepsilon$ supérieures à celles obtenues pour VO_2 ($\Delta\varepsilon$ = 42%) ont été mesurées, puisqu'un $\Delta\varepsilon$ maximale d'environ 50% est atteint pour l'échantillon recuit à 600°C pendant 10 minutes.

L'évaluation de la structure des films par MET a révélé la répartition des éléments en multicouche pour les films déposés avec la machine semi-industrielle. Afin d'évaluer l'influence d'une telle architecture, nous avons comparé les échantillons issus de la machine semi-industrielle avec des échantillons préparés avec une machine équipée d'un porte substrat rotatif de type « recherche » qui permet de produire les couches avec une répartition homogène des éléments. Les films « homogènes » de pérovskite commencent à se former à des températures moins élevées et leur variation d'émissivité est plus élevée que celle pour les films « multicouche » avec des variations d'émissivité qui atteignent 62%.

Nous avons donc examiné la possibilité de minimiser l'influence néfaste de l'architecture multicouche en déposant nos films en mode RPC. Ce mode permet l'incorporation in situ d'oxygène tout en ralentissant la vitesse de dépôt. La microscopie en transmission montre une

microstructure quasi-homogène avec une bonne répartition de l'oxygène. Les propriétés optiques de telles couches sont aussi améliorées en passant d'un $\Delta\varepsilon$ de 16 à 24% pour les films de 200 nm recuits 10 min.

Finalement, nous avons établi qu'après un dépôt en mode RPE avec la machine industrielle, il était possible de garder les échantillons 10 jours sans effectuer le recuit. Par contre les films dont la structure est homogène, doivent être recuits le plus tôt possible car une dégradation des propriétés optiques est observée lorsque le recuit est effectué 3 jours après le dépôt.

Nous avons pu optimiser un procédé de fabrication des couches minces de $LaCoO_3$ thermochromes dotées de très bonnes propriétés optiques. Les tests effectués sur le prototype semblent montrer que la température de transition de ce matériau (environ 250°C) n'est finalement pas si problématique.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter les résultats obtenus pour l'élaboration et la caractérisation des nickelates de terres rares, qui sont aussi d'excellents candidats pour l'application visée.

Références bibliographiques

[1] Fita, I., Markovich, V., Mogilyansky, D., Puzniak, R., Wisniewski, A., Titelman, L. & Gorodetsky, G. (2008). Size-and pressure-controlled ferromagnetism in $LaCoO_3$ nanoparticles. Physical Review B, 77(22), 224421.

[2] Buschow, K. H. J., & Velge, W. A. J. J. (1967). Phase relations and intermetallic compounds in the lanthanum-cobalt system. Journal of the Less Common Metals, 13(1), 11-17.

[3] Li, J., Smith, A. E., Kwong, K. S., Powell, C., Sleight, A. W., & Subramanian, M. A. (2010). Lattice crossover and mixed valency in the $LaCo_{1-x}Rh_xO_3$ solid solution. Journal of Solid State Chemistry, 183(6), 1388-1393.

[4] Seim, H., Nieminen, M., Niinistö, L., Fjellvåg, H., & Johansson, L. S. (1997). Growth of $LaCoO_3$ thin films from β-diketonate precursors. Applied Surface Science, 112, 243-250.

[5] Ivanova, S., Senyshyn, A., Zhecheva, E., Tenchev, K., Nikolov, V., Stoyanova, R., & Fuess, H. (2009). Effect of the synthesis route on the microstructure and the reducibility of $LaCoO_3$. Journal of Alloys and Compounds, 480(2), 279-285.

[6] Capon, F., Boileau, A., Carteret, C., Martin, N., Boulet, P., & Pierson, J. F. (2013). Cation size effect on the thermochromic properties of rare earth cobaltites R_ECoO_3 (RE: La, Nd, Sm). Journal of Applied Physics, 114(11), 113510.

[7] Wang, H., He, W., Yuan, G., Wang, X., & Chen, Q. (2013). Large change of visible transmittance with VO_2 phase transition in VO_2/TiO_2 polycrystalline films. Thin Solid Films, 540, 168-172.

[8] Didelot, A. (2017). Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique (Doctoral dissertation).

[9] Sakai N. et al. Chromium diffusion in lanthanum chromites //Solid State Ionics. – 2000. – T. 135. – №. 1-4. – C. 469-474.

[10] Smith J. B., Norby T., Fossdal A. Electron probe micro analysis of A- site inter-diffusion between $LaFeO_3$ and $NdFeO_3$ //Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – T. 89. – №. 2. – C. 582-586.

[11] Sakai N. et al. Interface stability among solid oxide fuel cell materials with perovskite structures //Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – T. 153. – №. 3. – C. A621-A625.

[12] Schmalzried, H. (2008). Chemical kinetics of solids. John Wiley & Sons.

[13] Petrov, A. N., Kropanev, A. Y., Zhukovskii, V. M., Cherepanov, V. A., & Neudachina, L. K. (1981). The conditions and mechanism of the solid-phase synthesis of rare-earth cobaltates of the $LaCoO_3$, $PrCoO_3$, $NdCoO_3$, $SmCoO_3$, $GdCoO_3$ composition. Traduit du Zhurnal Neorganicheskoi Himii, 26(12), 3190-3194.

[14] Tompkins, H. G., & Augis, J. A. (1981). The oxidation of cobalt in air from room temperature to 467 C. Oxidation of Metals, 16(5-6), 355-369.

[15] Kale, S. S., Jadhav, K. R., Patil, P. S., Gujar, T. P., & Lokhande, C. D. (2005). Characterizations of spray-deposited lanthanum oxide (La_2O_3) thin films. Materials Letters, 59(24-25), 3007-3009.

[16] Palcut, M., Wiik, K., & Grande, T. (2007). Cation self-diffusion and nonstoichiometry of lanthanum manganite studied by diffusion couple

measurements. The Journal of Physical Chemistry C, 111(2), 813-822.

[17] Palcut, M. (2007). Cation diffusion in $LaMnO_3$, $LaCoO_3$ and $LaFeO_3$ materials. Fakultet for naturvitenskap og teknologi.

[18] Philibert, J. (1985). Diffusion et transport de matière dans les solides, les Éditions de Physique. In Les Ulis.

[19] Glicksman, M. E. (2000). Diffusion in solids: field theory, solid-state principles, and applications. New York, 54-56.

[20] Benoudia, M. C. (2009). Interdiffusion et déformations dans des multicouches Cu/Ni et Mo/V: Diffraction des rayons X et simulation de la cinétique (Doctoral dissertation).

[21] Pearson's Crystal Data. Powder pattern of : 1407985 : $CoLaO_3$ – $LaAlO_3$, hR30, 167

[22] Mercs, D., Didelot, A., Capon, F., Pierson, J. F., Hafner, B., Pazidis, A. ... & Reineke-Koch, R. (2016). Innovative smart selective coating to avoid overheating in highly efficient thermal solar collectors. Energy Procedia, 91, 84-93.

[23] Brundle, C. R., Chuang, T. J., & Rice, D. W. (1976). X-ray photoemission study of the interaction of oxygen and air with clean cobalt surfaces. Surface Science, 60(2), 286-300.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES MECANISMES DE LA SYNTHÈSE ET DES PROPRIÉTÉS THERMOCHROMES DE FILMS MINCES DE NICKELATES DE TERRES RARES

Les nickelates de terres rares sont parmi les systèmes pérovskites les plus étudiés. La transition métal-isolant bien prononcée dont la température dépend de la terre rare, offre une grande variété d'applications possibles pour ce matériau. Cependant, comme cela a été mentionné précédemment, l'élaboration de ce type de structure est liée à la nécessité de stabiliser le nickel dans son degré d'oxydation +III (**voir I.3.3.3**). De plus, lorsque nous allons chercher à augmenter la température de transition en diminuant la dimension de taille de la terre rare, la déformation de la structure plus importante rendra la cristallisation encore plus difficile avec la nécessité d'augmenter la température de recuit **[1]**.

Dans ce chapitre nous allons étudier la synthèse des nickelates de terres rares par pulvérisation cathodique magnétron suivie d'un recuit de cristallisation rapide c'est-à-dire de quelques minutes comme dans le cas des cobaltites. Ces conditions plus douces que celles rapportées dans la littérature nécessitant un recuit sous haute pression d'oxygène **[2,3]** et sans recourir à la stabilisation épitaxiale **[4,5]** qui est une méthode alternative de synthèse.

Le but de notre travail est alors d'évaluer les propriétés thermochromes des nickelates déposés en mode RPC et recuits pendant les durées les plus courtes possibles et aux températures les plus basses possibles, sous air et à la pression atmosphérique. Parmi les trois matériaux que nous analyserons : $LaNiO_3$, $NdNiO_3$ et $SmNiO_3$, c'est le dernier qui est le plus intéressant pour l'application envisagée puisqu'il présente une température de transition d'environ 130°C **[6]**. Pour optimiser notre procédé de fabrication, nous avons choisi de commencer par la pérovskite $LaNiO_3$, dont la synthèse est plus aisée.

IV.1 Étude du système $LaNiO_3$

$LaNiO_3$ est un matériau qui ne possède pas de transition métal-isolant et qui reste métallique dans toute la gamme de températures. Du fait, de la taille assez importante du cation lanthane (rayon ionique de 1,16 Å), comparée avec les tailles **[7]** de deux autres cations (1,11 et 1,08 Å pour les rayons ioniques de Nd et Sm respectivement), nous pouvons former la pérovskite et Ni^{3+} assez facilement et, par conséquent, fixer aussi plus facilement nos conditions de synthèse. **[8]**

IV.1.1 Choix des paramètres de dépôt

La synthèse de ce type d'oxydes par pulvérisation cathodique magnétron nécessite des conditions réactives dans un mélange plasmagène d'oxygène dilué dans l'argon. Dans ce travail, les films ont été déposés sur des substrats en aluminium avec la machine de dépôt de type « recherche » à partir de deux cibles métalliques pures (99,9%) d'un diamètre de 5 cm. Les cibles ont été éloignées du porte substrat (tournant à la vitesse constante de 9 RPM) à la même distance de 9 cm. Les films bruts amorphes mais contenant de l'oxygène ont ensuite été recuits dans différentes conditions afin d'établir les conditions de cristallisation optimales de la pérovskite.

IV.1.1.1 Pression de travail

Les travaux antérieurs réalisés à l'Institut Jean Lamour ont montré que la stabilisation de Ni^{3+} par pulvérisation cathodique dans les nickelates est assurée pendant l'étape de dépôt qui permet l'incorporation d'oxygène dans la phase amorphe **[9,10]**. Cependant, afin de conserver un maximum d'oxygène dans la structure lors de l'étape de recuit, le dépôt doit être fait à une pression de travail faible afin d'obtenir un film dense non poreux. En effet, la porosité des films augmente avec la pression, ce qui facilite la perte en oxygène par diffusion pendant l'étape de recuit.

Ainsi pour notre étude, la pression de travail a été fixée à 1 Pa.

IV.1.1.2 Régimes RPE/RPC et détermination de la quantité d'oxygène nécessaire

Pour les systèmes appartenant à la famille des nickelates, un bon contrôle de la quantité d'oxygène est important car une sous-stœchiométrie en oxygène entraîne une détérioration importante des propriétés de la transition métal-isolant. Par exemple, Nikulin et al. **[11]** montrent que même pour de faibles valeurs de δ dans les composés $NdNiO_{3-\delta}$ et $SmNiO_{3-\delta}$, on note un changement important des propriétés de transport. A partir de la valeur critique de $\delta = 0,29$ la structure ne cristallise plus sous la forme pérovskite et Nikulin et al. observent le composé $Nd_4Ni_3O_{10}$ qui ne transite pas.

Afin d'établir le flux de gaz nécessaire à l'oxydation de notre dépôt, nous avons tracé l'évolution de la tension sur les deux cibles en fonction du débit d'oxygène. Pour cette étude, le flux d'argon a été fixé à 50 sccm et le flux d'oxygène variait de 0 à 10 sccm. Le contrôle des paramètres électriques s'effectuait en puissance avec 80 W appliqué sur la cible de La et 45 W appliqués sur la cible de Ni. Ces valeurs de puissance ont été préalablement établies comme les valeurs donnant le ratio stœchiométrique La : Ni = 1 : 1. La pression dans la chambre était maintenue à 1 Pa. La **Figure 62** reporte la tension relevée sur les cibles de nickel et de lanthane lors des cycles de débits en oxygène.

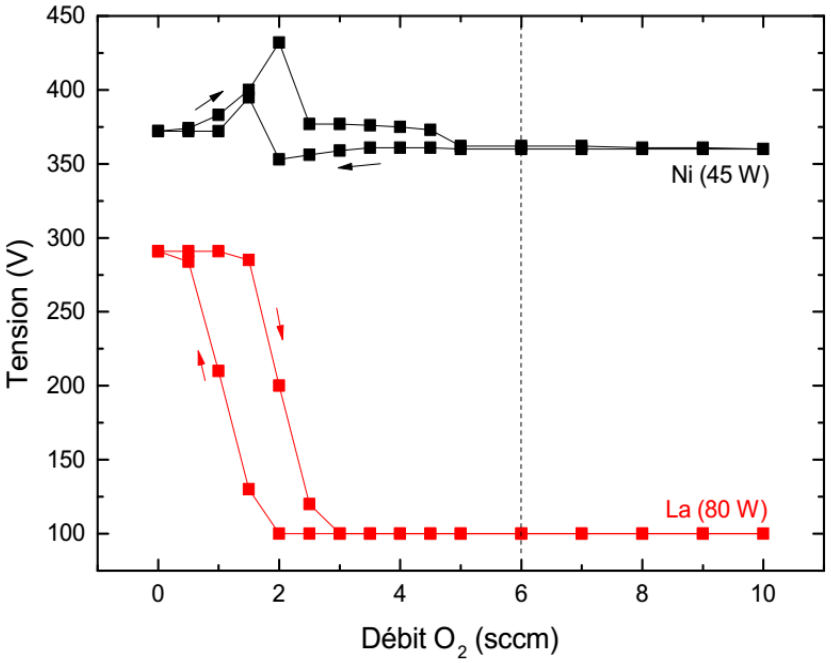

Figure 62. Courbes RPE-RPC pour des dépôts de $LaNiO_3$ à 1 Pa

Lors du cyclage, on observe que les deux métaux présentent une boucle d'hystérésis bien prononcée pour des quantités d'oxygène assez faibles – jusqu'à 5 sccm pour le nickel et jusqu'à 2,5 sccm pour le lanthane. On peut remarquer que l'hystérésis du lanthane est plus élargie dans le cas de la co-pulvérisation avec le nickel qu'avec le cobalt. L'hystérésis du nickel quant à lui, se caractérise par la présence d'un pic qui apparaît pour un débit d'oxygène de 2 sccm. Cela peut être attribué à l'état physicochimique de la surface qui tend à se recouvrir d'une couche isolante lors de l'introduction de l'oxygène (la conductivité diminue en augmentant le potentiel de la décharge pour une densité de courant constante).

Afin de se placer dans le mode réactif, nous avons choisi un débit du gaz réactif au-delà de 6 sccm. Dans un premier temps, nous avons travaillé avec 8 sccm d'oxygène.

IV.1.2 Caractérisation structurale

Les couches minces amorphes de $LaNiO_3$ élaborées ont été recuites sous air à pression atmosphérique. Nous avons suivi le même protocole que pour $LaCoO_3$ avec l'utilisation de paliers de 20°C dans la plage de températures comprises entre 500 et 600°C pendant 2, 5 et 10 min. Les diffractogrammes DRX ont été ensuite réalisés pour caractériser la structure cristalline du matériau synthétisé. Dans un premier temps, nous nous limitons à l'analyse du film de 200 nm (90 min de dépôt).

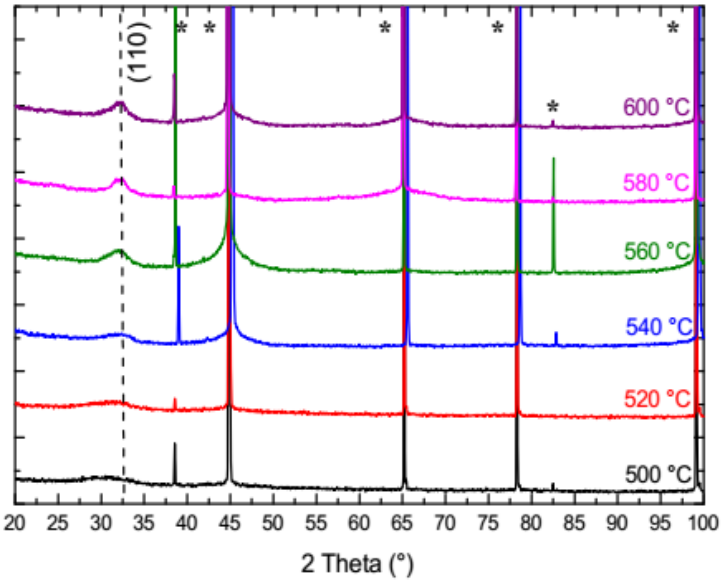

Figure 63. Clichés de diffraction des rayons X pour les échantillons de 200 nm recuits pendant 10 minutes
L'astérisque « * » désigne les pics correspondant au substrat d'aluminium

Comme pour la cobaltite, le meilleur résultat a été obtenu pour les échantillons recuits pendant 10 minutes. La cristallisation de la phase $LaNiO_3$ dont le pic (110) peut être indexé dans la phase rhomboédrique, apparaît au voisinage de 32,90° (JCPDS 41-0344) pour des températures de recuit supérieures à 540°C. Les structures formées sont nanocristallines avec une taille de grain d'environ 5,5 nm.

Malgré l'optimisation du débit d'oxygène à l'aide des courbes RPE/RPC, la mauvaise cristallinité peut s'expliquer par une quantité d'oxygène insuffisante dans la chambre de dépôt. En effet, comme cela a été démontré dans les travaux précédents **[12,13]**, afin de saturer le matériau avec l'oxygène et assurer l'oxydation du nickel, le ratio optimal Ar : O_2 est de 3 : 1. Dans notre cas, nous avons utilisé un débit de 8 sccm d'O_2 pour 50 sccm d'Ar ce qui nous donne Ar : O_2 = 6 : 1.

La synthèse de $LaNiO_3$ dans nos conditions « douces » est possible, mais comme notre objectif est la formation de nickelates possédant une transition métal-isolant, nous n'avons pas cherché à augmenter le débit d'oxygène. Cela à cependant été fait pour la pérovskite $NdNiO_{3-\delta}$ en fixant le ratio Ar : O_2 à 3 : 1.

IV.2 Étude du système $NdNiO_{3-\delta}$

Bien que la température de transition de $NdNiO_{3-\delta}$ soit trop basse (environ -70°C) pour l'application envisagée, l'étude de ce système peut être intéressante pour plusieurs raisons. La synthèse du nickelate de néodyme nous amènera à mieux maitriser l'élaboration et facilitera à son tour la synthèse de $SmNiO_3$ voire $EuNiO_3$. Elle sera aussi utile pour la création de solutions solides de pérovskites de terres rares (par exemple $Sm_{1-x}Nd_xNiO_3$ et $Eu_{1-x}Nd_xNiO_3$ qui présentent une température de transition ajustable aux environs de 100°C). En effet, il est possible d'augmenter significativement la température de la transition par substitution du néodyme par du samarium ou de l'europium **[14]** qui présentent respectivement une température de transition de 120 et 150°C.

IV.2.1 Choix des paramètres de dépôt

Afin de permettre les caractérisations électriques, les films ont été déposés sur les substrats de silicium (100) avec la machine de dépôt à rotation de type « recherche ». La distance cible/substrat de 9 cm a été conservée pour les deux cibles, ainsi que la vitesse de rotation du porte substrat à 9 RPM. La pression dans la chambre a elle aussi été maintenue à 1 Pa, avec un contrôle en puissance sur les cibles.

IV.2.1.1 Étude du régime RPE/RPC, du rapport atomique Nd/Ni et de l'épaisseur des films

Dans un premier temps, une série de dépôts avec une puissance fixe appliquée sur la cible de nickel et une puissance variable sur la cible de néodyme a été effectuée afin de définir les paramètres électriques donnant le rapport Nd : Ni = 1 : 1. L'évaluation semi-quantitative par EDS a montré que ce ratio est atteint pour des puissances de 40 et 140 W appliquées respectivement sur le nickel et le néodyme. Les courbes RPE-RPC à 50 sccm d'argon et 1 Pa ont ensuite été tracées (**Figure 64)** pour établir la quantité d'oxygène nécessaire au passage en mode de pulvérisation réactive (RPC).

Le mode métallique (RPE) est caractérisé par une tension de pulvérisation de l'ordre de 320 V pour la cible de nickel et de 240 V pour la cible de Nd ce qui s'explique par la différence de coefficient d'émission des électrons secondaires entre ces deux métaux. Lors du cyclage, pour les deux cibles, on observe les boucles d'hystérésis aux débits d'oxygène compris entre 2 et 6 sccm. Au-delà de ces débits, un second régime stable qui correspond au régime RPC est atteint.

Afin de garantir l'oxydation totale des deux cibles et d'assurer un régime de pulvérisation réactive stable, il convient de travailler à un débit de gaz égal ou supérieur à 7 sccm. Néanmoins, compte tenu de la faible cristallisation obtenu avec un débit de 8 sccm dans le cas du lanthane, nous avons fait le choix d'un débit plus élevé en oxygène à 17 sccm soit un ratio Ar : O_2 = 50 : 17.

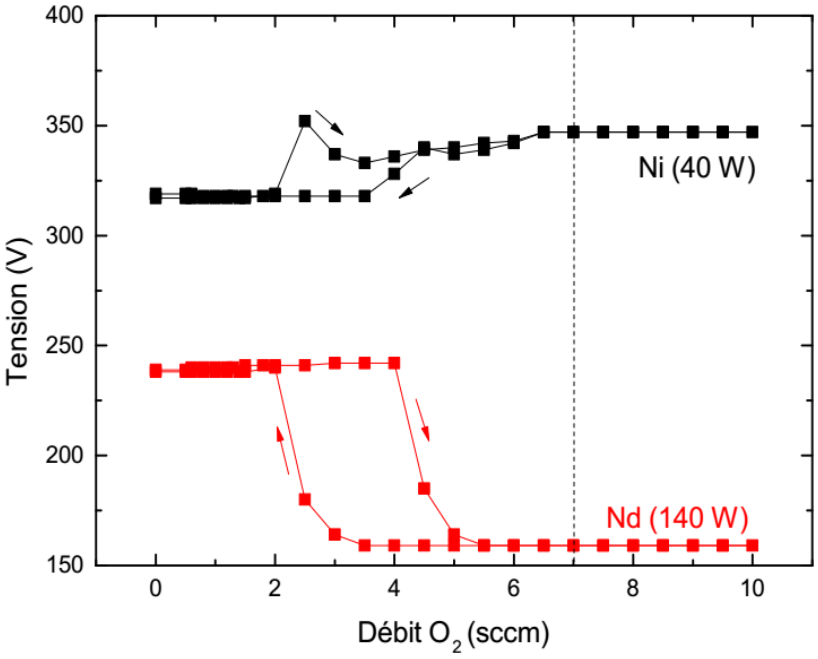

Figure 64. Courbes RPE-RPC pour des dépôts de $NdNiO_{3-\delta}$ à 1 Pa

La **Figure 65** montre l'évolution de l'épaisseur du film amorphe de $NdNiO_{3-\delta}$ en fonction de la durée de dépôt. Comme pour le cas de $LaCoO_3$, nous évaluerons les performances thermochromes de films ayant des épaisseurs différentes. Les temps de dépôt étant assez importants (**Tableau 12)**, nous nous limiterons à l'étude des films de 200 et 400 nm d'épaisseurs.

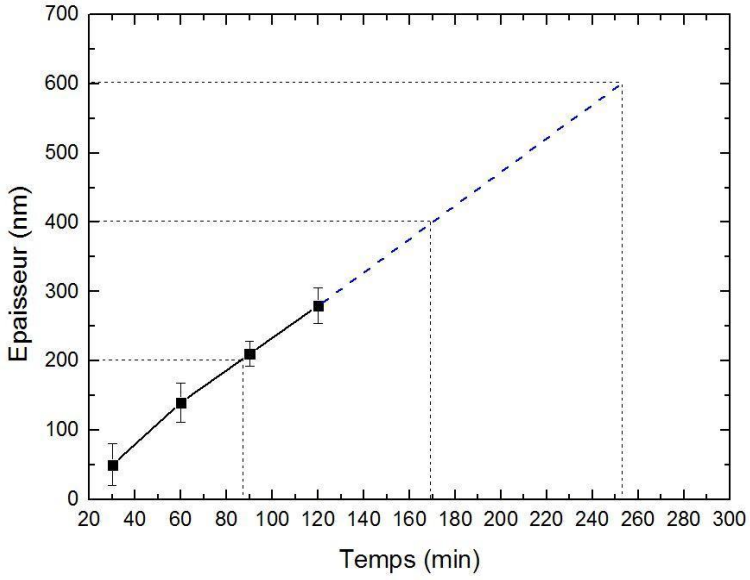

Figure 65. Évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt pour le film de $NdNiO_{3-\delta}$

Tableau 12. Temps de dépôts associés à l'épaisseur voulue

Epaisseur (nm)	Durée (min)
200	87
400	170
600	250

IV.2.2 Détermination des paramètres de recuit

Les clichés de diffraction pour les films de 400 nm d'épaisseur recuits pendant 10 minutes, pour lesquels on obtient la cristallisation la plus complète, entre 500 et 600°C sont présentés sur la **Figure 66**. Les diffractogrammes montrent que les conditions choisies sont suffisantes pour cristalliser la pérovskite. Ainsi, sa formation débute à 520°C avec l'apparition du premier pic (112) correspondant à la structure orthorhombique *Pnma* (JCPDS 79-2456).

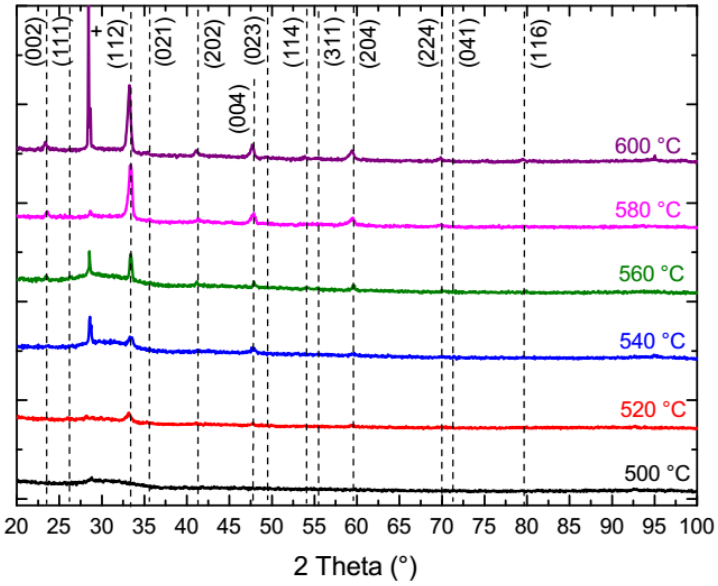

Figure 66. Clichés de diffraction des rayons X pour les échantillons de 400 nm d'épaisseur recuits pendant 10 minutes. Le symbole « * » désigne les pics correspondant au substrat de silicium

La structure orthorhombique est observée pour l'ensemble des températures de recuit. Cela suppose une perte modérée en oxygène pour nos films pendant le recuit. En effet, comme il a été montré auparavant, la sous-stœchiométrie en oxygène provoque un changement structural vers la phase rhomboédrique $R\bar{3}c$. D'après les résultats présentés dans la thèse de A. Boileau **[12],** une perte d'oxygène assez significative δ = 0,12 doit avoir lieu pour qu'une telle transition se produise.

Dans notre cas, la stabilisation du cation de nickel est assurée par deux conditions simultanées – une pression de dépôt basse (permettant une structure dense défavorable à la diffusion de l'oxygène) et une durée courte de traitement de cristallisation limitant ainsi la perte en oxygène. On constate alors que les conditions de dépôt et de recuit choisies sont bien adéquates pour la synthèse de la pérovskite $NdNiO_{3-\delta}$ orthorhombique.

IV.2.3 Caractérisation électrique

De nombreuses travaux reportent l'évolution de la résistance électrique en fonction de la température du nickelate de néodyme **[15-17]** ce qui nous permet d'avoir des références pour nos échantillons.

Afin d'évaluer l'influence de la possible perte d'oxygène incorporée pendant le dépôt, nous avons mesuré la résistance d'un film recuit sous air à 600°C pendant 5 h. En le comparant au film recuit 10 min l'effet d'une perte en oxygène pourrait être mise en évidence. Les résultats des mesures sont présentés sur la **Figure 67.**

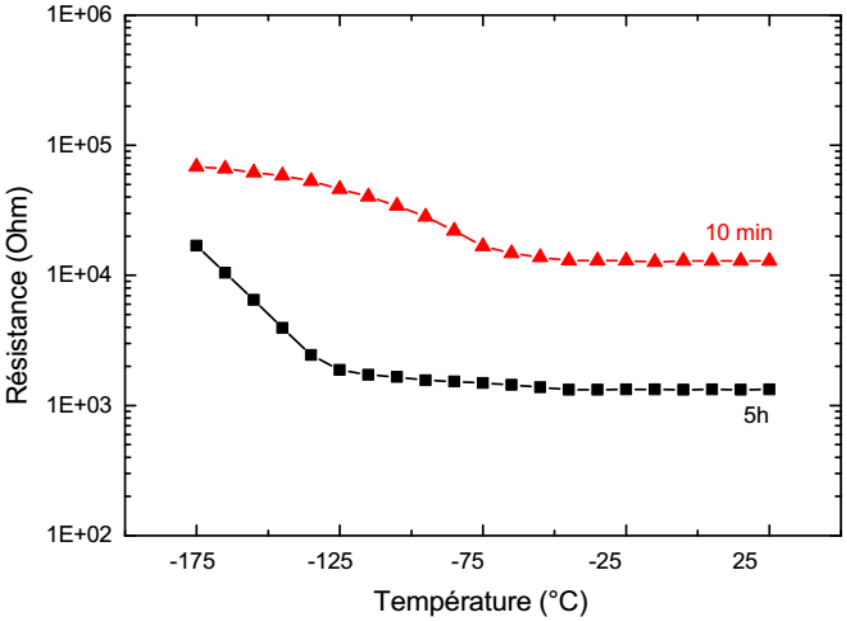

Figure 67. Evolution de la résistance électrique en fonction de la température pour les films de $NdNiO_{3-\delta}$ recuits à 600°C pendant 10 minutes et 5 heures

On constate que les deux échantillons présentent bien une transition métal-isolant à -68 et -103°C pour les films recuits respectivement 10 minutes et 5 heures. Un tel décalage de la T_{MI} avec le temps de traitement des films déposés sur substrats de silicium a déjà été discuté par Zaghrioui dans sa thèse de doctorat **[18]**. Avec l'enrichissement en oxygène dû à la forte pression imposée (190 bar), il observe que la température de transition augmente avec l'augmentation de la durée du recuit (**Figure 68 – a**). Il a proposé deux explications possibles à ce phénomène – la teneur en oxygène et l'influence du substrat, ou, plus particulièrement, l'influence des contraintes à l'interface couche-substrat sur la modification des paramètres de maille du film.

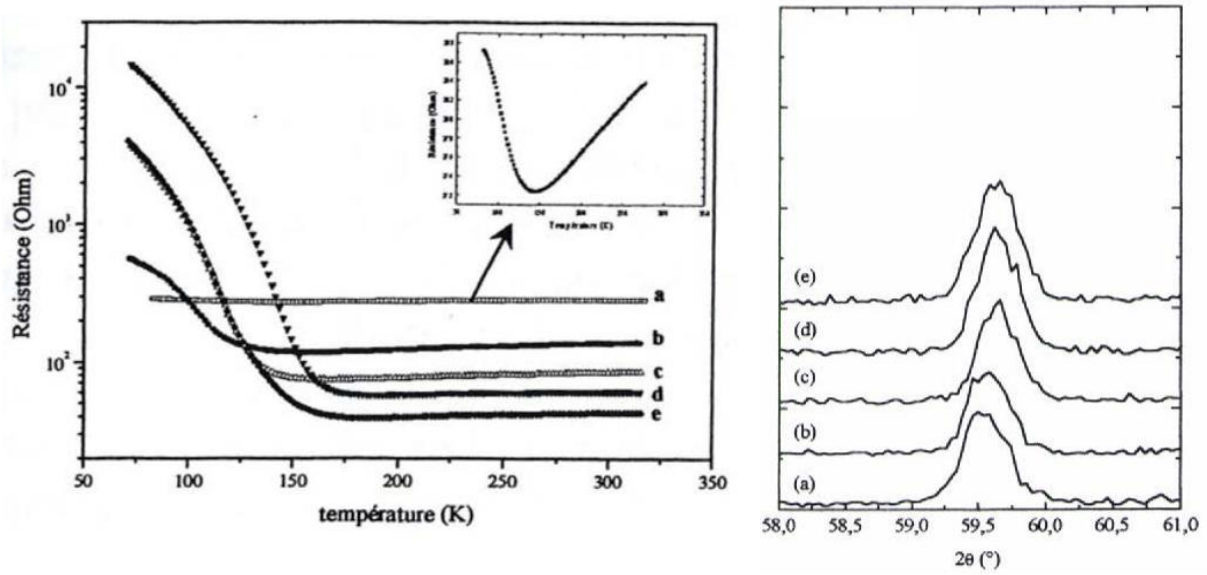

Figure 68. a – résistance électrique de couches minces de $NdNiO_{3-\delta}$ déposées sur silicium et recuites sous une pression d'oxygène de 190 bar et b – agrandissement de la zone 58 – 61° du diffractogramme qui montre la présence de contrainte avec le décalage du pic vers les grands angles quand on augmente le temps de recuit ; a – 30 min, b – 4 h, c – 1 jour, d – 2 jours et e – 4 jours à 800°C [18]

Pour justifier la deuxième hypothèse, Zaghrioui présente un exemple d'évolution d'un pic caractéristique autour de 59° qui montre un décalage vers les plus grands angles, engendré par la présence des contraintes (**Figure 68 – b)** avec les pics à 59,57° et 59,62° pour les recuit de 30 minutes et 4 jours respectivement. Cependant si on suit le pic situé dans la même zone pour nos échantillons **(Figure 69 – b)**, on observe un décalage bien moins significatif et par conséquent, il ne semble pas que dans notre cas le décalage de la T_{MI} soit dû à la présence de contrainte mais peut être une légère perte en oxygène non détectable en DRX. En effet, pour des δ jusqu'à 0,20 Nikulin et al. **[11]** n'observe pas décalage du pic (112).

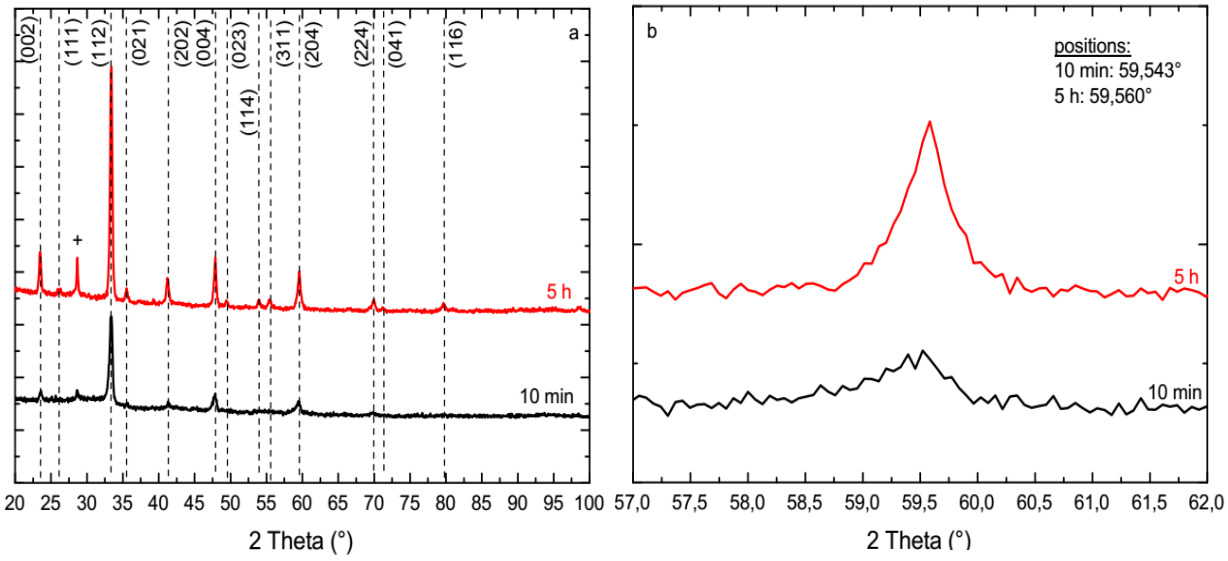

Figure 69. Clichés de diffraction (a) et agrandissement de la zone 57-62° (b) pour les films recuits pendant 10 minutes et 5 heures

Les clichés de diffraction après 5 heures de recuit présentent des pics plus intense et par conséquent une cristallisation plus importante dans le cas du recuit prolongé.

On observe également que la résistance de l'état métallique diminue avec la température. La littérature nous propose deux explications pour ce phénomène. Dans ses travaux sur les nickelates de lanthane, Gayathri et al. **[19]** observent que la diminution de la résistance de l'état métallique est liée avec une perte en oxygène. Une autre explication possible proposée par Blasco et al. **[20]** est la diminution de la surface des joints de grains suite à l'augmentation de la taille de ces derniers.

Dans notre cas, les calculs de la taille de grain par la relation de Scherrer nous indiquent bien une augmentation, avec une taille de 19,5 nm calculée pour l'échantillon recuit pendant 10 minutes qui augmente jusqu'à une taille d'environ 23 nm pour l'échantillon recuit pendant 5 heures. Cette augmentation de taille est trop faible pour expliquer la diminution de la résistance dans l'état métallique entre les deux échantillons (dans ses travaux, pour un changement de résistance de l'état métallique du même ordre Blasco rapporte une augmentation de la taille de grain de 10 à 41 nm). Par conséquent, la différence observée serait donc plutôt dû au changement de la stœchiométrie en oxygène dans les films.

Nous avons étudié la possibilité de synthétiser les couches minces de $NdNiO_{3-\delta}$ sous des conditions « douces » avec un recuit rapide. Un effet thermochrome est présent, mais comme

expliqué auparavant, la température de transition située vers -70°C et bien évidement trop basse pour l'application envisagée. Par conséquent, nous avons cherché à synthétiser $SmNiO_{3-\delta}$ qui n'a jamais été réalisé en pulvérisation cathodique magnétron dans ces conditions « douces » de synthèse.

IV.3 Étude du système $SmNiO_{3-\delta}$

Le matériau thermochrome $SmNiO_{3-\delta}$ est le système le plus intéressant parmi les trois étudiés dans ce travail. Ce matériau, stable sous conditions oxydantes aux hautes températures, transite au voisinage de 130°C. Cette température est légèrement trop élevée pour garantir une température de stagnation de 150°C mais son association avec du lanthane et du néodyme permet d'abaisser la température de transition vers 100°C **[4,21]**. Par conséquent, la synthèse de $SmNiO_{3-\delta}$ est un réel challenge pour parvenir à mettre au point une couche sélective intelligente à partir de matériaux pérovskites.

IV.3.1 Choix des paramètres de dépôt

Comme dans le cas du lanthane et du nickel, nous avons commencé l'élaboration de $SmNiO_{3-\delta}$ avec la détermination des paramètres électriques nécessaires à l'obtention d'un film homogène en composition.

Les films ont été déposés en mode réactif dans la machine à rotation de type « recherche ». Comme pour les autres matériaux étudiés, les cibles métalliques pures (99,95%) de Sm et de Ni étaient éloignées du porte échantillon de 9 cm avec un contrôle des générateurs en puissance. La cible de nickel était alimentée par une source DC (Maxim) et celle de samarium par une source DC pulsé (Pinnacle). Le porte échantillon tournait à la vitesse constante de 9 RPM avec une pression de travail dans la chambre fixée à 1 Pa.

Il a été établi que le ratio stœchiométrique Sm : Ni = 1 : 1 est atteint pour les puissances de 60 W et 35 W appliquées respectivement sur les cibles de Sm et de Ni. Ces valeurs de puissances ont été retenues pour la suite des travaux.

IV.3.2 Régimes RPE/RPC et épaisseur de film

Comme pour les autres nickelates, nous savons que l'oxydation finale de $SmNiO_{3-\delta}$ dépend de la quantité d'oxygène qui a été introduite dans la structure avant le dépôt. Par conséquent, il est important de s'assurer que l'on travaille bien en mode RPC et que le débit d'oxygène est suffisant. Nous avons donc tracé les courbes d'hystérésis de deux cibles pulvérisées simultanément en variant le débit d'oxygène entre 0 et 10 sccm. La **Figure 70** reporte les valeurs de tension relevées sur les cibles lors des cycles en débit d'oxygène.

Le mode métallique, qui est observé en absence d'oxygène, est caractérisé par une tension de pulvérisation de l'ordre de 370 V pour la cible de nickel et de 320 V pour la cible de samarium. Pour ce dernier, la boucle d'hystérésis est observée pour des débits d'oxygène entre 0,5 et 7 sccm. Le régime composé stable est alors atteint pour des quantités d'oxygène supérieures. On peut remarquer que l'hystérésis pour la cible de nickel est différente de celle observée pour $NdNiO_{3-\delta}$ (**Figures 64**). Il est important de noter que dans le cas de co-pulvérisation avec le samarium, le régime élémentaire de nickel est plus prolongé et se maintient jusqu'à un débit de 8,5 sccm.

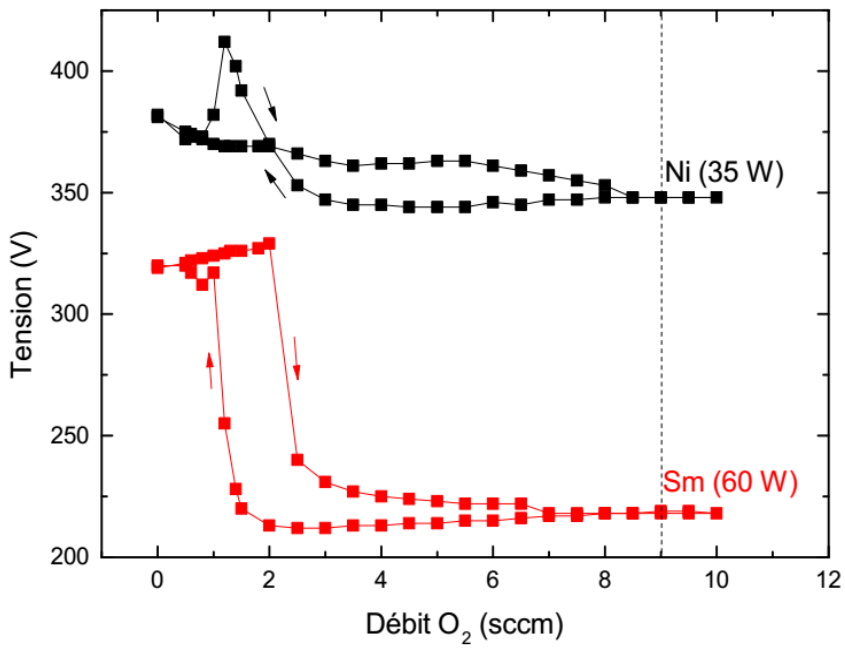

Figure 70. Courbes RPE-RPC pour des dépôts de $SmNiO_{3-\delta}$ à 1 Pa

On peut constater que pour les deux cibles, le mode RPC complète est atteint à partir du débit d'oxygène de 8,5 sccm. Par conséquent, nous avons repris les conditions de dépôt de $NdNiO_{3-\delta}$ des débits d'argon et d'oxygène de 50 et 17 sccm, ce qui correspond à un ratio Ar : O_2 = 3 : 1 finalement optimal pour la synthèse de ce type de matériaux.

Pour établir le lien entre la durée du procédé et l'épaisseur du film obtenu, une série de dépôts de différentes durées a été effectuée sous les conditions établies auparavant. Les films ont été déposés sur les substrats de silicium et leur épaisseur a été évaluée par profilométrie optique.

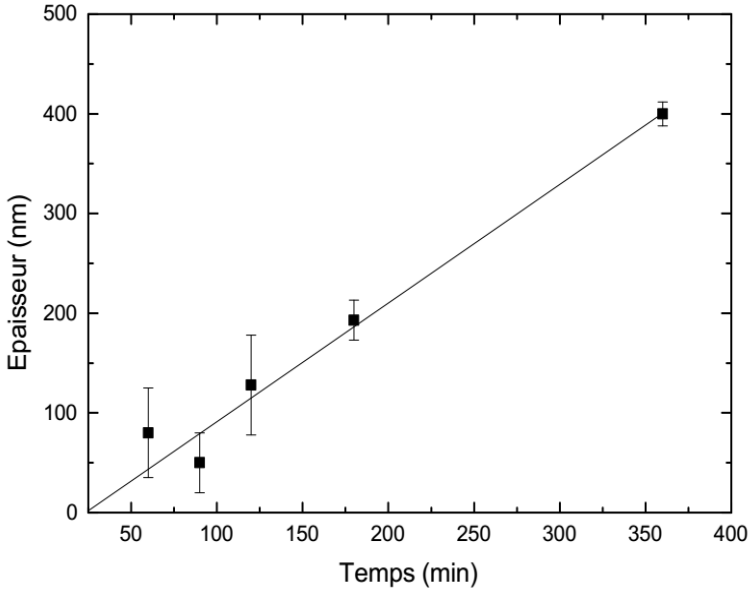

Figure 71. Évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt pour le film de $SmNiO_{3-\delta}$

Tableau 13. Temps de dépôts associés à l'épaisseur

Epaisseur (nm)	Durée (min)
200	179
400	358
600	537

Comme le montre la **Figure 65**, les épaisseurs mesurées pour les durées de dépôt de 30 et 60 minutes sont bien éloignées de la ligne moyenne. En effet, cela peut être expliqué par les limitations de la profilométrie optique pour laquelle l'incertitude de mesure pour les épaisseurs inférieures à 100 nm est assez élevée. Néanmoins, ces résultats nous permettent d'établir l'épaisseur du film en fonction de temps de dépôt. On peut constater que parmi les trois systèmes considérés pour ce travail, la vitesse de dépôt de $SmNiO_{3-\delta}$ est la plus faible. Dans un premier temps nous nous limiterons alors à l'étude des films dont l'épaisseur est de 400 nm.

IV.3.3 Détermination des paramètres de recuit

Les films ont été déposés sur des substrats d'aluminium qui est le substrat utilisé pour les capteurs solaires. Les films amorphes ont ensuite subi un recuit de cristallisation sous air. Comme pour $LaNiO_3$ et $NdNiO_{3-\delta}$, les temps de recuit choisis étaient de 2, 5 et 10 minutes.

Comme le montre les diffractogrammes sur la **Figure 72 – a** et **b**, les températures se trouvant dans l'intervalle choisi n'entraînent pas la cristallisation de $SmNiO_{3-\delta}$. Plusieurs auteurs ont publié des données concernant les recuits des films de $SmNiO_{3-\delta}$ stabilisés par épitaxie sur les différents substrats **[22,23]** et la température de début de la formation du matériau a été rapportée à 680°C. Par conséquent, il semble que la température de recuit soit trop faible, ce qui va nous poser un problème car le point de fusion d'aluminium est d'environ 660°C. Il sera impossible d'augmenter la température de recuit sauf à utiliser un autre support métallique tel que le cuivre. Dans un premier temps, nous avons choisi des substrats de silicium (100) polis double faces afin d'analyser les mécanismes de cristallisation de $SmNiO_{3-\delta}$. Un tel choix de substrat nous permet non seulement d'étudier la formation de la pérovskite aux plus hautes températures, mais aussi d'examiner le comportement optique des films obtenus dans le domaine infrarouge en transmittance.

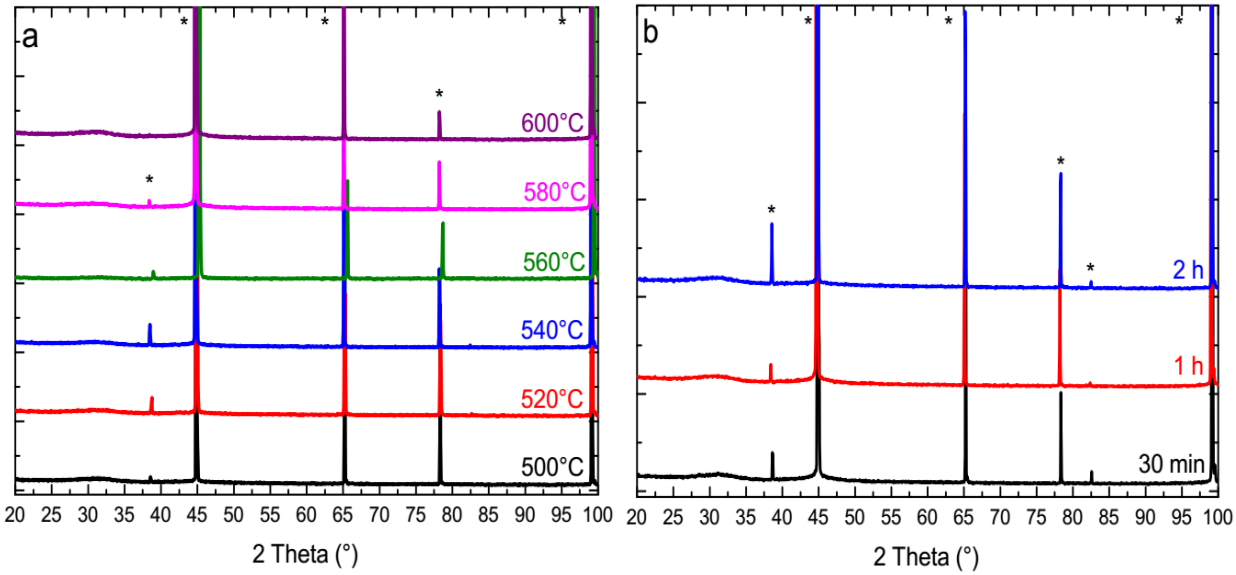

Figure 72. Clichés de diffraction des rayons X pour les échantillons de $SmNiO_{3-\delta}$ recuits a – pendant 10 minutes ; b – à 600°C pour les temps différents. Le symbole « * » désigne les pics correspondant au substrat d'aluminium

Les recuits ont alors été faits par pas de 20°C pour des températures allant de 610 à 750°C. La limite de 750°C correspond à la température maximale du four. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont présentés sur la **Figure 73**.

La cristallisation de $SmNiO_{3-\delta}$ est initiée 2 minutes après le début du traitement pour la température de 650°C. Le premier pic caractéristique de la structure orthorhombique (JCPDS PDF 51-0391) commence à apparaître à 33,44°. Avec l'augmentation de la température, ce pic devient de plus en plus intense et à partir de 710°C, on observe alors deux autres pics qui apparaissent pour 47,93° et 59,57°.

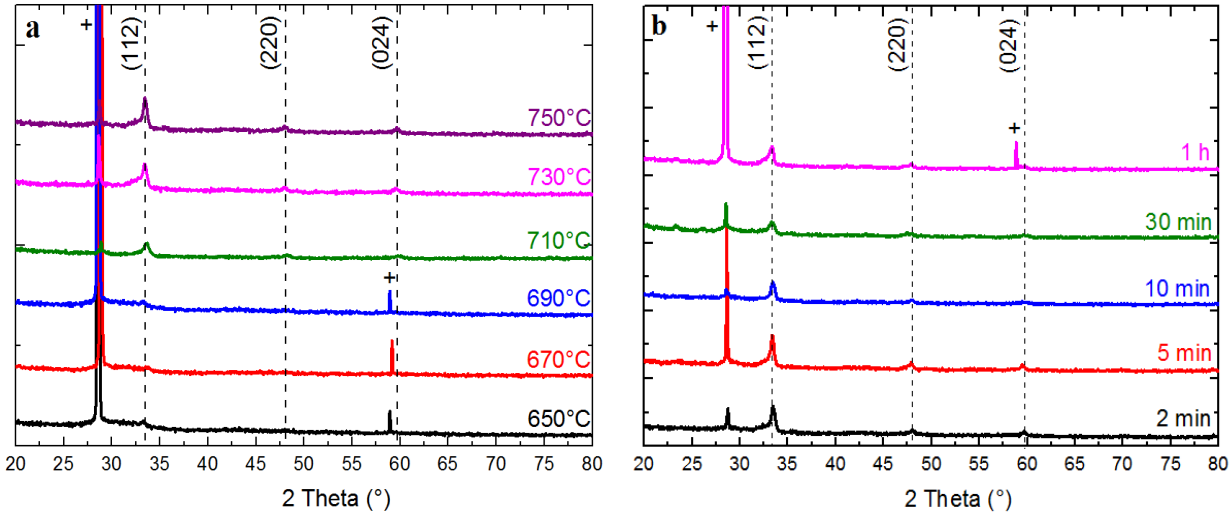

Figure 73. Clichés de diffraction des rayons X pour les échantillons de $SmNiO_{3-\delta}$ recuits a – pendant 2 minutes ; b – à 750°C pendant les temps différents. Le symbole + désigne les pics correspondant au substrat de silicium

L'augmentation du temps de recuit semble avoir un effet négatif sur la cristallinité de $SmNiO_{3-\delta}$. On peut ainsi remarquer que l'intensité du pic principal (112) devient moins intense avec la température. On peut soupçonner qu'un tel effet peut être dû à la perte d'oxygène introduit dans la structure pendant la phase de dépôt et la réduction partielle du cation Ni^{3+} en Ni^{2+}.

Dans ses travaux évaluant l'influence des conditions de recuit sur la réduction de Ni^{3+} et les propriétés thermochromes de $NdNiO_{3-\delta}$, Nikulin et al. **[11]** montrent que pour le recuit sous une pression d'O_2 constante de 1 bar, la perte d'oxygène pendant le traitement est progressive et dépend linéairement de la température **(Figure 74)**. Ainsi, pour le recuit long de 50 heures

à 750°C, le déficit en oxygène atteint la valeur δ = 0,25 qui est très proche de la valeur critique à la formation de la pérovskite (δ = 0,29 atteint à 800°C) et à laquelle la transition métal-isolant devient très faible. Comme la stabilité thermodynamique de la famille $ReNiO_3$ diminue avec le rayon du cation Re^{3+} **[7]**, on pourrait s'attendre à une sous-stœchiométrie en oxygène assez importante dans $SmNiO_{3-\delta}$ recuit à 750°C. Cependant, vu les durées des recuits très courtes comparées à celles rapportées, on peut quand-même espérer limiter la perte en oxygène.

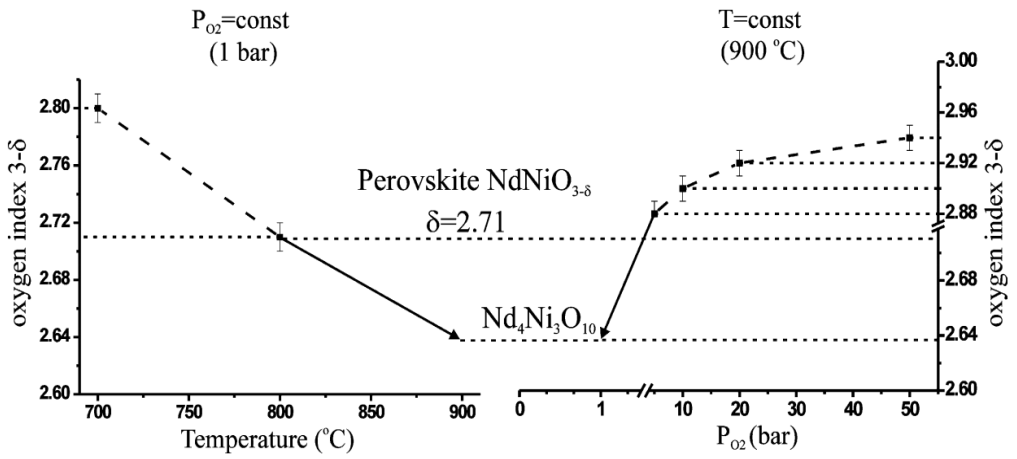

Figure 74. Stœchiométrie en oxygène du système $NdNiO_{3-\delta}$ en fonction des conditions de traitement thermique [11]

IV.3.4 Evaluation des propriétés optiques par FTIR des films de $SmNiO_{3-\delta}$ recuits

Les mesures FTIR ont été faites en transmittance par pas de 10°C pour des températures entre 30 et 250°C. Un matériau ayant les meilleures propriétés thermochromes dans l'infrarouge sera celui dont la transmittance autour de 8 micron diminuera de façon importante lorsque la température augmente, avec un contraste maximum (différence entre la transmittance dans l'état isolant et dans l'état métallique). On rappelle que la longueur d'onde de 8 µm est prise comme référence car elle correspond à la température de fonctionnement du capteur solaire thermique.

La **Figure 75** présente les résultats des mesures pour les échantillons recuits à 750°C pendant 2 minutes et 2 heures. Les deux films montrent le passage plus ou moins prononcé de l'état

transparent (isolant) pour les valeurs des transmittances élevées vers l'état opaque (métallique) pour les valeurs de la transmittance plus basses. Comme il a été démontré dans les travaux de Torriss **[24,25]**, seul les films bien stœchiométriques possèdent un fort contraste optique. Compte tenu de l'allure des spectres FTIR, la pérovskite que nous formons est déficitaire en oxygène. Nous retrouvons les résultats de Capon et al **[9]** concernant la pérovskite $NdNiO_{3-\delta}$ qui sont confirmés par les mesures RBS reportées dans le travail de Boileau et al. **[12]** qui montrait une stœchiométrie $\delta = 0{,}12$. On constate qu'avec l'augmentation du temps de recuit, le comportement optique des films déficitaires en oxygène commence à se détériorer ce qui est caractéristique de la perte en oxygène. Par conséquent, le contraste optique ou le changement de la transmittance à 8 µm s'atténue avec l'augmentation de la durée de recuit. Ainsi, on passe d'un ΔT de 13% pour le film recuit pendant 2 minutes à ΔT = 8% pour le film recuit pendant 2 heures à la même température.

Une autre indication de la perte de l'oxygène pendant le recuit peut être liée au fait que les valeurs de transmittance enregistrées sont plus basses pour les échantillons recuits plus longtemps. Les mesures FTIR sur des couches minces différentes telles que du carbone type diamant **[26]** ou bien les oxydes de type ZnO **[27]** ou MgO **[28**] qui cherchait à établir l'influence de l'oxygène sur la transparence des films ont montré que cette caractéristique augmente avec la teneur de l'oxygène.

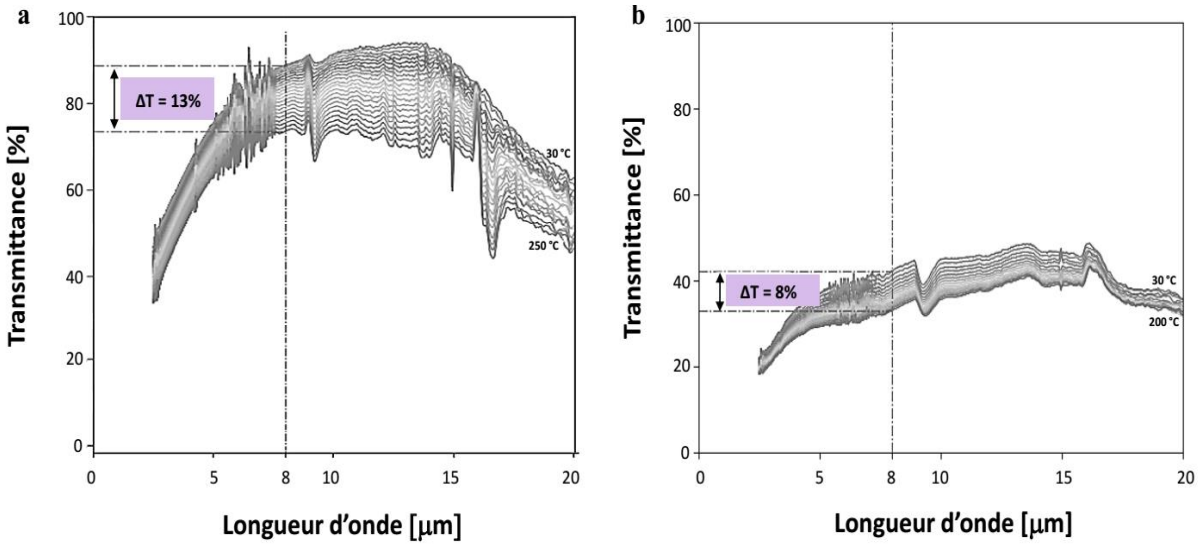

Figure 75. Courbes de transmittance à différentes températures pour des films de $SmNiO_{3-\delta}$ de 400 nm d'épaisseur recuits à 750°C pendant a – 2 minutes, b – 2 heures

Les propriétés optiques obtenues pour $SmNiO_{3-\delta}$ sont pour le moment assez décevantes. Cependant, nous avons pu confirmer le caractère thermochrome du matériau synthétisé sous les conditions « douces » de recuit rapide à l'air et les résultats obtenus peuvent être considérés comme le premier pas vers l'obtention d'une pérovskite thermochrome pour une application thermique solaire.

IV.3.5 Étude de la cinétique de cristallisation des films de $SmNiO_{3-\delta}$

Afin de mieux comprendre l'influence de la durée du recuit sur la croissance cristalline de $SmNiO_{3-\delta}$, nous avons suivi l'évolution d'un de ses pics caractéristiques en fonction du temps. Les mesures ont été faites sur un diffractomètre Bruker D8 Discover (rayonnement CoK_α λ = 1,79025 Å). Les échantillons ont été montés dans un four placé sur le goniomètre. Les acquisitions ont été pour une durée totale de 5 heures. La fenêtre angulaire a été choisie autour de la réflexion principale (112) de la phase orthorhombique se situant dans ce cas-là à 2θ = 39,00° (JCPDS PDF 80-1948). Les pics correspondant à la pérovskite pour quelques températures caractéristiques sont présentés sur la **Figure 76.**

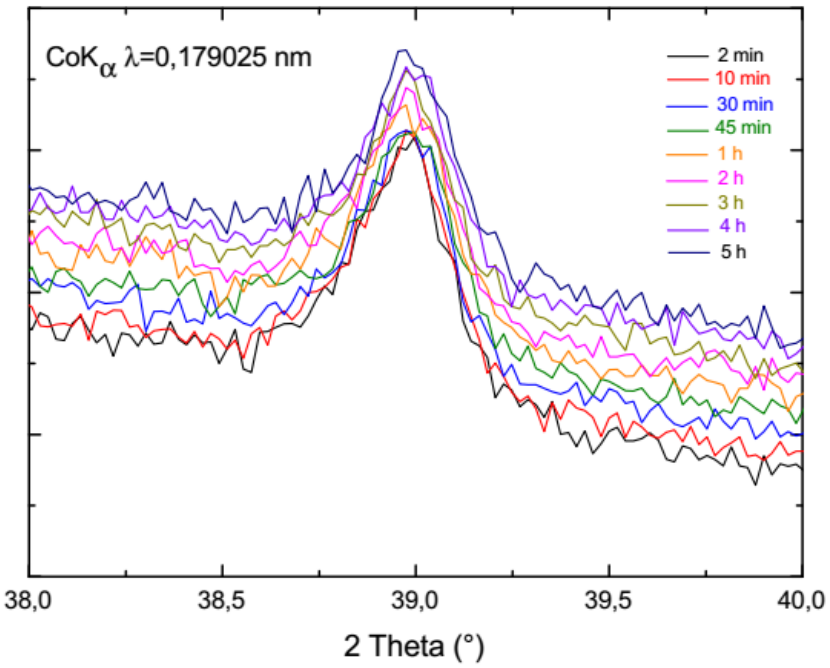

Figure 76. Evolution temporelle de la cristallisation suivie par DRX *in situ* d'un échantillon de $SmNiO_{3-\delta}$ amorphe de 400 nm d'épaisseur déposé sur silicium et recuit à une température de 750°C

Compte tenu de la différence du mode de chauffage entre le four utilisé pour cette étude (platine chauffante sous dôme de carbone) et le four Carbolite (chauffage par convection lors des recuits), il n'est pas possible de transposer directement les conditions du recuit. Les mesures ont été réalisées pour la température qui permet d'obtenir la meilleure cristallinité dans le four Carbolite c'est-à-dire 750°C.

Comme le montre la **Figure 76**, le pic de cristallisation (112) atteint son intensité maximale dès le début du traitement et demeure inchangé avec le temps. L'absence d'évolution du pic de cristallisation (112) est en contradiction avec le diffractogramme de la **Figure 73 – b** mais s'explique par le changement des conditions de recuit avec le four de la DRX. Nous avons alors entrepris d'analyser par spectrométrie photoélectronique par rayons X les films de $SmNiO_{3-\delta}$ recuits sous des conditions différentes afin de mieux comprendre le comportement du nickel pendant le traitement thermique.

IV.3.6 Détermination du degré d'oxydation de nickel

L'analyse par spectrométrie photoélectronique par rayons X permet de sonder les liaisons et le degré d'oxydation des éléments en présence, et leur évolution lors du recuit post-dépôt.

Nous avons étudié l'influence de la durée du traitement thermique à 750°C sur le degré d'oxydation du nickel. L'évaluation de l'état du nickel pour l'échantillon brut ainsi que pour les échantillons recuits pendant 2, 5, 10, 30 minutes et 2 heures s'est faite sur le niveau Ni 2p.

L'analyse XPS ne permet de sonder que quelques nanomètres, un décapage de la surface est alors nécessaire pour avoir une information représentative du film, l'extrême surface étant contaminée et/ou oxydée. Le décapage de la surface peut se faire à l'aide d'un canon à cluster d'argon (cluster d'argon de 100 à 2000 atomes, chargé une fois, d'énergie ajustable de 2 à 8 keV) ou par des ions argon monoatomique (de 0,5 à 3 keV). Les clusters d'argon sont adaptés pour retirer la contamination organique, mais ne permet pas de « creuser » la couche. Le canon à ion permet quant à lui de profiler le film à des vitesses de 0,2 à 1,5 nm/s. Cependant, il engendre une modification de la composition chimique avec un effet réducteur sur les métaux de transition **[29,30]**; un compromis doit donc être trouvé entre décapage suffisant pour obtenir une information représentative de la couche, sans trop l'altérer. Pour cela, deux analyses ont été réalisées, avec un décapage par cluster (1000 atomes, 2 keV, 60 s)

sur un XPS ThermoFischer ESCALAB 250 et avec un décapage ionique (Ar^+, 1 keV, 30 s) sur un XPS ThermoFischer K-Alpha. Les deux spectres niveau Ni 2p sont présentés sur la **Figure 77**.

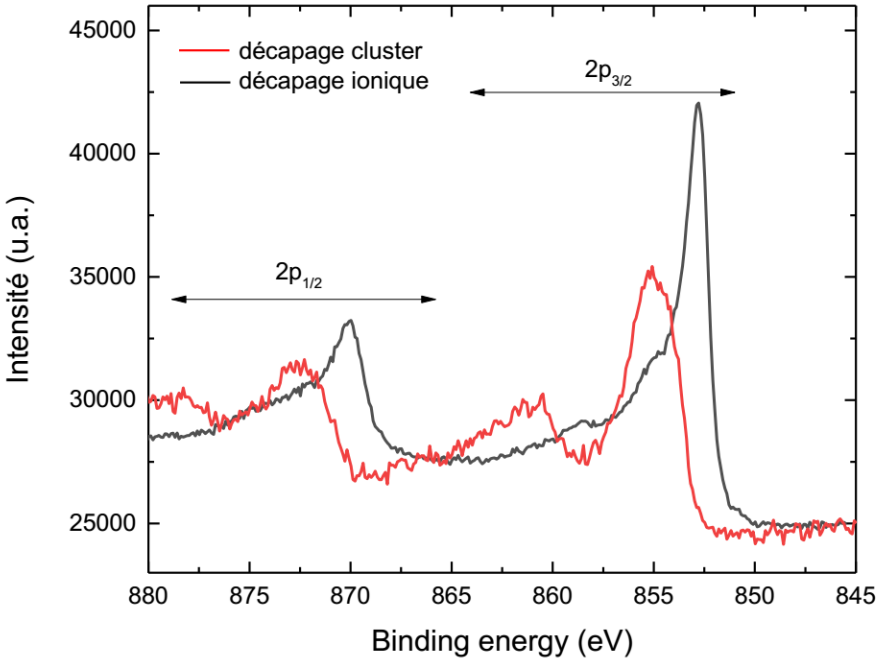

Figure 77. Spectres XPS réalisés sur le niveau Ni2p ; comparaison du décapage ionique et décapage cluster

Chaque spectre est composé de deux massifs, de 850 à 865 eV et de 865 à 880 eV, correspondant respectivement au niveau $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$. Chacun de ces massifs contient plusieurs contributions et l'interprétation complète du spectre du nickel est délicate, du fait de plusieurs contributions, parfois asymétriques, pour un même état de liaison, avec des décalages entre les états +II et +III très faible. Ici, la contribution à 852,9 eV est attribuée au nickel métallique **[31]**, présent uniquement après décapage ionique, du fait de l'effet réducteur, expliqué précédemment. Les contributions de 853 à 857 eV sont dues aux oxydes, tandis que la contribution large de 858 à 865 eV est due aux pics satellites.

Bien que la surface soit altérée lors de l'utilisation du canon à ion, l'interprétation des spectres se fera sur les analyses avec décapage ionique. Ce choix est justifié par une information récupérée plus en profondeur dans la couche et donc plus représentative des propriétés. Nous aurons aussi une comparaison des spectres plus précises, grâce à la correction des spectres en intensité par rapport à la contribution métallique (l'intensité du

spectre est normalisée à la contribution métallique). Ceci permet d'obtenir une comparaison fine entre les échantillons et de suivre l'évolution relative des contributions des différents oxydes.

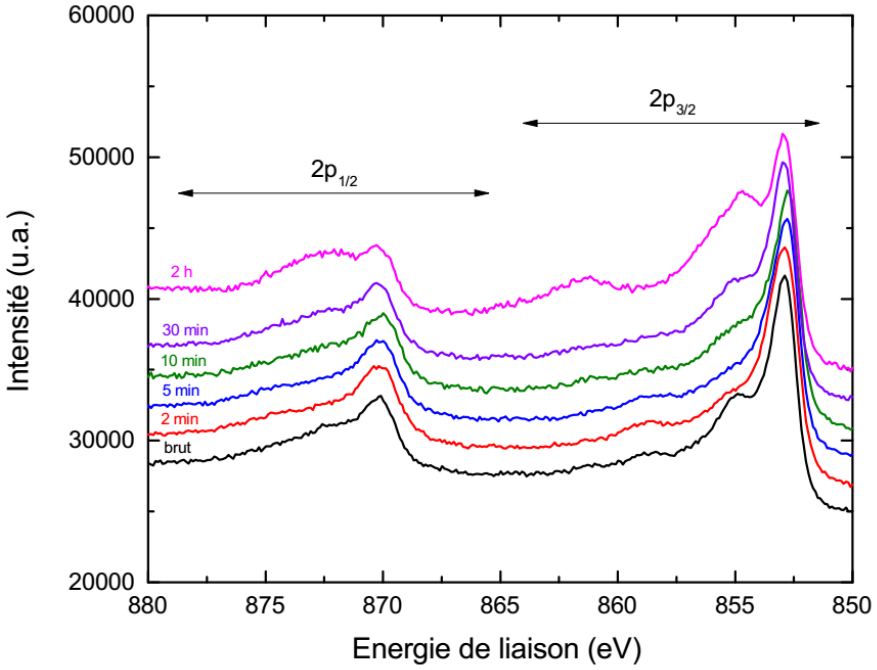

Figure 78. Spectres XPS réalisés sur le niveau Ni2p pour les échantillons avant le recuit et après le recuit à 750°C pendant 2, 5, 10, 30 minutes et 2 heures

En complément de la raie principale émise à 852,9 eV (nickel métallique), un autre massif est visible à 854,9 eV. Comme il a été montré dans la littérature **[32,33]**, l'étude du niveau Ni $2p_{3/2}$ permet de distinguer deux états d'oxydation du nickel, celui du Ni^{2+} au voisinage de 854,3 eV et celui du Ni^{3+} à proximité de 855,5 eV. Dans notre cas, la valeur mesurée est juste entre les deux et ne nous permet donc pas d'attribuer l'état d'oxydation du nickel avec certitude (impossible de distinguer les états d'oxydation Ni^{2+} et Ni^{3+}). Nous pouvons affirmer que la contribution oxyde tend à diminuer de 0 à 10 min de recuit, puis ré-augmente ensuite, de 30 min à 2 h de recuit. L'augmentation entre 30 min et 2 h pourrait correspondre à la réduction de Ni^{3+} en Ni^{2+}, via la perte de l'oxygène, mais il reste difficile de bien caractériser ce phénomène. Afin de mieux comprendre l'évolution de l'oxygène dans nos films, nous avons opté pour une analyse par spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) actuellement en cours.

Toutefois, l'évolution du profil d'oxygène (et d'autres éléments constituant les couches) a été analysée par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) dans la section suivante.

IV.3.7 Evaluation des profils des éléments par SIMS

Les profils SIMS pour les échantillons brut et recuit 2 minutes (**Figure 79 – a** et **b)** montrent un signal d'oxygène constant sur toute l'épaisseur du film. L'élargissement du signal de l'oxygène à l'interface film-substrat est attribué à la formation de la couche native de SiO_2. Pour le film recuit 2 heures (**Figure 79 – c)** par contre, on observe une diminution du signal d'oxygène à partir de la surface sur une profondeur d'environ 80 nm du film ce qui nous indique une perte en oxygène dans cette zone probablement à l'origine de la dégradation des propriétés optiques lors de l'augmentation de la durée du recuit.

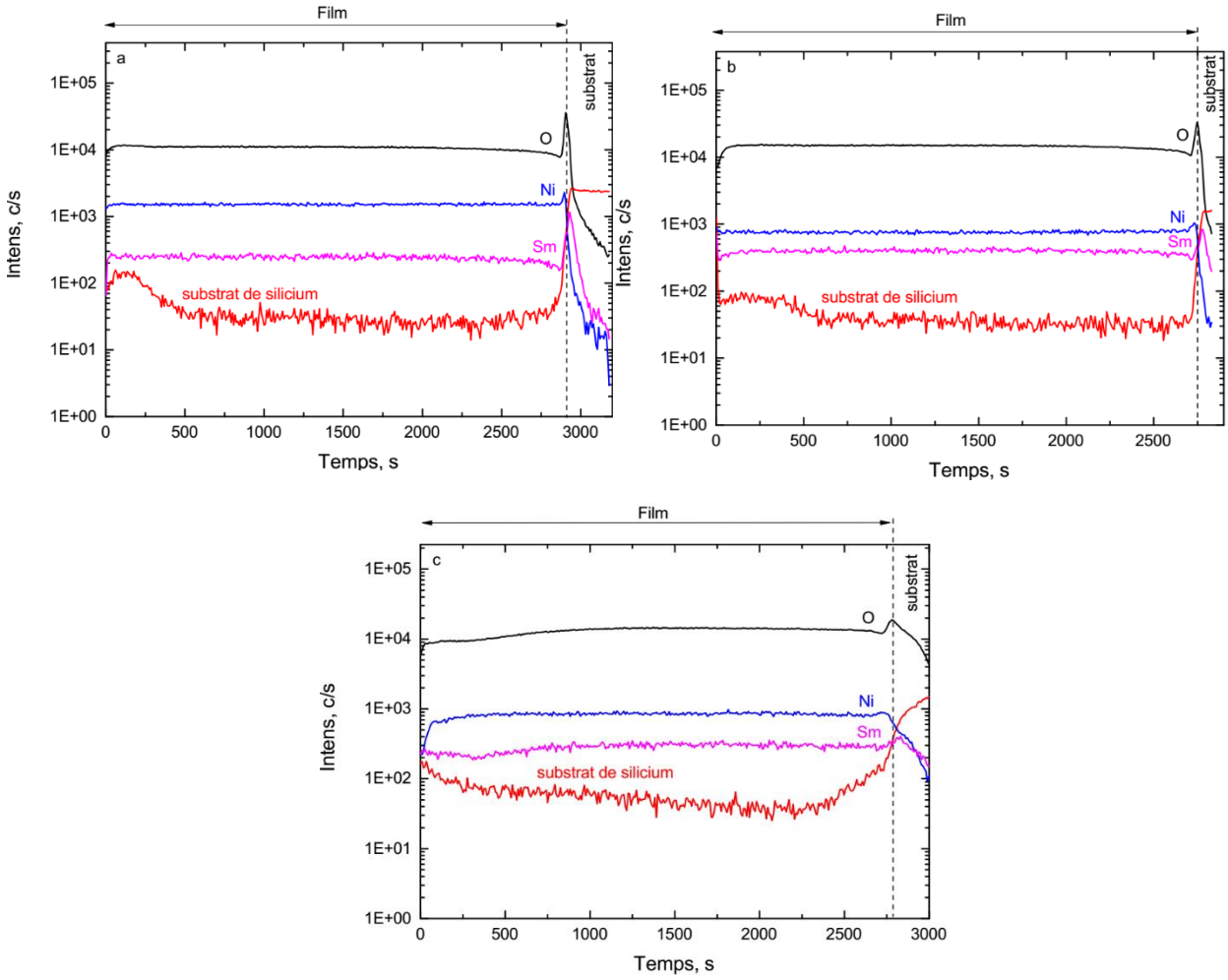

Figure 79. Profils SIMS pour les films de $SmNiO_{3-\delta}$ a – brut, b – recuit 2 minutes à 750°C, c – recuit 2 heures à 750°C

En même temps, on remarque que pour l'échantillon recuit plus longtemps, le profil de composition du silicium est étendu à l'intérieur de la couche à une profondeur correspondant à environ 90 nm indiquant sa diffusion en profondeur.

Concernant la diffusion du silicium, Kotake et al. **[34]** présentent les résultats de l'analyse SIMS pour une couche de nickel pur déposée sur substrat de silicium avec la formation du siliciure de nickel qui commence dès 450°C. Après 30 minutes de recuit, le film réagit complètement avec le substrat. On peut constater que pour 750°C, la durée courte de recuit de 2 minutes n'est pas suffisante pour engendrer la diffusion du silicium dans la couche. La diffusion du silicium pourrait influencer les propriétés physiques des films, mais mis à part une légère diffusion à l'interface le signal bruité montre l'absence de silicium dans le film.

La perte d'oxygène depuis la surface et sur environ ¼ de l'épaisseur explique probablement la diminution de l'effet thermochrome. Cela permet aussi d'expliquer le fait que l'on ne voit pas cette perte d'oxygène en diffraction des rayons X puisque cela ne concerne qu'une partie du film.

IV.4 Conclusions et perspectives

Dans ce quatrième chapitre nous avons étudié les différents paramètres de la synthèse de trois systèmes de nickelates de terres rares : $LaNiO_3$, $NdNiO_{3-\delta}$ et $SmNiO_{3-\delta}$.

Après la détermination des paramètres électriques nécessaires à l'obtention des films stœchiométriques, les échantillons amorphes ont subi un recuit « flash » de quelques minutes dont le but était de déterminer les conditions optimales pour la cristallisation des pérovskites. Les analyses de la structure et l'évaluation des propriétés électriques et optiques ont ensuite été faites afin de caractériser le comportement thermochrome des matériaux synthétisés.

La synthèse des films de $LaNiO_3$ était l'action préliminaire à l'élaboration de deux autres systèmes. Les caractérisations de ces films ont été alors limitées à l'analyse de la structure par DRX.

L'analyse DRX de la structure cristalline de $NdNiO_{3-\delta}$ a montré qu'une meilleure cristallinité est obtenue pour les films de 400 nm et que la pérovskite commence à se former pour la température de 520°C. L'analyse des propriétés de transport des dépôts a été réalisée par la technique 4 pointes évaluant la résistance électrique des couches en fonction de la

température. Les mesures ont été effectuées pour les échantillons recuits pendant 10 minutes et 5 heures afin de mettre en évidence le possible influence de la perte d'oxygène sur les propriétés des dépôts. Il a été établi que les deux échantillons présentent une transition métal/isolant (d'environ un ordre de grandeur), avec une température de transition qui se déplace vers les températures plus basses pour les recuits de longue durée ; phénomène probablement dû à une sous-stœchiométrie en oxygène.

Nous sommes par la suite passés à l'élaboration du troisième système de la série – le nickelate de samarium. Les diffractogrammes de $SmNiO_{3-\delta}$ ont montré (en accord avec la littérature) que la synthèse des couches minces de ce matériau nécessite des températures supérieures à 600°C. Le suivi des recuits des films déposés sur des substrats en silicium, nous a permis d'établir que la formation de cette structure s'initie de façon quasi-instantanée vers 650°C. Tout comme pour les autres matériaux étudiés, la cristallinité s'améliore avec la température et le meilleur résultat a été obtenu pour les échantillons recuits à 750°C qui correspond à la température limite du four. L'évaluation des propriétés optiques des films a montré qu'ils se dégradent avec la durée de recuit ce qui peut s'expliquer par un manque d'oxygène au sein de la structure $SmNiO_{3-\delta}$. Le SIMS montre une perte en oxygène à la surface sur ¼ de l'épaisseur ainsi qu'une diffusion du silicium du substrat vers le film pour des recuits de 2 heures. Afin de quantifier plus précisément les teneurs en oxygène pour les différents cas, nous avons lancé des analyses RBS qui sont en cours.

Références bibliographiques

[1] Catalano S. et al. Rare-earth nickelates $RNiO_3$: thin films and heterostructures //Reports on Progress in Physics. – 2018. – T. 81. – №. 4. – C. 046501.

[2] Alonso, J. A., Martinez-Lope, M. J., Casais, M. T., Aranda, M. A., & Fernandez-Diaz, M. T. (1999). Metal− insulator transitions, structural and microstructural evolution of $RNiO_3$ (R= Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y) perovskites: evidence for room-temperature charge disproportionation in monoclinic $HoNiO_3$ and $YNiO_3$. Journal of the American Chemical Society, 121(20), 4754-4762.

[3] Laffez, P., Lebedev, O. I., Ruello, P., Desfeux, R., Banerjee, G., & Capon, F. (2004). Evidence of strain induced structural change in hetero-epitaxial $NdNiO_3$ thin films with metal-insulator transition. The European Physical Journal-Applied Physics, 25(1), 25-31.

[4] Girardot, C., Kreisel, J., Pignard, S., Caillault, N., & Weiss, F. (2008). Raman scattering investigation across the magnetic and metal-insulator transition in rare earth nickelate $RNiO_3$ (R = Sm, Nd) thin films. Physical Review B, 78(10), 104101.

[5] Ikeda, A., Manabe, T., & Naito, M. (2014). Epitaxial strain effect in perovskite $RENiO_3$ films (RE = La–Eu) prepared by metal organic decomposition. Physica C: Superconductivity and its Applications, 505, 24-31.

[6] Mroginski M. A. et al. Metal-insulator phase transitions of $SmNiO_3$ and $PrNiO_3$: Electrons in a polaronic medium //Physical Review B. – 1999. – T. 60. – №. 8. – C. 5304.

[7] Medarde, M. L. (1997). Structural, magnetic and electronic properties of perovskites (R = rare earth). Journal of Physics: Condensed Matter, 9(8), 1679.

[8] Scherwitzl, R., Zubko, P., Lichtensteiger, C., & Triscone, J. M. (2009). Electric-field tuning of the metal-insulator transition in ultrathin films of $LaNiO_3$. Applied Physics Letters, 95(22), 222114.

[9] Capon, F., Horwat, D., Pierson, J. F., Zaghrioui, M., & Laffez, P. (2009). Thermochromic effect in $NdNiO_{3-\delta}$ thin films annealed in ambient air. Journal of Physics D: Applied Physics, 42(18), 182006.

[10] Boileau, A., Capon, F., Laffez, P., Barrat, S., Endrino, J. L., Galindo, R. E., ... & Pierson, J. F. (2014). Mechanisms of oxidation of $NdNiO_{3-\delta}$ thermochromic thin films synthesized by a two-step method in soft conditions. The Journal of Physical Chemistry C, 118(11), 5908-5917.

[11] Nikulin, I. V., Novojilov, M. A., Kaul, A. R., Mudretsova, S. N., & Kondrashov, S. V. (2004). Oxygen nonstoichiometry of $NdNiO_{3-\delta}$ and $SmNiO_{3-\delta}$. Materials research bulletin, 39(6), 775-791.

[12] Boileau, A. (2013). Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émissives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[13] Scherwitzl, R., Zubko, P., Lezama, I. G., Ono, S., Morpurgo, A. F., Catalan, G., &

Triscone, J. M. (2010). Electric- Field Control of the Metal- Insulator Transition in Ultrathin $NdNiO_3$ Films. Advanced Materials, 22(48), 5517-5520.

[14] Nikulin, I. V., Novojilov, M. A., Kaul, A. R., Maiorova, A. F., & Mudretsova, S. N. (2004). Synthesis and transport properties study of $Nd_{1-x}SmxNiO_{3-\delta}$ solid solutions. Materials research bulletin, 39(6), 803-810.

[15] Vassiliou, J. K., Hornbostel, M., Ziebarth, R., & Disalvo, F. J. (1989). Synthesis and properties of $NdNiO_3$ prepared by low-temperature methods. Journal of Solid State Chemistry, 81(2), 208-216.

[16] Tiwari, A., & Rajeev, K. P. (1998). Effect of oxygen stoichiometry on the electrical resistivity behaviour of $NdNiO_{3-\delta}$. Solid state communications, 109(2), 119-124.

[17] Granados, X., Fontcuberta, J., Obradors, X., Manosa, L., & Torrance, J. B. (1993). Metallic state and the metal-insulator transition of $NdNiO_3$. Physical Review B, 48(16), 11666.

[18] Zaghrioui, M. (2000). Synthèse par pulvérisation et caractérisation de couches minces de $NdNiO_3$: étude de la transition métal-isolant par spectrométrie Raman (Doctoral dissertation, Le Mans).

[19] Gayathri, N., Raychaudhuri, A. K., Xu, X. Q., Peng, J. L., & Greene, R. L. (1998). Electronic conduction in: the dependence on the oxygen stoichiometry. Journal of Physics: Condensed Matter, 10(6), 1323.

[20] Blasco, J., Castro, M., & Garcia, J. (1994). Structural, electronic, magnetic and calorimetric study of the metal-insulator transition in $NdNiO_{3\text{-delta}}$. Journal of Physics: Condensed Matter, 6(30), 5875.

[21] Girardot, C., Pignard, S., Weiss, F., & Kreisel, J. (2011). $SmNiO_3/NdNiO_3$ thin film multilayers. Applied physics letters, 98(24), 241903.

[22] Aydogdu, Gulgun H., et al. "Epitaxy, strain, and composition effects on metal-insulator transition characteristics of $SmNiO_3$ thin films." Journal of Applied Physics 109.12 (2011): 124110.

[23] Girardot, C., Conchon, F., Boulle, A., Chaudouet, P., Caillault, N., Kreisel, J., ... & Pignard, S. (2007). Influence of thickness on the epitaxial stabilisation of $SmNiO_3$ thin films. Surface and Coatings Technology, 201(22-23), 9021-9024.

[24] Torriss, B., Haché, A., & Gauvin, S. (2009). White light-emitting organic device with electroluminescent quantum dots and organic molecules. Organic Electronics, 10(8), 1454-1458.

[25] Torriss, B. (2017). Étude des propriétés structurales, morphologiques, électriques et optiques des couches minces de nickelâtes de terres rares ($SmNiO_3$ et $Sm_{0.6}$ Nd0. $_4$ NiO_3) (Doctoral dissertation, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).

[26] Hwang, M. S., & Lee, C. (2000). Effects of oxygen and nitrogen addition on the optical properties of diamond-like carbon films. Materials Science and Engineering: B, 75(1), 24-28.

[27] Kim, D. S., Park, J. H., Lee, S. J., Ahn, K. J., Lee, M. S., Ham, M. H., ... & Myoung, J. M. (2013). Effects of oxygen concentration on the properties of Al-doped ZnO transparent conductive films deposited by pulsed DC magnetron

sputtering. Materials Science in Semiconductor Processing, 16(3), 997-1001.

[28] Salem, E. T. (2010). Oxygen pressure effect on optical properties and FTIR results of MgO thin films prepared using RPLD technique. Al-Mustansiriyah Journal of Science, 21(5), 1-13.

[29] Leinen, D., Fernández, A., Espinós, J. P., & González- Elipe, A. R. (1993). XPS and ISS study of $NiTiO_3$ and $PbTiO_3$ subjected to low- energy ion bombardment. I. Influence of the type of ion (Ar^+ and O). Surface and interface analysis, 20(12), 941-948.

[30] Asami, K., De Sa, M. S., & Ashworth, V. (1986). The effect of ion etching on surface composition and chemical state. Corrosion science, 26(1), 15-25.

[31] Kim, K. S., & Winograd, N. (1974). X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment. Surface Science, 43(2), 625-643.

[32] Galicka, K., Szade, J., Ruello, P., Laffez, P., & Ratuszna, A. (2009). The photoemission study of $NdNiO_3/NdGaO_3$ thin films, through the metal–insulator transition. Applied Surface Science, 255(8), 4355-4361.

[33] Carley A. F. et al. The formation and characterisation of Ni^{3+}—an X-ray photoelectron spectroscopic investigation of potassium-doped Ni (110)–O //Surface science. – 1999. – T. 440. – №. 3. – C. L868-L874.

[34] Kotake, H., Oana, Y., & Watanabe, I. (1981). The diffusion barrier effect of a vanadium layer in the formation of nickel silicides. Thin Solid Films, 75(3), 247-252.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse CIFRE ont porté sur l'élaboration et la caractérisation de trois matériaux thermochromes ayant le potentiel de remplacer VO_2 comme couche sélective auto-adaptative pour des applications solaires thermiques. Les films minces de la cobaltite $LaCoO_3$ et des nickelates $LaNiO_3$, $NdNiO_{3-\delta}$ et $SmNiO_{3-\delta}$ ont été synthétisés sur des substrats d'aluminium et/ou silicium par pulvérisation cathodique magnétron suivie d'un recuit sous air. Les films ont été ensuite caractérisés en utilisant différentes techniques pour optimiser l'effet thermochrome qui se traduit par une variation d'émissivité ($\Delta\varepsilon$) en fonction de la température. En effet, un revêtement absorbant efficace doit posséder à la fois une absorption solaire élevée (> 90%) dans la gamme de longueurs d'onde visible ($0,4 < \lambda < 0,8$ µm) et proche infrarouge ($0,8 < \lambda < 2,5$ µm) et une émissivité infrarouge faible (< 10%) dans la plage de longueurs d'onde comprises entre 6 et 10 µm. Le but de cette étude était alors de trouver les conditions d'élaboration permettant de maximiser $\Delta\varepsilon$ à une température la plus proche possible de 100°C.

La première partie de notre travail a été dédiée à l'étude du système LaCoO3. Vu la simplicité relative de la synthèse par pulvérisation cathodique de ce matériau, nous avons procédé directement à son élaboration à l'échelle semi-industrielle en utilisant une machine de dépôt spécialement conçue pour produire des films de format A4. Les dépôts ont été faits sur aluminium en mode de pulvérisation élémentaire et recuits sous air afin d'oxyder la couche mince et de permettre sa cristallisation dans la structure pérovskite. Les recuits ont été réalisés sur des durées 2, 5 et 10 minutes avec des températures allant de 500 à 600°C par pas de 20°C. Les résultats de DRX montrent qu'il y a une forte dépendance entre la facilité avec laquelle se forme la pérovskite et l'épaisseur du film. En effet, pour les plus fortes épaisseurs (600 nm), les premiers pics correspondant à la phase rhomboédrique de la pérovskite se forme apparaissent 520°C pour les recuits de 10 minutes.

En même temps, on observe qu'indépendamment de l'épaisseur, hautes températures et longues durées sont favorables à une meilleure cristallisation du matériau. Cela est lié au fait que les films déposés avec la machine semi-industrielle possèdent une distribution des éléments en multicouche (couches alternées des métaux pulvérisés) ce qui nécessite plus d'énergie et plus de temps pour homogénéiser la structure.

Les propriétés optiques des films recuits ont ensuite été évaluées par FTIR et caméra thermique. Le meilleur résultat ($\Delta\varepsilon$ = 56%) a été obtenu pour le film le mieux cristallisé et la plus grande épaisseur, c'est-à-dire le film d'épaisseur 600 nm recuit pendant 10 minutes à 600°C.

Comme il a été mentionné plus haut, l'évaluation de la microstructure par MET a révélé que les deux métaux formant la pérovskite sont répartis dans le film en couches alternées ce qui correspond à la configuration de la machine semi-industrielle avec un procédé de fabrication comportant un mouvement de va-et-vient du substrat devant les deux cathodes. Afin d'évaluer l'influence possible d'une telle architecture sur la synthèse de la pérovskite pendant le recuit ainsi que sur les propriétés optiques des films, nous avons opté pour la comparaison des échantillons issus de la machine semi-industrielle avec les échantillons préparés avec une machine avec porte substrat en rotation de type « recherche » qui permet de produire des dépôts avec une répartition homogène des éléments chimiques. Nous avons ainsi mis en évidence que les films « homogènes » cristallisent plus facilement que les films « multicouches ». Par exemple, pour les films d'épaisseur 200 nm, la pérovskite commence à apparaître dès 560°C (contre 600°C pour les échantillons « semi-industriels ») et pour un recuit de 5 minutes, et seulement à 520°C (contrairement à 560°C) pour le film recuit pendant 10 minutes. Les variations d'émissivité sont aussi bien plus élevées que celle des films synthétisés avec la machine semi-industrielle. Ainsi, le film de 600 nm ayant une répartition homogène des éléments et recuit pendant 10 minutes à 600°C possède une valeur de $\Delta\varepsilon$ = 64% (contre $\Delta\varepsilon$ = 56% mesurée pour le film avec une répartition en multicouche).

Afin de proposer une solution pour atténuer l'effet négatif de la répartition des éléments en multicouche, nous avons étudié la possibilité de minimiser les épaisseurs des couches métalliques (qui pour le mode RPE sont d'environ 10 nm) en effectuant nos dépôts en mode réactif ou RPC (c'est-à-dire en présence de l'oxygène dans la chambre de dépôt). Le mode RPC a un rendement de pulvérisation plus faible et les caractérisations ont montré clairement que les films « préoxydés » ont une structure quasi-homogène (l'épaisseur de la couche d'un métal oxydé est d'environ 2 nm) et cristallisent, par conséquent, beaucoup plus facilement que les films initialement métalliques. Ces propriétés optiques sont aussi améliorées : une variation d'émissivité de 24% pour un film de 200 nm recuit à 600°C pendant 10 minutes contre 16% pour la couche de même épaisseur et recuit sous des conditions identiques mais déposée avec la machine semi-industrielle.

Avec un $\Delta\varepsilon_{max}$ = 64% contre $\Delta\varepsilon_{max}$ = 42% pour VO_2, $LaCoO_3$ constitue un matériau avec des propriétés optiques bien plus intéressantes pour l'application visée. Le prototype réalisé à partir de 12 échantillons au format A4 montre que la température de transition qui semblait de prime abord trop élevée pour prévenir de manière efficace la surchauffe de l'absorbeur solaire n'est peut-être pas si problématique avec un effet thermochrome sensible dès 80°C.

L'étude de la deuxième famille de matériaux, les nickelates, a débuté par l'élaboration de la couche mince $LaNiO_3$. Ce système ne possède pas de transition métal-isolant et ne présente, par conséquent, aucun intérêt pratique pour notre étude mais il nous a permis de fixer les paramètres de dépôt permettant sa synthèse sous des conditions « douces ». Le nickelate de la terre rare possédant le rayon ionique le plus faible (néodyme), a été par la suite synthétisé toujours sous des conditions moins drastiques que celles décrites dans la littérature (sous pression atmosphérique dans un domaine de températures situées entre 500 et 600°C pendant 2, 5 et 10 minutes). Nous avons pu obtenir une structure purement orthorhombique qui commence à cristalliser vers 520°C pour une durée de 10 minutes de recuit. Les mesures de résistance électrique par la méthode 4-pointes ont montré que les films recuits à une température de 600°C pendant 10 minutes et 5 heures présentent une transition métal-isolant d'un ordre de grandeur. Cependant, la température de la transition est décalée vers les valeurs plus basses pour l'échantillon recuit plus longtemps (-68 et -103°C pour les échantillons recuits pendant 10 minutes et 5 heures respectivement) ce qui peut être dû à la perte d'oxygène pendant le recuit à la pression atmosphérique.

Le troisième système étudié appartenant à la même famille était le nickelate de samarium $SmNiO_3$ qui, grâce à sa température de transition d'environ 130°C, peut être considérée comme le meilleur candidat pour l'application visée. Néanmoins, il a été impossible de le cristalliser au cours d'un recuit de quelques minutes aux températures inférieures à 600°C. Par conséquent, la synthèse sur un substrat d'aluminium n'était pas envisageable, et il faudra, par exemple, utiliser un substrat en cuivre. Il a été établi que la température minimale nécessaire pour débuter la cristallisation du film amorphe est de 650°C et que la cristallisation s'améliore avec l'augmentation de température. Cependant, contrairement aux autres systèmes, le nickelate de samarium cristallise très rapidement (le premier pic caractéristique apparaît déjà pour les recuits de 2 minutes) ce qui peut être considéré comme un atout pour le transfert industriel.

Les analyses XPS effectuées ont montré que pour les températures de recuits de 750°C, il y a probablement une relation entre la durée de traitement et la stabilité du cation Ni^{3+}. L'évaluation des propriétés optiques par FTIR mettent aussi en évidence sa détérioration pour les films ayant subi un traitement plus long. En même temps, le suivi des profils des éléments par SIMS montre une perte en oxygène à la surface sur environ un quart de l'épaisseur ainsi qu'une diffusion du silicium du substrat vers le film pour des recuits de 2 heures. Afin de quantifier les teneurs en oxygène pour les cas différents, nous avons prévu des analyses RBS qui sont actuellement en cours à l'Université de Namur.

En perspective à ce travail, il sera indispensable de tester les différents types de recuit tels que le recuit sous hautes pressions et le recuit sous vide afin de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation/réduction du nickel et déterminer l'origine de la stabilisation du cation Ni^{3+}. Nous allons nous équiper d'une source ECR (pour Electron Cyclotron Resonance) afin de produire de l'oxygène monoatomique et espérer ainsi cristalliser *in-situ* à l'aide d'un porte substrat chauffant les solutions solides Re'$ReNiO_3$.

Il pourra également être intéressant d'établir l'influence de l'épaisseur des films sur les conditions de la synthèse et les propriétés optiques du matériau.

Enfin, il faudra étudier les solutions solides thermochromes composées de plusieurs cations de terres rares permettant de modifier la température de transition afin de l'ajuster à 100°C.

Élaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes

Un capteur solaire avec un revêtement absorbant efficace doit posséder à la fois une absorption solaire élevée (>90%) dans la gamme des longueurs d'onde du visible (0,4 <λ <0,8 μm) et du proche infrarouge (0,8 <λ <2,5 μm) et une faible émissivité infrarouge (<10%) dans la plage de longueurs d'onde comprise entre 6 et 10 μm. De plus, il est possible de le réguler thermiquement à l'aide de matériaux thermochromes qui ont l'aptitude de changer de manière réversible leurs propriétés optiques grâce à une transition métal-isolant se produisant à une température bien définie (T_{MI}). Des travaux antérieurs ont mis en évidence la suppression de la surchauffe du fluide caloporteur de ces capteurs lors de l'utilisation d'une couche sélective à base de VO_2. Cependant, la température de transition de 68°C de ce matériau thermochrome est trop basse, ce qui entraine de mauvaises performances lors des tests de normalisation des capteurs. Par conséquent, nous avons été amenés à étudier d'autres systèmes possédant un comportement optique similaire à VO_2 mais dans lesquels l'effet thermochrome, est initié à une T_{MI} voisine de 100 °C. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi quatre systèmes pérovskites de terres rares $LaCoO_3$, $LaNiO_{3-\delta}$, $NdNiO_{3-\delta}$ et $SmNiO_{3-\delta}$. Les films minces de ces matériaux ont été synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron suivie par d'un recuit de cristallisation de quelques minutes sous air. Leurs propriétés physiques ont été ensuite étudiées par différentes techniques telles que le MEB, la DRX, le MET, le FTIR, et la caméra thermique.

Dans un premier temps, l'étude de la cobaltite $LaCoO_3$ a montré une dépendance forte entre les propriétés optiques du matériau et l'épaisseur post-recuit, et des variations d'émissivité importantes ont été obtenues ($\Delta\varepsilon$ maximale de 64%). Un résultat important est la mise en évidence d'une répartition hétérogène de la stœchiométrie en La et Co due au procédé de fabrication à l'échelle semi-industrielle qui nécessite une homogénéisation par diffusion des éléments chimiques lors du recuit de cristallisation.

La deuxième partie de cette étude concerne les couches minces de nickelates. En effet, $LaCoO_3$ présente une variation d'émissivité supérieure à la couche à base de VO_2, mais les tentatives pour abaisser sa T_{MI} n'ont pas donné de bons résultats. La famille des nickelates est un bon candidat pour l'application puisqu'on peut ajuster la T_{MI} à 100°C. Cependant, ce type de matériau nécessite une stabilisation du nickel dans son degré d'oxydation +III ce qui dans notre cas provoque l'apparition d'une structure déficitaire en oxygène de type $ReNiO_{3-\delta}$. Après optimisation des conditions expérimentales, les techniques XPS et RBS ont permis d'évaluer la composition chimique et le degré d'oxydation des films de $NdNiO_{3-\delta}$ et $SmNiO_{3-\delta}$.

Mots-clés : *thermochromie, pérovskites, transition métal-isolant, couches minces, pulvérisation cathodique magnétron, régulation thermique passive*

Élaboration and fine characterization of thermochromic perovskites

An efficient solar absorber should possess both high solar absorption (> 90%) in the wavelength range of visible ($0.4 < \lambda < 0.8$ µm) and near infrared ($0.8 < \lambda < 2.5$ µm) and low infrared emissivity (<10%) in the wavelength range between 6 and 10 µm. At the same time, it is possible to regulate the temperature inside the collector using thermochromic materials, able to reversibly change their optical properties as a function of temperature owing to metal-insulator transition that occurs at a specific temperature (T_{MI}). Previous works have highlighted the suppression of overheating when using a selective absorber coating based on VO_2. However, the transition temperature of this material (68 °C) is too low resulting in poor performance of the collector during normalization tests. This brings us to study different systems with optical behavior similar to that of VO_2, but the thermochromic effect in which would be initiated at a T_{MI} close to 100 °C. For this work we considered four rare-earth perovskite systems $LaCoO_3$, $LaNiO_{3-\delta}$, $NdNiO_{3-\delta}$ and $SmNiO_{3-\delta}$. Thin films of these materials were synthesized by magnetron sputtering followed by annealing in air during several minutes. Their physical properties were then analysed using different techniques such as SEM, XRD, TEM, FTIR, and IR camera.

First, the study of the cobaltite $LaCoO_3$ demonstrated a strong dependence of the optical properties of the material on the post-annealed thickness of the film; significant emissivity variations ($\Delta\varepsilon$ maximum of 64%) were achieved. We also demonstrated the heterogeneity of La and Co stoichiometric distribution for the manufacturing process on a semi-industrial scale, which requires homogenization by diffusion of the chemical elements during the crystallization annealing.

The second part of this study was devoted to rare-earth nickelates. Indeed, $LaCoO_3$ demonstrates a higher emissivity variation than VO_2 we have not succeeded in lowering its T_{MI}. Therefore, a nickelate is a good candidate for the considered application since T_{MI} for materials of this family can be adjusted to 100 °C. However, this type of materials require stabilization of nickel in its + III oxidation degree resulting in oxygen deficient structures of the $ReNiO_{3-\delta}$ type. After optimization of the experimental conditions, XPS and RBS studies allowed to evaluate the chemical composition and the degree of oxidation for thin films of $NdNiO_{3-\delta}$ et $SmNiO_{3-\delta}$.

Keywords*: thermochromism, perovskites, metal-insulator transition, thin films, magnetron sputtering, passive thermal regulation*