



HAL
open science

Thermochromie de films minces d'oxydes de métaux de transition : de la synthèse en laboratoire à l'application industrielle

Fabien Capon

► **To cite this version:**

Fabien Capon. Thermochromie de films minces d'oxydes de métaux de transition : de la synthèse en laboratoire à l'application industrielle. Matériaux. Université de Lorraine, 2020. tel-03624133

HAL Id: tel-03624133

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03624133v1>

Submitted on 30 Mar 2022

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
Ecole Doctorale : Chimie Mécanique Matériaux Physique
Laboratoire : INSTITUT JEAN LAMOUR
Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces

**Thermochromie de films minces d'oxydes de métaux de transition :
de la synthèse en laboratoire à l'application industrielle**

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES
Discipline : Science des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 15/12/2020

par
Fabien CAPON

Composition du jury

MARGOT Joëlle	Professeure (Montréal)	Rapportrice
ROUGIER Aline	Directrice de recherche (Bordeaux)	Rapportrice
MARTIN Nicolas	Professeur (Besançon)	Rapporteur
LACORRE Philippe	Directeur de recherche (Le Mans)	Examineur
PIERSON Jean-François	Professeur (Nancy)	Examineur
BARRAT Silvère	Professeur (Nancy)	Examineur
PORTHA Nicolas	Ingénieur Viessmann (Faulquemont)	Invité
SAUQUES Laurent	Expert DGA (Paris)	Invité

Remerciements

J'ai intégré l'équipe Films Minces pour l'Energie et Applications en 2007 avec la volonté d'y implanter la thématique thermochrome. Si maintenant elle est bien en place, je sais que je le dois à Jean-François PIERSON et Silvère BARRAT qui ont été les directeurs des thèses portant sur cette thématique, et dont une partie du travail est présentée dans cette HDR. L'un comme l'autre ont accepté de diriger ces travaux, et se sont pleinement investis, un grand merci à vous pour votre confiance.

Je tiens à remercier Joëlle MARGOT, Aline ROUGIER et Nicolas MARTIN, les rapporteurs de ce travail, ainsi que Philippe LACORRE, Nicolas PORTHA et Laurent SAUQUES d'avoir accepté d'être les membres de mon jury d'HDR.

J'ai commencé par citer les directeurs de thèses mais bien sûr je remercie grandement les thésards qui ont travaillé avec nous. Pour faire dans l'ordre (chronologique) : Alexis BOILEAU pour son travail très complet sur les nickelates et les manganites dont une partie est exposé dans ce manuscrit, Emile HAYE qui a étudié avec succès le dopage des ferrites, Daria KHARHKAN et Joseph ANTOINE qui ont récemment travaillé sur les cobaltites, Christophe CELINDANO qui soutiendra sa thèse sur les vanadates le lendemain de ma soutenance HDR, et Zil FERNANDEZ qui a repris le flambeau sur les nickelates.

Concernant le matériau VO₂, les acteurs du succès de la collaboration avec Viessmann sont Alan CORVISER, puis Aurélien DIDELOT dont les travaux ont permis de comprendre et d'accompagner la mise au point de la couche ThermProtect. Leur rôle a été très important, et c'est actuellement Alexis Garcia WONG qui a la tâche du développement de ces couches thermochromes.

Dans le cadre de Solaris David PILLOUD a fait un énorme travail en tant qu'ingénieur, je suis très reconnaissant pour son aide et son implication dans la thermochromie. Son poste de permanent dans l'équipe est plus que mérité.

Je voudrais remercier nos voisins et collègues nancéens Cédric CARTERET et Romain COUSTEL du LCPME dont l'aide sur la spectroscopie infrarouge et la photoélectronique UV ont permis de comprendre des mécanismes importants.

Enfin pour revenir à l'équipe, je voudrais remercier Stéphanie BRUYERE spécialiste de la microscopie électronique en transmission qui à l'image des 2 collègues que je viens de citer a permis de répondre à un certain nombre de questions, ses analyses font clairement monter d'un cran la qualité de notre recherche au sein de l'équipe, et je terminerai par David HORWAT dont j'ai particulièrement apprécié l'accueil et son aide lorsque j'ai intégré l'équipe.

Concernant la collaboration avec Viessmann je vais citer une deuxième fois Nicolas et la confiance que j'ai en lui, et je vais finir par adresser mon avant-dernier remerciement à celui qui m'a impressionné, et sans qui l'aventure des capteurs thermochromes n'aurait pas été possible : David MERCS, une très belle rencontre et un exemple d'efficacité.

Merci à tous encore une fois pour votre travail, votre aide et les moments passés ensemble.

L'exercice des remerciements est délicat surtout pour une HDR où beaucoup de chercheurs ont participé aux travaux, donc si en lisant ces lignes vous pensez que je vous ai oublié, pardon et je vous remercie.

Table des matières

Introduction générale.....	4
Chapitre I – L’effet thermochrome	
I.1 Introduction.....	7
I.2 L’émissivité.....	7
I.2.1 Définition	
I.2.2 Comment mesurer l’émissivité	
I.3 Effet thermochrome et modulation de l’émissivité.....	8
I.4 Importance du substrat sur l’effet thermochrome.....	9
I.5 Les applications.....	10
I.5.1 La régulation thermique	
I.5.2 La furtivité infrarouge	
I.6 Conclusion.....	15
Chapitre II - Pérovskites thermochromes	
II.1 Introduction.....	18
II.2 L’origine de la transition métal-isolant.....	18
II.3 Les nickelates LnNiO_3	20
II.3.1 Transition métal-isolant	
II.3.2 Les voies de synthèse de NdNiO_3 massif	
II.3.3 La synthèse de NdNiO_3 en couches minces	
II.3.4 Dépôt sur silicium par pulvérisation et recuit sous air de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$	
II.3.5 Mise en évidence d’un effet thermochrome dans $\text{NdNiO}_{3-\delta}$	
II.3.6 Effet de la pression de travail sur les films $\text{NdNiO}_{3-\delta}$	
II.3.6.a Mesures RBS et DRX	
II.3.6.b Mesures XPS	
II.3.7 Rôle du néodyme sur l’oxydation du nickel	
II.3.8 Caractérisations électriques des films $\text{NdNiO}_{3-\delta}$	
II.4 Le manganite $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	40
II.4.1 Généralités sur les manganites	
II.4.1.a Propriétés électroniques	
II.4.1.b Conduction électronique par double échange dans LnAMnO_3	
II.4.1.c Mise en ordre de charge et transition métal-isolant	
II.4.2 Synthèse des films minces $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	
II.4.3 La transition métal-isolant	
II.4.4 Mise en évidence d’un effet thermochrome dans $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$	
II.5 Les cobaltites LnCoO_3	48
II.5.1 Généralités sur LaCoO_3	
II.5.2 LnCoO_3 influence de la taille du lanthanide	
II.5.3 Températures de cristallisation des films LnCoO_3 (Ln : Pr, Nd, Sm)	
II.5.4 Propriétés électrique et optiques des films LnCoO_3 (Ln : Pr, Nd, Sm)	
II.5.5 Mise en évidence d’un effet thermochrome dans LnCoO_3 (Ln : Pr, Nd, Sm)	
II.6 Conclusion.....	58

Chapitre III – Un capteur solaire thermique équipé de VO ₂	
III.1	Introduction 62
III.2	La mise en place d'une collaboration industrielle 62
III.2.1	Présentation de l'entreprise Viessmann
III.2.2	Le début de la collaboration
III.2.3	Principe de fonctionnement des capteurs solaires dit thermiques et la problématique de la surchauffe
III.3	Une couche solaire à base de VO ₂ 65
III.3.1	Une solution thermochrome pour limiter la surchauffe
III.3.2	Du VO ₂ comme couche de régulation thermique
III.3.3	Le dioxyde de vanadium
III.3.3.1	Structures et transition de phases
III.3.3.2	Nature de la transition métal-isolant et existence d'une phase M2
III.3.4	Augmentation à la T _{MI} de l'émissivité de la couche solaire thermochrome
III.4	Etude la phase VO ₂ et du système biphasé VO ₂ +V ₄ O ₉ 69
III.4.1	Présence de suroxydes dans les films de VO ₂
III.4.2	Comparatif effet thermochrome VO ₂ / VO ₂ + V ₄ O ₉
III.4.4	Réalisation d'un premier prototype VO ₂ +V ₄ O ₉
III.5	Modification du procédé de dépôt et dopage à l'aluminium 72
III.5.1	Problématique des dépôts en atmosphère réactive
III.5.2	L'aluminium comme dopant pour augmenter l'émissivité à T>T _{MI}
III.5.3	Le rôle de l'aluminium comme dopant dans VO ₂
III.5.4	Elaboration des films dopés à l'aluminium
III.6	Caractérisations des films dopés à l'aluminium 74
III.6.1	DRX, Raman et MET
III.6.2	Spectroscopie FTIR et UV/VIS/PIR de la transition VO ₂ (M2)/VO ₂ (R)
III.6.3	Mesures en spectrométrie photoélectronique UV (UPS), mise en évidence d'une modification des énergies de liaison au niveau de Fermi.
III.7	Prototypage et industrialisation 81
III.7.1	Fabrication de capteurs à l'échelle 1
III.7.2	Commercialisation et prix Yves Rocard
III.8	Conclusion 85

Chapitre IV – Projet Scientifique

IV.1	Introduction 88
IV.2	Un capteur solaire thermochrome de 2 nd génération 88
IV.3	Développer la simulation numérique sur les couches thermochromes 91
IV.4	Mise en place d'un partenariat avec la Direction Générale de l'Armement 92
IV.5	Conclusion 94
Conclusion générale 97	
Annexes 99	

Introduction générale

Au sein de l'équipe FMEA (Films Minces pour l'Energie et Applications) de l'IJL (Institut Jean Lamour), j'étudie depuis 2007 la transition métal-isolant dans les films minces. L'IJL est parfaitement équipé pour que nous puissions y développer notre recherche dans les meilleures conditions. Un grand nombre d'outils d'élaboration et de caractérisations des films sont présents pour à la fois permettre la synthèse mais aussi pour comprendre les mécanismes et les propriétés des matériaux. J'ai pu créer dans une équipe dynamique une collaboration industrielle propice à une recherche efficace. L'opportunité s'est présentée de pouvoir rapidement lier un partenariat avec la société Viessmann autour de la thermochromie, une thématique que j'ai souhaité mettre en place lors de mon arrivée dans l'équipe. Dès le point de départ, les résultats obtenus ont été discutés et confrontés, afin d'alimenter un dialogue constructif avec l'industriel. Les financements ainsi que les objectifs ont été fixés, une confiance mutuelle s'est instaurée, et en quelques années cette collaboration a pris de l'ampleur, ce qui nous a naturellement amené à la formaliser. Pour cela nous avons utilisé le programme ANR LabCom, dont le but est de créer des partenariats structurés à travers la co-construction de « Laboratoires Communs ». Ainsi regroupé autour du projet Solaris, nous avons répondu à la problématique de surchauffe des capteurs solaires thermique en 2015 par la commercialisation d'un capteur solaire équipé d'une technologie thermochrome. En 2016, je recevais avec D. Merces (responsable R&D Solaire Viessmann Fauquemont) le prix Yves Rocard de la société française de physique qui récompense un transfert industriel réussi entre un laboratoire et une entreprise. Je pouvais alors mesurer le trajet effectué depuis juin 2003, date à laquelle je soutenais ma thèse sur les nickelates de terres rares thermochromes (LnNiO_3). Il s'agissait déjà d'un sujet très appliqué et d'une façon de mener sa recherche que j'assume, car en même temps l'aspect fondamental n'y est pas négligé.

Dans ce manuscrit, je vais détailler les matériaux thermochromes et plus particulièrement, les pérovskite LnMO_3 (Ln : lanthanide, M : Ni, Mn et Co) et le dioxyde de vanadium : VO_2 . Ce dernier constitue le matériau de base de la couche sélective ThermProtect (technologie brevetée Viessmann/Université de Lorraine/CNRS) des capteurs solaires. Il s'agit d'une bonne partie de mon activité de recherche mais depuis mon recrutement à l'IJL, j'ai également continué à travailler sur les nickelates, puis sur les cobaltites qui présentent tous les deux des propriétés thermochromiques intéressantes.

Le premier chapitre concerne l'effet thermochrome dans les oxydes. Il s'agit d'un chapitre succinct qui décrit les mesures de la variation de l'émissivité et les applications qui peuvent être envisagées.

Le deuxième chapitre traitera de trois familles de perovskites thermochromes qui ont été étudiées dans le cadre de thèses que j'ai co-encadrées. A. Boileau (2009-2013) a complété le travail initié sur $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ et il s'est également intéressé aux propriétés thermochromes du manganite $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ afin d'étudier son potentiel pour la furtivité infrarouge. Les thèses de D. Kharkan (2016-2019) et J. Antoine (2016-2019) ont repris les travaux sur les cobaltites dans le but de mettre au point une nouvelle génération de couche sélective solaire thermochrome.

Le troisième chapitre concerne la success-story du partenariat Viessmann/IJL qui relate la mise au point d'une couche sélective autoadaptative intelligente pour un capteur solaire thermique. C'est un travail qui a nécessité une durée de 5 ans et 2 thèses Cifre, celles d'A. Corvisier (2010-2013) et d'A. Didelot (2013-2017). Afin de monter tous les échelons des *Technology Readiness Level* (TRL) un LabCom a été financé par l'ANR afin d'intégrer ce matériau thermochrome dans un capteur qui est actuellement commercialisé.

Le dernier chapitre correspond à mon projet scientifique. Dans les prochaines années, je souhaite développer une collaboration avec l'équipe Thermique aux Nano échelles et Rayonnement (TNR) de l'Institut Pprime afin de bénéficier de compétences dans le domaine de la simulation numérique. D'autre part, avec notre partenaire Viessmann, nous souhaitons profiter de notre expérience sur la technologie ThermProtect pour se tourner vers d'autres domaines applicatifs, notamment celui de la furtivité infrarouge.

Chapitre I

L'effet thermochrome

I.1 Introduction

Nous allons nous intéresser à l'effet thermochrome dans l'infrarouge. Il s'agit du domaine du spectre optique où nous caractériserons nos matériaux. La variation de l'émissivité des matériaux en fonction de la température, permet d'envisager des applications telles que la régulation thermique, ou la furtivité infrarouge.

I.2 L'émissivité

I.2.1 Définition

L'émissivité d'un matériau (ou d'une surface) représente le rapport entre la quantité d'énergie émise par la surface et l'énergie émise par un corps noir porté à la même température. Un « corps noir » désigne un objet idéal dont le spectre électromagnétique ne dépend que de sa température, autrement dit, il réémet la totalité de son énergie à toutes les longueurs d'ondes. Les objets réels réémettent une quantité radiative toujours inférieure à celle du corps noir à la même température. L'émissivité, notée ε , renseigne donc sur l'aptitude d'un matériau à émettre un rayonnement.

I.2.2 Comment mesurer l'émissivité

Pour caractériser cette émissivité, il est possible d'utiliser deux techniques, la spectroscopie infrarouge et/ou l'imagerie thermique. Le spectromètre à transformée de Fourier est une technique indirecte, où l'on mesure la transmittance et la réflectance du matériau. Dans le cas d'une transmittance nulle, on pourra calculer l'émissivité, en utilisant la loi de conservation de l'énergie : la répartition d'un faisceau lumineux lors de son interaction sur un objet quelconque, se divise en quatre fractions dépendant de la longueur d'onde λ : $\rho(\lambda)$ par réflexion spéculaire (comme sur un miroir), $\delta(\lambda)$ par réflexion diffuse (diffusion dans toutes les directions), $\alpha(\lambda)$ par absorption dans le matériau, et $\tau(\lambda)$ par transmission (après réfraction) de telle sorte que $\rho(\lambda) + \delta(\lambda) + \alpha(\lambda) + \tau(\lambda) = 1$, on parle alors de loi de conservation.

$\alpha(\lambda)$: la partie absorbée est convertie sous une forme d'énergie non visible : thermique, électrique, chimique.

$\rho(\lambda)$: la réflexion spéculaire nécessite que l'état de surface soit, pour le moins, inférieur au dixième de la longueur d'onde la plus courte. Comme nous travaillons avec des longueurs d'onde de l'ordre de 10 μm , cela signifie que la rugosité doit être inférieure à 1 μm . Ainsi si

l'état de surface le permet, on pourra négliger la réflexion diffuse $\delta(\lambda)$ et écrire que $\rho(\lambda) + \alpha(\lambda) + \tau(\lambda) = 1$

Enfin, la loi de Kirchoff nous dit que si l'équilibre thermique est atteint, pour un échantillon suffisamment épais ($\tau(\lambda) = 0$), toute la partie absorbée est réémise. On a donc la relation directe entre la réflectance et l'émissivité : $\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) = 1 - \rho(\lambda)$

Les mesures qui seront présentées ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre FTIR équipé d'une cellule chauffante de type Linkam FTIR600 pour effectuer la mesure en température et d'un accessoire pour mesurer la réflectance spéculaire sous un angle de 5° .

Un autre moyen de caractériser l'émissivité d'un matériau est une mesure directe par caméra thermique. Notre caméra FLIR SC325 est équipée d'un détecteur constitué d'une matrice de bolomètres permettant d'obtenir une image avec une résolution de 320×240 pixels. Le bolomètre convertit le rayonnement compris dans la gamme de longueur d'onde $7,5\text{-}13 \mu\text{m}$ en élévation de température. C'est donc un flux lumineux émis par la surface correspondant à l'émittance $M = \sigma \varepsilon T^4$ (loi de Stefan-Boltzmann) qui est mesuré. Cette émittance dépend à la fois de la température de surface et de l'émissivité de l'objet, où σ est la constante de Stefan, ε l'émissivité totale, et T la température absolue. Par conséquent, la quantité d'énergie thermique émise par un objet n'est pas seulement fonction de la température mais dépend aussi du matériau lui-même.

I.3 Effet thermochrome et modulation de l'émissivité

Les matériaux qui possèdent une transition métal-isolant que nous noterons TMI présentent également une transition optique. Pour comprendre, l'intérêt d'un tel effet, il faut revenir à la définition de la thermochromie qui correspond à un changement de couleur en fonction de la température.[1] Dans le domaine visible, le matériau constitue un excellent indicateur de température, mais si le changement de propriété se produit dans le domaine infrarouge, nous pouvons l'utiliser dans des domaines tels que la régulation thermique ou bien la furtivité thermique. En effet, en ajustant l'épaisseur du film mince thermochrome et le type de substrat, nous sommes en mesure de contrôler l'émissivité en fonction de la température pour des longueurs d'onde situées au-delà de l'énergie de la bande interdite du matériau. En dessous de la température de transition, que nous noterons cette fois T_{MI} (pour la différencier de la TMI), le matériau est semiconducteur, puis au-dessus, il devient métallique. L'émissivité d'un semiconducteur est élevée mais elle va chuter lorsque le matériau devient métallique. Par exemple, les métaux qui sont peu émissifs à température ambiante le deviennent beaucoup plus

quand ils s'oxydent. Nous chercherons donc à obtenir une modulation des propriétés optiques dans différents domaines spectraux avec différentes températures de transition.

I.4 Importance du substrat sur l'effet thermochrome

La nature du substrat est primordiale dans le cas de matériaux thermochromes déposés en couches minces. Dans leur étude sur l'émissivité du VO₂ pour les applications de régulation thermique pour les satellites Benkahoul *et al.* [2] ont mis en évidence l'effet du substrat sur les courbes d'émissivité déterminé à l'aide d'une caméra thermique. Sur la figure I.1 ci-dessous est représentée la température réelle en fonction de la température infrarouge calculée par une caméra thermique pour une émissivité de référence fixée à 0,96.

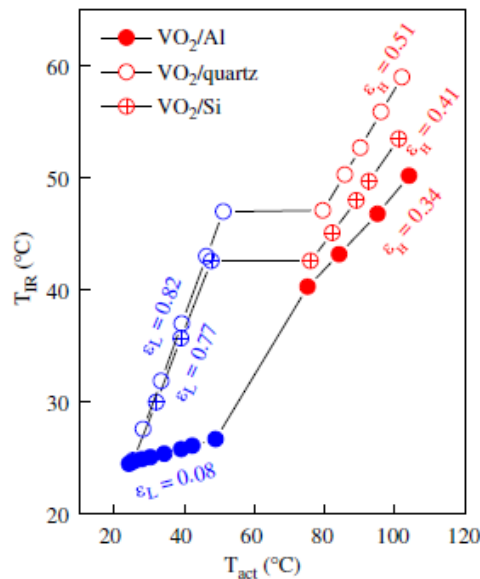


Fig. I.1 : Température infrarouge déterminée à partir de la caméra thermique, (T_{IR}), en fonction de la température réelle déterminée à l'aide d'un thermocouple (T_{act}) pour des films de VO₂ déposés sur des substrats de Si, de quartz et d'Al.[2]

La nature du substrat inverse le sens de la commutation infrarouge, c'est-à-dire le signe de $\Delta\epsilon$ qui correspond à la différence entre l'émissivité ϵ_2 au-delà de la TMI et l'émissivité ϵ_1 en deçà de la TMI. Sur un substrat d'aluminium, la commutation infrarouge est positive et elle correspond à $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2 = 0,34 - 0,08 = 0,26$, par contre elle est négative avec des $\Delta\epsilon = 0,41 - 0,77 = -0,36$ et de $-0,31$, dans le cas d'un substrat en silicium et en quartz.

Pour expliquer cette inversion, il est préférable de raisonner avec la réflectance en utilisant la loi de conservation qui permet d'écrire pour un échantillon suffisamment épais que $\epsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) = 1 - \rho(\lambda)$. Dans le cas du substrat d'aluminium, ce dernier est plus réfléchissant

que la phase métallique du VO_2 , et si on se place en dessous de la T_{MI} , le VO_2 présente une bonne transparence aux infrarouges. Par conséquent, l'aluminium est responsable de la forte réflectance de l'ensemble film/substrat. Au-delà de la T_{MI} , la réflectance globale du système est en revanche régulée uniquement par la couche thermochrome dont l'état métallique vient masquer le substrat. Comme la réflectance du matériau thermochrome est moindre par rapport à celle du substrat, on observe une baisse de la réflectance infrarouge (i.e. une augmentation de l'émissivité). Si le substrat est du quartz ou du silicium qui sont en partie transparent dans l'infrarouge, le passage dans la phase métallique de la couche thermochrome provoque une augmentation de la réflectance et par conséquent une diminution de l'émissivité.

I.5 Les applications

I.5.1 La régulation thermique

Dans le cas où le substrat est métallique, l'augmentation de l'émissivité lors de la TMI avec la température rend possible la régulation thermique passive. Nous donnons l'exemple d'une couche développée pour les satellites [3] qui sont soumis à des températures variant de -150 à $+150$ °C.[4] La figure I.2 extraite des travaux de Fan *et al.* [5] décrit schématiquement le fonctionnement d'un satellite équipé d'une régulation thermique passive à l'aide d'un revêtement thermochrome de type $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

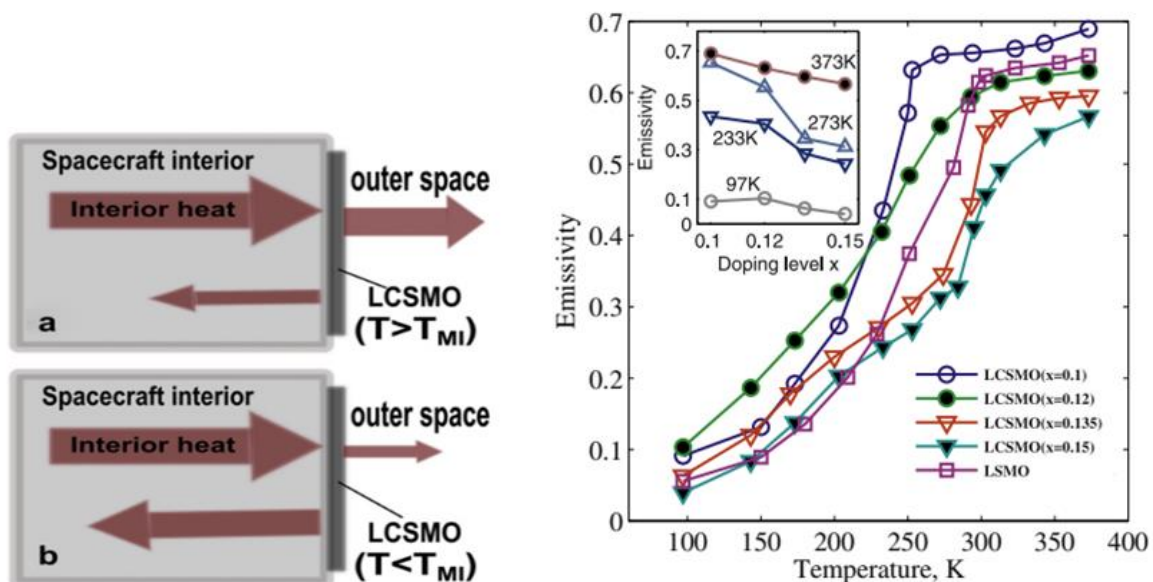


Fig. I.2 : Principe de la régulation thermique d'un satellite par un film mince $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (a) état métallique ($T > T_{MI}$), (b) état isolant ($T < T_{MI}$) et les courbes d'émissivité en fonction de la température. [5]

Lorsqu'un satellite est à une température $T > T_{MI}$ (son revêtement thermochrome est dans l'état métallique), et si le substrat est un matériau métallique, comme on vient de le voir l'émissivité de l'ensemble (substrat + film mince) est importante. Par conséquent, la chaleur du satellite est renvoyée dans l'espace sous forme de rayonnement infrarouge, permettant ainsi de contrôler l'augmentation de température. En revanche, en dessous de la T_{MI} , l'émissivité de l'ensemble est faible, la chaleur n'est pas évacuée et le satellite limite sa perte de chaleur.

C'est ce principe illustré dans la figure I.3 qui a été utilisé dans le cadre de la collaboration avec Viessmann et qui a mené à la mise sur le marché du capteur solaire thermique thermochrome Vitosol 200-FM. Le capteur de gauche est soumis au rayonnement solaire mais sa température est inférieure à la T_{MI} , l'émissivité de la couche solaire thermochrome est faible, le capteur est pleinement fonctionnel. Le capteur de droite est resté plus longtemps sous le rayonnement solaire, sans consommation d'eau chaude, il surchauffe et sa température se situe maintenant au-dessus de la T_{MI} , l'émissivité du capteur est importante et la chaleur est évacuée.

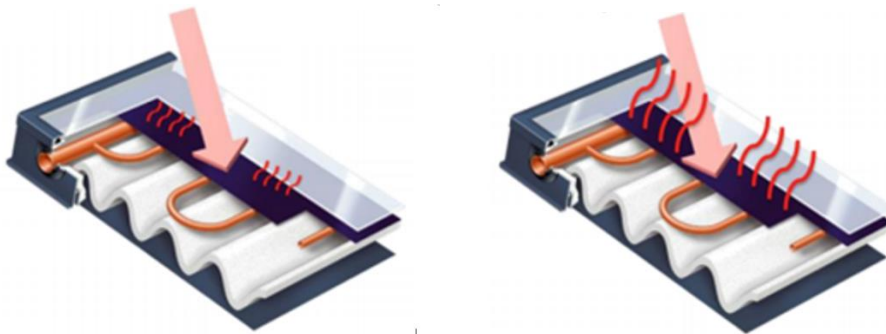


Fig. I.3 : Augmentation de l'émissivité infrarouge (dissipation de la chaleur par rayonnement) lorsque la température augmente dans le capteur de droite. Source Viessmann.

L'intérêt d'un tel système est que le comportement thermochrome n'altère pas les performances du capteur en dessous de la T_{MI} , tout en évitant le phénomène dit de stagnation qui sera développée dans le chapitre 3.

I.5.2 La furtivité infrarouge

Dans le cas d'une commutation inversée ou négative, la chute d'émissivité à la T_{MI} peut être exploitée dans le domaine de la furtivité infrarouge. En effet, la relation de Stephan $M=\sigma\epsilon T^4$ indique que deux objets avec la même émissivité observés avec une caméra thermique peuvent être distingués s'ils se trouvent à des températures différentes, ce qui peut ne pas être le cas si les émissivités sont différentes. Dans le domaine de furtivité infrarouge c'est surtout la luminosité du fond ou de l'environnement que l'on va chercher à reproduire. La luminosité du fond dépendra de la végétation, de l'heure de la journée, etc... Par exemple le ciel apparaît à la température infrarouge $T_{IR}=-40$ °C, les nuages à -10 °C et la mer est à 15 °C. Il n'est pas souhaitable d'être plus lumineux que le fond... mais pas moins non plus ! [6][7] Pour être furtif, nous recherchons le plus petit contraste de T_{IR} . Comme illustré sur les 2 images thermiques de la figure I.4, les parties chaudes posent problèmes, car elles deviennent très facilement détectables. [8][9]

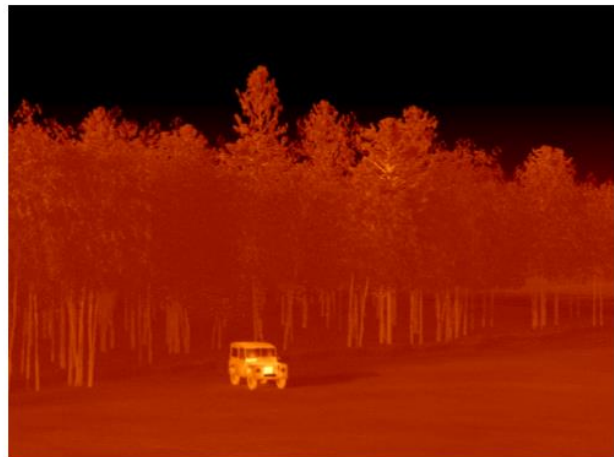


Fig. I.4 : Image thermique de véhicules avec des émittances différentes de leur environnement. Source DGA.

Comme nous connaissons la température en fonctionnement, on peut en déduire la valeur de l'émissivité nécessaire pour rendre le matériau furtif.

Si nous prenons l'exemple d'un environnement dont la T_{IR} est de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, un objet avec une température réelle de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une émissivité égale à $0,4$ aura lui aussi une $T_{IR}=10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comme la caméra thermique restitue les couleurs en fonction de la T_{IR} , il n'y aura moins de contraste entre l'objet et son environnement [10] comme c'est le cas dans le schéma du milieu de la figure I.5.

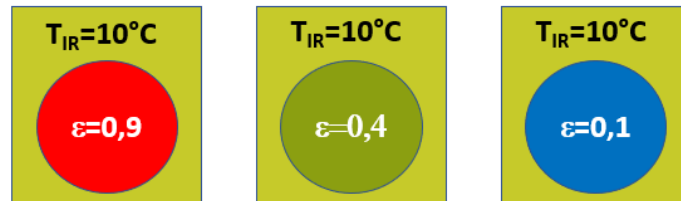


Fig. I.5 : Observations schématiques en caméra infrarouge d'objets avec des émissivités différentes mais qui se trouvent à la Tréelle de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un environnement à la $T_{IR}=10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans le cas furtif pour $\varepsilon=0,4$ la T_{IR} de l'objet correspond à celle de l'environnement.

Comme l'image thermique dépend aussi de l'émissivité, nous pouvons tirer profit de ce comportement lorsque deux matériaux ont des températures et des émissivités qui se compensent de telle sorte que leur émittance M soit la même. Une caméra thermique ne distinguera pas deux objets en mesurant $M_1=\sigma\varepsilon_1T_1^4$ et $M_2=\sigma\varepsilon_2T_2^4$, si $T_1 < T_2$ et $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, tel qu'on se trouve dans le cas favorable où $M_1=M_2$. Cette situation sera d'autant plus intéressante si on est capable d'ajuster l'émittance d'un objet sur celle du fond d'observation, mais se pose alors le problème de la variation de la température. En effet lorsque le moteur de la figure I.4 refroidit à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, sa température infrarouge est de $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, il faudrait donc qu'une augmentation de l'émissivité vienne compenser la chute de température telle que présentée dans la figure I.6.

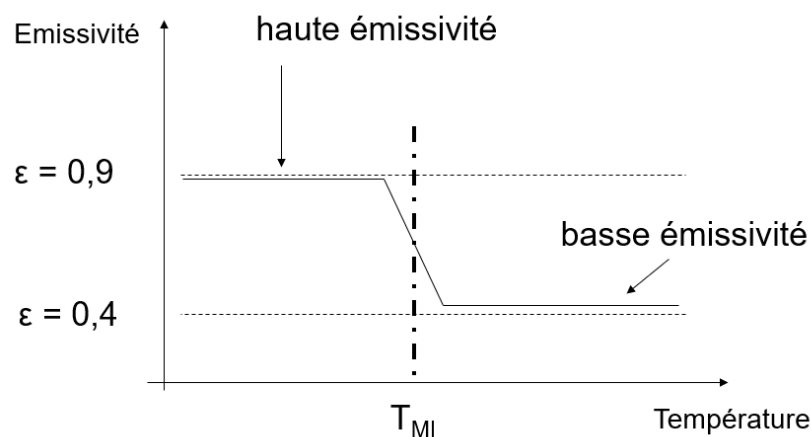


Fig. I.6 : Variation de l'émissivité dans le cas d'un matériau thermochrome

On comprend qu'il sera extrêmement utile d'avoir la possibilité de changer la température de transition en fonction des systèmes que l'on souhaite rendre invisible à une caméra

thermique. Par exemple, dans le cas de la pérovskite $\text{Nd}_{0,3}\text{Sm}_{0,7}\text{NiO}_3$ (figure I.7) qui possède une $T_{\text{MI}}=341$ K et qui a été caractérisé par C. Napierala *et al.* [11] à l'aide d'une caméra thermique.

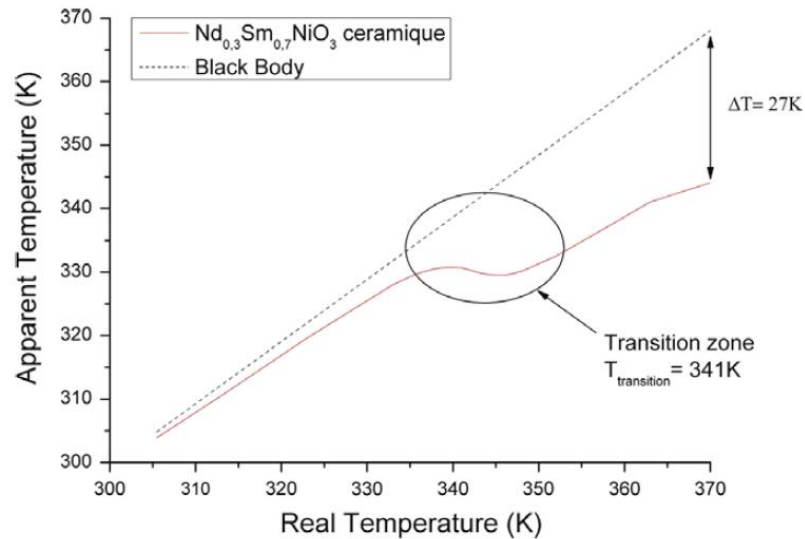


Fig I.7 : Evolution de la température apparente (T_{IR}) observée par une caméra thermique fonctionnant en bande III en fonction de la température réelle.[11]

Autour de la température de transition de 341 K, il existe une zone dite de transition où la température infrarouge reste constante. Les variations de température ne seront pas détectés par la caméra. Cela a été montré par Mao *et al.* [12] sur un disque de tissu en coton imprégné de particules de VO_2 , sur la figure I.8.

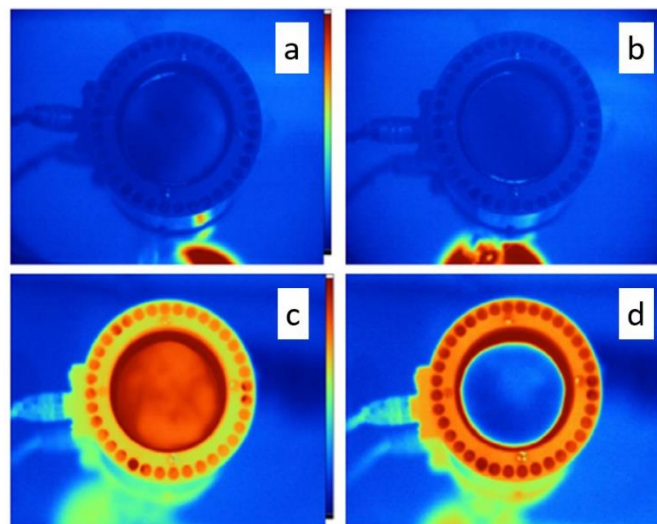


Fig. I.8 : Images thermiques d'un disque de tissu de coton standard (a), et d'un tissu de coton imprégné de poudres de VO_2 . L'augmentation de température est visible pour le tissu standard (c), ce qui n'est pas le cas dans l'image (d) du fait de la baisse de l'émissivité des poudres de VO_2 . [12]

Par conséquent la furtivité infrarouge ou écrantage thermique est l'une des applications directes des matériaux thermochromes transitant autour de la température ambiante. Le

maximum de densité spectrale se situe dans l'infrarouge pour les corps à 300K (9,66 μm) et le rayonnement émis est très faible. Il est cependant suffisant pour être utilisé dans des applications de furtivité où le principe de détection d'un objet dans l'infrarouge repose sur la mesure d'une caméra thermique.

Enfin, pour qu'un matériau soit un bon candidat à l'écrantage thermique, son émissivité doit varier dans les bandes de transmittance de l'atmosphère c'est-à-dire, en dehors des bandes d'absorption de l'eau et du CO_2 .

Les différentes bandes passantes dans le proche infrarouge sont représentées sur le spectre en transmittance de la figure I.9. On peut définir trois zones passantes : Bande I [1-2,8] μm , Bande II [3-5] μm et Bande III [8-14] μm .

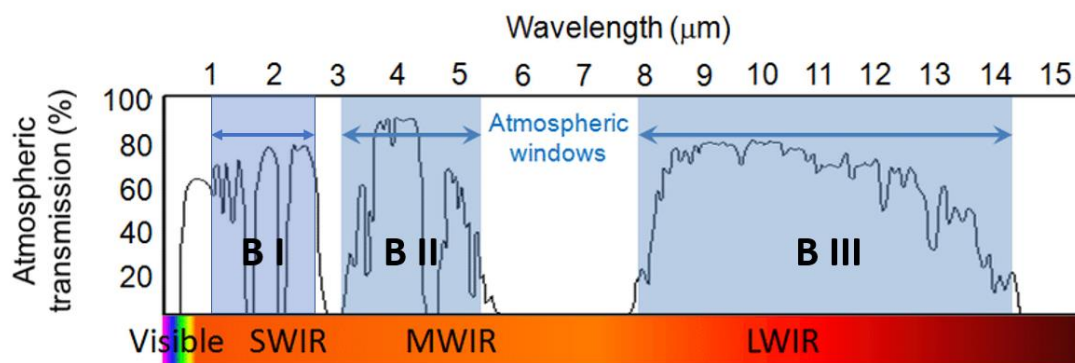


Fig. I.9 : Bandes de transparence de l'atmosphère dans le proche infrarouge.[13]

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

I.6 Conclusion

Les couches minces d'oxydes présentent une commutation dans le domaine infrarouge. Il s'agit de matériaux passionnants pour étudier les relations structures–propriétés qui seront développées dans le cas des pérovskites dans le chapitre 2. L'application à la régulation thermique des capteurs solaires sera exposée dans le chapitre 3, et un projet de recherche sur la furtivité infrarouge sera présenté au chapitre 4.

-
- [1] Y. Cheng, X. Zhang, C. Fang, J. Chen, Z. Wang, *Jour. of Mat. Science & Tech.*, 34, 12, 2225-2234, (2018).
- [2] M. Benkahoul, M. Chaker, J. Margot, E. Haddad, R. Kruzelecky, B. Wong, W. Jamroz, P. Poinas, *Solar Energy Mat. & Sol. Cells* 95, 3504-3508, (2011).
- [3] F. Yu-Dong, W. Zhi-Min, M. Ya-Li, Z. Fu-Jia, *Chinese Phys. Soc.*, 16(6), 1704-1709, (2007).
- [4] D.G. Gilmore, *Spacecraft thermal control handbook*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, (2002).
- [5] D. Fan, Q. Li, , Y. Xuan, H. Tan, J. Fang, *Appl. Therm. Eng.*, 51, 255-261, (2013).
- [6] E. Valor, V. Caselles, *Remote Sens. Environ*, 57,167, (1996).
- [7] J. Stephen, *J. Appl. Meteorol.*, 38, 1526, (1999).
- [8] S.P. Mahulikar, H.R. Sonawane, G.A. Rao, *Prog. Aerosp. Sci.*, 43, 218-245, (2007).
- [9] B.V. Bergeron, K.C. White, J.L. Boehme, A.H. Gelb, P.B. Joshi, *J. Phys. Chem. C*, 112, 832–838 (2008).
- [10] D. Liu, H. Cheng, X. Xing, C. Zhang, W. Zheng, *Infrared. Phys. Techn*, 77, 339-343, (2016).
- [11] C. Napierala, M. Edely, P. Laffez and L. Sauques, *Optical Materials*, 31, 1498-1501, (2009).
- [12] Z.Mao, W.Wang, Y. Liu, L. Zhang, H.Xu, Y. Zhong, *Thin Solid Films*, 558, 208-214, (2014).
- [13] L. Li, H. Lin, Y. Zou, O. Ogbuu, S. Danto, J. Hu, *Invited paper : Chalcogenide glass based integrated photonics, Nanophotonics and Micro/Nano Optics*, (2012).

Chapitre II

Les pérovskites thermochromes

II.1 Introduction

Après ma nomination en qualité de Maître de Conférences à l'IJL en septembre 2007, j'ai intégré une nouvelle équipe avec des techniques de croissance en pulvérisation cathodique différentes de celles que j'avais utilisés pendant ma thèse. L'équipe de l'IJL utilise des cibles métalliques pulvérisées en conditions réactives à l'aide de générateurs DC alors que j'avais l'habitude d'utiliser la radiofréquence pour pulvériser une cible céramique. Je me suis donc familiarisé avec cette technique de dépôt en déposant un système que je connais bien : la pérovskite NdNiO_3 .

Dans ce chapitre, je vais commencer par un rappel sur l'origine de la transition métal isolant. Cette transition est à l'origine de l'effet thermochrome, elle est présente dans les 3 familles de pérovskites que j'ai choisi de présenter. J'exposerai mes recherches sur $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ et de la façon dont j'ai pu synthétiser ce matériau à l'aide d'un simple recuit sous air. Ces travaux ont été repris pendant la thèse d'A. Boileau afin de comprendre la stabilisation de l'effet thermochrome. Au cours de ce travail le manganite $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ a également été étudié pour ses propriétés thermochromes autour de la température ambiante, et les résultats obtenus sont à l'origine de perspectives de recherche dans le domaine de la furtivité infrarouge. Le dernier système à être montré seront les cobaltites, une famille de pérovskites très étudiée pour ses applications et pour ses propriétés magnétiques mais dont l'effet thermochrome n'avait jamais été caractérisé.

II.2 L'origine de la transition métal isolant

De nombreux oxydes de métaux de transition qui possèdent un niveau d partiellement rempli sont connus pour présenter une modification brutale de leur conductivité électrique en fonction de la température ou de la pression. Dès 1949 Sir Nevil Mott prix Nobel de physique en 1977, propose une théorie [1] qui indique que la répulsion électron-électron peut localiser les électrons de conduction sur les noyaux atomiques, provoquant l'émergence d'un état isolant. Zaanen Sawatzky et Allen (ZSA) [2], se sont basés sur cette théorie et sont venus la compléter pour différencier les différents types de comportements électroniques dans les oxydes de métaux de transition.

Elle est décrite pour la première fois en 1985 et développée par Torrance *et.al* en 1991 [3], qui précisent que ce sont les positions relatives des structures de bande du matériau faisant intervenir les niveaux $2p$ de l'oxygène et $3d$ du métal de transition qui sont déterminantes dans la description des mécanismes de conduction électrique (voir figure II.1).

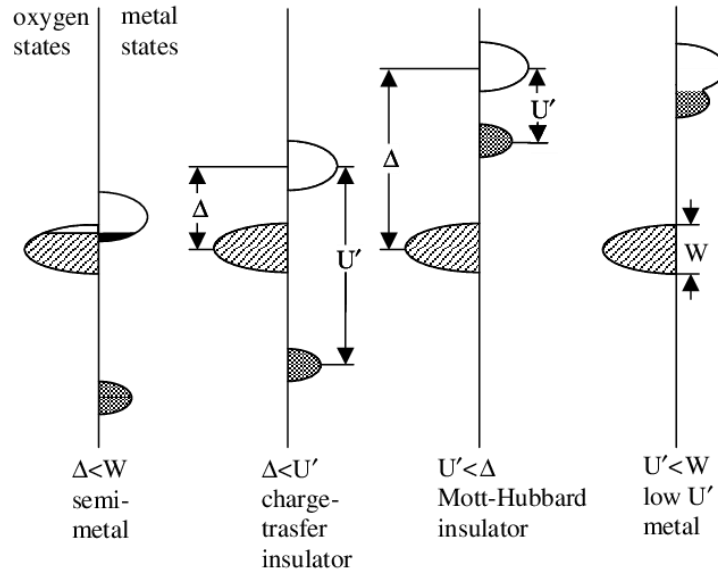


Fig. II.1 : Positions relatives des structures de bande de l'oxygène et du métal de transition dans le modèle ZSA. [3]

L'anion O^{2-} présente une bande de valence entièrement remplie alors que les états d du métal de transition ne sont que partiellement remplis. Une énergie U' (énergie d'Hubbard) sépare la bande valence et la bande de conduction du métal de transition. La différence entre la bande de valence de l'oxygène et la bande de conduction du métal de transition est notée Δ . La largeur de la bande de valence de l'oxygène est quant à elle notée W .

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

- Les oxydes conducteurs de faible Δ ($\Delta < W < U'$) pour lesquels l'oxygène participe à la conduction. On parle alors de semi-métal.
- Les oxydes isolants à transfert de charge lorsque $W < \Delta < U'$. Le gap vaut alors $\Delta - W/2$. Le transfert de charge correspond à une transition électronique $d^n p^m \rightarrow d^{n+1} p^{m-1}$ des niveaux du métal et de l'oxygène, n et m représentant l'occupation de l'orbitale.
- Les oxydes isolants de type Mott-Hubbard lorsque $W < U' < \Delta$ avec un gap égal à $U' - W/2$, la transition électronique s'effectue entre 2 ions métalliques en position i et j : $d^n_i p^m_j \rightarrow d^{n+1}_i p^{m-1}_j$.
- Les oxydes conducteurs de faible U' ($U' < W < \Delta$) où la conduction est assurée uniquement par les cations métalliques. Le gap correspond uniquement à U' .

La transition métal-isolant est un phénomène très étudié en physique du solide, mais qui reste complexe. Le modèle ZSA nous servira de base mais la transition est due à des effets d'ordre de charge et de double échange, où le magnétisme et la structure cristalline rentrent en jeu. Par conséquent, il sera nécessaire de le compléter pour les 3 familles de pérovskites qui sont présentées dans ce chapitre : les nickelates, les manganites et les cobaltites.

II.3 Les nickelates LnNiO_3

II.3.1 Transition métal-isolant

La figure II.2 extraite de l'article de Torrance *et al.*[4] ci-dessous regroupe les propriétés électriques, la variation de volume ainsi que l'ordre magnétique de cette famille de pérovskites où $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{et Sm}$.

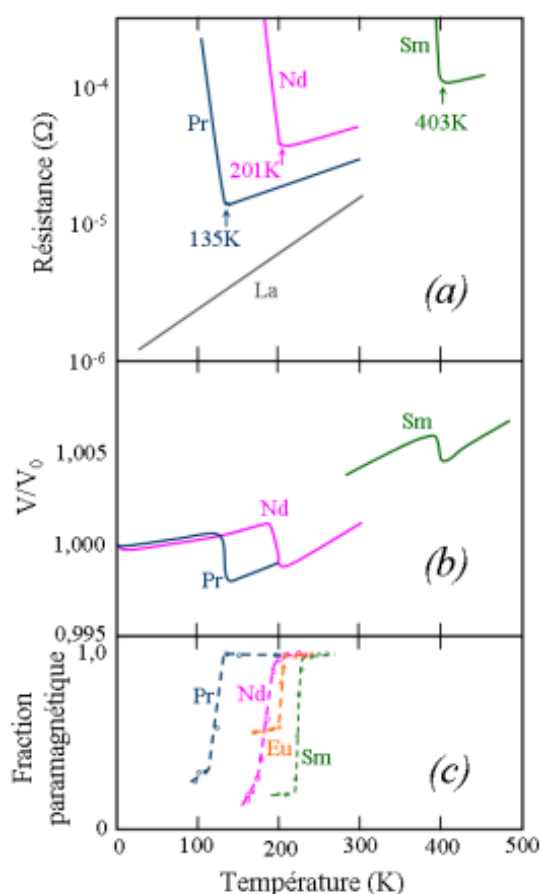


Fig II.2 : Evolution avec la température de la résistance (a), du volume relatif de la maille (b), et de la fraction paramagnétique (c) des composés LnNiO_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ et Eu). [4]

En fonction du lanthanide, la famille des nickelates voit ses propriétés physiques changer. Cela s'explique par la position relative des bandes dans la théorie ZSA tels quelles sont présentées figure II.1 et qui dépend de la dimension du lanthanide.

Lorsque la température augmente, on observe également un élargissement des bandes 2p de l'oxygène, et 3d du nickel ce qui crée un recouvrement et l'apparition de l'état métallique pour $T > T_{MI}$ (figure II.3).[5]

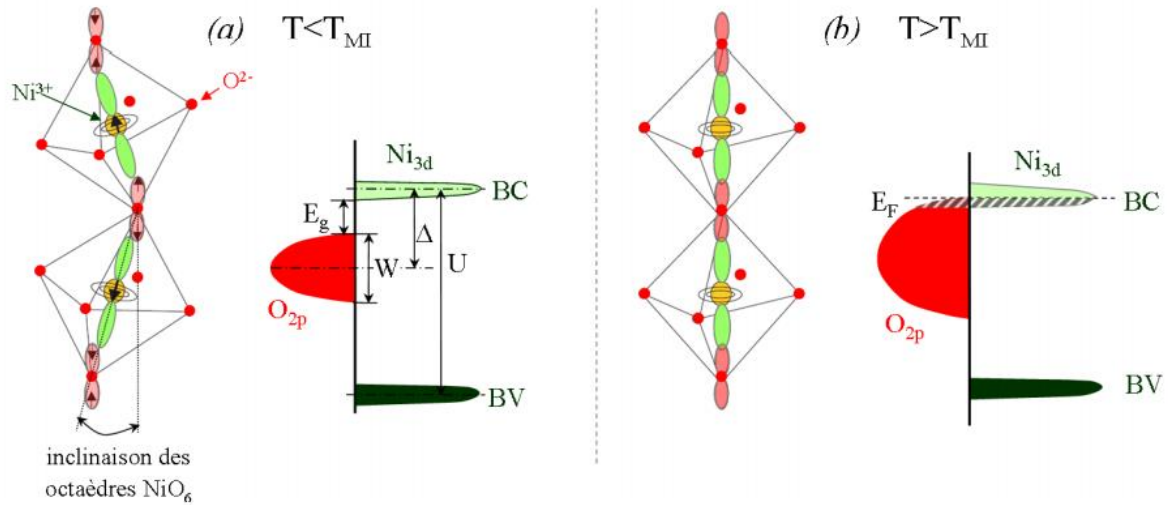


Fig. II. 3 : Evolution de la disposition relative de deux octaèdres NiO_6 voisins et de la structure de bande électronique en relation avec la distorsion structurale (a) dans la phase isolante et (b) dans la phase métallique d'après [6][7]

Pour les nickelates présentant une TMI, dans l'état isolant, le schéma de bande de $LnNiO_3$ présente une bande interdite voisine de $\Delta - W/2$. Dans cet état, il n'y a pas recouvrement des bandes 3d du nickel et 2p de l'oxygène et $LnNiO_3$ est isolant. Il est montré que l'on peut associer la valeur de la largeur de bande W à l'angle Ni-O-Ni appelé aussi angle de super-échange. Par conséquent, il est évident que le transfert de charge va dépendre de l'angle et de la distorsion de la pérovskite qui est fonction de la température et de la taille du lanthanide. Pour cette raison, de nombreux auteurs se sont évertués à affiner avec la plus grande précision les positions atomiques des nickelates notamment par diffraction des neutrons en haute résolution.

En considérant l'angle de superéchange (θ), on peut expliquer le comportement métallique jusqu'à 0 K de $LaNiO_3$ qui cristallise dans une structure rhomboédrique $R\bar{3}c$. En effet, dans cette symétrie, $\theta(1,5K)=164,8^\circ$ et $\theta(300K)=165,2^\circ$ sont trop grands pour permettre l'ouverture du gap. Par conséquent, $LaNiO_3$ est un semi-métal qui ne possède pas de transition métal-isolant et il reste métallique. Aussi, de la même manière qu'agit la température sur l'angle Ni-O-Ni, la taille du lanthanide [8] et la pression hydrostatique générée par des contraintes dans des films épitaxiés [9] expliquent le décalage de la température de transition.

Cependant, contrairement à ce qui a été conclu dans un premier temps, la contraction de la maille observée dans la figure II.2 n'est pas seulement due à la délocalisation électronique [10],

les études en haute résolution de diffraction aux rayonnements synchrotron et aux neutrons ont mis en évidence l'existence d'une transition structurale pour les nickelates constitués de petites terres rares (de Lu à Dy) [11] mais aussi pour PrNiO₃ [12]. Dans le cas où Ln=Nd que nous présenterons en détail par la suite, il est admis que NdNiO₃ cristallise dans une symétrie orthorhombique de type Pnma, mais là aussi une modification structurale intervient à la T_{MI}. Les analyses sur couches minces par spectroscopie Raman et diffraction électronique réalisées par M. Zaghrioui *et al.* [13] en fonction de la température ont révélé l'existence d'une transition structurale pour NdNiO₃, confirmé en 2009 par García-Muñoz *et al.* [14]. La figure II.4 présente l'évolution du spectre Raman d'un film NdNiO₃ en fonction de la température.

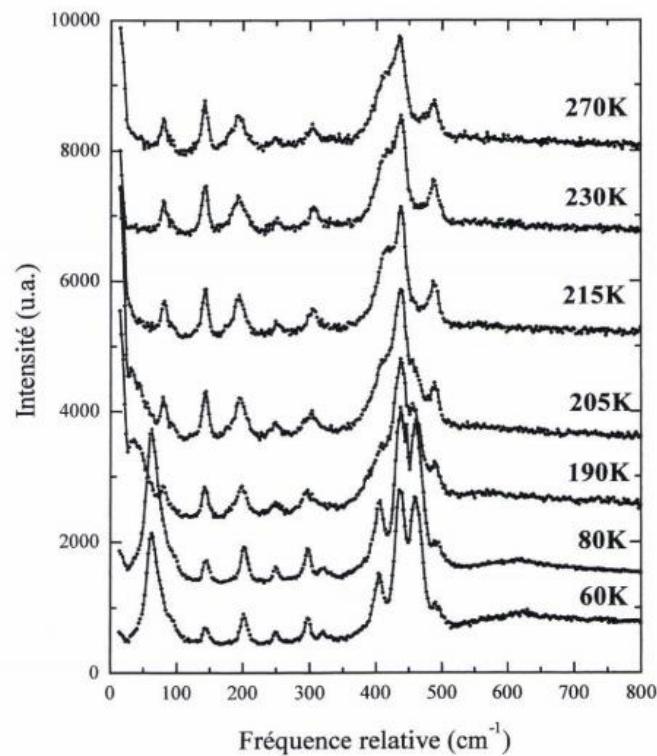
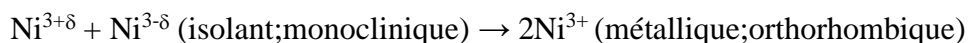


Fig II.4 : Evolution en fonction de la température du spectre Raman d'un film de NdNiO₃ déposé à 873K et recuit sous 200 bar d'oxygène montrant une modification structurale lors de la TMI.[13]

L'analyse des spectres montre l'existence d'une symétrie monoclinique P2₁/n associée à une dismutation de charge sur le nickel puis l'apparition de la symétrie orthorhombique Pnma lors de la mise en place de la phase métallique, tel que :



Enfin, concernant les propriétés magnétiques, la T_{MI} correspond avec la température de Néel au passage de ferro/antiferro à paramagnétique pour Ln=Pr et Nd mais ce n'est pas le cas pour les autres lanthanides où la température de Néel est inférieure à T_{MI}. La structure magnétique

de PrNiO_3 et de NdNiO_3 a été résolue par J.L. Garcia-Munoz *et al.* par diffraction neutronique qui ont montré l'apparition de pics en dessous de la température de transition [10]. Leur origine magnétique a été mise en évidence par les neutrons polarisés. L'arrangement magnétique de ces composés est inhabituel car il suppose l'existence d'un nombre égal de couplage ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) entre les plus proches voisins. Par conséquent, chaque moment magnétique Ni est couplé AFM avec trois des six premiers voisins, et couplé FM avec les trois autres. Une structure magnétique semblable a été observée plus tard pour SmNiO_3 et EuNiO_3 . [15]

II.3.2 Les voies de synthèse de NdNiO_3 dans le massif

Comme nous venons de le voir les nickelates présentent un grand intérêt de par l'existence d'une T_{MI} variable et par conséquent de propriétés optiques changeantes autour d'une température ajustable. Néanmoins la voie de synthèse de ce type de matériau, du moins pour ceux qui sont susceptibles de transiter, est particulièrement drastique car la réaction consiste à mélanger les poudres de lanthanides et d'oxyde de nickel puis de les chauffer sous une pression élevée d'oxygène.

En 1971, Demazeau *et al.* [16] ont montré avec succès qu'une pression d'oxygène de l'ordre de 60 kbar et une température de 900 K sont nécessaires pour stabiliser Ni^{3+} dans la pérovskite NdNiO_3 . La synthèse de poudres déficitaires en oxygène notés $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ par méthode sol-gel à pression atmosphérique a été réalisée en 1989 par Vassiliou *et al.* [17]. Cependant la structure obtenue est rhomboédrique comme pour LaNiO_3 et ne possède pas de transition métal-isolant. Incontestablement, il s'agit de la signature d'un déficit en oxygène qui conditionne les propriétés de transport électronique du matériau. Une perte en oxygène tend à augmenter la résistivité de l'état métallique et au contraire, à la diminuer dans l'état isolant. On peut facilement intuitivement que les propriétés thermochromes en sont largement affectées. Nikulin *et al.* [18] ont réalisé une étude systématique pour montrer l'influence à la fois de la pression d'oxygène et de la température imposées lors du traitement thermique, sur les propriétés de transport électrique de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$. Le défaut d'oxygène peut être considéré dans la théorie ZSA comme une perte des centres de diffusion dans le chemin de conduction des électrons augmentant ainsi la résistivité. Les diffractogrammes montrent un décalage des pics de diffraction vers les petits angles lorsque δ augmente. D'après Nikulin *et al.*, il s'agit de la signature d'une expansion de la maille provoquée par l'apparition des ions Ni^{2+} qui possèdent une taille plus importante que les ions Ni^{3+} . D'autre part, étant donné que le contraste électrique métal-isolant et l'hystérèse associée à la nature d'ordre un de la transition métal-isolant se

dégradent avec l'augmentation de δ , il devient difficile de définir une température de transition pour un déficit en oxygène important.

La méthode nitrate adaptée en 1991 par Lacorre *et al.* [19] a permis de synthétiser la série LnNiO_3 pour $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ et Eu sans recourir à des conditions aussi drastiques que Demazeau *et al.*, néanmoins les pastilles sont chauffées à 1273 K pendant plusieurs jours sous une pression de 150-200 bar d'oxygène.

II.3.3 La synthèse de NdNiO_3 en couches minces

La réalisation de couches minces de nickelates de terres rares fut plus tardive. La littérature reporte trois modes de synthèse : la pulvérisation cathodique, l'ablation laser et la déposition chimique organométallique en phase vapeur.

C'est en 1992 que Satyalakshmi *et al.* [20] ont élaboré les premiers films de nickelates de lanthane par ablation laser mais il fallut néanmoins attendre les essais de Catalan *et al.* [21] en 2000 pour voir les premiers films épitaxiés de NdNiO_3 déposés par ablation laser sur différents substrats (SrTiO_3 , NdGaO_3 , LaAlO_3). Les conditions de synthèse privilégient une atmosphère oxydante réactive (0,15 mbar d' O_2) portée à haute température (923 K). L'enceinte est ensuite pressurisée à 0,9 bar d'oxygène afin d'oxyder entièrement les films lors d'un recuit *in situ*.

La déposition chimique organométallique consiste à déposer un film mince par réaction chimique entre un précurseur organométallique et un mélange gazeux réactif plasmagène. Les films synthétisés sur des substrats pérovskites (LaAlO_3 , NdGaO_3 , SrTiO_3) [22][23] profitent comme dans le cas de l'ablation laser d'une stabilisation épitaxiale. Les contraintes induites par le substrat sur le film lors de la croissance facilitent la stabilisation thermodynamique de la phase pérovskite mais elles s'opposent aux modifications structurales de la transition. Par exemple pour LaAlO_3 , une contrainte en compression apparaît dans le plan du film stabilisant l'état métallique (abaissement de la T_{MI}). Dans le cas d'une stabilisation épitaxiale, un recuit est en général superflu et sert éventuellement à optimiser le taux d'oxygène et à améliorer la cristallinité des films.

En 1995, De Natale et Kobrin [24] ont montré la faisabilité de couches minces de NdNiO_3 épitaxiées sur LaAlO_3 par pulvérisation cathodique en mode radiofréquence (Rf). La courbe de résistivité électrique effectuée en montée et en descente en température montre une hystérésis et un peu plus de 3 ordres de grandeurs de variation de la valeur de la résistivité ainsi qu'une diminution de la T_{MI} à 145 K. Celle-ci est bien en deçà de la température de transition du massif

qui est de 200 K. Leur technique d'élaboration se décompose en deux étapes, les couches sont d'abord déposées à 873 K sous atmosphère réactive puis recuites à 1223 K sous une pression d'oxygène de 120 bar environ. Il est important de remarquer qu'en 1997, les auteurs ont réitéré cette synthèse en modifiant légèrement le traitement thermique [25]. Un recuit à 1223 K en augmentant la pression d'oxygène à 193 bar pendant 30 minutes a pour effet d'augmenter la température de transition et de la rapprocher de celle du massif. C'est au cours de cette étude qu'ils ont mis en évidence le thermochromisme par mesure de la transmittance à l'aide d'un spectromètre infrarouge (figure II.5 a et b).

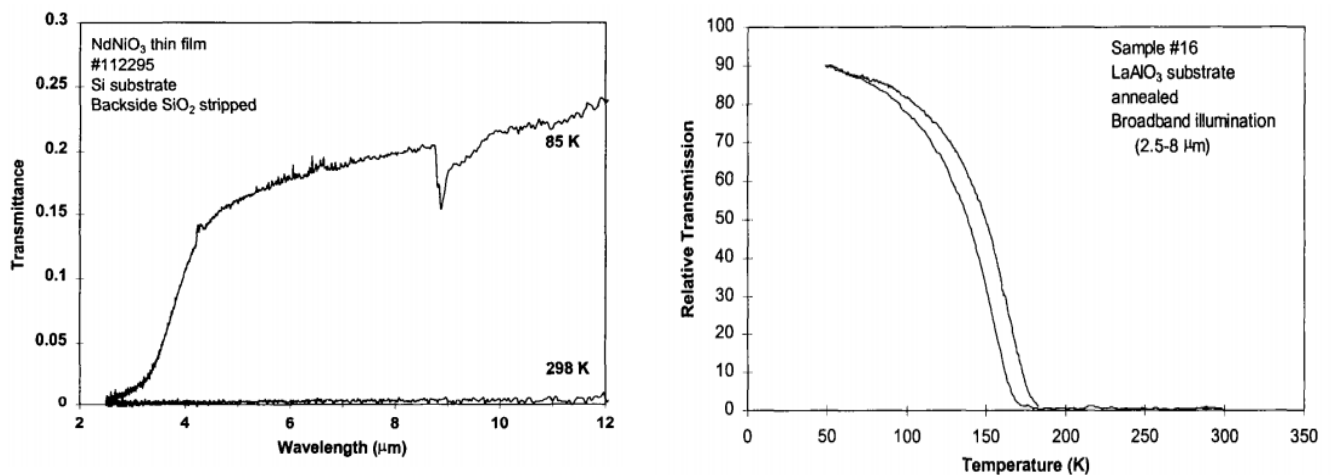


Fig. II.5 : Mesure en transmittance de l'effet thermochrome (85 K et 298 K) dans NdNiO₃ et variation en température de la transmittance relative à 11µm.[25]

Denatale et Kobrin ont donc utilisé un recuit sous haute pression d'oxygène, mais des recherches plus récentes ont montré que la stabilisation épitaxiale fonctionne aussi en pulvérisation cathodique. Celle-ci a été réussie sur des substrats de type LSAT, LaAlO₃, DyScO₃, et YAlO₃,... [26][27][28]. Catalano *et al.* sont parvenus à stabiliser SmNiO₃ sur différents types de substrats possédant des paramètres de maille voisins de ceux de NdNiO₃ ou SmNiO₃ en utilisant une pression de travail de 0,18 millibar avec un mélange oxygène-argon de ratio 1:3, et en chauffant le substrat à une température de 733 K.

Avant le dépôt, les substrats ont été traités thermiquement, pour assurer la présence de surfaces parfaitement planes à l'échelle atomique. Les courbes de résistivité qu'ils ont obtenues pour NdNiO_3 et SmNiO_3 sont présentées sur la figure II.6 :

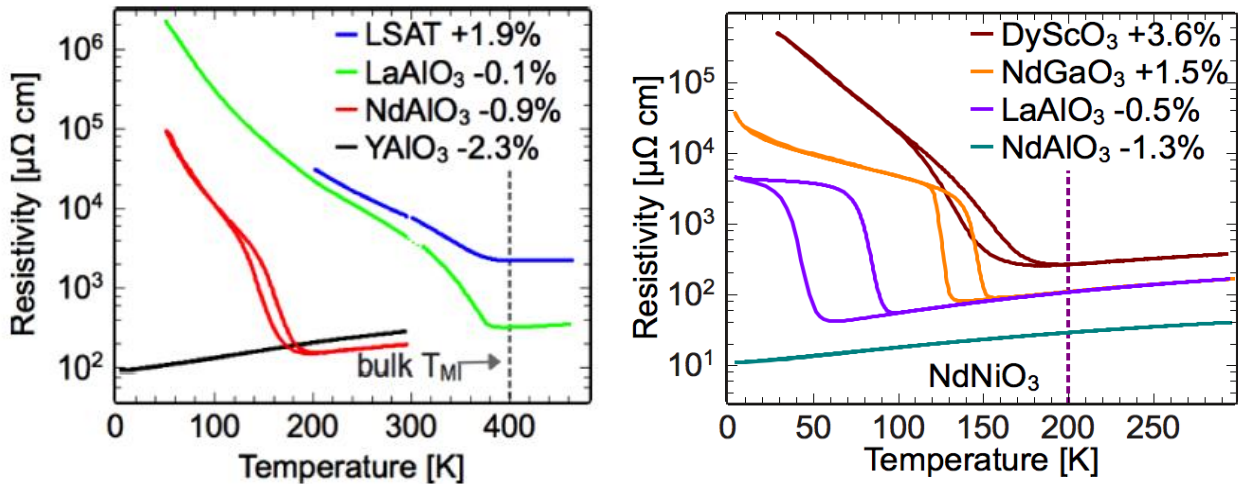


Fig. II.6 : Courbes de résistivité électrique en fonction de la température pour SmNiO_3 (à gauche) et NdNiO_3 déposés par pulvérisation cathodique sur des substrats permettant une stabilisation épitaxiale.[27]

Un décalage de la T_{MI} est observé fonction des contraintes épitaxiales imposées par le désaccord de réseau entre le film et le substrat. L'influence du substrat LaAlO_3 sur la température de transition de NdNiO_3 est plus important que dans l'étude de DeNatale et Kobrin mais l'épaisseur des films étaient de 200 nm, alors qu'ici, l'épaisseur des films est très faible de l'ordre de 25 à 30 fois la maille élémentaire afin de conserver les contraintes.

La méthode de la stabilisation épitaxiale permet donc de supprimer le recuit sous haute pression d'oxygène, cependant elle nécessite l'utilisation de substrats onéreux et ne permet pas de déposer sur des surfaces importantes. Nous avons donc mis au point un procédé de fabrication original en pulvérisation cathodique qui est présenté dans le paragraphe suivant.

II.3.4 Dépôt sur silicium par pulvérisation et recuit sous air de NdNiO_{3-δ}

Dans l'objectif de mettre au point une nouvelle technique de synthèse, nous avons déposé des films (Nd, Ni, O amorphes) de 500 nm d'épaisseur sur silicium (100) en présence d'un mélange gazeux réactif Ar, O₂. Le dispositif de dépôt est présenté sur la figure II.7.

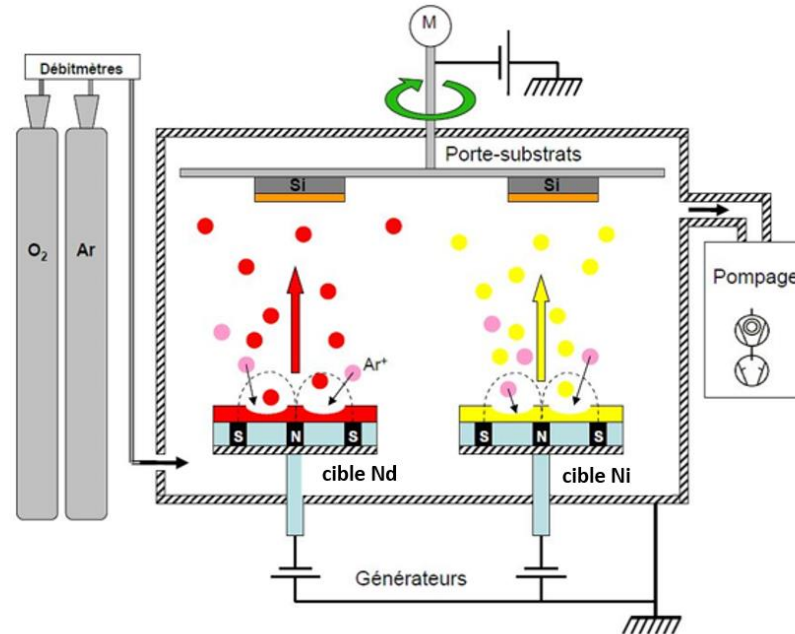


Fig. II. 7 : Principe de fonctionnement de l'installation de copulvérisation cathodique magnétron.

Les substrats sont positionnés sur un porte substrat rotatif à une distance de 70 mm des cibles sans aucun chauffage pendant le dépôt, soit une température en présence du plasma estimée à 343 K. Les cathodes sont verticales, et les substrats positionnées dans leurs axes et donc décalés de l'axe de rotation. Un système de pompage permet d'atteindre un vide secondaire, puis l'argon et l'oxygène sont injectés dans l'enceinte à l'aide de débitmètres qui contrôlent le flux des gaz en Ncm³/min. L'homogénéité des dépôts est assurée par la rotation du porte-substrat. Les cibles métalliques de Nd et de Ni de 50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur sont copulvérisées par un plasma en mode réactif (avec l'oxygène) à l'aide respectivement d'un générateur DC pulsé régulé à une intensité de 1 A et d'un générateur de courant continue régulé sur 0,22 A.

Enfin, pour s'assurer que l'on dépose un oxyde c'est à dire que le dépôt s'effectue bien en mode réactif ou régime de pulvérisation de composé (mode RPC), l'évolution de la pression de travail a été tracée (avec un débit fixe d'argon de $21 \text{ Ncm}^3/\text{min}$) en fonction du débit d'oxygène ajouté dans le réacteur (figure II.8)

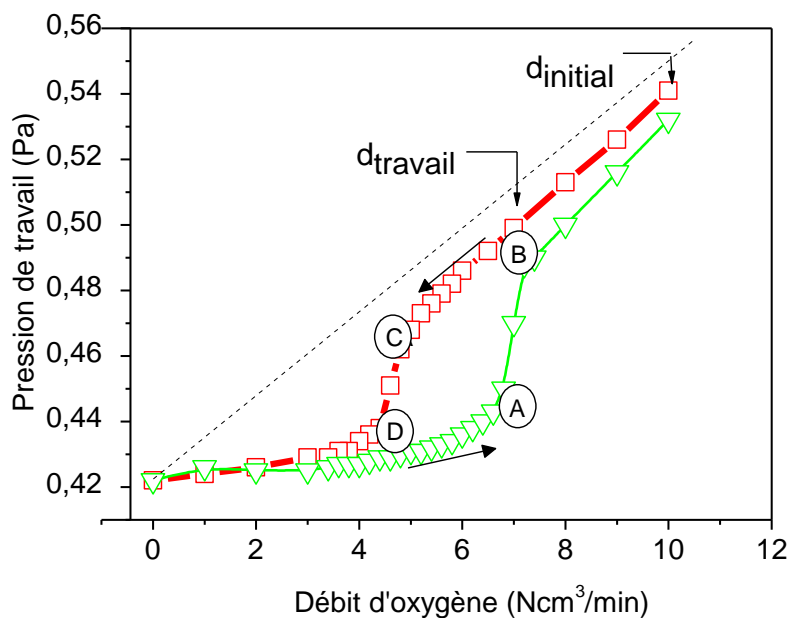


Fig. II.8 : Evolution de la pression totale (pression de travail) en fonction du débit d'oxygène.

Lorsque les cibles sont pulvérisées, l'oxygène inséré dans le réacteur est capté par le Nd et le Ni et la pression dans l'enceinte (courbe verte) qui devrait suivre la droite théorique en pointillés, n'augmente pas linéairement. En arrivant au point A, l'oxydation de la cible est complète et le mode de pulvérisation bascule dans le mode RPC au point B. La courbe présente un cycle d'hystérésis, si bien qu'il est judicieux d'enclencher le plasma à un débit d'oxygène important (d_{initial}) dans ces conditions le mode RPC est maintenu jusqu'au point C soit un débit de $5 \text{ Ncm}^3/\text{min}$. Pour s'assurer qu'on dépose un film oxydé, on vient donc se placer au débit de travail (d_{travail}) de $7 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ d'oxygène.

La composition chimique des films a été mesurée par EDS, puis confirmée par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS), afin de s'assurer d'un ratio Nd:Ni=1. Les films bruts de dépôt sont amorphes et par conséquent, ils nécessitent un recuit de cristallisation. La durée de ce recuit est de 3 jours à la température de 640°C , le film de NdNiO_3 présente alors les pics de diffraction caractéristiques de la phase pérovskite que nous avons indexée dans la symétrie orthorhombique. Cependant la cristallisation du film ne signifie pas nécessairement qu'il présentera une transition métal-isolant associée à un effet thermochrome.

II.3.5 Mise en évidence d'un effet thermochrome dans NdNiO_{3-δ}

La mesure par la méthode des quatre pointes montre sur la figure II.9 une transition métal-isolant à 205 K.

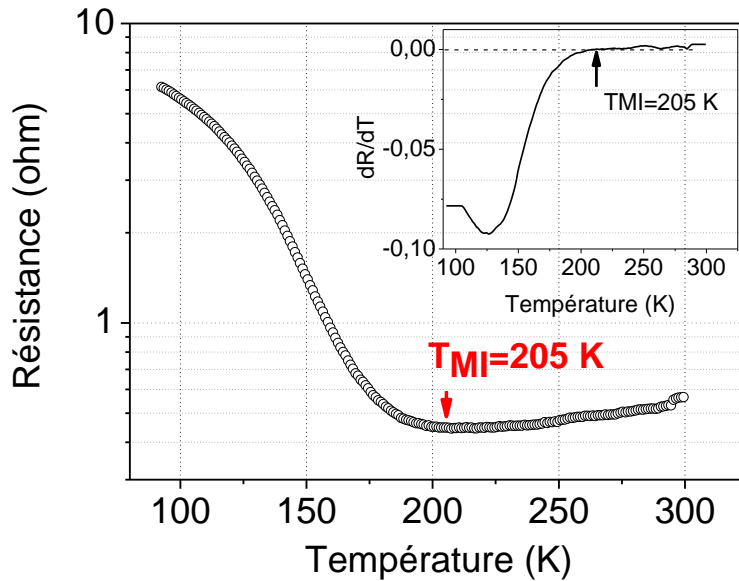


Fig. II.9 : Transition métal-isolant dans un film NdNiO₃ déposé par pulvérisation réactive en mode DC et recuit sous air.

Bien que la température de transition ne soit pas affectée par le procédé de fabrication, l'amplitude de la résistivité n'est que d'un ordre de grandeur alors qu'on peut espérer obtenir 3 ordres de grandeur dans un échantillon recuit sous 200 bar de pression d'oxygène.

NdNiO₃ étant déposé sur des substrats de silicium intrinsèque, il est possible de mesurer la transmittance infrarouge jusqu'au gap optique du silicium qui est de 1,1 eV soit environ 1,1 μm. Le spectromètre FTIR travaillant dans des nombres d'ondes compris entre 400 et 7000 cm⁻¹ (séparatrice KBr), le silicium laisse passer à température ambiante environ 50 % du flux lumineux. Nous avons choisi comme spectre de référence la cellule de chauffage vide (Specac P/N 21500) placée sur le faisceau lumineux IR. Puis le film mince est positionné dans la cellule afin d'effectuer les mesures aux différentes températures.

Les spectres infrarouges sont représentés en fonction des différentes températures sur la figure II.10.

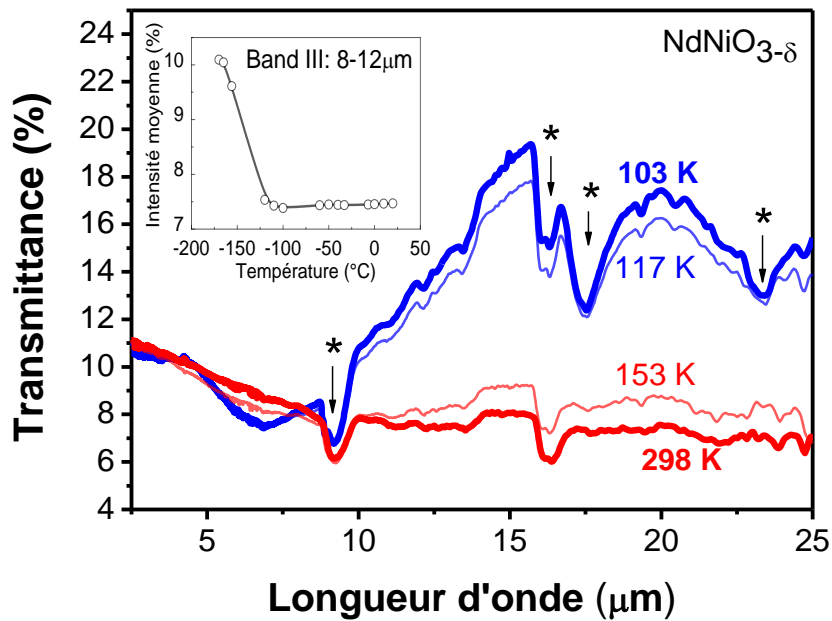


Fig. II.10 : Spectres de transmittance du film $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ dans le domaine infrarouge en fonction de la température.

A basse température, des modes de vibrations sont observés sur le spectre, ils ont été repérés par des astérisques, les 2 premiers à 9 et 16 μm correspondent au mode de vibration de l'oxyde de silicium (vibration Si-O), le mode à 17,5 μm est le mode d'élongation de la liaison Ni-O noté $\nu_{\text{Ni-O}}$ et enfin le mode vers 23 μm correspond à la déformation de l'angle de liaison Ni-O-Ni noté $\delta_{\text{Ni-O-Ni}}$. Comme nous l'avons vu précédemment, le recuit sous air ne peut pas expliquer à lui seul l'oxydation de la pérovskite et la stabilisation du Ni^{3+} . Seul le procédé de dépôt des couches hors de l'équilibre thermodynamique peut entraîner une oxydation suffisante du nickel lors de la condensation des atomes sur le substrat, et l'étape de cristallisation permet de garder un effet thermochrome dans un composé sous-stœchiométrique en oxygène de type $\text{NdNiO}_{3-\delta}$.

En effet, la comparaison avec un film mince de nickelate synthétisé pendant ma thèse et recuit sous une pression de 200 bar, montre que les propriétés thermochromes sont affectées par le manque d'oxygène dans la structure (figure II.11).

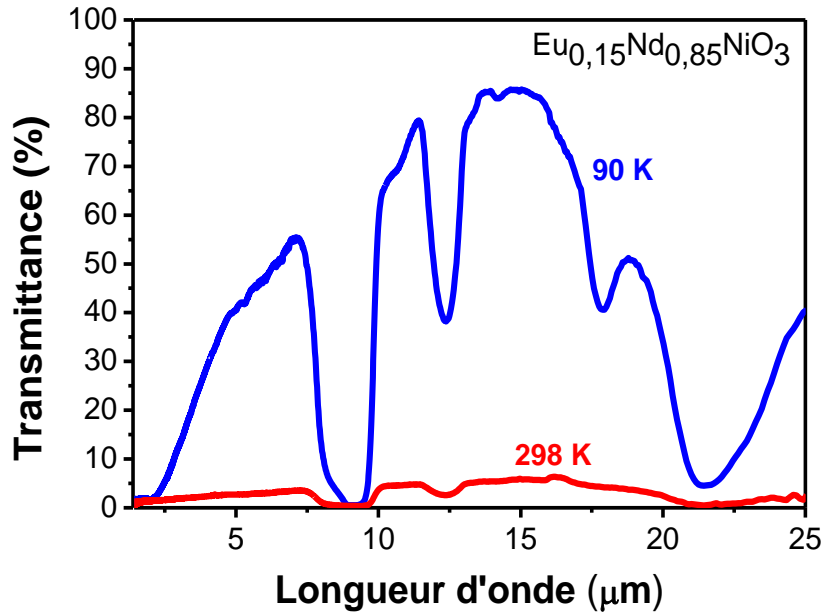


Fig. II.11 : Courbe de transmittance à la température de l'azote liquide et à température ambiante pour le nickelate $\text{Eu}_{0,15}\text{Nd}_{0,85}\text{NiO}_3$. [29]

Dans certaines parties du spectre la transmittance atteint 85 %, il faut cependant prendre en compte que ce spectre a été obtenu avec pour référence la cellule chauffante avec un substrat de silicium, si bien que pour le comparer avec le spectre figure II.10 de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$, il faut diviser environ par deux la transmittance. Cependant l'effet thermochrome reste plus important et c'est également le cas pour la transition électrique.

II.3.6 Effet de la pression de travail sur les films $\text{NdNiO}_{3-\delta}$

II.3.6.a Mesures RBS et DRX

Afin de mieux cerner les mécanismes permettant d'obtenir un film $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ thermochrome avec un recuit sous air, A. Boileau a étudié pendant sa thèse l'influence de la pression de travail des dépôts. [30] Des échantillons de 300 nm d'épaisseur ont été synthétisés à 0,5 ; 4 et 7 Pa sur des substrats de Si {100} et recuits à 823 K sous air pendant 15 heures. Nous avons abaissé la durée et la température de recuit de 100 K car après optimisation, les diffractogrammes des échantillons montraient que cette condition était suffisante pour permettre la cristallisation de la pérovskite.

Les films déposés devaient être oxydés pour les 3 pressions de travail ce qui signifie qu'il était nécessaire de se positionner en mode de pulvérisation réactif (RPC). L'évolution de la pression totale a été mesurée en fonction du débit d'oxygène injecté pour un flux d'argon fixé à 21 Ncm³/min. Cette mesure a été réalisée en suivant le protocole de notre étude préliminaire en partant du flux nominal d'argon progressivement enrichi jusqu'à 10 Ncm³/min d'oxygène puis de nouveau appauvri en oxygène. Les courbes RPE/RPC sont finalement peu affectées par le changement de la pression de travail, et le procédé de dépôt a été conservé ce qui permet de garantir le positionnement dans le régime RPC.

Pour mesurer la teneur en oxygène de nos films, des mesures RBS ont été effectuées (voir figure II.12), et suivie de simulations SIMNRA en supposant une couche unique de NdNiO_{3-δ} sur le substrat silicium.

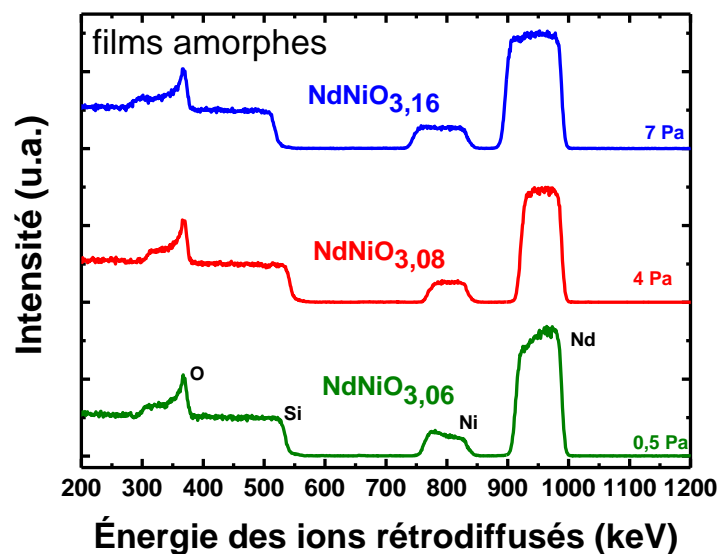


Fig. II.12 : Spectres RBS des dépôts de NdNiO_{3-δ} élaborés à 0,5, 4 et 7 Pa avant recuit.

La quantification RBS est venue confirmer les mesures EDX, elle révèle de faibles écarts sur le rapport atomique Nd:Ni mais qui ne sont pas suffisamment significatifs pour affecter les propriétés physiques des films. Mais surtout les analyses RBS montrent que les films bruts amorphes sont surstœchiométriques en oxygène ce qui s'explique par l'utilisation du mode réactif (RPC) pendant le dépôt.

Après recuit, c'est inverse, les films deviennent sousstœchiométriques (figure II.13) avec une perte plus marquée pour les films déposés à 7 Pa.

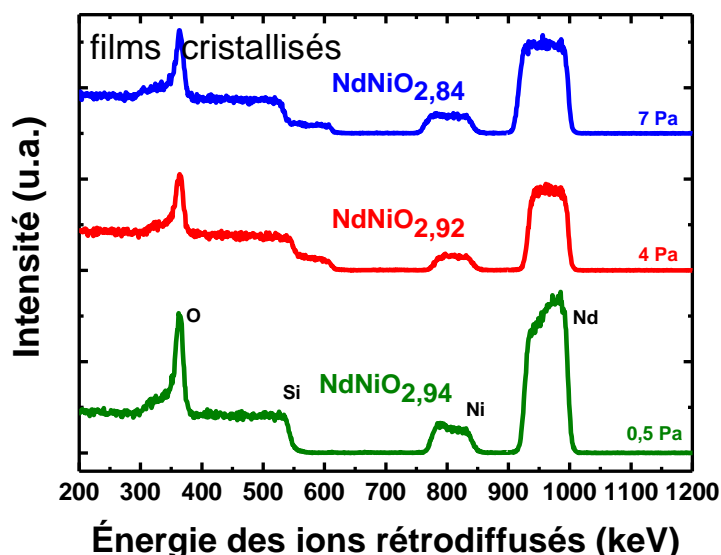


Fig. II.13 : Spectres RBS des dépôts de $NdNiO_{3-\delta}$ élaborés à 0,5, 4 et 7 Pa après recuit.

Les résultats ont été mis en forme sur la figure II.14, le paramètre δ dans la stœchiométrie $NdNiO_{3-\delta}$ permettant d'évaluer dans des films cristallins et amorphes aux rayons X les écarts de la teneur en oxygène par rapport au $NdNiO_3$ stœchiométrique ($\delta=0$).

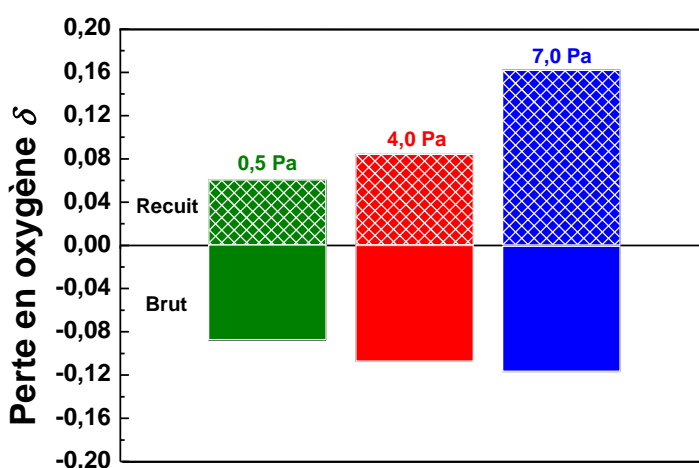


Fig. II.14 : Représentation de la perte en oxygène δ mesurée par RBS dans les films de $NdNiO_{3-\delta}$ déposés à 0,5 Pa, 4 Pa et 7 Pa avant et après recuit à 823 K pendant 10 heures.

Après le recuit, la carence en oxygène pour le film déposé à 0,5 Pa est $\delta = 0,06$ (c'est-à-dire $NdNiO_{2,94}$). Dans ce cas, la réduction de l'ion Ni^{3+} est limitée et la teneur en oxygène est

suffisante pour que le film post-recuit adopte la symétrie orthorhombique comme le montre le diffractogramme sur la figure II.15.

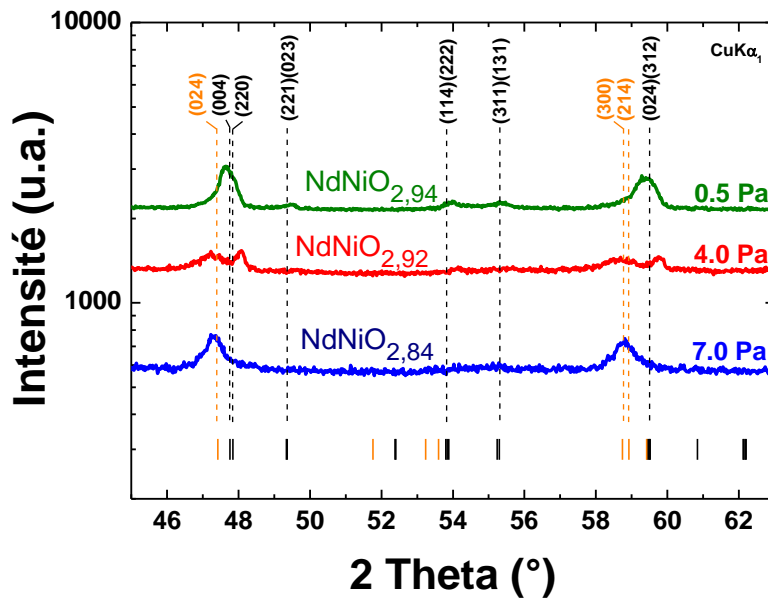


Fig. II.15 : Diffractogrammes des couches de $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ déposées à 0,5 Pa, 4 Pa et 7 Pa et recuites à 550°C pendant 10 heures. Les deux indexations correspondent à une structure orthorhombique ($Pnma$) et une structure rhomboédrique $R\bar{3}c$.

L'augmentation de la pression durant le dépôt à 4 Pa, provoque après recuit un manque d'oxygène plus important qui s'élève à $\delta = 0,08$ (c'est-à-dire $\text{NdNiO}_{2,92}$) et une apparition de la symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$. Pour les films déposés à 7 Pa, la perte d'oxygène est beaucoup plus prononcée ($\delta = 0,16$) et seule la phase rhomboédrique est présente. Le diagramme de Thornton montre que lors du dépôt de couches minces, l'augmentation de la pression de travail provoque l'apparition d'une microstructure ouverte probablement à l'origine de la diffusion de l'oxygène à l'extérieur du film.

Cette microstructure est visible sur les images MEB de la figure II.16 prises en surface et en section transverse pour les 3 pressions de travail.

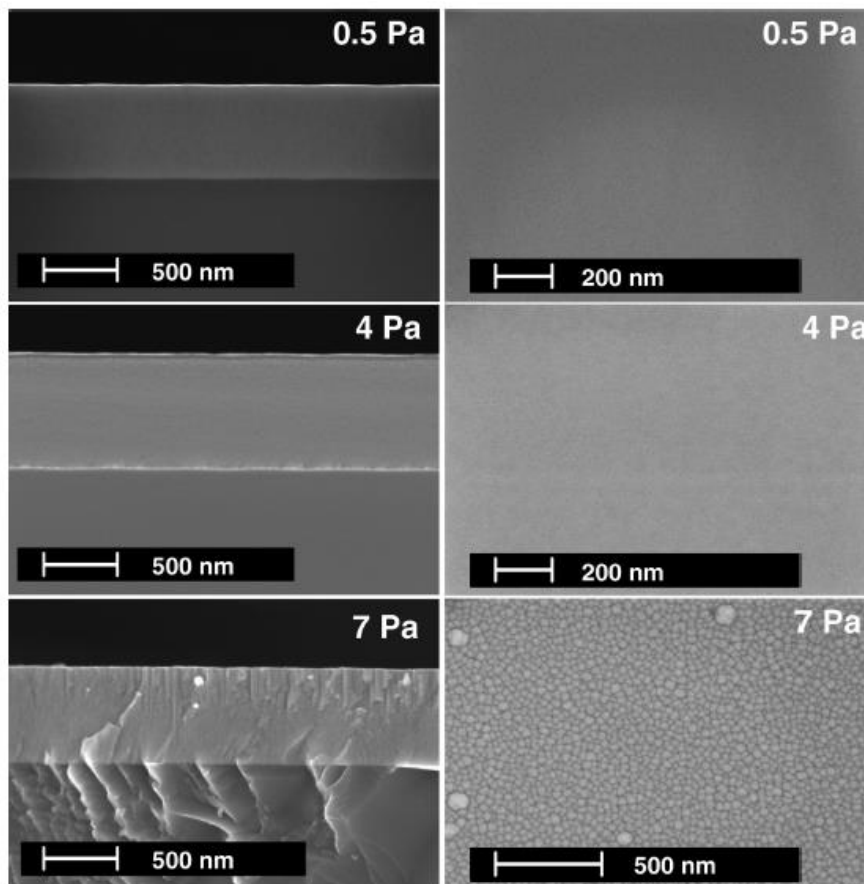


Fig. II.16 : Microstructure des films en surface et en section transverse observée pour les 3 pressions de travail 0,5 ; 4 et 7Pa.

Une telle influence de la microstructure sur la perte de l'oxygène dans la structure a également été observée dans les spinelles à base de nickel frittées à différentes températures par Jung *et al.* [31]. L'apparition de porosités affecte l'oxydation et provoque une réduction du matériau pendant le traitement thermique liée aux échanges d'oxygène avec l'air ambiant.

II.3.6.b Mesures XPS

Nous avons cherché à comprendre dans quelle mesure le cation Ni^{3+} est stabilisé pendant l'étape de pulvérisation et si la pression de travail peut en modifier l'état. En outre, il est intéressant d'étudier l'influence du recuit à 823 K en comparant les échantillons amorphes et cristallisés. Par conséquent, pour compléter les analyses RBS et s'assurer de la présence de l'état d'oxydation +3 du nickel, des analyses par spectrométrie de photoémission de rayons X ont été systématiquement réalisées sur les films après dépôts, puis recuits.

L'étude du niveau le plus intense $2p_{3/2}$ du nickel présentée sur la figure II.17, des six échantillons précédemment étudiés en RBS (0,5, 4 et 7 Pa amorphes et cristallisés à 823 K) a permis d'identifier les degrés d'ionisation.

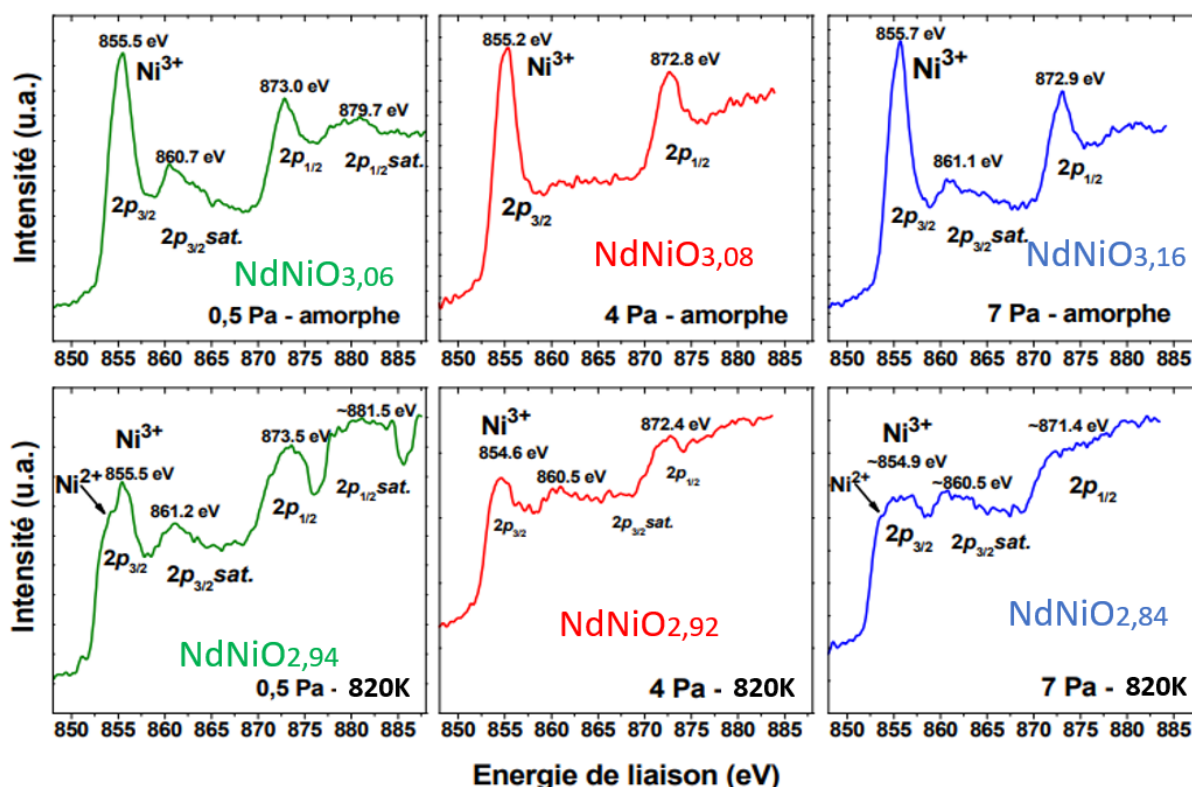


Fig. II.17 : Spectre XPS des films bruts de dépôt et recuit à 820 K sous air.

Avant recuit les spectres sont similaires et présentent un pic localisé à une énergie de liaison allant de 855,2 à 855,7 eV, qui est attribué au Ni^{3+} [32][33][34][35], le signal situé à 860,5 eV est associé à un pic de satellite lié à la relaxation des électrons de valence, qui suit l'émission du photoélectron. Ces résultats confirment les conclusions tirées des spectres RBS et révèlent bien que le Ni^{3+} est stabilisé lors de l'étape de dépôt. Dans le cas des films cristallisés, la baisse d'intensité caractéristique de la raie de photoémission du $Ni^{3+} 2p_{3/2}$ (environ 855 eV) montre sa déstabilisation. Si on s'intéresse à l'effet de la pression de travail, lorsque celle-ci augmente, l'intensité du pic est plus faible ce qui signifie que la teneur en nickel trivalent diminue. Encore une fois, ce résultat est en accord avec les mesures RBS et peut à nouveau être lié à la perte d'oxygène en raison de la microstructure ouverte du film déposé à 7 Pa.

Concernant la surstœchiométrie en oxygène après le dépôt, et dans l'hypothèse de l'insertion d'oxygène excédentaire dans le réseau avec l'élévation de la pression, le degré d'ionisation des cations Ni^{3+} et Nd^{3+} devrait augmenter. L'examen des potentiels de quatrième

ionisation de ces deux éléments indique que le cation Nd^{4+} est plus facile à stabiliser que le cation Ni^{4+} .

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

Table II.1 : Potentiels d'ionisation (en eV) et électronégativité correspondant à l'échelle de Pauling pour les atomes de Ni, Nd et O.

Afin de vérifier l'état d'oxydation de Nd dans le composé amorphe, le niveau $3d_{5/2}$ du néodyme a été sondé. Les spectres sont présentés sur la figure II.18 pour les trois échantillons amorphes :

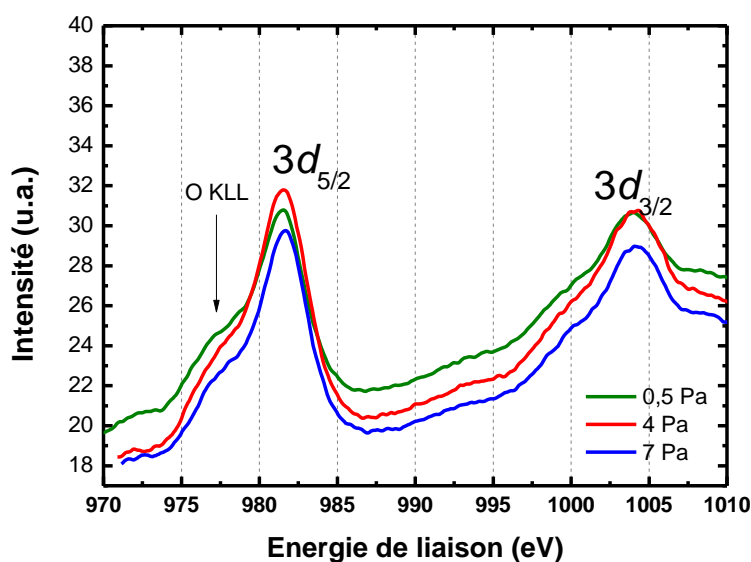


Fig. II.18 : Spectres XPS du niveau Ni3d des dépôts amorphes des films élaborés à 0,5 ; 4 et 7 Pa.

La présence d'une raie d'échappement Auger issue du niveau KLL de l'oxygène interfère avec le niveau $\text{Nd}3d_{5/2}$. Malgré tout, la raie caractéristique peut être estimée autour de 981,7 eV. Ce résultat est assez proche de la valeur reportée par Sarma *et al.* [20] à 982,0 eV dans l'oxyde Nd_2O_3 . Ce signal peut ainsi être facilement attribué à l'état Nd^{3+} . Par ailleurs, la limite de détection de la mesure XPS se situant autour de 0,1 % atomique, la présence de l'état Nd^{4+} devrait apparaître sous la forme d'un épaulement caractéristique autour de 983 eV. L'absence

d'un tel signal aussi bien sur les niveaux $Nd3d_{5/2}$ que $Nd3d_{3/2}$ plaide en faveur de l'insertion de l'oxygène excédentaire sous forme moléculaire. La présence d' O_2 moléculaire a déjà été suggérée par Yuste *et al.* [21] dans des films de ZnO élaborés par procédé magnétron. Les auteurs ont constaté une augmentation de la teneur en oxygène qui s'accompagne d'une élévation des contraintes internes des films lorsque le mélange plasmagène est enrichi en oxygène. L'augmentation de la pression de dépôt peut dans notre cas, jouer un rôle similaire.

II.3.7 Rôle du néodyme sur l'oxydation du nickel

Comme le procédé de dépôt permet de former l'ion Ni^{3+} dans la phase amorphe $NdNiO_3$. Une cible de nickel a été pulvérisée à l'aide d'un plasma réactif d'oxygène afin de former l'oxyde Ni_2O_3 . Deux dépôts ont été réalisés, nous utilisons une seule cible de nickel mais pour le premier dépôt, nous simulons la présence du néodyme qui consomme la moitié de l'oxygène du plasma ($O_2/Ar : 3,5/21 \text{ Ncm}^3/\text{min}$). Dans l'autre cas, nous restons à une pression et à des flux non modifiés ($O_2/Ar : 7/21 \text{ Ncm}^3/\text{min}$). Les diffractogrammes sont présentés sur la figure II.19 et comparés à une poudre commerciale de NiO indexée selon une structure cubique.

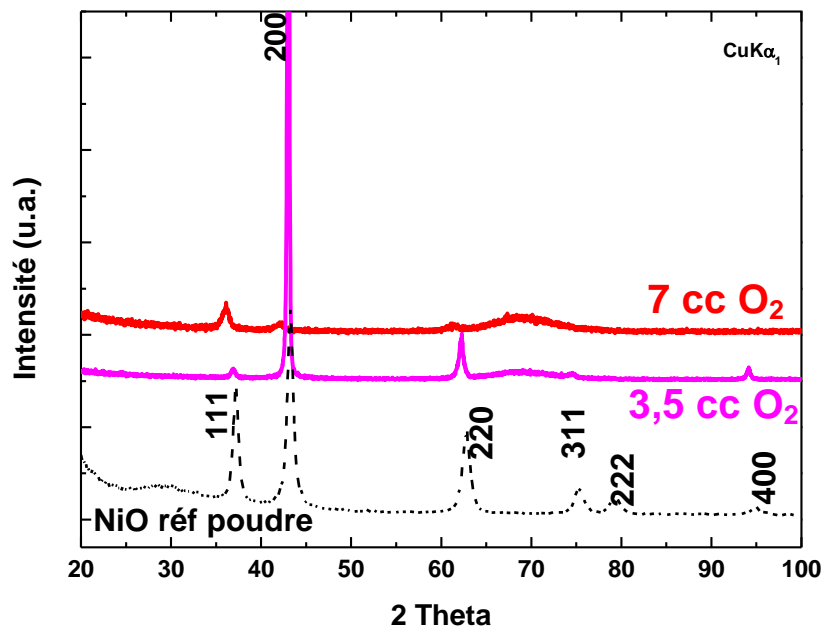


Fig. II.19 : Diffractogrammes de deux couches minces de NiO réalisées à $O_2/Ar : 3,5/21$ et $7/21 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ et d'une poudre commerciale de NiO.

La couche élaborée pour un débit d'oxygène de $3,5 \text{ Ncm}^3/\text{min}$ cristallise in situ dans une structure identique à la référence mais avec une orientation préférentielle selon l'axe [200], et un paramètre de maille supérieur à la référence. La couche élaborée avec un débit d'oxygène plus élevé ($7 \text{ Ncm}^3/\text{min}$), présente un changement de texture et une amorphisation importante

qui peut être attribuée au bombardement des ions O^- présents dans le plasma. Lors de l'élaboration de films de NiO par pulvérisation Rf, Ruy *et al.* [36] ont également observé une diminution de la cristallinité et de la taille de grain proportionnellement à la quantité d'oxygène introduite. Quoiqu'il en soit, le résultat important est la formation du Ni^{2+} , ce qui indique que le procédé magnétron ne permet pas d'expliquer à lui seul la présence de Ni^{3+} dans les films $NdNiO_3$. Par conséquent, le lanthanide joue un rôle et nous pensons qu'il s'agit de l'effet attracteur du néodyme ($\chi=1,14$) vis-à-vis de l'oxygène ($\chi=3,44$) qui permettrait de stabiliser l'ion Ni^{3+} .

II.3.8 Caractérisations électriques des films $NdNiO_{3-\delta}$

Pour estimer l'effet de la perte en oxygène sur les propriétés de transport électronique, la résistivité électrique a été mesurée en fonction de la température pour les 3 pressions de travail sur la figure II.20.

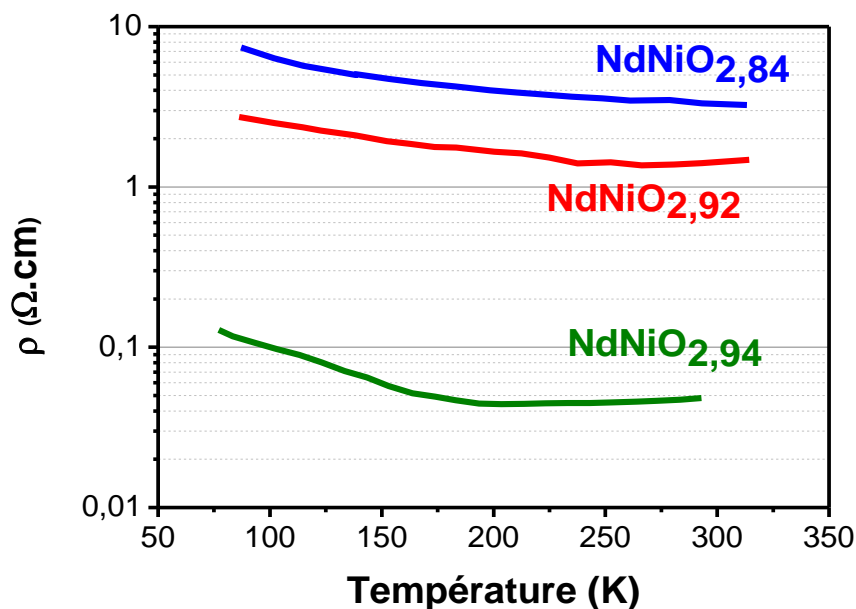


Fig. II.20 : Résistivité électrique en fonction de la température de $NdNiO_{3-\delta}$ déposées à 0,5 ; 4 et 7 Pa. Seul le film déposé à 0,5 Pa montre une transition électrique métal-isolant.

Sans surprise, la variation de la teneur en oxygène vient affecter fortement les propriétés de transport des couches de $NdNiO_{3-\delta}$. La transition électrique entre l'état isolant et l'état métallique n'est visible que pour le film élaboré à 0,5 Pa ce qui confirme le résultat de la figure II.9 obtenu lors de la première étude. Un saut de la résistivité d'un demi-ordre de grandeur est atteint sans qu'une hystérésis ne soit observable. Cette dégradation des propriétés de transport électronique avec l'augmentation du déficit en oxygène peut être vue comme une diminution des centres de diffusion constitués par les orbitales $2p$ de l'oxygène dans le réseau.

Les porteurs sont alors davantage confinés et la perte critique en oxygène estimée à $\delta = 0,12$, est moins importante que la valeur proposée par Nikulin *et al.* qui observent une diminution drastique du contraste métal-isolant jusqu'à $\delta = 0,2$ où la transition n'est plus décelable. L'autre effet important est le changement de symétrie à température ambiante lorsque le film est déposé à 7 Pa comme indiqué sur la figure II.15. En effet, dans les travaux de Nikulin *et al.*, cet aspect n'est pas abordé, ils ne reportent que l'augmentation du paramètre de maille avec δ . Nous pensons que la différence de comportement électrique est due à la disparition de phase Pbnm au profit de la phase $R\bar{3}c$ et par conséquent à la disparition de la transition structurale $P2_1/n$ vers Pbnm à la TMI.

II.4 Le manganite $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

II.4.1 Généralités sur les manganites

II.4.1.a Propriétés électroniques

En insertion dans la cage octaédrique, les ions Mn^{3+} et/ou Mn^{4+} subissent le champ électrostatique créé localement par les ions oxygène de la cage en supposant uniquement les interactions à courtes distances. Cette symétrie du champ cristallin lève la dégénérescence de des orbitales 3d du Mn. Il s'ensuit un éclatement du niveau en sous niveau de plus basse énergie t_{2g} triplement dégénéré, et en un sous niveau de plus haute énergie e_g doublement dégénéré.

Pour les composés AMnO_3 avec des ions divalents A^{2+} de type « alcalino-terreux vrais » ne contenant que du Mn^{4+} , la bande de valence t_{2g} est complètement remplie alors que la densité d'état est nulle pour la bande de conduction e_g . Ces derniers sont donc isolants. Au contraire, pour systèmes LnMnO_3 , ne contenant que du Mn^{3+} la bande de valence e_g est à demi remplie et ils devraient donc présenter un caractère métallique. Pourtant ces manganites montrent un comportement semiconducteur caractérisé par une augmentation des porteurs de charge avec la température.[37] En effet, si l'orbitale e_g d'un ion est à demi remplie et qu'elle est soumise à un champ cristallin de symétrie octaédrique, un abaissement de la symétrie de l'octaèdre (déformation apicale de l'octaèdre MnO_6) lève la dégénérescence de l'orbitale e_g . C'est l'effet Jahn-Teller [38] qui va conduire à l'apparition d'un gap entre les états d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$. Les états électroniques sont localisés sur l'état d_{z^2} , et le composé est alors semiconducteur.

II.4.1.b Conduction électronique par double échange dans LnAMnO₃

Les mécanismes de conduction dans les manganites de terres rares substitués par des alcalino-terreux sont encore mal connus à ce jour. Différents modèles ont permis avec plus ou moins de succès d'expliquer les propriétés de conduction électronique et les ordres magnétiques observés dans ces composés. La substitution du lanthanide par un ion de divalent va générer un dopage par trous dans la bande de valence d_{z^2} , et l'apparition d'une valence mixte $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ qui est à l'origine des propriétés thermochromes des manganites. La configuration électronique de l'ion Mn^{3+} sera alors $3d^4$, et celle de l'ion Mn^{4+} sera $3d^3$.

Pour certaines compositions, les trous peuvent migrer d'un ion manganèse à l'autre tendant ainsi à délocaliser les charges. On rappelle qu'en raison d'un couplage de Hund prédominant entre les moments de spin portés par les électrons de chaque orbitale, les ions manganèse portent une configuration de haut spin. Les ions Mn étant séparés par l'oxygène, Zener [39] suggère un modèle de couplage de double échange entre les ions de manganèse via l'oxygène. Selon ce mécanisme, un électron e_g du Mn^{3+} saute sur l' O^{2-} en même temps qu'un électron du O^{2-} saute sur le Mn^{4+} comme illustré sur la figure II.21.

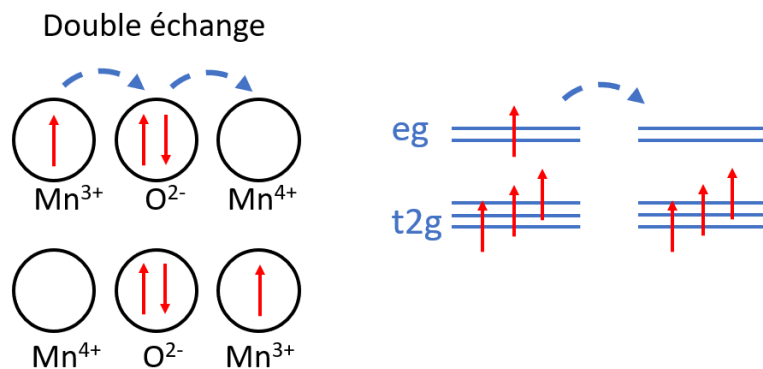


Fig. II.21 : Mécanisme de double échange dans les manganites.

L'électron e_g est alors délocalisé sur les deux sites et par conséquent en prenant en considération uniquement l'interaction de double échange, tous les composés $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ à valence mixte devraient être métalliques. Cependant, les composés pour lesquels le taux de substitution est intermédiaire, montrent un caractère isolant associé à une localisation ordonnée des charges à basse température. On parle alors de mise en ordre de charge.

II.4.1.c Mise en ordre de charge et transition métal-isolant

Cette mise en ordre de charge est un phénomène qui correspond à une distribution ordonnée de type 1:1 des espèces Mn^{3+} et Mn^{4+} [40][41]. Ainsi, pour $x=0,5$, la bande de valence

d_{z^2} est à demi remplie et comme dans l'effet Jahn-Teller, le système minimise son énergie en ouvrant un gap au niveau de Fermi (figure II.22). Il en résulte un abaissement de l'énergie des niveaux occupés et de l'énergie de répulsion coulombienne.

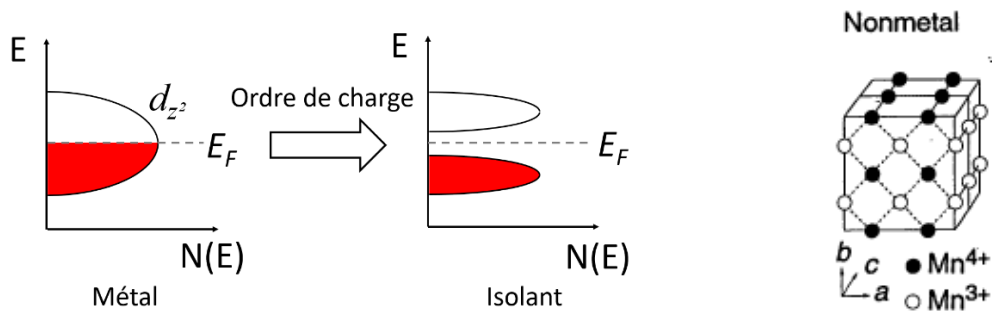


Fig. II.22 : Levée de dégénérescence par mise en ordre de charge.

Cette mise en ordre de charge dans les oxydes de type $\text{Ln}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{MnO}_3$ a été proposée très tôt pour l'oxyde $\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$. Dans leur article Kuwahara *et al.* [42] présentent l'évolution des paramètres de maille ainsi que la résistivité en fonction de la température (figure II.23).

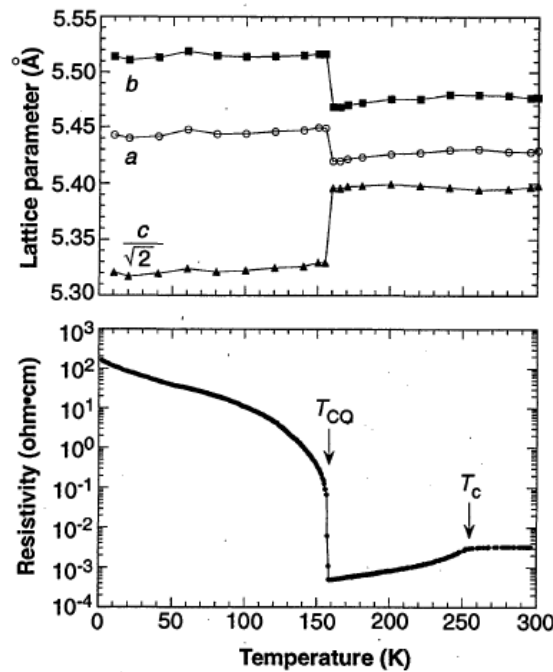


Fig. II.23 : Evolution des paramètres de maille et la résistivité en fonction de la température.[43]

T_c correspond à la température de Curie c'est-à-dire au passage à l'état paramagnétique. T_{co} représente la température d'ordre de charge. Dans l'exemple de la figure II.23, un état antiferromagnétique est observé en dessous de 150 K avec un comportement isolant, puis au chauffage à T_{co} l'ordre de charge disparaît avec un passage d'antiferro à ferromagnétique. T_{co}

ou T_{MI} sont associés à une modification structurale brusque des paramètres de maille de la structure orthorhombique Pbnm caractéristique d'une transition de phase du premier ordre. Ce comportement apparaît autour de la stœchiométrie $x=0,5$ dans $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ puis évolue lorsque x augmente avec le ratio $Mn^{3+}:Mn^{4+}$ et disparaît dans les zones à forte concentration de Mn^{4+} ($x>0,8$).[43][44]

Goodenough [45] a reporté sur la figure II.24 les températures de transition magnétique en fonction du facteur de tolérance pour une composition $Ln_{0,5}A_{0,5}MnO_3$ (figure II.24). Comme on vient de le préciser, l'introduction d'ions Mn^{4+} dans les couples (Pr,Ca), (Nd,Ca) et (Pr,Ca), crée une température de mise en ordre de charge équivalente à une température de transition métal-isolant.

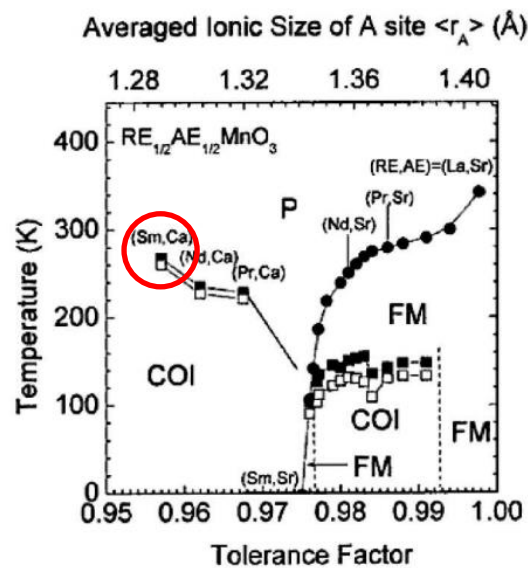


Fig. II.24 : Dépendance en température du facteur de tolérance pour le composé $Ln_{0,5}A_{0,5}MnO_3$. Paramagnétique Isolant (PI), Ferromagnétique Métallique (FM), Ordre de Charge Isolant (COI).[45]

Pour les applications telles que la furtivité infrarouge, la transition d'ordre de charge doit se produire autour de la température ambiante. Nous avons donc décidé de synthétiser des couches minces de composition $Sm_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$, dont l'objectif sera de mettre en évidence la variation de la transmission infrarouge en fonction de la température.

II.4.2 Synthèse des films minces $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$

Notre machine de pulvérisation étant équipée de 2 cathodes, nous avons fait le choix d'utiliser une cible de manganèse copulvérisée avec une cible composite de Sm:Ca, dont la composition a été obtenue par découpe de cibles pures et d'épaisseurs identiques, et dont les surfaces représentent 80 % pour le Ca et 20 % pour le Sm (figure II.25).



Fig. II.25 : Photographie de la cible composite Ca:Sm (80:20 % surf.).

Le dépôt est réalisé en utilisant le procédé des nickelates, dont le dispositif a été présenté sur la figure II.7. Nous travaillons en atmosphère réactive afin de permettre l'incorporation de l'oxygène dans la structure. Le film est déposé à température ambiante et il nécessite un recuit de cristallisation dont la température a été optimisée à 1070 K, ce qui est inférieur aux températures référencées dans la littérature pour les matériaux massifs. [46][47][48]

II.4.3 La transition métal-isolant

La figure II.26 montre la résistance électrique qui comme attendue présente d'abord une diminution caractéristique d'un état semi-conducteur puis une transition est mise en évidence avec l'apparition d'un comportement métallique.

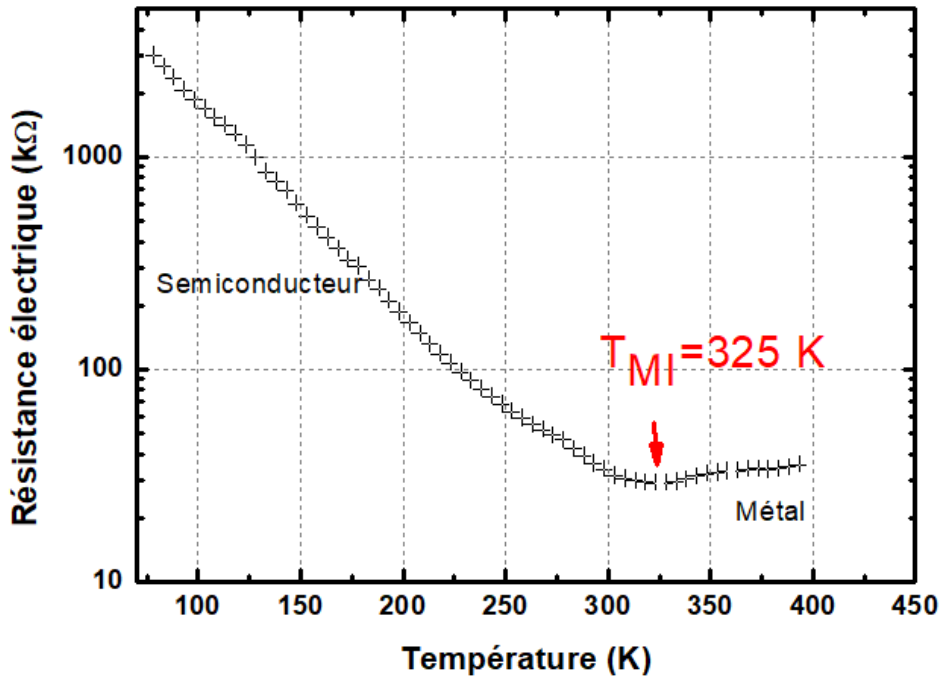


Fig. II.26 : Résistance électrique en fonction de la température pour $Sm_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$.

Nous sommes bien en présence d'une transition métal-isolant avec une T_{MI} calculée suivant la formule $d(\ln R)/dT=0$ correspondant à 325 K. Ce résultat est cohérent avec le diagramme de phase métallique de la solution solide $Sm_{1-x}Ca_xMnO_3$ établi par Martin *et al.* [49] pour les compositions intermédiaires x variant de 0,35 à 0,85.

II.4.4 Mise en évidence d'un effet thermochrome dans $Sm_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$

Une transition électrique signifie qu'une variation de la transmittance dans le domaine infrarouge doit également se produire dans le matériau. Le film mince est déposé sur silicium intrinsèque ce qui permet d'effectuer les mesures de transmittance dans le domaine infrarouge.

En dessous de la T_{MI} , les spectres de la figure II.27 montrent un comportement semi-conducteur typique avec une bonne transparence dans l'infrarouge ainsi que la présence de bandes d'absorption.

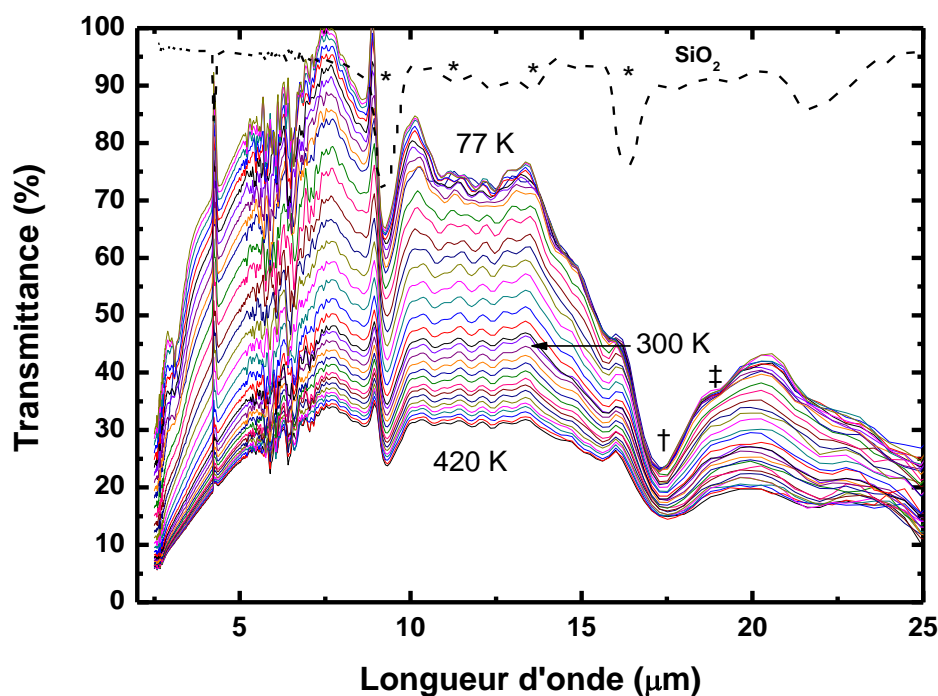


Fig. II.27 : Spectre infrarouge mesuré en transmittance à l'aide d'un FTIR équipé d'une cellule Linkam FTIR 600 capable de refroidir l'échantillon à la température de l'azote liquide et de chauffer l'échantillon jusqu'à 873K.

La référence est un substrat de silicium placé dans une cellule Linkam FTIR 600. La bande située à $16,6 \mu\text{m}$ (+) est liée au mode d'élongation de la liaison $\nu_{\text{Mn-O}}$, tandis que la bande à $18,8 \mu\text{m}$ (‡) correspond au mode déformation de l'angle de liaison $\delta_{\text{Mn-O-Mn}}$ des octaèdres MnO_6 . Il s'agit de modes de vibrations qui sont équivalents à ceux qui ont été déterminés pour NdNiO_3 . De même, on retrouve la signature de la couche de SiO_2 produite lors du recuit et qui donne naissance à quatre bandes d'absorption à $9,2 \mu\text{m}$, $11,3 \mu\text{m}$, $13,6 \mu\text{m}$ et $16,3 \mu\text{m}$. Enfin, la vapeur d'eau et CO_2 entre $2,7$ et $3 \mu\text{m}$ et de nouveau la vapeur d'eau entre 5 et $8 \mu\text{m}$ viennent bruyier le signal. Pour les longueurs d'ondes les plus faibles la transmittance chute à 30% indiquant la présence du gap optique. Ce dernier est situé à des longueurs d'ondes suffisamment basses pour qu'un effet thermochrome soit présent dans toutes les bandes de transparence de l'atmosphère.

Afin de quantifier cet effet thermochrome, nous avons choisi de représenter la transmittance en fonction de la température dans les 3 bandes BI [1-2,7 μm], BII[3-5 μm] et BIII [8-14 μm] (figure II.28). Pour cela un facteur de contraste a été calculé en prenant la différence entre la transmittance à température élevée τ_{HT} , et à basse température τ_{BT} ainsi pour une longueur d'onde λ : $\tau(\lambda)=\tau_{BT}-\tau_{HT}$. De même on peut calculer le facteur de contraste $\tau(\Delta\lambda)$ sur un domaine de longueur d'onde $\Delta\lambda$ ou bande spectrale donnée.

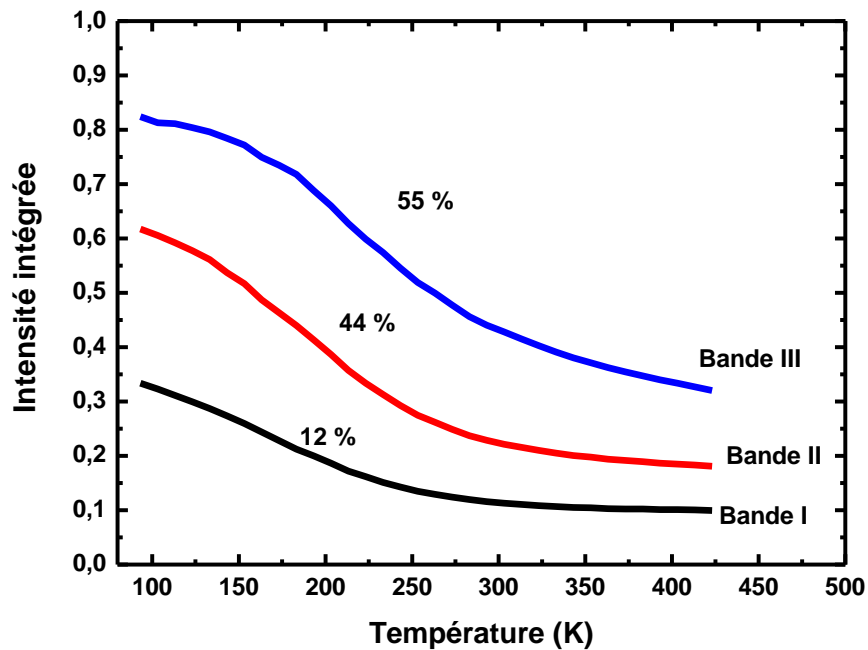


Fig. II.28 : Intensité intégrée en fonction de la température pour les trois bandes de transparence de l'atmosphère.

Le contraste du facteur de bande calculé est égal à 12, 44 et 55 %, en BI, BII et BIII. Le matériau est actif sur les 3 bandes ce qui est un meilleur résultat que dans le cas des nickelates transitant à température ambiante.

En effet, NdNiO_3 et $\text{Sm}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_3$ présentent un gap optique (perte de la transmittance) voisin de $2 \mu\text{m}$ (voir figure II.29) ce qui rend cette famille de pérovskites inactive en bande I [29].

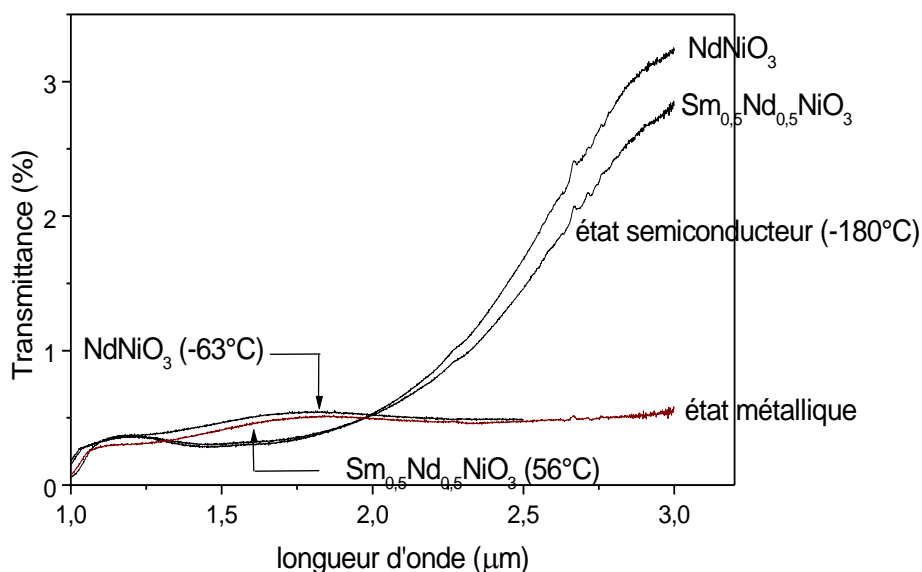


Fig II.29 : Mesures des courbes de transmittance des nickelates effectuées à l'aide d'un spectromètre UV/VIS/PIR.

La limite de transmittance n'est pas modifiée lors la modification de la stœchiométrie, mais pour revenir au manganite $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ un effet thermochrome est observé sur une large bande spectrale et à température ambiante ce qui rend ce matériau particulièrement prometteur pour des applications dans le domaine de la régulation thermique ou de la furtivité infrarouge.

II.5 Les cobaltites LnCoO_3

II.5.1 Généralités sur LaCoO_3

Les propriétés électriques et magnétiques de LaCoO_3 peuvent être divisées en trois types selon la température : diamagnétique isolant ($< 80 \text{ K}$), isolant paramagnétique et métal paramagnétique ($> 500 \text{ K}$). Deux approches sont utilisées pour décrire la physique du LaCoO_3 . La première description concerne la configuration de spin avec la possibilité du Co^{3+} à se trouver dans différentes configurations : en dessous de 80 K , les 6 électrons se trouvent sur les niveaux t_{2g} (t_{2g}^6) qui possèdent un spin total $S = 0$ (configuration bas spin ou BS), ou au-delà de 600 K où les électrons vont occuper à la fois les niveaux t_{2g} et e_g dans la configuration $t_{2g}^4 e_g^2$

avec un spin total $S = 2$ (configuration haut spin ou HS).[50] Entre les deux existerait un spin intermédiaire $t_{2g}^5 e_g^1$ ($S=1$, SI).[51]

La seconde description concerne la configuration de la structure de bande. Les cobaltites se caractérisent par une structure électronique du Co^{3+} qui les place entre les pérovskites isolantes de type Mott, et les isolants à transferts de charges.

De nombreux physiciens ont tenté de résoudre la structure électronique de LaCoO_3 en utilisant le modèle de Mott-Hubbard. Selon ce modèle qui a été présenté sur la figure II.1, l'énergie d'Hubbard U' séparant la bande de valence et de conduction $3d$ du cobalt et la largeur de cette bande notée W jouent un rôle déterminant car elles sont situées près du niveau de Fermi. On rappelle que le matériau est de type oxyde isolant à transfert de charge lorsque $W < \Delta < U'$, le gap vaut alors $\Delta - W/2$. Le transfert de charge correspond à une transition électronique $d^n p^m \rightarrow d^{n+1} p^{m-1}$ des niveaux du métal et de l'oxygène. Le matériau est un oxyde isolant de type Mott-Hubbard lorsque $W < U' < \Delta$ avec un gap égal à $U' - W/2$. la transition électronique s'effectue entre deux ions métalliques localisés en i et j : $d^n_i p^m_j \rightarrow d^{n+1}_i p^{m-1}_j$.

Raccah et Goodenough [50] ont proposé un mécanisme de la transition métal-isolant du LaCoO_3 avec un transfert de charge entre ions Co^{2+} et Co^{4+} . Thornton *et al.* [52] ont expliqué l'apparition de l'état métallique par la fermeture d'une bande interdite de faible énergie. Abbate *et al.* [53][54] ont conclu que LaCoO_3 était un isolant de transfert de charge utilisant les méthodes développées par Fujimori et Minami [55] et Sawatzky *et al.* [56]. Chainani, *et al.* [57] ont suggéré que l'état fondamental du LaCoO_3 était intermédiaire entre un transfert de charge et un isolant de type Mott-Hubbard. En 1996, Takahashi *et al.* [58] concluent qu'il s'agit d'une transition par transfert de charge entre les orbitales $2p$ de l'oxygène ou les orbitales $3d$ du cobalt et $2p$ de l'oxygène. Après plusieurs décennies de recherche sur le matériau, il semble que les avis penchent vers une transition de type transfert de charge. Néanmoins quelle que soit l'origine de la transition, le point important pour la thermochromie est la présence d'une transition métal-isolant à 500 K avec une modulation des propriétés optiques.[59][60]

II.5.2 LnCoO_3 influence de la taille du lanthanide

Comme nous l'avons vu dans le cas des nickelates, un aspect intéressant des pérovskites de terre rare LnMO_3 correspond à la possibilité de faire varier les dimensions de la maille élémentaire en changeant le lanthanide et donc la taille de l'ion Ln^{3+} . Cela va entraîner une distorsion plus ou moins importante, qui peut être calculée en utilisant le facteur de tolérance de Goldschmidt. Dans cette approche, on considère la pérovskite LnMO_3 : une cellule cubique est observée lorsque $d_{\text{Ln-O}} = (d_{\text{M-O}})\sqrt{2}$, et lorsque $d_{\text{Ln-O}} \neq (d_{\text{M-O}})\sqrt{2}$ la distorsion est quantifiée par le facteur de tolérance géométrique $t = d_{\text{Ln-O}} / (d_{\text{M-O}})\sqrt{2}$ (pour la structure cubique $t = 1$). La substitution de La^{3+} par un ion Ln^{3+} avec un rayon ionique plus petit introduit une pression chimique sur le réseau. Par conséquent, le facteur de tolérance $t = d_{\text{Ln-O}} / (d_{\text{Co-O}})\sqrt{2}$, où $d_{\text{Ln-O}}$ et $d_{\text{Co-O}}$ sont des longueurs de liaison à l'équilibre, devient plus petit que 1. Des rotations des octaèdres modifient alors l'angle Co-O-Co afin de soulager les contraintes de compression sur la liaison Co-O . L'inclinaison et la distorsion des octaèdres CoO_6 réduisent la symétrie $\text{Pm}3\text{m}$ et provoquent des changements dans les propriétés physiques. Comme dans le cas des nickelates, les cobaltites LnCoO_3 sont une famille de matériaux appropriés pour l'étude des relations structures-propriétés (électriques et optiques).

Par conséquent, en plus du lanthane, des lanthanides plus petits ont été choisis (Nd et Sm) pour former deux cobaltites supplémentaires. Ces lanthanides vont engendrer une distorsion plus forte de la maille. En effet, NdCoO_3 et SmCoO_3 présentent des rotations coopératives des octaèdres autour de l'axe cubique $[110]$. Ces pérovskites cristallisent dans la structure orthorhombique (groupe spatial Pnma). LaCoO_3 possède une symétrie rhomboédrique, avec des rotations coopératives des octaèdres autour de l'axe $[111]$. La famille LnCoO_3 présente donc comme les nickelates une symétrie $\text{R}\bar{3}\text{c}$ pour La, puis une symétrie Pnma pour les lanthanides avec un rayon ionique décroissant.

II.5.3 Températures de cristallisation des films LnCoO_3 (Ln : Pr, Nd, Sm)

Comme pour les pérovskites étudiées précédemment, les dépôts sont effectués en copulvérisant 2 cibles métalliques dans une atmosphère réactive. Les films obtenus sont amorphes et nécessitent un recuit de cristallisation dont la température a été déterminée en plaçant les échantillons dans un diffractomètre équipé d'un four. Lors de l'expérience, les films sont chauffés à 673 K, la température est stabilisée sur un palier en quelques minutes, puis le diffractomètre effectue le balayage $\theta/2\theta$ sur une durée d'environ 1 heure. Le four monte alors par pas de 50 K. La cristallisation du LaCoO_3 se produit à la température de 773 K et atteint

823 K pour NdCoO_3 . A 823 K, les pics de diffraction apparaissent après 30 min et SmCoO_3 cristallise complètement à 873 K. Les diffractogrammes de LaCoO_3 et SmCoO_3 sont présentés ci-dessous (figures II.30).

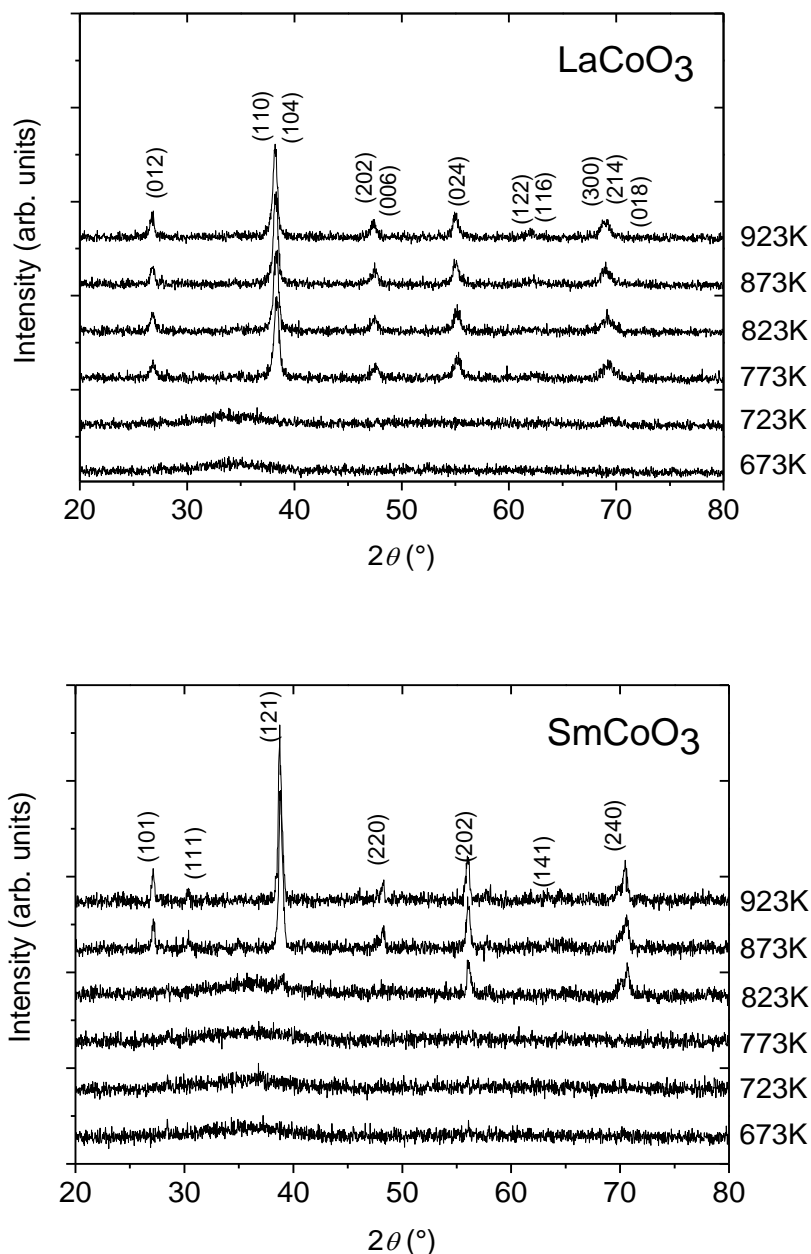


Fig. II.30 : Diffractogrammes effectués en 1 heure successivement par pas croissants de 50 K pour LaCoO_3 et SmCoO_3 .

Une fois la température de cristallisation atteinte, la nature de la phase cristallisée ne change plus, et ce même avec des nouvelles augmentations de la température. En plus de la détermination de la température de cristallisation des LnCoO_3 (Ln : La, Nd, Sm), le résultat important est l'accroissement de la température de cristallisation lors de la diminution de la taille du lanthanide que nous attribuons aux contraintes liées à une distorsion plus forte.

II.5.4 Propriétés électrique et optiques des films LnCoO_3 (Ln : Pr, Nd, Sm)

Les propriétés électriques ont été caractérisées par mesures électriques 4 points jusqu'à 873 K en utilisant la méthode van der Pauw, elles sont visibles sur la figure II.31.

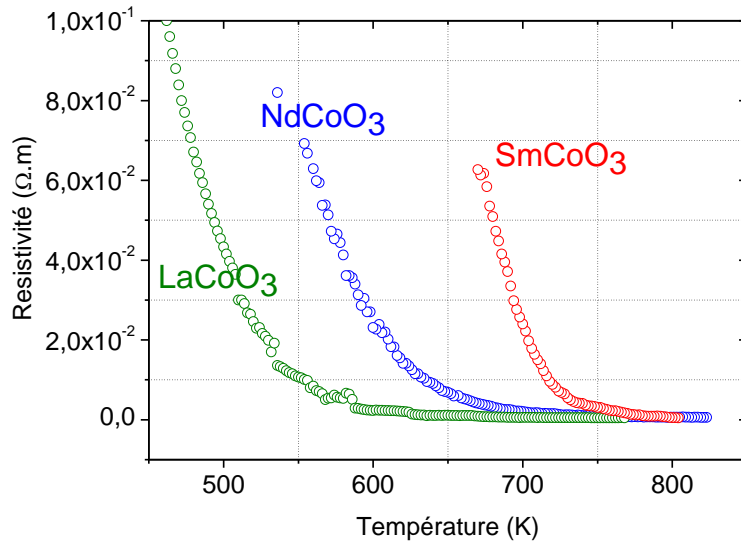


Fig. II.31 : Courbes de résistivité des LnCoO_3 en fonction de la température.

Les films devenant trop résistifs, la collecte de mesures précises avec notre système van der Pauw est impossible en dessous de 523 K pour NdCoO_3 et en dessous de 673 K pour SmCoO_3 . Nous observons clairement un déplacement des courbes de résistivité vers des températures plus élevées avec la diminution du rayon ionique du lanthanide.

Une représentation en échelle logarithmique de la résistivité est donnée sur la figure II.32, elle permet de mieux discerner les différents comportements dus à la taille du lanthanide et de mettre en évidence un changement de régime électrique.

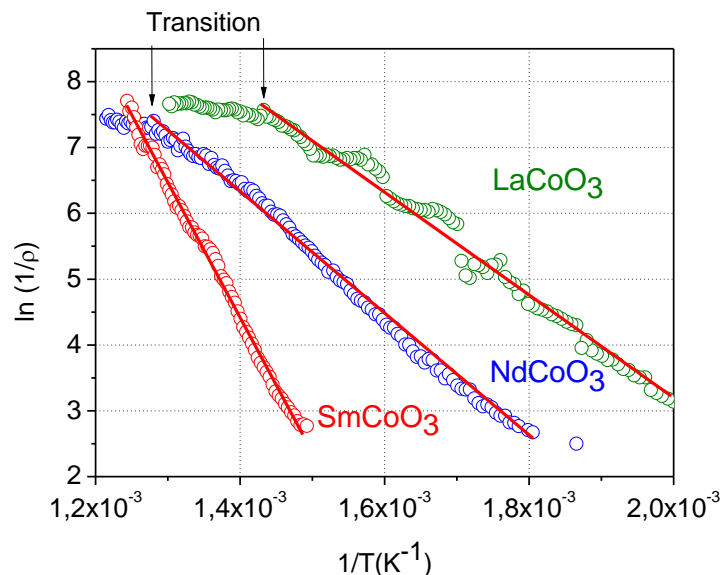


Fig. II.32 : Evolution $\ln(1/\rho)$ en fonction de $1/T$ montrant un comportement semi-conducteur pour SmCoO_3 et un changement de régime pour LaCoO_3 et NdCoO_3 .

Concernant LaCoO_3 , à partir de 373 K, la résistivité diminue suivant un comportement semiconducteur puis en dessous de $1/T = 1,43 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (au-dessus de 700 K), $\ln(1/\rho)$ en fonction de $1/T$ perd sa dépendance linéaire typique. La courbe présente alors la signature d'une transition, le matériau quitte le mode de conduction thermique activé pour passer dans le mode métallique. En effet, l'écart au comportement linéaire observé est la signature du croisement de la semi-conduction activée thermiquement et de la conduction métallique [50]. Cette température de 700 K est plus élevée que celles présentées en échelle linéaire sur la figure II.27 pour LaCoO_3 qui sont plus en accord avec les mesures effectuées dans la littérature sur des échantillons polycristallins, où une forte baisse de résistivité est observée vers 523 K.[61]

Concernant NdCoO_3 , la transition se produit en dessous de $1/T = 1,28 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (au-dessus de 780 K) et dans le cas du SmCoO_3 , le comportement linéaire se poursuit dans toute la plage de températures. L'énergie d'activation (E_a) déduite de la pente de la droite est d'environ 678 meV, 770 et 1754 meV pour LaCoO_3 , NdCoO_3 et SmCoO_3 , ce qui correspond aux valeurs calculées par S. Yamaguchi *et al.* [62].

Une explication du changement de température de transition est donnée par Asai *et al.* [63] lors d'une étude de LaCoO_3 sous pression hydrostatique. La transition magnétique de bas spin à spin intermédiaire, détectée par aimantation, se déplace rapidement vers des températures plus élevées avec un volume décroissant (lanthanide plus petit). Par conséquent, l'augmentation de la T_{MI} pourrait avoir comme origine une diminution de l'angle de liaison Co–O–Co, ce qui entraîne une diminution de la longueur de la liaison Co–O. Cette compression entraînerait alors une augmentation de l'espacement des niveaux d'énergie, et l'augmentation de la T_{MI} .

Cependant, Zhou *et al.* [64] soutiennent que cette augmentation apparente de la température avec la diminution du rayon ionique ne peut pas être attribuée à une diminution de la longueur de liaison Co–O comme cela se produit sous pression hydrostatique. En effet, la substitution de La^{3+} par un cation Ln^{3+} de dimension inférieure introduit une pression chimique sur le réseau, mais les rotations coopératives des octaèdres CoO_6 relaxent la contrainte de compression sur la liaison Co–O. Par conséquent, la pression chimique diminue la valeur de l'angle de liaison Co–O–Co sans changer de manière significative la longueur de liaison d'équilibre Co–O. En conséquence, l'effet principal est dû à l'angle Co–O–Co, dont la diminution provoque l'augmentation de la T_{MI} . Cela a également été observé par Itoh et Hashimoto [65] dans la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CoO}_3$, où la diminution de l'angle Co–O–Co stabilise l'état bas spin du Co^{3+} .

La figure II.33 montre les courbes de transmittance des films minces LnCoO_3 dans le moyen infrarouge à température ambiante, ce qui donne accès au modes de vibration d'élongation $\nu_{\text{Co-O}}$ et au mode de déformation $\delta_{\text{Co-O-Co}}$.

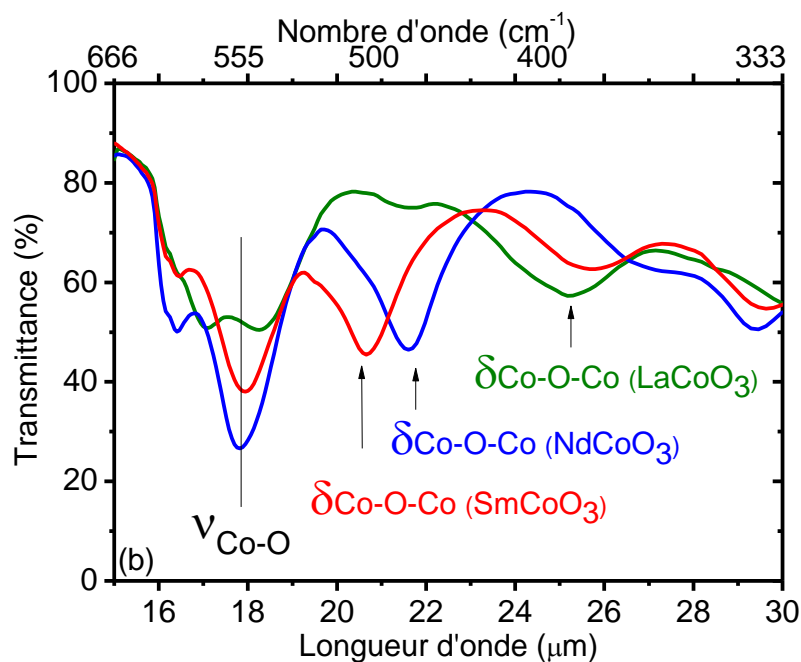


Fig. II.33 : Spectre de transmittance dans le moyen infrarouge des LnCoO_3 mettant en évidence des modes de vibration d'élongation $\nu_{\text{Co-O}}$ et de déformation de la liaison $\delta_{\text{Co-O-Co}}$.

A température ambiante, la forme générale des différents spectres des LnCoO_3 correspond à un état semi-conducteur. En excluant l'absorption des différents modes vibrationnels des pérovskites, les LnCoO_3 présentent une transparence optique quasi parfaite dans toute la gamme de mesures à température ambiante.

En dessous de 25 μm , deux bandes d'absorptions sont mises en évidence et peuvent être attribuées aux vibrations des octaèdres CoO_6 . La bande centrée à 17,8 μm (562 cm^{-1}) pour LaCoO_3 peut être affectée aux modes d'élongation antisymétrique $\nu_{\text{Co-O}}$. La bande d'énergie inférieure, située à 25 μm (400 cm^{-1}), est liée aux modes de déformation $\delta_{\text{Co-O-Co}}$. La position de ces bandes est en accord avec les spectres de transmittance FTIR de la poudre LaCoO_3 présentés par Xiong *et al.* [66]. Dans le cas de NdCoO_3 , la bande $\nu_{\text{Co-O}}$ augmente légèrement de 17,8 (562 cm^{-1}) à 17,9 μm (559 cm^{-1}) tandis que la longueur d'onde de la bande $\delta_{\text{Co-O-Co}}$ diminue de 25 (400 cm^{-1}) à 21,7 μm (461 cm^{-1}). Cette valeur est proche de la position de la bande d'absorption $\delta_{\text{Co-O-Co}}$ observée à 22,5 μm pour NdNiO_3 . Pour SmCoO_3 , l'énergie de la bandes $\nu_{\text{Co-O}}$ à température ambiante reste également inchangée à 17,9 μm (559 cm^{-1}) tandis que la bande $\delta_{\text{Co-O-Co}}$ diminue encore jusqu'à 20,6 μm (485 cm^{-1}).

La figure II.34 regroupe la position des bandes d'absorption des modes $\nu_{\text{Co-O}}$ et $\delta_{\text{Co-O-Co}}$ en fonction du rayon ionique des lanthanides.

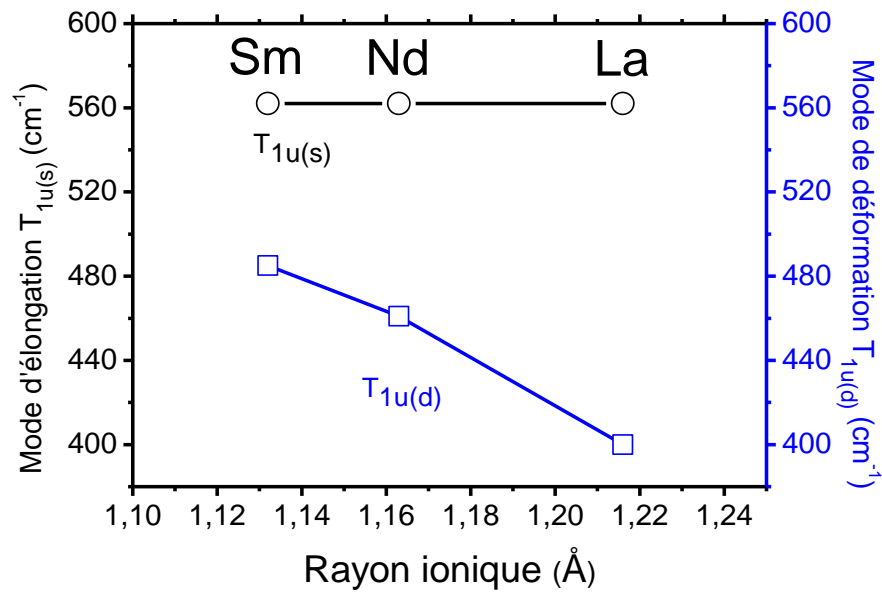


Fig. II.34 : Positions relatives des modes de vibration d'élongation $\nu_{\text{Co-O}}$ et de déformation $\delta_{\text{Co-O-Co}}$ en fonction du rayon ionique du lanthanide.

Le mode $\nu_{\text{Co-O}}$ des octaèdres CoO_6 est lié à la distance Co-O et d'après nos spectres infrarouge, celle-ci ne change pas dans la famille LnCoO_3 (Ln : La, Nd, Sm) par contre, le nombre d'onde du mode $\delta_{\text{Co-O-Co}}$, qui est lié à l'angle Co-O-Co , augmente lorsque le rayon ionique diminue. Par conséquent, nous pouvons supposer que l'augmentation de la T_{MI} avec la diminution de la taille du lanthanide est due à la fermeture de l'angle Co-O-Co . Cela suppose que les octaèdres CoO_6 sont considérés comme des unités rigides, ce qui corrobore les résultats de Zhou *et al.* [64] que nous avons exposés précédemment.

II.5.5 Mise en évidence d'un effet thermochrome dans LnCoO_3 (Ln : Pr, Nd, Sm)

La transmittance en fonction de la longueur d'onde dans la plage de 1,42 à 25 μm (400 à 7000 cm^{-1}) est présentée sur la figure II.35. La dépendance en température est représentée par incrément de température de 50 K. Les quatre bandes d'absorption repérées par des lignes pointillées à 9,1, 12,3, 13,4 et 16,4 μm sont attribuées à la couche de SiO_2 qui croît pendant l'état de recuit sur la surface non revêtue du substrat.

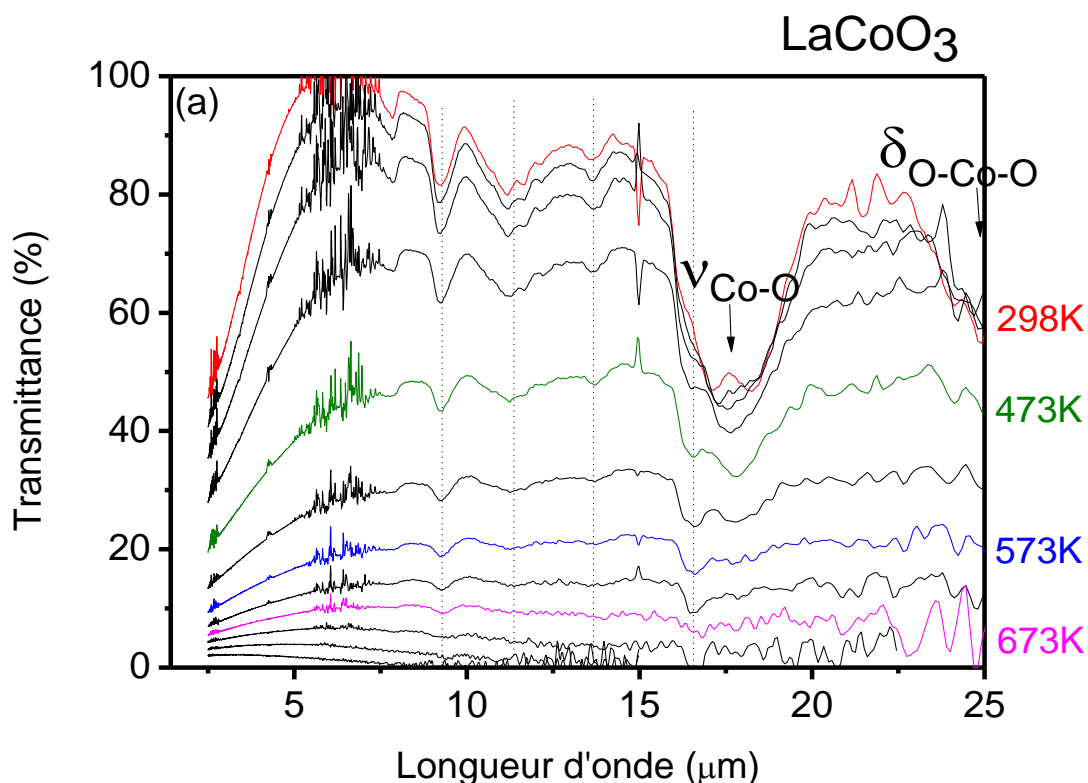


Fig. II.35 : Spectre de transmittance FTIR de LaCoO_3 en fonction de la température.

Un effet thermochrome important est mis en évidence. Le gap optique est inférieur en longueur d'onde à ce que l'on observe sur pour les nickelates où la transmittance est nulle en dessous de 2 μm (voir figure II.29 présentée dans la partie sur les manganites). Dans le cas des cobaltites, comme pour les manganites un effet thermochrome est encore présent à limite basse de détection du FTIR c'est-à-dire 1,42 μm .

Les spectres mesurés pour les autres lanthanides NdCoO_3 et SmCoO_3 présentent un comportement similaire avec un décalage en température qui peut être visualisé en représentant la transmittance à $8 \mu\text{m}$ pour les 3 cobaltites (voir figure II.36) :

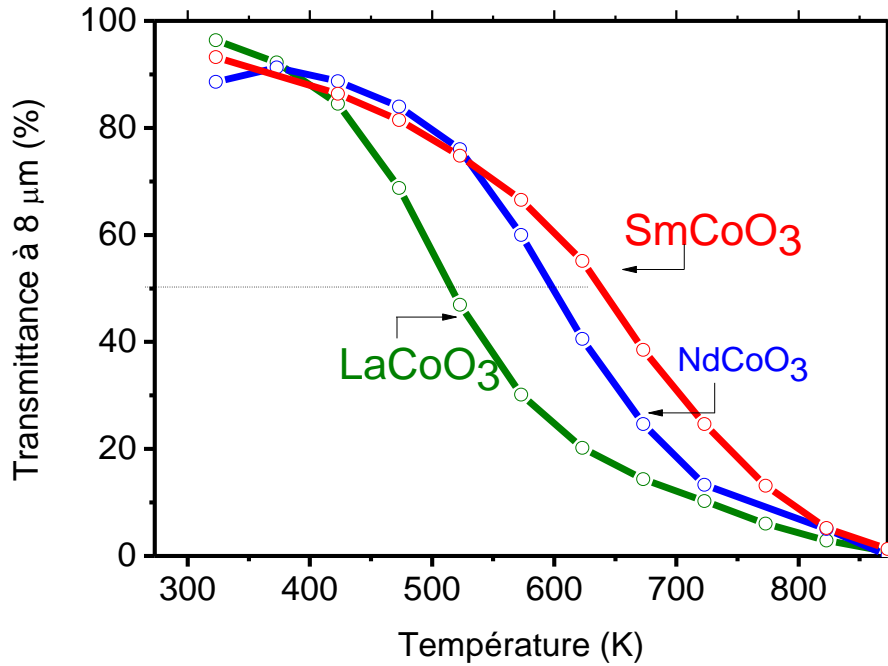


Fig. II.36 : Transmittance à $8 \mu\text{m}$ pour les LnCoO_3 en fonction de la température montrant un décalage en température.

En accord avec les propriétés électriques, les pérovskites LnCoO_3 présentent une transition optique peu abrupte. Lors du chauffage et du refroidissement, la transmittance présente un effet d'écrantage du rayonnement réversible sans cycle d'hystérésis. L'augmentation de la température conduit à une diminution de la transmittance d'environ 100 % à température ambiante jusqu'à 50 % aux températures de 516, 600 et 640 K pour LaCoO_3 , NdCoO_3 et SmCoO_3 .

Ce résultat montre clairement qu'une diminution du facteur de tolérance décale l'effet thermochrome vers les températures plus élevées. C'est un comportement similaire à l'effet thermochrome qui se produit dans les nickelates LnNiO_3 présentés en première partie de ce chapitre.

II.6 Conclusion

La pérovskite thermochrome $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ a été synthétisée par un dépôt en mode RPC suivi d'un recuit sous air. Le matériau présente des propriétés optiques moins contrastées que les échantillons recuit sous une pression de 200 bar d'oxygène. Néanmoins l'effet thermochrome constaté permet d'envisager des applications sans recourir à des conditions de recuit drastiques incompatibles avec des dépôts sur de grandes surfaces. Les analyses RBS et XPS ont montré qu'une microstructure dense ainsi que la présence du néodyme joue un rôle important dans la stabilisation du Ni^{3+} . Le manganite $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ présente à la température ambiante un effet thermochrome important dû à la disparition de l'ordre de charge. Un contraste optique est présent, dans les trois bandes de transparence de l'atmosphère, ce qui permet d'affirmer que cette pérovskite est une très bonne candidate pour la furtivité infrarouge. Enfin, la famille des cobaltites LnCoO_3 (Ln : La, Nd, Sm) présente un comportement thermochrome proche de celui des manganites avec une transparence importante dans le domaine infrarouge. La diminution de la taille du lanthanide, entraîne comme dans le cas des nickelates une augmentation de la température de transition que nous avons associée à la fermeture de l'angle Co-O-Co dont le mode de vibration est visible sur le spectre infrarouge. Nous observons une diminution de 50 % de la transmittance à 516, 600 et 640 K pour LaCoO_3 , NdCoO_3 et SmCoO_3 , ce qui permet d'envisager d'utiliser le films mince de LaCoO_3 comme couche sélective pour les capteurs solaires thermiques. Ces pérovskites sont actuellement étudiées dans l'équipe et testées à l'échelle de prototypes qui sont présentés dans la partie IV de ce manuscrit.

-
- [1] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London A 62, 416, (1949).
- [2] J. Zaneen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen, Phys. Rev. Lett., 55, 4, 418-421, (1985).
- [3] J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, R.M. Metzger, Physica C 182, 351, (1991).
- [4] J.B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, C. Niedermayer, Phys. Rev. B 45, 8209, (1992).
- [5] Thèse C. Girardot, Structure et propriétés physiques de films minces RENiO₃ (RE = Sm, Nd) élaborés par MOCVD, 27, (2009).
- [6] G. Catalan, Progress in perovskite nickelate research, Phase Transitions 81, 729, (2008).
- [7] M.L. Medarde, Journal of Physics : Condensed Matter 9, 1679, (1997).
- [8] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 3, 582, (1971).
- [9] X. Obradors, L. M. Paulius, M. B. Maple, J.B. Torrance, A.L. Nazzal, J. Fontcuberta, X. Granados, Phys. Rev. B, 47, 18, 12353-12356, (1992).
- [10] J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre, J.B. Torrance Phys. Rev. B, 46, 4414, (1992).
- [11] J.A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais, J. L. Garcia-Munoz, et M. T. Fernandez Diaz, Phys. Rev. B 61, 1756, (2000).
- [12] T. Saito, M. Azuma, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Nakayama, T. Arima, T. Kimura, C. Urano, M. Takano, Physica B : Condensed Matter 329-333, 866, (2003).
- [13] M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Lacorre, P. Laffez, Phys Rev B 64, 081102, (2001).
- [14] J.L. García-Muñoz, M.A.G. Aranda, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, Phys. Rev. B, 79, 134432, (2009).
- [15] J. Rodríguez-Carvajal, S. Rosenkranz, M. Medarde, P. Lacorre, M. Fernandez-Díaz, F. Fauth, V. Trounov, Phy. Rev. B, 57(1), 456-464 (1998).
- [16] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 3, 582, (1971).
- [17] J.K. Vassiliou, M. Hornbostel, R. Ziebarth, J.F. Disalvo, J. Solid State Chem., 81, 208, (1989).
- [18] I.V. Nikulin, M. A. Novojilov, A.R. Kaul, S.N. Mudretsova, S.V. Kondrashov, Mat. Research Bulletin, 39, 775-791, (2004).
- [19] P. Lacorre, J.B. Torrance, J. Pannetier, A.I. Nazzal, P.W. Wang, T.C. Huang, J. Solid State Chem., 91, 225, (1991).
- [20] K.M. Satyalakshmi, R.M. Mallya, K.V. Ramanathan, X.D. Wu, B. Brainard, D.C. Gautier, N.Y. Vasanthacharya, M.S. Hegde, Appl. Phys. Lett., 62, 11, 1233-1235, (1993).
- [21] G. Catalan, R.M. Bowman and J.M. Gregg, J. of Appl. Phys., 87, 1, 606-608, (2000).
- [22] M.A. Novojilov, O.Y. Gorbenko, I.E. Graboy, A.R. Kaul, H.W. Zandbergen, N.A. Babushkina and L.M. Belova, Appl. Phys. Lett., 76, 15, (2000).
- [23] O.Y. Gorbenko, M.A. Novojilov, I. E. Graboy, V.A. Amelichev, A.A. Bosak, I.V. Nikulin, A.R. Kaul, B. Guettler, G. Wahl, N.A. Babushkina, L. M. Belova and H.W. Zandbergen, Inter. J. of Inor. Mat., 3, 1303-1305, (2001).
- [24] J.F. DeNatale, P.H. Kobrin, J. Mater. Res., 10, 12, (1995).
- [25] J.F. DeNatale, P.H. Kobrin, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 479, (1997).
- [26] L. Feigl, B.D. Schultz, S. Ohya, D.G. Ouellette, A. Kozhanov, and C.J. Palmstrøm, J. Cryst. Growth, 366, 51-54, (2013).
- [27] S. Catalano, M. Gibert, V. Bisogni, O.E. Peil, F. He, R. Sutarto, J.M. Triscone, APL Materials, 2(11), 116110 (2014).
- [28] Thèse S. Catalano, Electronic properties of NdNiO₃ and SmNiO₃ thin films, (2016).
- [29] Thèse F. Capon, Elaboration en couches minces et caractérisation de matériaux de types RNiO₃ pour applications thermochromes, (2003).
- [30] A. Boileau, F. Capon, P. Laffez, S. Barrat, J.L. Endrino, R.E. Galindo, J.F. Pierson, J. Phys Chem C, 118(11), 5908-5917, (2014).
- [31] J. Jung, J. Töpfer, J. Mürbe, A. Feltz, J. Eur. Ceram. Soc., 6, 351-359, (1990).
- [32] K. Galicka, J. Szade, P. Ruello, P. Laffez, A. Ratuszna, J. Phys. Chem. C 255, 4355-4361, (2009).
- [33] K. Bilewska, E. Wolna, M. Edely, P. Ruello, J. Szade, Phys. Rev. B, 82 (2010).
- [34] G.H. Aydogdu, S.D. Ha, B. Viswanath, S. Ramanathan, J. Appl. Phys., 109, 124110 (2011)
- [35] F.S.S Chien, Y.T. Wu, G.L. Lai, Y.H. Lai, Appl. Phys. Lett., 98, 153513, (2011).

-
- [36] H. W. Ryu, G. P. Choi, W. S. Lee and J. S. Park, *J. of Materials Science*, 39, 4375- 4377, (2004).
- [37] R. G. Shetkar and A. V. Salker, *J. Mater. Sci. Technol.*, 26, 12, 1098-1102, (2010).
- [38] H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, A161, 220, (1937).
- [39] C. Zener, *Phys. Rev.*, 82, 403, (1951).
- [40] K. Knizek, Z. Jirak, E. Pollert, F. Zounova, S.Vratislav, *J. Solid State Chem.*, 100, 292 (1992).
- [41] Y. Tornioka, A. Asamitsu, Y. Moritorno, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 5108, (1995).
- [42] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tokura, *Science*, 270, 5238, 961-963, (1995).
- [43] W. Bao, J.D. Axe, C.H. Chen, S.W. Cheng, *Physica C*, 53(4,) R1689, (1996).
- [44] H. Chiba, M. Kikuchi, K. Kusaba, Y. Muraoka, Y. Syono., 99, 499, (1996).
- [45] J. B Goodenough, *Handbook on the Physics and Chemistry or rare earth*, 33, 214, 331 (2003).
- [46] P. Laffez, M. Zaghrioui, L. Reversat, and P. Ruello, *Appl. Phys. Lett.* 89, 081909 (2006).
- [47] G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller, and K. A. Muller, *Phys. Rev. B* 62(9), 5334 (2000).
- [48] J. Lopez and O. F. de Lima, *Phys. Rev. B* 66(21), 214402 (2002).
- [49] C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* 60(17), 12191 (1999).
- [50] P. M. Raccah and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 155, 932 (1967).
- [51] C. Zobel, M. Kriener, D Bruns, J Baier, M Grüninge. *Phys. Rev. B*, 66, 020402 (2002).
- [52] G. Thornton, I.W. Owen, and G. P. Diakun, *J. Phys. Condens. Matter*, 3, 417 (1991).
- [53] M. Abbate, J.C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, S. Uchida, *Phys. Rev. B*, 47, 16, 124, (1993).
- [54] M. Abbate, R. Potze, G. A. Swatzky, and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* 49, 7210 (1994).
- [55] A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev. B* 30, 957 (1984).
- [56] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J.W. Allen, *J. Magn. Magn. Mater.* 54-57, 607 (1986).
- [57] A. Chainani, M. Mathew, D.D. Sarma, *Phys. Rev. B* 46, 9976 (1992)
- [58] H. Takahashi, F. Munakata, M. Yamanaka, *Phys. Rev. B* 53, 3731 (1996).
- [59] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, H. Takagi, *Phys. Rev. B*, 58, R1699, (1998).
- [60] M. Imada, A. Fujimori, A. Tokura, *Rev. Mod. Phys.*, 70, 1039, (1998).
- [61] R. Heikes, R.C. Miller, R. Mazelsky, *Physica* 30, 1600 (1964).
- [62] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 54, R11022,(1996).
- [63] K. Asai, O. Yokokura, M. Suzuki, T. Naka, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mori, and K. Kohn, *J. Phys. Soc. Jpn.* 66, 967, (1997).
- [64] J. S. Zhou, J. Q. Yan, J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B*, 71, 220103, (2005).
- [65] M. Itoh, J. Hashimoto, *Physica C*, 341–348, 2141, (2000).
- [66] G. Xiong, Z.L. Zhi, X. Yang, L. Lu, and X. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* 16, 1064, (1997).

Chapitre III

Un capteur solaire thermique équipé de VO₂

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, je vais présenter l'analyse, à la fois chronologique et synthétique, de la mise sur le marché d'un capteur solaire thermique équipé d'une couche thermochrome. C'est une recherche qui a permis à la fois le développement de la technologie ThermProtect et la consolidation de l'activité thermochrome au sein de l'équipe de recherche. Le travail qui est présenté ici a été rendu possible par les deux thèses Cifre d'A. Corvisier (2010-2014) et d'A. Didelot (2013-2017) et la création en 2014 du laboratoire commun **Solaris** <https://anr.fr/Projet-ANR-14-LAB4-0001>, qui a permis l'embauche de D. Pilloud (2014-2017). Le LabCom est un outil d'aides pour les contrats de recherche laboratoire-entreprise ayant comme objectif de formaliser la collaboration et d'aboutir à une pérennisation du partenariat.

III.2 La mise en place d'une collaboration industrielle

III.2.1 Présentation de l'entreprise Viessmann

Implantée par le groupe Viessmann dans le milieu des années 70 à Faulquemont (57) (figure III.1), l'usine concentre son activité sur le développement et la fabrication de réservoirs de stockage de l'eau chaude sanitaire.



Fig III.1 : Vue aérienne de la société Viessmann Faulquemont SAS.

L'entreprise a su dès le début des années 2005 pour répondre au besoin du marché, élargir son activité pour la fabrication de capteurs solaires thermiques hautes performances. Afin de maîtriser toutes les étapes de fabrication d'un capteur, et d'en garantir la qualité et la traçabilité, Viessmann Faulquemont SAS a franchi une nouvelle étape en 2007 concernant le développement et l'industrialisation de sa propre couche sélective. Cette dernière permet

d'absorber au moins 95 % de l'énergie solaire et de limiter les pertes thermiques en fonctionnement à 5 % (rendement initial > 80 %). Viessmann Faulquemont SAS est ainsi la seule entreprise européenne à maîtriser l'intégralité du processus de fabrication d'un capteur solaire thermique, avec une productivité annuelle de l'ordre de 163 000 m² de couche sélective, soit 70 000 capteurs par an. Fort de cette nouvelle expérience, et pour conserver son avance technologique, la société Viessmann Faulquemont SAS a engagé dès 2010 une réflexion pour proposer de nouvelles fonctions aux capteurs solaires thermiques, et s'est naturellement rapprochée de l'Université de Lorraine et de l'Institut Jean Lamour pour la mise en place de projets communs de recherche et développement.

III.2.2 Le début de la collaboration

D. Mercks responsable R&D pour les matériaux et traitements de surfaces chez Viessmann Faulquemont est entré en contact avec notre équipe pour tenter de résoudre le problème de surchauffe des capteurs solaires thermiques. Les travaux sur la régulation thermique ont commencé dans l'équipe alors que nous étions en train de montrer que les films minces thermochrome NdNiO_{3-δ} pouvaient être synthétisés lors d'un simple recuit sous air, et que le manganite de composition Sm_{0,5}Ca_{0,5}MnO₃ possédait un contraste optique dans le proche infrarouge. En conséquence, toute nouvelle étude touchant au potentiel d'un oxyde thermochrome était cohérente, et c'est dans cet esprit que ce travail a été entrepris avec l'entreprise Viessmann.

III.2.3 Principe de fonctionnement des capteurs solaires dit thermiques et la problématique de la surchauffe

Les capteurs solaires thermiques sont généralement installés sur une toiture et leur principe de fonctionnement est schématisé sur la figure III.2.

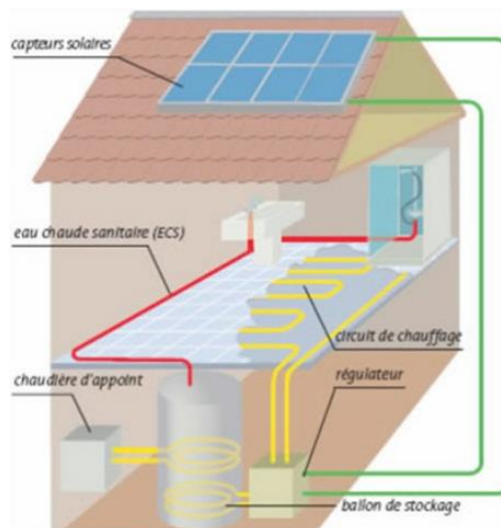


Fig. III.2 : Installation de chauffage solaire thermique pour une maison individuelle.

Lorsque le panneau est en fonctionnement normal, l'énergie solaire est convertie en chaleur qui est évacuée via un fluide caloporteur (en vert sur la figure). Tant que ce fluide circule dans le panneau, la température reste comprise entre 100 et 120 °C. Le problème survient lorsque l'eau du ballon atteint la température souhaitée, la circulation du fluide caloporteur est alors stoppée. L'énergie emmagasinée par le panneau n'est plus évacuée alors que le capteur demeure soumis au rayonnement solaire. Ces capteurs sont constitués d'une couche sélective c'est-à-dire un matériau ayant une absorption maximale (supérieure à 90 %) dans le domaine visible ($0,4 < \lambda < 0,8 \mu\text{m}$) et dans le domaine du proche infrarouge ($0,8 < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$) ainsi qu'une émissivité infrarouge minimale (inférieure à 10 %) pour des longueurs d'onde typiquement comprises entre 6 et 10 μm . Compte tenu de la haute sélectivité des couches solaires thermiques, la température du panneau augmente alors jusqu'à une température d'équilibre dite de stagnation qui peut aisément atteindre une température comprise entre 220 à 250 °C pour un ensoleillement de 1000 W/m². Ces températures élevées provoquent le passage en phase vapeur et la dégradation du fluide caloporteur. Soumis à de tel contrainte thermique, les capteurs nécessitent l'utilisation d'isolants hautes performances, et des entretiens réguliers pour garantir la performance de l'installation. Malgré cela une dégradation rapide du collecteur est constatée, les joints souffrent et la dilation thermique déforme l'installation.

La couche standard solaire est composée d'un film mince sous forme d'une bicouche CrN/CrON déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur une bande en aluminium. Pour augmenter le rendement du système, un film anti-réflexion de silice recouvre l'ensemble et une protection en verre vient couvrir et isoler l'absorbeur solaire dans un châssis en aluminium. Le panneau (voir figure III.3) possède un serpentin de cuivre soudé sur la face arrière de l'aluminium dans lequel s'écoule le fluide caloporteur permettant d'évacuer les calories vers la chaudière.

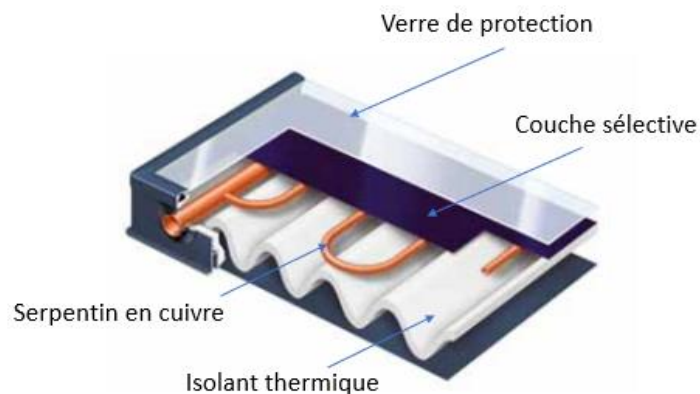


Fig. III.3 : Vue éclatée du capteur solaire thermique.

III.3 Une couche solaire à base de VO₂

III.3.1 Une solution thermochrome pour limiter la surchauffe

La recherche va porter sur la couche sélective solaire qui est représenté en violet sur la figure précédente (figure III.3). L'idée innovante qui a été imaginée permet de garantir le maintien des propriétés du fluide caloporteur même lors de fortes périodes d'ensoleillement du panneau solaire thermique et ce, de manière entièrement passive. En utilisant une couche thermochrome, le matériau présente un état isolant ($T < T_{MI}$), la chaleur est conservée (faible émissivité), en revanche lorsqu'il est dans un état métallique ($T > T_{MI}$), la chaleur peut être dissipée par rayonnement (forte émissivité), ce qui permet de réguler la température du capteur. L'augmentation d'émissivité se produit lorsqu'on dépose la couche sur un matériau métallique. On peut citer des travaux de recherche sur cette problématique du management thermique dans le cas des satellites[1][2] : à basse température ces derniers doivent être capables de conserver leur chaleur tandis qu'à plus haute température, ils doivent pouvoir évacuer le surplus. Les systèmes de régulation thermique actuels nécessitent l'incorporation d'un chauffage actif coûteux en énergie qui se déclenche selon des conditions de températures définies. La couche thermochrome permet de passer à un système passif, du même type que celui qui est étudié pour les satellites.

III.3.2 Du VO₂ comme couche de régulation thermique

Parmi l'ensemble des matériaux thermochromes, le dioxyde de vanadium nous a paru de prime abord le plus adapté à un procédé de fabrication industrielle. Notre point de départ a été le dépôt de ce matériau sur des capteurs solaires. Le substrat de la couche solaire est constitué d'une feuille d'aluminium qui est un matériau plus réfléchissant que la phase métallique du VO₂. Par conséquent, comme nous l'avons présenté dans le chapitre I, une augmentation de l'émissivité devrait être observée lorsqu'on dépasse la T_{MI} .

III.3.3 Le dioxyde de vanadium

III.3.3.1 Structures et transition de phases

Le dioxyde de vanadium VO₂ est caractérisé par un changement de structure cristalline à $T_{MI}=68$ °C qui a été découvert en 1959 par F.J. Morin en 1959 [3].

Le matériau est de type rutile (R) avec une structure quadratique notée VO₂(R) au-dessus de 68°C (figure III.4) notée VO₂(R).[4]

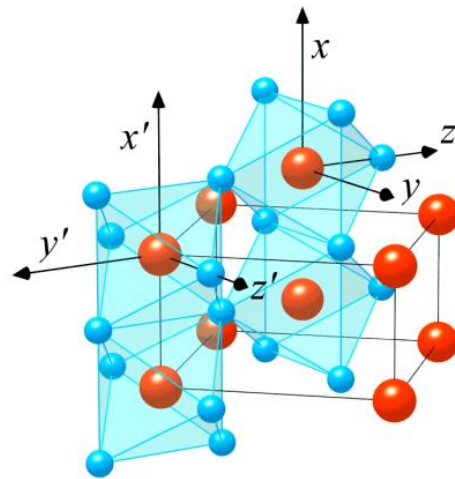


Fig. III.4 : Structure cristalline quadratique rutile du matériau VO₂ à haute température.[5]

Les atomes de vanadium sont entourés d'atomes d'oxygène qui forment des octaèdres de coordination VO₆ qui sont joints par les sommets ou les arêtes. Cette structure possède un comportement métallique, les porteurs de charge mobiles réfléchissent le rayonnement électromagnétique.

En dessous de la TMI, un désalignement des liaisons V–V le long de l'axe c entraîne une baisse de la symétrie. La nouvelle maille élémentaire est dessinée à partir de deux mailles quadratique pour décrire la phase monoclinique (figure III.5). Par conséquent, lorsque la température devient inférieure à 68 °C, le dioxyde de vanadium subit un changement structural et transite d'une phase quadratique rutile haute température à une phase monoclinique basse température notée VO₂(M1).

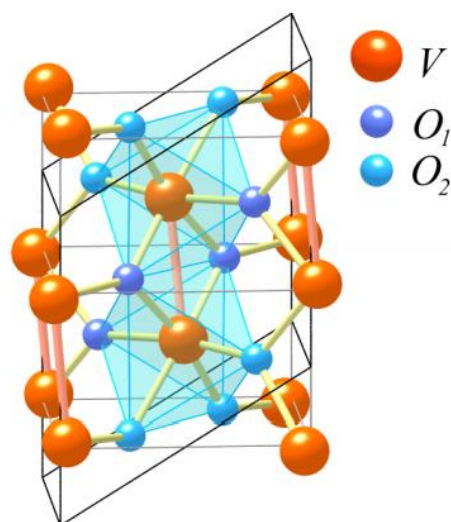


Figure III.5 : Structure monoclinique basse température VO₂(M1).[5]

Cette structure distordue où les atomes de vanadium sont désalignés sous forme de « zigzag » provoque l'apparition d'un état semi-conducteur associé à une transparence dans le domaine infrarouge pour les longueurs d'ondes situées au-delà de la bande interdite.

III.3.3.2 Nature de la transition métal-isolant et existence d'une phase M2

La question de savoir si la transition de phase est la seule responsable de la nature isolante de la phase basse température, ou si les effets de corrélation jouent également un rôle, a fait l'objet de nombreux débats. [6] [7] [8] [9] [10] [11] La forte dimérisation, ainsi que le fait que cette phase soit non magnétique, suggère que VO₂ pourrait être un cas typique d'un isolant Peierls. Pouget *et al.* [12] [13] ont montré que le dopage par substitution de Cr, ainsi qu'une contrainte uniaxiale appliquée au VO₂ pur conduisent à une nouvelle phase (M2) (voir figure III.6) dans laquelle seulement la moitié des atomes V se dimérisent, tandis que l'autre moitié forme des chaînes d'atomes également espacés.

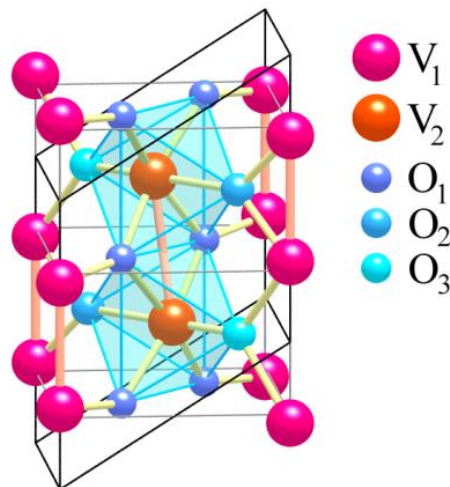


Figure III.6 : Structure monoclinique basse température VO₂(M2).[5]

Que cette phase soit également isolante suggère que la physique du VO₂ est très proche de celle d'un isolant Mott-Hubbard. Zylbersztein et Mott, [14] Sommers et Doniach, [15] et Rice *et al.* [16] suggèrent que la répulsion coulombienne joue en effet un rôle majeur dans l'ouverture de la bande interdite. La controverse sur le mécanisme moteur de cette transition de phase se poursuit toujours comme le montrent les travaux plus récents de Tselev *et al.* [17] et Booth *et al.* [18] affirmant que la transition de phase est purement basée sur la symétrie du réseau, alors que des preuves solides sont présentées en faveur d'une transition de Mott dans les travaux de Qazilbash *et al.* [19] et Kim *et al.* [20]

III.3.4 Augmentation à la T_{MI} de l'émissivité de la couche solaire thermochrome

Afin de tester si le VO_2 est un matériau capable de compléter avantageusement la couche absorbante des capteurs thermiques la moitié d'un échantillon ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) d'un capteur solaire été recouverte d'un dépôt de VO_x . Nous préférons ne pas indiquer VO_2 car lors de ces premiers essais les diffractogrammes montraient la présence de plusieurs phases d'oxydes de vanadium. La figure III.7 présente des images thermiques réalisées sur un capteur en aluminium partiellement revêtu d'un film mince d'oxyde de vanadium (partie notée « VO_x » sur la figure III.7-a).

Pour préparer les échantillons, un dépôt en atmosphère réactive à température ambiante suivi d'un recuit sous air a été choisi, et la partie inférieure de l'échantillon nommé « BASA » a été revêtue par de l'oxyde de vanadium VO_x . L'échantillon a été observé à 2 températures différentes à l'aide d'une caméra thermique fonctionnant en bande III.

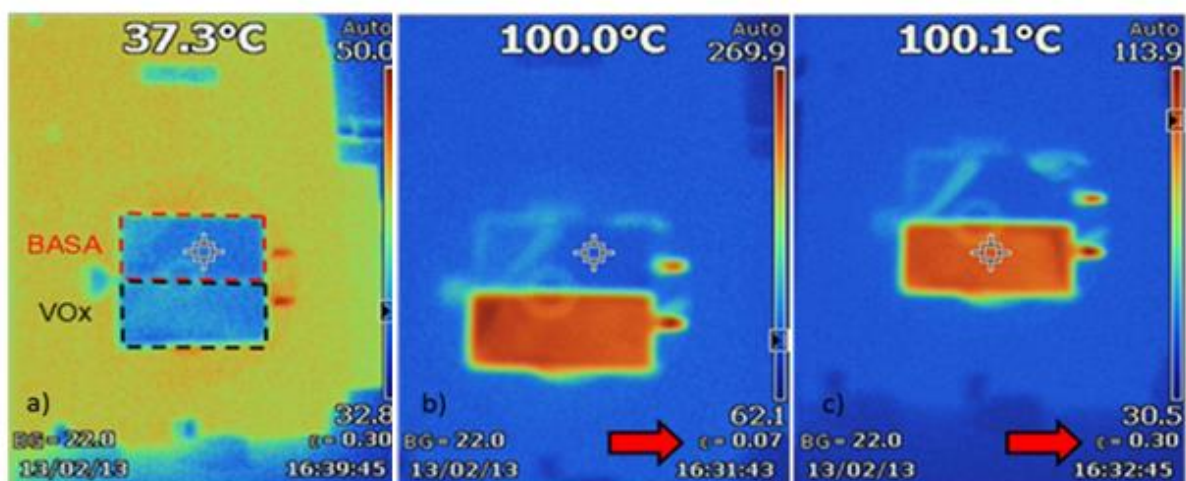


Fig. III.7 : Images thermiques d'un capteur avec sa couche sélective (partie « BASA ») recouverte sur la moitié de sa partie inférieure par le film mince d'oxyde de vanadium (VO_x) en dessous de la $T_{MI}=68^\circ\text{C}$ (a), puis image thermique avec mesure d'émissivité à la température réelle de 100°C , avec curseur pointant sur la couche sélective BASA (b) puis sur la partie VO_x (c).

Nous pouvons remarquer sur la figure III.7-a que lorsque la température du capteur est en dessous de 68°C , l'émissivité est similaire avec une couleur bleue pour l'ensemble de l'échantillon et une émissivité faible comparée à l'environnement. Lorsqu'on augmente la température à 100°C la moitié supérieure non revêtue du capteur par de l'oxyde de vanadium (zone haute et notée « BASA » sur figure III.7-a) possède une émissivité voisine de 7 % (flèche rouge ajouté sur l'image) dans ce cas la température lue par la caméra correspond à la température réelle de 100°C . En revanche, lorsque le curseur de la caméra pointe sur la partie du capteur revêtue de VO_x l'émissivité doit être fixée à 30 % pour mesurer la température réelle de 100°C . Nous observons donc une variation d'émissivité $\Delta\varepsilon=30-7=23 \%$.

Cette augmentation de l'émissivité au-delà de la TMI confirme bien que l'oxyde de vanadium est intéressant pour réguler passivement la température du capteur solaire afin de pouvoir évacuer les calories inutilisées du panneau lors de fortes températures. De plus, nous nous sommes rapidement aperçus que l'oxyde de vanadium possédait à lui seul de bonnes propriétés d'absorption de l'énergie solaire. Par conséquent, il ne sera pas nécessaire d'utiliser un empilement complexe de type CrN/CrON/VO₂/SiO₂ et la couche solaire thermochrome nécessitera uniquement le dépôt d'une bicouche VO₂/SiO₂ sur le substrat d'aluminium.

Suite à cette étude préliminaire, la direction de Viessmann Faulquemont a validé en 2010 ce concept pour une application solaire thermique et a mis en place un budget R&D spécifique avec l'embauche d'A. Corvisier (2010-2014) dans le cadre du dispositif Cifre pour le développement des couches thermochromes.

III.4 Etude la phase VO₂ et du système biphasé VO₂+V₄O₉

III.4.1 Présence de suroxydes dans les films de VO₂

Nous avons cherché à comprendre les mécanismes d'oxydation et cristallisation des films de VO_x. Les conditions de synthèse de nos essais préliminaires ont été reprises avec des dépôts effectués en atmosphère réactive (100 Ncm³/min d'Ar et 3 Ncm³/min d'O₂) suivis d'un recuit sous air pendant 2 heures à une température supérieure à 300 °C.

Sur les diffractogrammes (figure III.8) la phase VO₂ est mise en évidence mais elle coexiste avec la phase V₄O₉, voire même avec d'autres oxydes de vanadium tels que V₂O₅.

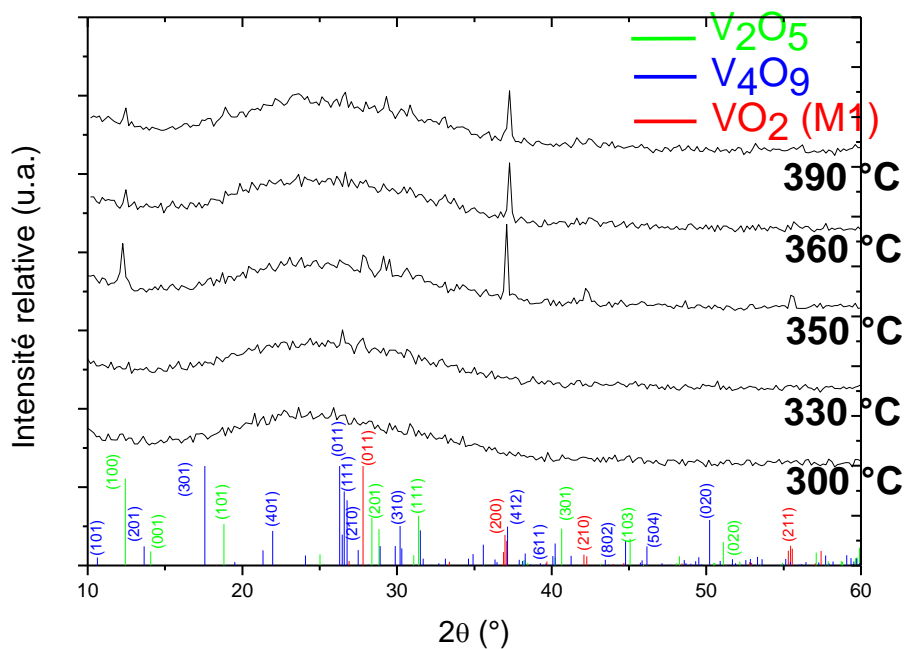


Fig. III.8 : Diffractogrammes des rayons X de films minces d'oxydes de vanadium après recuit dans un four sous air durant deux heures pour différentes températures.

Les films cristallisent à 330°C, dès cette température il semble que les phases VO₂, et le suroxydes V₄O₉ pourraient être présent. A 350°C, la phase V₂O₅ apparaît avec le pic de diffraction (100). La figure III.8 ne montre pas la présence d'une phase VO₂ pure, celle-ci est toujours associée à d'autres pics de diffraction qui sont attribués à des suroxydes. Par la suite des mesures SIMS sont venues confirmer l'aspect très délicat et quasi impossible du contrôle de la quantité d'oxygène des films en montrant clairement que de l'oxygène provenant de l'air diffuse au sein des films pendant l'étape de recuit.

Pour pallier l'incorporation d'oxygène post dépôt, nous avons proposé un procédé de synthèse original qui consiste à déposer une couche barrière de diffusion en SiO₂ au-dessus du film amorphe de VO₂. Pendant le recuit, l'oxygène de l'air ne pouvant plus diffuser dans la couche à partir de l'air ambiant, le débit en oxygène pendant le dépôt a été augmenté de 3 à 4,5 Ncm³/min ce qui permet après recuit sous air de 100 minutes à 330°C de cristalliser un film ne contenant qu'une phase pure de VO₂.

III.4.2 Comparatif effet thermochrome VO₂ / VO₂ + V₄O₉

Le panneau solaire thermique est constitué d'un support en aluminium. Dans le but de reconstituer au mieux ce capteur, les dépôts ont été réalisés à température ambiante sur des substrats d'aluminium, et ont été suivis d'un recuit sous air afin de synthétiser des films du type SiO₂/VO₂ et SiO₂/VO₂+V₄O₉ avec des épaisseurs de 150 nm. Les analyses des propriétés optiques en réflectance FTIR effectuées puis recalculées avec la loi de conservation $\varepsilon=1-\rho$ sont présentées figure III.9.

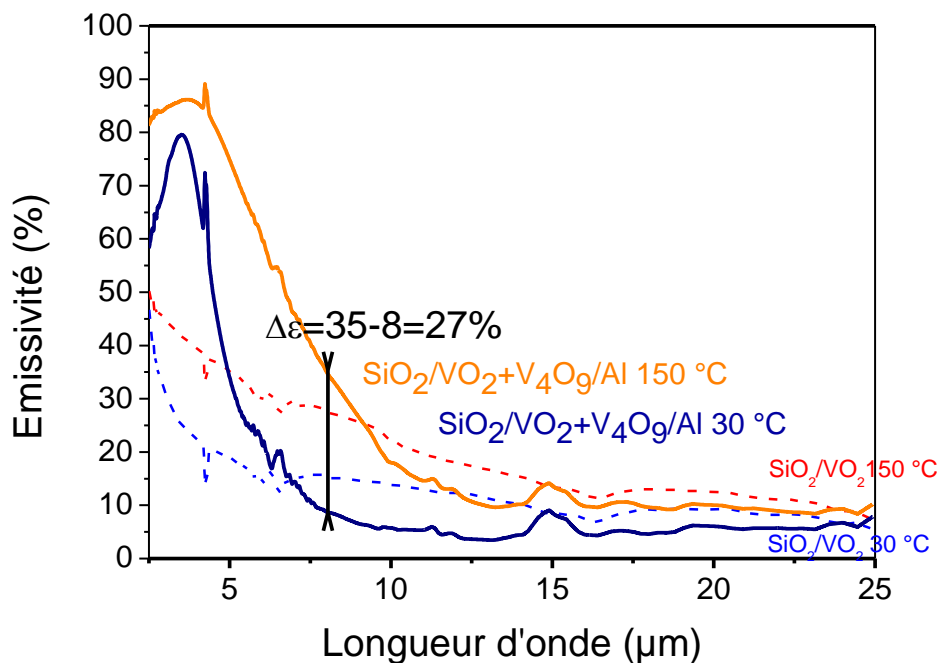


Fig. III.9 : Mesures de réflectance à 30 et 150 °C pour les systèmes SiO₂/VO₂ et SiO₂/VO₂+V₄O₉ synthétisés sur un substrat d'aluminium.

Les spectres infrarouges mesurés à 30 et 150 °C montrent bien une augmentation de l'émissivité (ϵ) due à l'effet thermochrome, mais nous avons été surpris par la comparaison des propriétés des films de VO₂ revêtus de SiO₂ déposés à l'ambiante avec celles du système biphasé VO₂+V₄O₉. En optimisant la synthèse de VO₂ nous pensions améliorer les performances thermochromes de notre couche en augmentant la différence d'émissivité $\Delta\epsilon$, avant et après la T_{MI}, mais c'est l'inverse qui est observé avec un $\Delta\epsilon=35-8=27\%$ pour SiO₂/VO₂+V₄O₉ et un $\Delta\epsilon=27-15=12\%$ pour SiO₂/VO₂.

V₄O₉ étant un matériau semi-conducteur qui ne présente pas de transition structurale dans l'intervalle de température considéré, il reste optiquement transparent dans l'infrarouge lorsque la phase VO₂ transite.

III.4.3 Réalisation d'un premier prototype VO₂+V₄O₉

Le potentiel des films biphasés a été définitivement démontré par la société Viessmann qui a fait réaliser en 2012 un prototype VO₂+V₄O₉. Neuf échantillons de 30 × 30 cm² assemblés entre eux ont permis de comparer les performances de la couche dite « standard » à base de CrN/CrON et de la nouvelle couche thermochrome. La photo de la figure III.10 montre le capteur avec la couche thermochrome biphasée (le capteur de gauche) et le capteur avec la couche standard (à droite). Avant l'assemblage du capteur solaire, un thermocouple a été fixé au dos de l'absorbeur sur les deux capteurs (vidéo en ligne, présentation des prototypes [21]). Le graphique montre l'évolution de la température de l'absorbeur en fonction du temps pour les deux collecteurs.

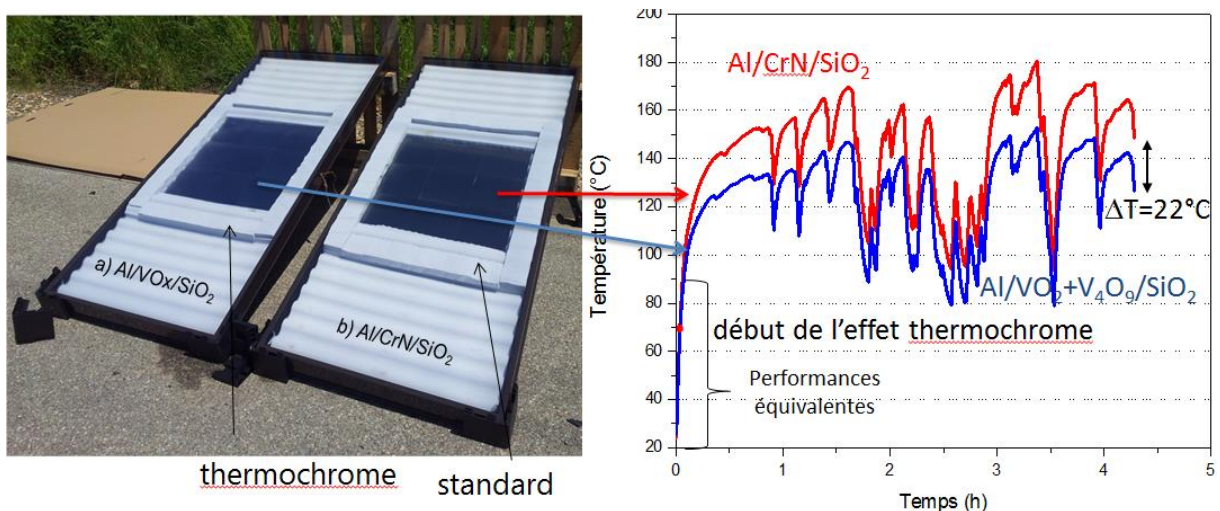


Fig. III.10 : Fabrication et température de stagnation d'un prototype de capteur VO_x/SiO₂.

Il est important de noter que si les performances sont équivalentes à basse température, nous constatons une température plus faible dans le collecteur équipé de la couche thermochrome

avec une diminution de 22 °C de la température de stagnations. Suite à ces résultats, l'Université de Lorraine, le CNRS et la société Viessmann ont déposé un brevet commun en 2013.

III.5 Modification du procédé de dépôt et dopage à l'aluminium

III.5.1 Problématique des dépôts en atmosphère réactive

Le cahier des charges de Viessmann imposait une variation d'émissivité de $\Delta\varepsilon=40\%$. Les tests en usine montraient que chaque pourcent gagné sur la variation d'émissivité permet de diminuer la température de stagnation de 1 °C. Ainsi un $\Delta\varepsilon$ de 40 % correspond une diminution de 40 °C de la température de stagnation, ce qui permet dans ces conditions d'éviter la vaporisation du fluide caloporteur. Pour parvenir à l'industrialisation une optimisation de la couche était encore nécessaire puisque les meilleures couches $\text{VO}_2/\text{V}_4\text{O}_9$ produites en 2013 présentaient une émissivité à basse température de l'ordre de 7 % est un effet thermochrome entraînant un $\Delta\varepsilon$ d'environ 30 %. Un autre problème provenait du procédé de fabrication utilisant la pulvérisation réactive. Lors de tentatives de dépôt dans l'enceinte de production, il a été impossible de parvenir à la formation d'un film d'oxyde homogène. En effet, la surface d'un capteur solaire est d'environ 2 m² et pour obtenir les films de dioxyde de vanadium servant à la fabrication de tels capteurs, l'industriel utilise des bobines d'aluminium qui sont introduites dans la machine de dépôt industrielle présentée figure III.11.



Fig. III.11 Photographie de la machine de dépôt industrielle et des bobines d'aluminium utilisées par la société Viessmann pour la fabrication des panneaux solaires.

La pulvérisation réactive demande une grande précision des conditions d'élaboration, notamment au niveau de la maîtrise de la pression partielle d'oxygène dans la machine. Lors de ses essais, l'industriel obtenait systématiquement des films inhomogènes avec des niveaux

d'oxydation différents, d'où des colorations différentes incompatibles avec une commercialisation. Par conséquent, le procédé de pulvérisation réactive a été abandonné au profit du dépôt d'une couche métallique de vanadium.

III.5.2 L'aluminium comme dopant pour augmenter l'émissivité à $T > T_{MI}$

Fin 2013, Viessmann a financé la thèse d'A. Didelot (2013-2017) dans le but de mettre en place le nouveau procédé de fabrication sous atmosphère neutre, et d'optimiser le dopage à l'aluminium. En effet afin que le capteur solaire puisse passer ses tests de certification, il faut idéalement que la T_{MI} soit supérieure à 75 °C. Nous avons donc au cours de l'année 2013 mené des études (fin de thèse d'A. Corvisier, stages LP, M2) qui ont montré que le chrome et l'aluminium permettaient d'améliorer l'émissivité au-dessus de la T_{MI} . Ce résultat était inattendu, d'autant que contrairement à ce que la littérature rapporte, la T_{MI} est restée inchangée.

III.5.3 Le rôle de l'aluminium comme dopant dans VO_2

La substitution de V^{4+} par des ions avec une valence inférieure tels que Al^{3+} [22] ou Cr^{3+} [23] crée un dopage de type p. L'apparition de trous augmente la corrélation électronique, par conséquent la libération des électrons interviendra à une température supérieure, ce qui provoque selon la théorie de Mott une augmentation de la T_{MI} .

Un autre effet du dopage est l'apparition lors de la substitution [24] d'une nouvelle phase M2 présentée dans le paragraphe III.3.3.2.[25][26]

III.5.4 Elaboration des films dopés à l'aluminium

Comme pour la pulvérisation des pérovskites présentée dans le chapitre 2, le réacteur est équipé de 2 cathodes permettant la copulvérisation simultanée du vanadium et de l'aluminium. La cible de vanadium est pulvérisé par un générateur DC pulsé sous une intensité de 1A avec une fréquence de 50 kHz associée à un temps de coupure (t_{off}) de 5 μ s. La cible située à une distance de 55 mm du substrat et nous avons éloigné la cible d'aluminium ce qui permet en travailler avec un générateur DC dans un domaine de 0,03 à 0,3 A et d'obtenir les stœchiométries $V_{1-x}Al_x$ désirées. Le débit d'argon est de 100 Ncm³/min et une vanne de laminage permet d'amener la pression de travail à 1,5 Pa.

Brut de dépôt les films métalliques de vanadium dopés à l'aluminium possèdent une épaisseur de l'ordre de 150 nm puis ils subissent un recuit de 3 minutes dans un four à 550 °C sous air. Il s'agit d'un recuit beaucoup plus court que le traitement de 2 heures utilisé sur les films déposés en mode réactif, mais la température est augmenté de 200 °C. La température de fusion de l'aluminium est de 660 °C par conséquent ses propriétés mécaniques sont modifiées

mais le temps de recuit est suffisamment court pour rendre ce procédé de fabrication compatible avec une production industrielle.

III.6 Caractérisations des films dopés à l'aluminium

III.6.1 DRX, Raman et MET

Une fois le recuit effectué, les films de dioxyde de vanadium dopés aluminium sont étudiés par diffraction des rayons X. La figure III.12 présente les résultats obtenus pour des films contenant de 0 à 12 % at. d'aluminium.

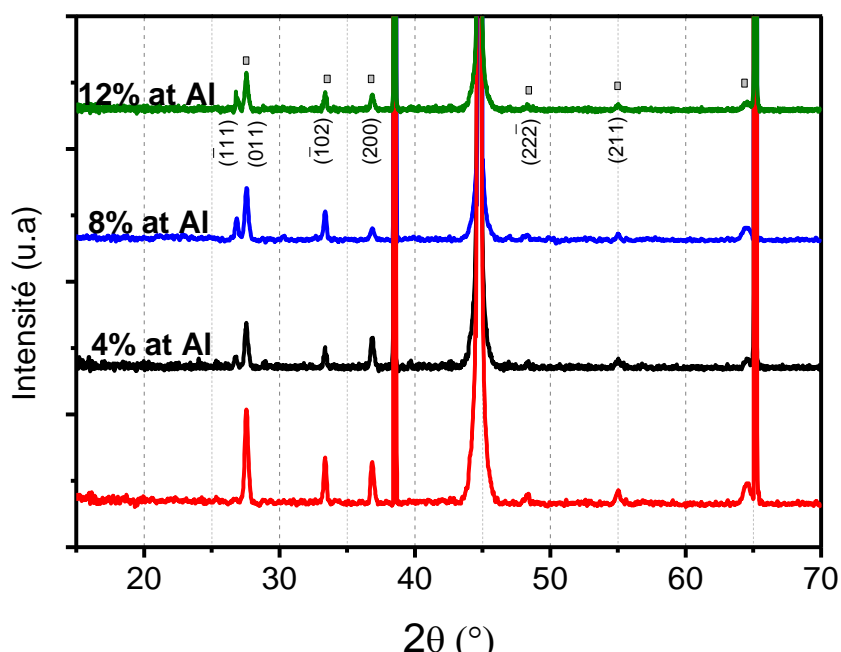


Fig. III.12 : Diffractogrammes des couches de dioxyde de vanadium en fonction de la quantité d'aluminium dans la couche avant recuit

Les pics non indexés aux angles $2\theta = 38,6$ et $44,7^\circ$ sont attribués au substrat d'aluminium. Le diffractogramme en rouge correspond à une phase de VO_2 pure, ce qui indique que le recuit d'une phase métallique à 550°C pendant 3 minutes n'entraîne pas la formation de suroxydes. Avec l'ajout d'aluminium un pic supplémentaire apparaît à un angle faible à $26,6^\circ$ juste en dessous du pic de diffraction (011). Il s'agit du pic de diffraction (111) caractéristique de la phase $\text{VO}_2(\text{M}2)$ (voir figure III.6 présentée précédemment) qui apparaît lorsque l'aluminium se positionne, dans la structure, en substitution du vanadium.

Afin de confirmer la présence de cette phase, des mesures Raman ont été effectuées sur un échantillon de VO_2 contenant 8 % at. d'aluminium, puis le spectre a été comparé à un film de VO_2 . La phase $\text{VO}_2(\text{M}1)$ présente 18 modes actifs en Raman : 9 modes possèdent une symétrie Ag et les 9 autres présentent une symétrie Bg [27]. Un mode de vibration situé à 620 cm^{-1}

permet de discriminer les phase M1 et M2 [28], celui se décale vers 640 cm^{-1} pour la phase M2. Les spectres Raman VO_2 (M1) et (M2) sont présentés dans la figure III.13.

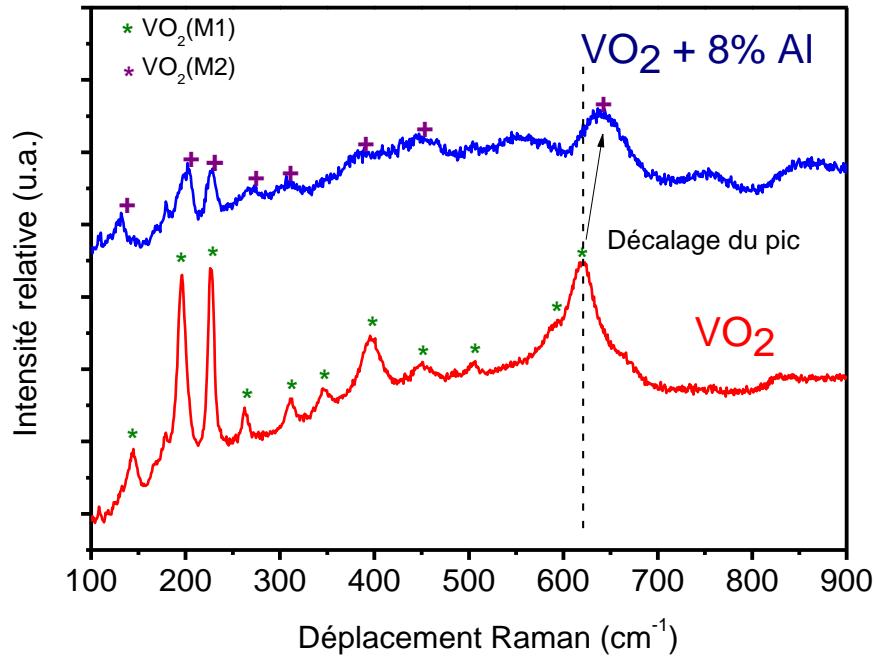


Fig III.13 : Spectres Raman VO_2 phase M1 et VO_2 phase M2 avec 8 % at. d'aluminium. Un décalage du mode de vibration situé à 620 cm^{-1} est observé.

Le dopage entraîne une substitution du V par l'Al, et la formation de la phase M2 mais aussi une diminution de la qualité du signal Raman liée à une perte de la cristallinité des films.

Comme le décalage du pic est progressif, il a été possible de construire un diagramme d'existence des phases M1 et/ou M2 en fonction de la teneur en aluminium dans nos films (0 ; 1,5 ; 2,6 ; 3,5 ; 4,6 ; 6,1 ; 7,2 et 8 %) (figure III.14).

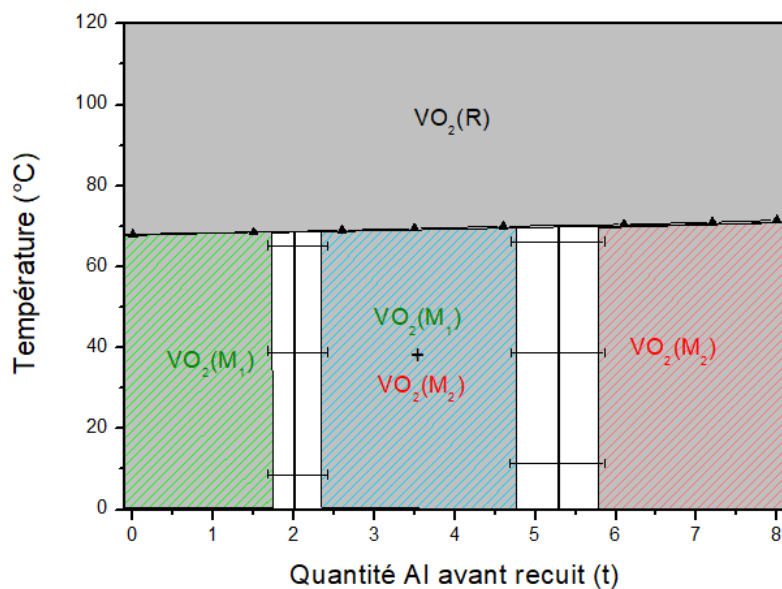


Fig. III.14 : Diagramme de phases VO_2 M1-M2-R en fonction de la quantité d'aluminium et de la température.

Un film de VO₂ avec un dopage de 4 % at. d'aluminium situé dans le domaine biphasé a été préparé afin d'être analysé au MET. Des images des sections transverses en hautes résolutions ont été effectuées en champ clair et sombre, et le dépôt a été effectué sur un substrat de silicium afin que la couche ne soit pas déformée (figure III.17)

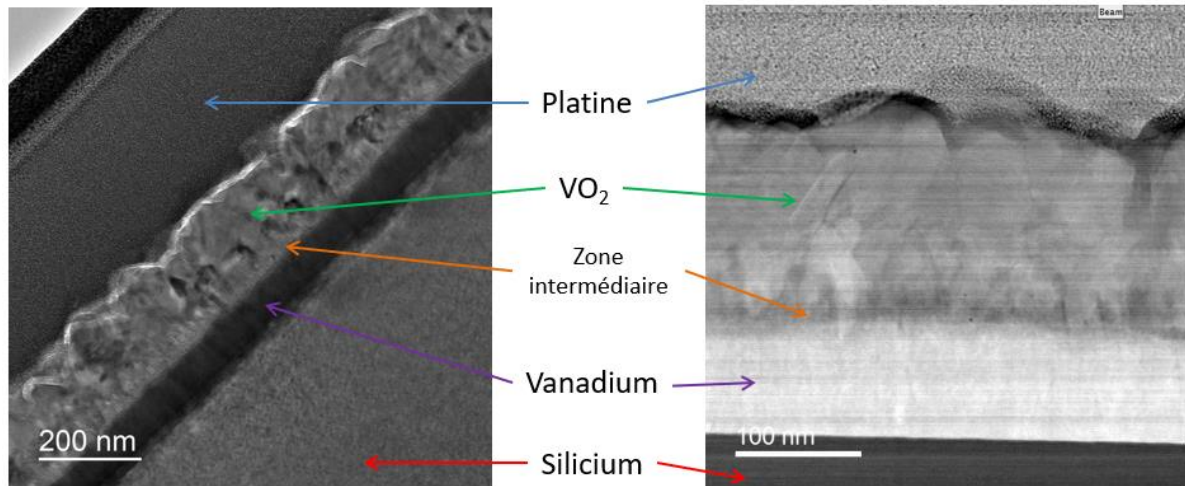


Fig. III.15 : Sections transverse en champ clair et sombre d'un film de VO₂ dopé avec 4 % at. d'aluminium.

Dans la partie haute du film, l'oxygène de l'air a diffusé dans le film de vanadium métallique pour former des cristallites avec une forme allongée. Une zone intermédiaire est observée, celle-ci est constituée de grains de tailles nanométriques, il s'agit du front de diffusion de l'oxygène, et plus en profondeur, on trouve la couche de vanadium résiduelle. Les phases présentes dans la partie haute ont été cartographiées dans la figure III.16 à l'aide de la diffraction des électrons par précession (PED) [31][32].

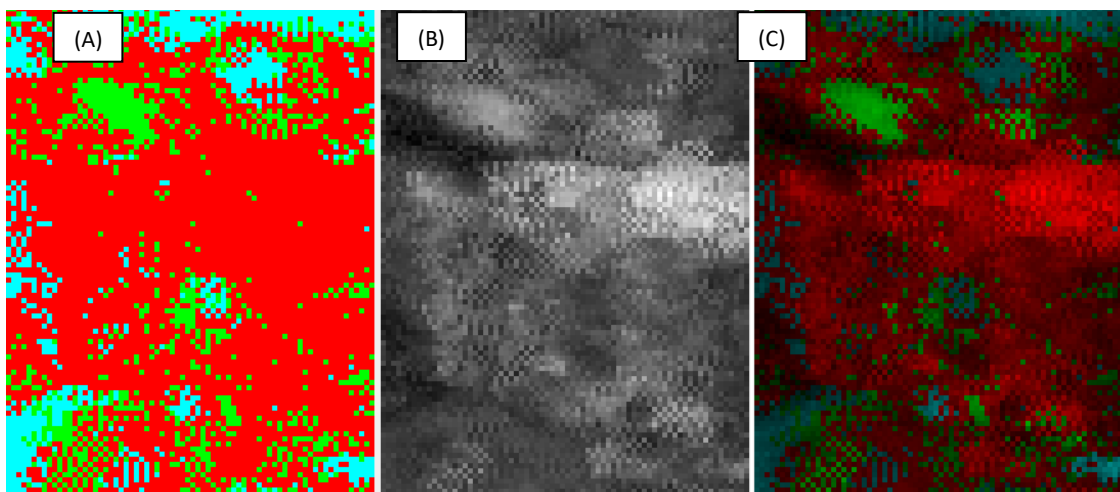


Fig. III.16 : Cartographie de phases M1/M2/Al₂O₃. (A) : cartographie de phases. (B) : indice de fiabilité (en clair, bonne correspondance en foncé, correspondance faible) (C) : combinaison des cartographies de phases et de fiabilité.

La répartition des phases observées est en accord avec les spectres Raman puisque nous retrouvons bien la présence simultanée des phases M1 en vert et M2 en rouge comme indiqué dans notre diagramme de phase. D'autre part comme nous nous situons dans la partie droite du domaine d'existence des deux phases, il est normal d'observer une proportion plus importante de VO₂(M2). De l'alumine Al₂O₃ est également détectée en bleu clair. Afin de confirmer sa présence de la spectroscopie de perte d'énergie (EELS) a été effectuée. La plage du spectre 50–150 eV a été choisie afin d'observer le seuil mineur M1 du vanadium à 66 eV ainsi que le seuil majeur de l'aluminium L2/3 qui se situe à 73 eV. Les spectres EELS présentés dans la figure III.17 ont été effectués au centre d'un grain (courbe rouge) puis dans un joint de grain (courbe bleu clair).

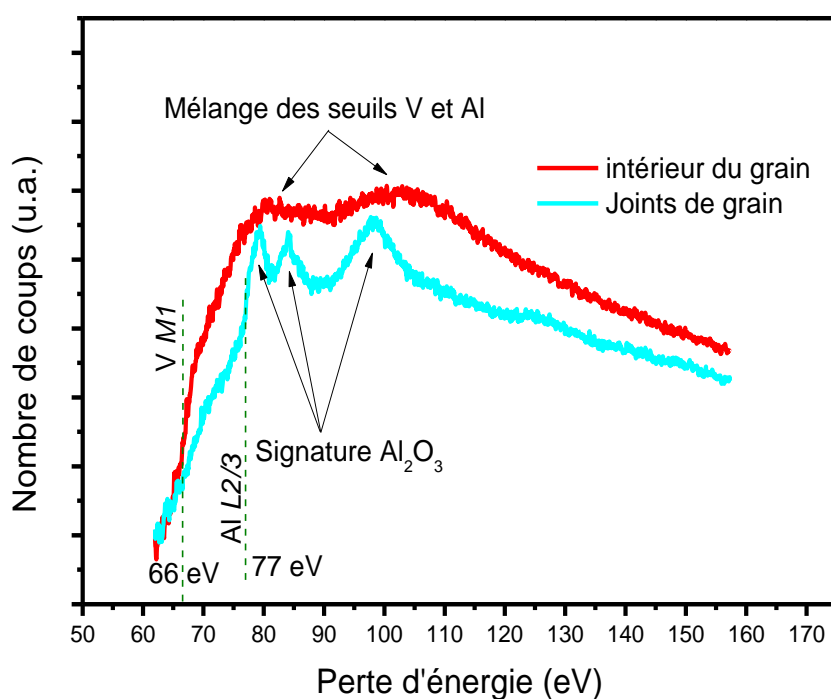


Fig. III.17 : Spectres EELS effectués à l'intérieur du grain (rouge) et sur le joint de grain (bleu clair).

La courbe de perte d'énergie en rouge montre la présence de l'aluminium, par conséquent, il est bien présent à l'intérieur des grains en substitution du vanadium. Le spectre est différent aux joints de grains et sa distribution est caractéristique de l'alumine, probablement de l'alumine de type α [29].

III.6.2 Spectroscopie FTIR et UV/VIS/PIR de la transition VO₂(M2)/VO₂(R)

Le réflectance a été mesurée par spectroscopie infrarouge, l'acquisition des spectres complets s'est faite à différentes températures, puis les valeurs à 8 μm sont extraites, afin de calculer l'émissivité en utilisant la loi de conservation $\varepsilon=1-\rho$.

La figure III.18 présente ces valeurs d'émissivité pour des échantillons de vanadium dopés par 0 ; 2,6 ; 4,6 ; 6,1 ; 8,0 ; 10,1 et 12 % at. d'aluminium et recuits 3 minutes à 550 °C.

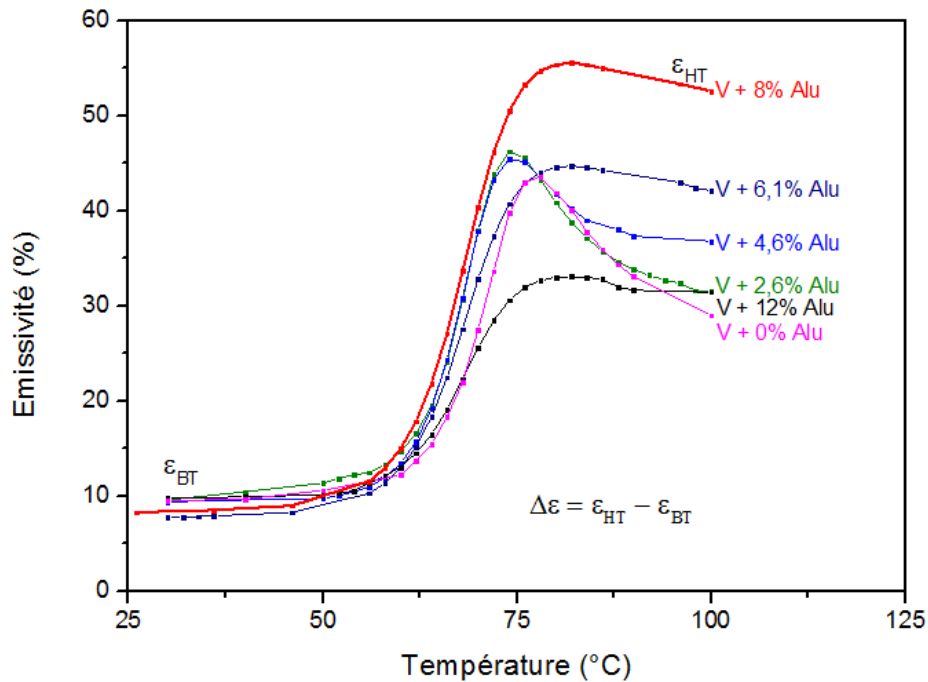


Fig III.18 : Evolution de l'émissivité à la longueur d'onde de 8 µm lors de l'augmentation de la température de part et d'autre de la TMI.

La commutation ou la variation d'émissivité la plus importante à la longueur d'onde de 8 µm ($\Delta\epsilon \sim 45\%$) est observée pour les échantillons avec une teneur en aluminium de 8 % at.. Par conséquent, la présence d'aluminium forme de l'alumine aux joints de grains et entraîne la formation de la phase M2. Nous observons une augmentation de ϵ_{HT} , et comme ϵ_{BT} reste stable $\Delta\epsilon$ augmente. Suite à ces résultats, une modification de la demande de brevet a été demandée lors de l'extension PCT pour tenir compte du dopage à l'aluminium pour l'optimisation des performances de la couche thermochrome. Celle-ci a été validée par l'office européen des brevets et publiée au bulletin officiel au mois de septembre 2014.[30]

Concernant l'absorption solaire de la couche thermochrome. La figure III.19 présente les différentes courbes de réflexion obtenues dans la gamme de longueur d'onde 250 – 2500 nm (UV-VIS-PIR du spectre solaire) en fonction de la quantité d'aluminium introduite dans le film.

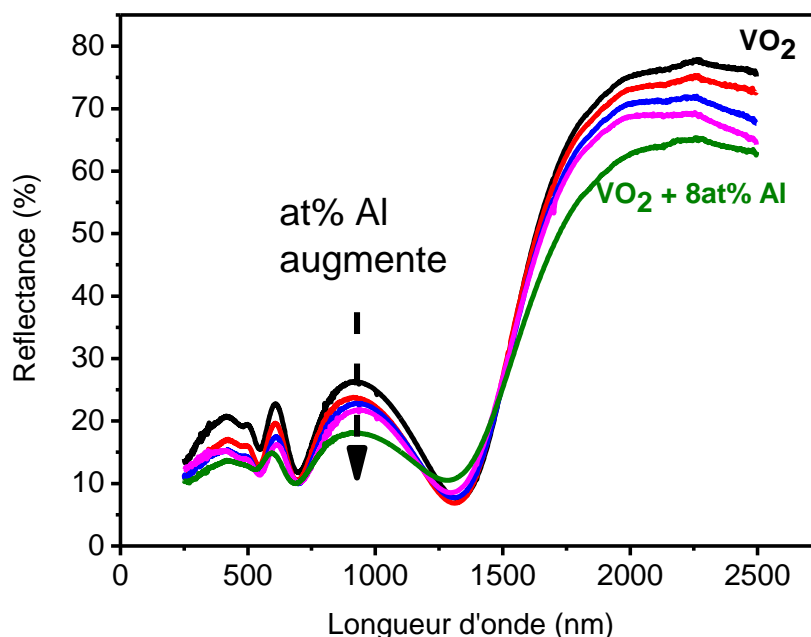


Fig. III.19 : Evolution de la réflexion dans l'UV-Visible en fonction de la quantité d'aluminium introduite dans le film de vanadium avant recuit.

La diminution de la réflectance signifie que l'absorption de la couche dans le domaine visible et proche infrarouge jusqu'à 1500 nm sera plus importante. En effet, le calcul de l'absorption solaire pour la couche de VO₂(M1) donne une valeur de 77 %. L'augmentation de la teneur en aluminium permet d'augmenter progressivement cette valeur jusqu'à 83 % pour une couche VO₂(M2) dopée à 8 % at. d'aluminium. Nous avons formulé deux hypothèses :

- la phase VO₂(M2) entraîne une amélioration des propriétés optiques, la nature de la phase étant différente, les propriétés électriques et donc optiques vont également être différentes de la phase M1,
- les mesures PED et EELS mettent en évidence la présence d'alumine aux joints de grains qui est connue pour ses propriétés antireflets.

III.6.3 Mesures en spectrométrie photoélectronique UV (UPS), mise en évidence d'une modification des énergies de liaison au niveau de Fermi.

Cette partie a été traitée en collaboration le laboratoire LCPME, les spectres UPS ont été réalisés par R. Coustel sur les échantillons d'A. Didelot, dans le but de mesurer l'impact du dopage en aluminium sur les positions des niveaux 3d du VO₂.

La structure de bande proche du niveau de Fermi (E_F) est donnée sur la figure III.20.

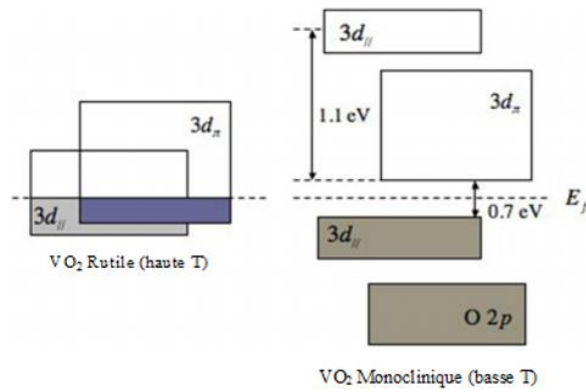


Fig. III.20 : Structure de bande schématique du dioxyde de vanadium à basse et haute température. [31]

Les mesures ont été effectuées sur un échantillon de type M1 et de type M2 dopé avec 8 % at. d'aluminium. Les phases rutiles obtenue par chauffage des phases M1 et M2 ont été notées R1 et R2. La figure III.21 montre les spectres UPS proches de E_F . Les spectres ont été nettoyés de leur bruit de fond (courbes vertes) puis ajustés sur une gaussienne (courbes oranges).

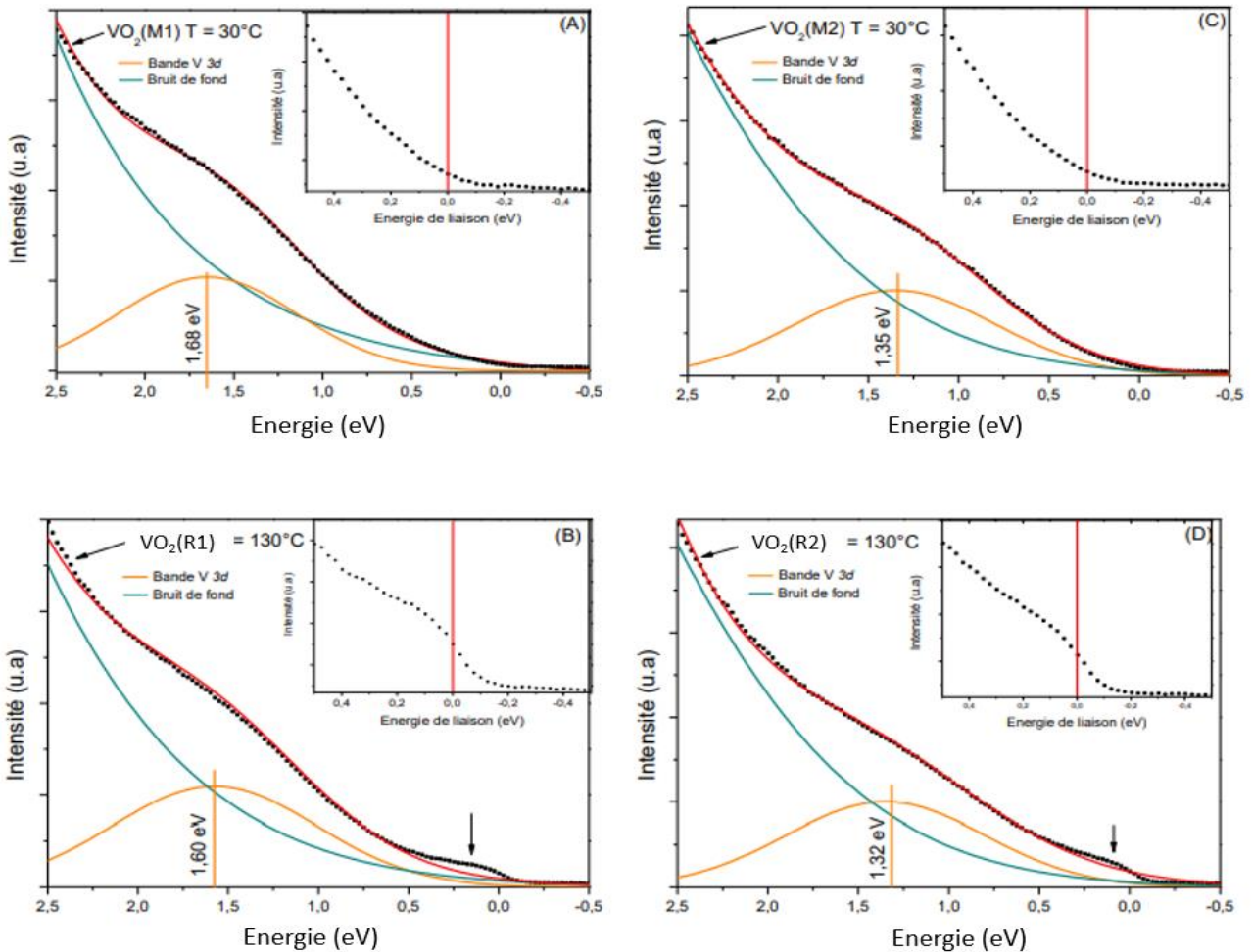


Fig. III.21 : Spectres UPS proches du niveau de Fermi à 30 et 130 °C pour un film de dioxyde de vanadium sans dopage (A) et (B), et avec dopage aluminium (C) et (D).

Les gaussiennes observées correspondent à la séparation de la bande V $3d_{II}$, et leurs positions pour la phase M1 à 1,68 eV à 30°C puis 1,6 eV à 130°C sont cohérentes avec les mesures de Okimura *et al.* qui obtiennent 1,80 eV à 30 °C et 1,63 eV à 130 °C. Par contre, nous avons été surpris par la comparaison entre les phases R1 et R2 à 130 °C, puisqu’une phase rutile de même nature et une superposition des pics UPS devrait être observée. Pourtant, pour l’échantillon R1, la bande V $3d$ est centrée à 1,60 eV, alors qu’elle est centrée à 1,3 eV pour l’échantillon R2. L’aluminium en substitution qui a été détecté dans les grain de VO₂ entraîne une modification de la position la bande V $3d$ qui contribue probablement à la modification des propriétés optiques. On rappelle que l’amélioration de la commutation $\Delta\varepsilon$ de la phase dopée provient d’une augmentation de l’émissivité de la phase rutile R2.

III.7 Prototypage et industrialisation

III.7.1 Fabrication de capteurs à l’échelle 1

En 2014, pour la première fois Viessmann faisait assembler une troisième génération de prototype à l’échelle 1, constituée de multiples échantillons issus de dépôts V/Al (figure III.22).

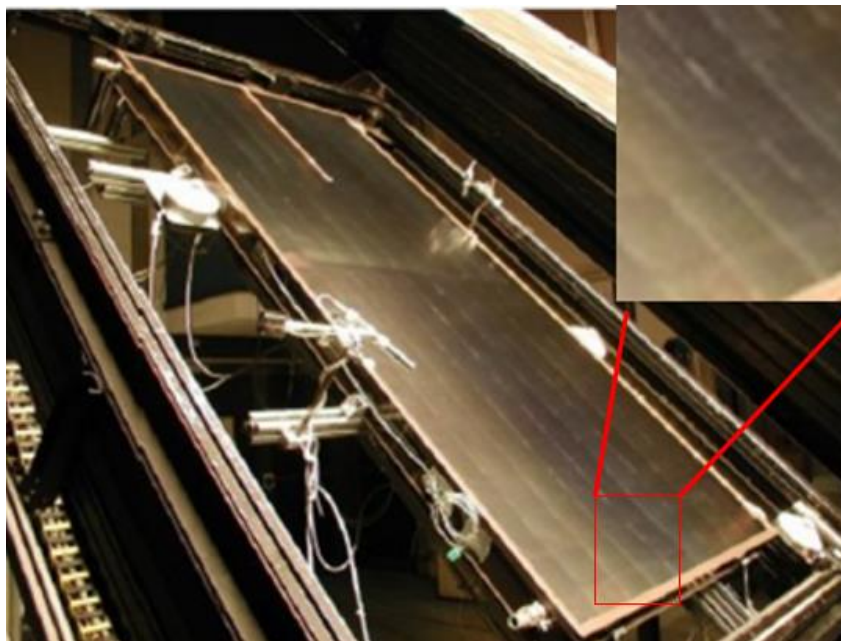


Fig. III.22 : Troisième génération de prototypes et premier capteurs solaire thermochrome construit à l’échelle 1 installé sur le banc de test solaire.

La figure III.23 présente l'évolution de la température de stagnation de l'absorbeur solaire en fonction du temps d'exposition aux rayons lumineux, avec : en rouge, la température du revêtement standard, et en bleu, la température du revêtement thermochrome.

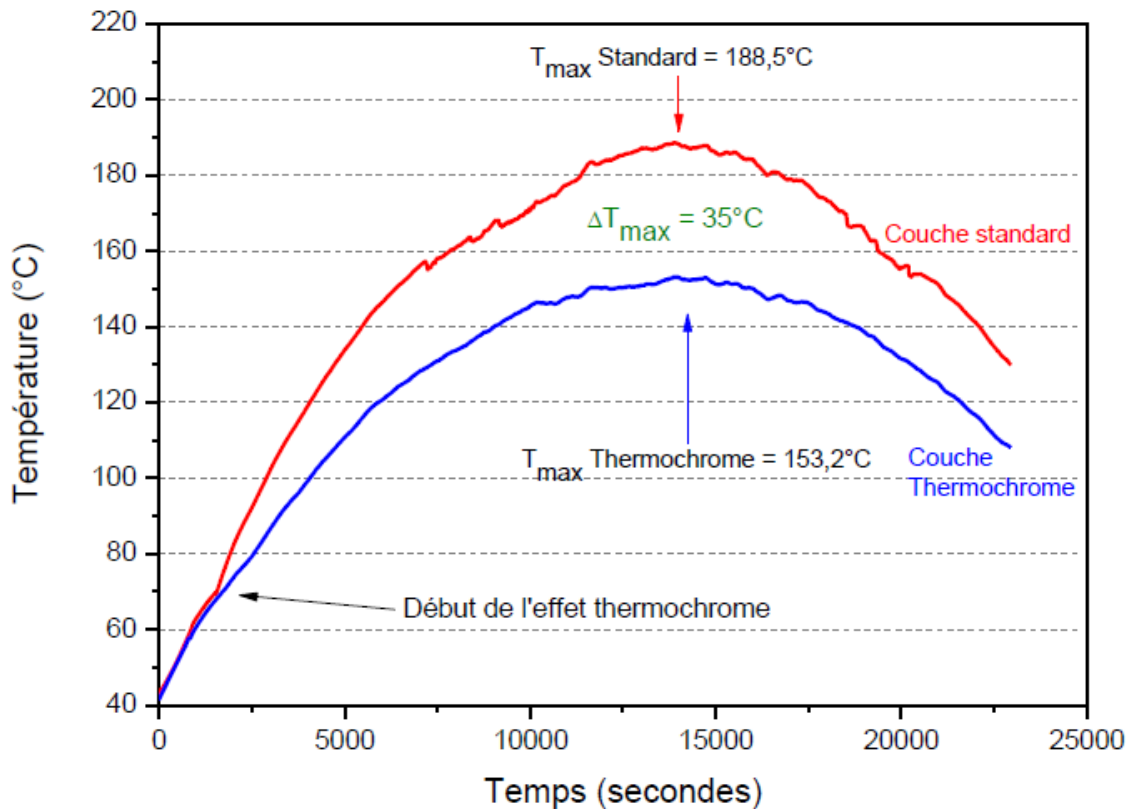


Fig. III.23 : Evolution de la température de la couche standard (en rouge) et de la température de la couche thermochrome (en bleu) sous irradiation solaire (source Viessmann).

L'effet thermochrome se produit à 68 °C ce qui provoque un décrochement de la courbe de la couche thermochrome. Dans ce cas, la baisse de la température de stagnation est de 35 °C ce qui permet de préserver l'installation, en évitant le passage du fluide caloporteur en phase vapeur.

Une quatrième génération a été fabriquée dans la machine de production de Viessmann, il s'agit d'un capteur hybride regroupant les 2 technologies visibles sur la figure III.24 : située dans la mi-partie basse, on trouve la couche standard et en mi-partie haute la couche thermochrome.

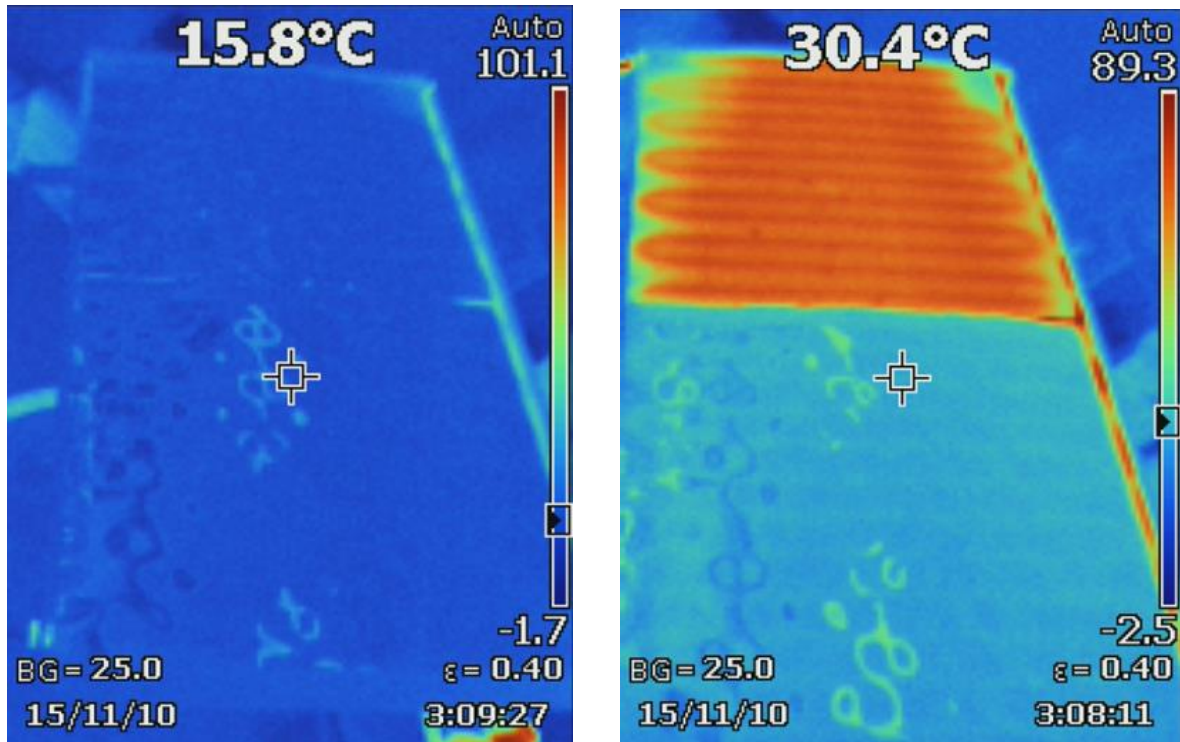


Fig. III.24 : Prototype de capteur hybride associant les 2 technologies : standard (partie basse) et thermochrome (partie haute). Mise en évidence de l'effet thermochrome (augmentation du rayonnement thermique) à l'aide d'une caméra infrarouge.

Dans l'image de gauche, le serpentin du capteur (où circule normalement le fluide caloporteur) est parcouru par de l'eau à température ambiante, et dans l'image de droite par de l'eau chauffée à 100 °C. Bien que l'émissivité infrarouge (et donc les performances du capteur) reste identique à température ambiante, l'image thermique montre clairement l'augmentation de la température infrarouge à 100 °C. La présence d'un effet thermochrome est mis en évidence, et la dissipation de la chaleur est visualisée dès que la température du capteur augmente trop fortement (vidéo en ligne, présentation du produit ThermProtect [32]).

Enfin, en 2015, Viessmann investit 2,5 M€ dans son procédé de fabrication et dans un four de cristallisation (figure III.25). Il s'agissait de la dernière étape permettant de lancer la fabrication industrielle et la commercialisation de la couche solaire auto adaptative ThermProtect en 2016 (vidéo en ligne, présentation Vitosol 200FM [33]).



Fig.III.25 : Installation du four de cristallisation au cours de l'année 2015.

La thématique du solaire a donc été fortement développée avec pour volonté la maîtrise de toutes les étapes du procédé de fabrication du capteur solaire.

III.7.2 Commercialisation et prix Yves Rocard

La couche ThermProtect est mise sur le marché en 2016, d'abord conçue pour équiper le haut de gamme des capteurs solaires thermiques de la marque, il est maintenant le seul produit à être proposé par Viessmann, lui permettant de rester très compétitif face à la concurrence. Ce transfert industriel réussi a été récompensé par le prix Yves Rocard 2016 qui constitue une belle reconnaissance pour ce travail sur la thermochromie.[34]

III.8 Conclusion

Avec le développement de la technologie ThermProtect, l'objectif de résoudre le problème de la surchauffe des capteurs solaires thermiques à l'aide d'une couche thermochrome a été atteint. Cette aventure commencée avec les premiers dépôts en 2010 aurait pu se refermer en 2015 au salon ISH Energy de Francfort où Viessmann a annoncé la commercialisation des capteurs thermochromes. Je me souviens qu'à cette occasion nous avons alors évoqué avec D. Merçs le potentiel des couches pérovskites comme les possibles prochaines générations de couches solaires thermochromes. En 2018, Solaris a obtenu une consolidation de 18 mois pour explorer ces matériaux et les recherches se poursuivent dans l'environnement favorable du laboratoire commun qui bénéficie actuellement d'un financement SME Booster. Il s'agit d'un dispositif de soutien Lorraine Université d'Excellences (LUE) visant à renforcer les liens entreprise/laboratoire. <http://lue.univ-lorraine.fr/fr/sme-booster>

-
- [1] H. Kim, K. Cheung, R.C.Y. Auyeung, D.E. Wilson, K.M. Charipar, A. Piqué, N.A. Charipar, *Scientific Reports*, 9, 11329, (2019).
- [2] D. Fan, Q. Li, Y. Xuan, H. Tan, J. Fang, *Appl. Thermal Eng.*, 51, 255, (2013).
- [3] F.J. Morin, *Phys. Rev. Lett.*, 3, 34-36, (1959).
- [4] L. Zhen-Fei, W. Zhi-Ming, X. Xiang-Dong, W. Tao, and J. Ya-Dong, *Chinese Phys. B*, 19, 10, 106103, (2010).
- [5] V. Eyert, *Ann. Phys. (Leibniz)*, 11, 9, 650-702, (2002).
- [6] D. Adler, J. Feinleib, H. Brooks, W. Paul, *Phys. Rev.* 155(3), 851-860, (1967).
- [7] N. F. Mott, *Rev. of Modern Phys.* 40, 4, 677-683, (1968).
- [8] A. Liebsch, H. Ishida, G. Bihlmayer, *Phys. Rev. B*, 71(8), 085109, (2005).
- [9] D. Paquet, P. Lerouxhugon, *Phys. Rev. B* 22(11), 5284-5301, (1980).
- [10] A. Pergament, *Jour. of Phys-Cond. Matter* 15(19), 3217-3223, (2003).
- [11] M. Gupta, A. J. Freeman, D. E. Ellis, *Phys. Rev. B* 16(8), 3338-3351, (1977).
- [12] J.P. Pouget, H. Launois, J. P. Dhaenens, P. Merenda, T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.*, 35(13), 873-875, (1975).
- [13] J.P. Pouget, H. Launois, T. M. Rice, P. Dernier, A. Gossard, G. Villeneuve, P. Hagenmul, *Phys. Rev. B*, 10(5), 1801-1815, (1974).
- [14] A. Zylbersztein, N. F. Mott, *Phys. Rev. B*, 11(11), 4383-4395, (1975).
- [15] C. Sommers, S. Doniach, *Sol. State Com.*, 28(1), 133-135, (1978).
- [16] T. M. Rice, H. Launois, and J. P. Pouget, *Phys. Rev. Letters*, 73(22), 3042-3042, (1994).
- [17] A. Tselev, I. A. Luk'yanchuk, I. N. Ivanov, J. D. Budai, J. Z. Tischler, E. Strelcov, A. Kolmakov, S. V. Kalinin, *Nano Letters*, 10(11), 4409-4416 (2010).
- [18] J. M. Booth, P. S. Casey, *Phy. Rev. Letter*, 103(8), 086402 (2009).
- [19] M. M. Qazilbash, M. Brehm, B. G. Chae, P. C. Ho, G. O. Andreev, B. J. Kim, S. J. Yun, A. V. Balatsky, M. B. Maple, F. Keilmann, H. T. Kim, and D. N. Basov, *Science*, 318, 1750-1753 (2007).
- [20] B. J. Kim, Y. W. Lee, S. Choi, J. W. Lim, S. J. Yun, H. T. Kim, T. J. Shin, and H. S. Yun, *Phys. Rev. B*, 77(23), 235401 (2008).
- [21] F. Capon présentation capteurs solaires thermochromes : <https://videos.univ-lorraine.fr/video.php?id=4629>
- [22] B. Chen, D. Yang, P.A. Charpentier, M. Zeman, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 93, 1550-1554, (2009).
- [23] B.L. Brown, M. Lee, P.G. Clem, C.D. Nordquist, T.S. Jordan, S.L. Wolfley, *J. Appl. Applied Physics*, 113(17), 173704, (2013).
- [24] E. Strelcov, A. Tselev, I. Ivanov, J.D. Budai, J. Zhang, J.Z. Tischler, *Nano Lett.*, (12), 6198-6205, (2012).
- [25] J.M. Booth, P.S. Casey, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (1), 1899-1905, (2009).
- [26] G. Villeneuve, M. Drillon, J. C. Launay, *Sol. Stat. Comm.*, (17), Issue 6, 657-661, (1975).
- [27] P. Schilbe, *Physica B: Condensed matter*, 316, (2002).
- [28] K. Okimura, N. H. Azhan, T. Hajiri, *Jour. of applied Phys*, (115), (2014).
- [29] D. Bouchet, C. Colliex, *Ultramicroscopy*, (96), Issues 2, 139-152, (2003).
- [30] D. Mercs, F. Capon, A. Corvisier Absorbent material and solar panel using such a material WO 2014140499 A, (2014).
- [31] J. Nag, Thesis, The solid-solid phase transition in vanadium dioxide thin films: synthesis, physics and application, (2011).
- [32] D. Mercs présentation du produit ThermProtect : https://www.youtube.com/watch?v=wKPbye468V4&ab_channel=ViessmannFrance
- [33] Viessmann, présentation Vitosol 200FM : https://www.youtube.com/watch?v=6RatenGQ1RU&ab_channel=ViessmannFrance
- [34] Prix Yves Rocard <https://www.sfpnet.fr/laureats-du-prix-yves-rocard-2016>

Chapitre IV

Projet Scientifique

IV.1 Introduction

Mon projet scientifique centré sur l'utilisation de couches minces thermochromes regroupe trois objectifs. D'abord je souhaite finaliser la mise au point d'une couche pérovskite parfaitement adaptée au marché des capteurs solaires. Cette étape nécessite une élaboration et des caractérisations poussées, ainsi qu'un *upscaling*, des matériaux. Ensuite, j'estime qu'une maîtrise complète de cette technologie passera nécessairement par la simulation numérique, et pour cela, une collaboration étroite est actuellement mise en place entre les Instituts Jean Lamour et PPrime. Enfin, je souhaite élargir le champ applicatif de ces matériaux thermochromes vers le domaine de la furtivité infrarouge.

Je précise que ces travaux de recherche de prime abord très applicatifs ne pourront atteindre leurs objectifs que par le biais d'une recherche fondamentale de qualité qui s'appuie sur les outils très performants présents à l'IJL.

IV.2 Un capteur solaire thermochrome de 2nd génération

En 2016, la société Viessmann a mis sur le marché notre couche brevetée IJL/Viessmann baptisée ThermProtect, [1] et même si elle répond à la problématique de la surchauffe, la couche sélective thermochrome nécessite toujours des améliorations. Tout d'abord, et comme cela a déjà été évoqué, la T_{MI} de VO_2 est trop basse, ce qui pénalise cette innovation technologique vis-à-vis des normes en vigueur dans le solaire thermique. Ensuite, bien que toutes ces années de recherche aient permis une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation du vanadium, le diagramme de phases du système V-O rend la formation d'un film pur de VO_2 au niveau industriel extrêmement complexe. Le procédé de fabrication conduit toujours à des composés à la limite de la suroxydation, c'est-à-dire à la formation d'oxydes tels que V_2O_5 , dont la présence détériore l'effet thermochrome.

Concernant la régulation thermique, mon objectif dans les prochaines années sera donc de terminer la mise au point de la couche sélective thermochrome de deuxième génération dont le principe a été breveté en 2018.[2]

Les pérovskites LnMO_3 (Ln : lanthanide La, Pr, Nd, Sm, Eu, ... et M : métal de transition Co, Mn, ou Ni) ont été retenues pour constituer la nouvelle couche solaire. La T_{MI} de ces matériaux est ajustable en jouant sur la taille du lanthanide (Ln) ce qui crée dans la structure cristalline (figure IV.1) une rotation collective des octaèdres MO_6 . [3]

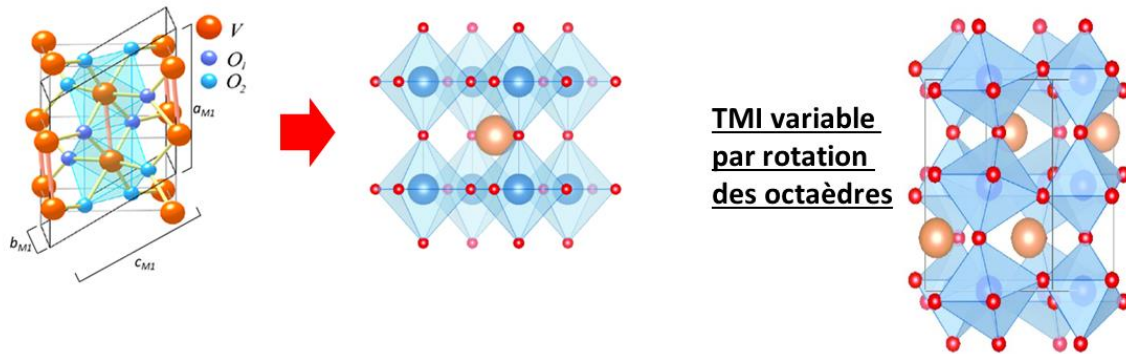


Fig. IV.1 : La structure du VO_2 présente des octaèdres d'oxygène joints par les arêtes ou bien par les sommets (à gauche). La structure pérovskite (LnMO_3 , Ln : lanthanide en orange, M : métal de transition en bleu, O : oxygène en rouge) plus complexe (au centre) voit sa structure cristalline modifiée en fonction de la dimension du lanthanide qui est inséré au centre de la structure (à droite).

Les pérovskites thermochromes comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 sont tant d'un point de vue applicatif que fondamental au centre de ma recherche. Suite à nos travaux sur les cobaltites en 2013, nous savons qu'elles présentent une T_{MI} de 523 K pour la composition chimique LaCoO_3 . La température de transition peut sembler de prime abord trop élevée mais nous pensons qu'elle pourrait convenir, car le passage entre l'état semiconducteur et métallique s'effectue sur un domaine de températures plus large que dans le cas de VO_2 . Par conséquent la régulation thermique s'amorce en dessous de la T_{MI} , mais à ce stade, seuls des tests en conditions réelles permettront de dire si un capteur solaire équipé d'une couche solaire sélective avec la pérovskite LaCoO_3 sera capable d'éviter la surchauffe tout en permettant de passer les tests de certifications. Nos premiers résultats en laboratoire montrent que des films minces de pérovskite montrent un contraste important dans l'infrarouge avec un $\Delta\epsilon$ dépassant 50%.

Un démonstrateur équipé de couches pérovskite thermochromes LaCoO_3 semi-industrielles réalisé à l'IJL (voir figure IV.2) a été assemblé et il se trouve actuellement sur le banc de test du site de Viessmann Faulquemont :

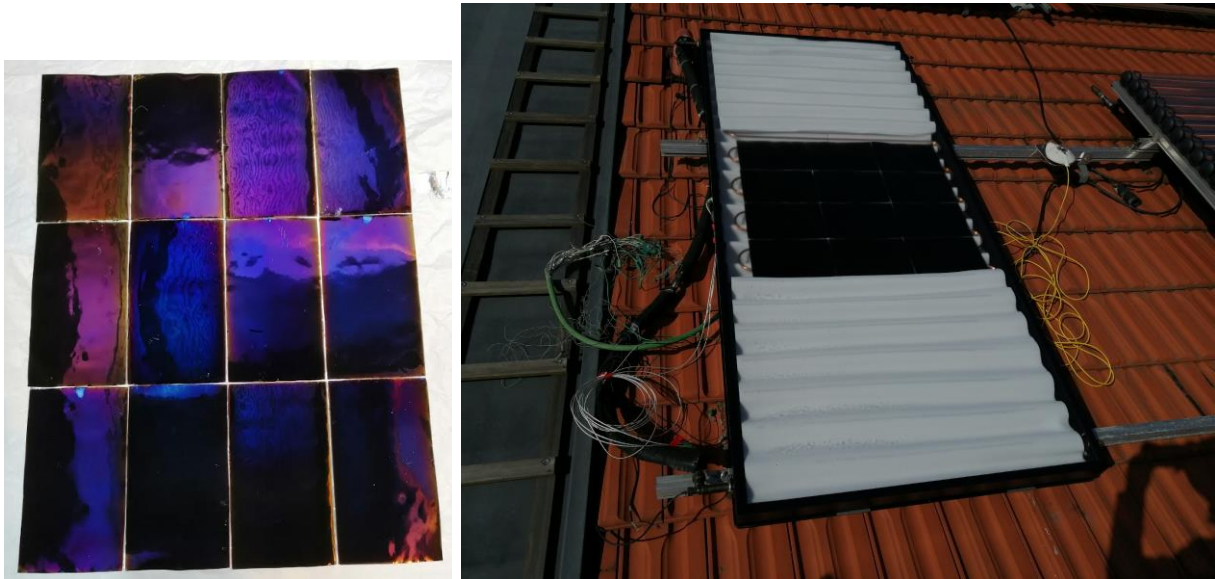


Fig. IV.2 : Prototype (assemblage 12 échantillons) capteur solaire deuxième génération à base de pérovskite LaCoO_3 . [4]

Comme pour le prototype à base d'oxyde de vanadium, un thermocouple a été fixé au dos de l'absorbeur. La figure IV.3 présente l'évolution de la température de l'absorbeur solaire et l'irradiance solaire (quantité d'énergie solaire par m^2) en fonction du temps d'exposition.

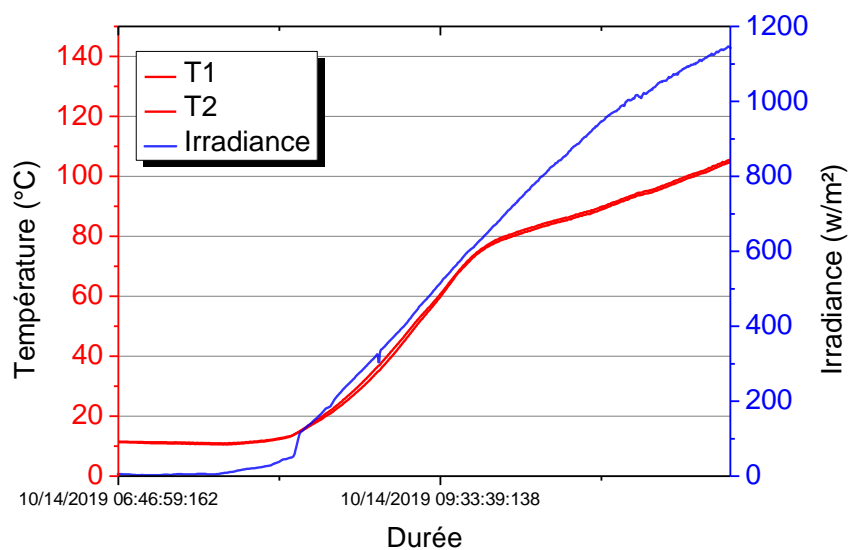


Fig. IV.3 : Evolution de la température du capteur et de l'irradiance solaire en fonction de la durée d'exposition solaire lorsque la prototype est en stagnation.

Lors de cet essai, le fluide caloporteur était présent et la pompe de circulation a été coupée afin de simuler la mise en stagnation. La courbe d'irradiance ne montre pas d'irrégularité, ce qui signifie qu'aucun passage nuageux n'est venu perturber la mesure. La courbe de montée en température présente un décrochage vers 80 °C, ce qui a pour conséquence de freiner l'augmentation de la température du capteur. Ce résultat est encourageant, la température de transition de LaCoO_3 est estimée à 523 K soit 250 °C, mais la transition se produit sur un domaine de température qui est beaucoup plus large que dans le cas de VO_2 . Ces tests devront être confirmés par de nouvelles mesures au printemps 2021, puis un capteur à l'échelle 1 sera assemblé. Si le problème de la T_{MI} trop élevée persiste, il pourrait être solutionné par la mise au point des nickelates de terres rares. L'intérêt de ce matériau comme nous l'avons vu dans le chapitre II est de pouvoir ajuster sa T_{MI} avec une solution solide de type $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{NiO}_3$. Nous travaillons actuellement dans le cadre de Solaris à l'optimisation du procédé de fabrication afin qu'il possède, comme dans le cas de la pérovskite LaCoO_3 , un protocole similaire à celui de la couche ThermProtect.

IV.3 Développer la simulation numérique sur les couches thermochromes

Les tests sur des prototypes LaCoO_3 seront effectués au printemps 2021, mais ce que je souhaite développer au-delà de la conception des couches sélectives solaires thermochromes, c'est la compréhension des mécanismes responsables du comportement de ces matériaux à l'aide d'outils numériques. Notre équipe fait partie de la section 33 du CNU (ou section 15 du CNRS), spécialisée en chimie des matériaux, en élaboration et caractérisation mais elle a besoin de compétences en études théoriques et simulations numériques des transferts de chaleur par rayonnement. En effet, la recherche que nous menons depuis 10 ans sur les capteurs solaires nous a donné une très bonne maîtrise de l'aspect relation structure, propriétés optiques mais nos matériaux pourront être améliorés avec l'utilisation de la modélisation. Les simulations numériques nécessitent comme paramètre d'entrée, les indices optiques des matériaux les plus proches de la réalité. Or ces données sont rares, voire inexistantes dans la littérature, pour les matériaux thermochromes envisagés. Il sera donc nécessaire de caractériser optiquement les couches minces par ellipsométrie visible et FTIR en fonction de la température.

En 2019, j'ai rejoint le nouveau GDR TAMARYS dans lequel j'anime avec J. Drevillon de l'Institut Pprime le thème transverse « Contrôle radiatif des systèmes & procédés (bâtiment, centrale solaire) ». L'idée soutenue par Viessmann qui a également rejoint ce GDR, est la mise en place d'un consortium constitué de deux partenaires largement reconnus à l'échelle nationale

et internationale : les équipes de recherche FMEA et TNR « Thermique aux Nanoéchelles et Rayonnement ». La construction d'un projet collaboratif permettra d'allier à nos connaissances celles de Pprime sur le rayonnement thermique aux nano-échelles (section 10 CNRS). En effet, l'équipe TNR de Poitiers travaille depuis de nombreuses années d'un point de vue théorique et numérique sur le design et l'optimisation de dispositifs dans un but de management thermique passif de composants (ANR RADCOOL <https://anr.fr/Project-ANR-17-CE06-0002>).[5]

L'association des 2 équipes de recherche permettra donc la collaboration entre un spécialiste des procédés d'élaboration et de caractérisation de matériaux en couche mince avec un spécialiste du contrôle des propriétés thermiques.

Cette année, nous avons obtenu un demi-financement de thèse à l'Université de Poitiers dans le cadre du Labex Interactifs. Pour compléter ce financement, nous avons répondu à 2 programmes de thèse 2020, à l'ADEME et à la DGA qui ont été retenus.

Comme les 2 sujets ont été acceptés, la thèse ADEME sera cofinancée par Viessmann. Nous avons prévu de modifier le design des couches afin d'optimiser la technologie actuelle, principalement en augmentant l'émissivité infrarouge lors de la surchauffe du capteur. L'optimisation se déroulera en deux étapes, d'abord l'élaboration et la caractérisation du matériau sous forme de couche mince, puis les simulations numériques pour prédire les propriétés radiatives. Nous étudierons également les propriétés optiques suivant les conditions de dépôts pour les stœchiométries identifiées. Des films avec des épaisseurs variables de 100 à 500 nm seront déposés afin de tester son influence sur les propriétés radiatives. Le rôle du substrat jouant un rôle primordial sur la commutation optique, nous testerons des substrats métallique différents (Al, Cu,...). La morphologie des couches sera étudiée en modifiant les pressions de travail pendant les dépôts, et la taille des cristallites sera aussi regardée.

Cette collaboration avec l'équipe TNR sera également très utile pour explorer d'autres domaines applicatifs de la thermochromie infrarouge, en particulier celui de la furtivité.

IV.4 Mise en place d'un partenariat avec la Direction Générale de l'Armement

La DGA développe depuis une vingtaine d'années des matériaux furtifs à base de dioxyde de vanadium. Suite à nos articles sur les propriétés thermochromes des nickelates au début des années 2000,[6][7] la DGA avait financée un post-doctorat et la thèse de C. Napierala (2006-2009)[8] sur cette activité. Ces matériaux furtifs faisaient de nouveau partie des thématiques prioritaires en 2020 pour les « sciences dures » sur l'appel à projet MAT du programme thèses DGA classiques.

Nous travaillerons sur des manganites présentant une mise ordre de charge vers la température ambiante. A. Boileau a montré dans sa thèse (2009-2013) que la pérovskite $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ présente une intensité moyenne intégrée pour la bande de transparence [8–14 μm] de 55 %, et nous avons alors conclu que ce manganite avait un effet thermochrome adapté à la furtivité infrarouge. En effet, pour la plupart des solides, la puissance thermique radiative émise augmente de façon monotone avec la température, une relation simple qui lorsqu'on connaît l'émissivité d'un matériau permet de concevoir des dispositifs tels que l'imagerie infrarouge et la thermométrie sans contact. Il est possible de s'affranchir de cette loi, en utilisant la transition métal/isolant, où s'opère un découplage de la température et de l'émission thermique ce qui permet de contrôler la visibilité des objets observés par les caméras infrarouges. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1 pour $\text{Sm}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{NiO}_3$ [8] lorsque la température va augmenter l'émissivité infrarouge va chuter autour de la T_{MI} annulant ainsi la dépendance en température de la couche mince et de son substrat. La température réelle va varier alors que la température infrarouge détectée par une caméra thermique restera constante.

La figure IV.3 ci-dessous montre à titre d'exemple ce que A. Garcia-Wong, en thèse dans notre équipe, obtient sur du VO_2 . Il s'agit d'un film de 300 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de silicium, dans ce cas la diminution de l'émissivité à la T_{MI} (68°C) correspond à $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 37 - 56 = -19\%$, lorsque la température augmente.

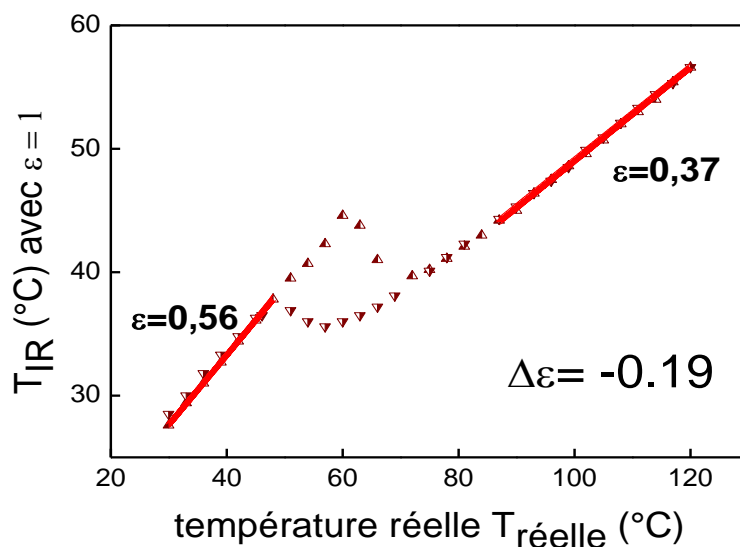


Fig. IV.3 : T_{IR} mesurée avec une caméra thermique en fonction de la température de l'échantillon ($T_{\text{réelle}}$), permettant de calculer la variation d'émissivité ($\Delta\varepsilon$) de VO_2 sur Si.

Un tel changement des propriétés radiatives permet de modifier de manière totalement passive, i.e sans apport d'énergie externe, la capacité des matériaux à émettre plus ou moins d'énergie suivant la température considérée. La figure IV.4, ci-dessous présente la signature thermique d'un échantillon de VO₂ comparé à une référence (V₂O₅).

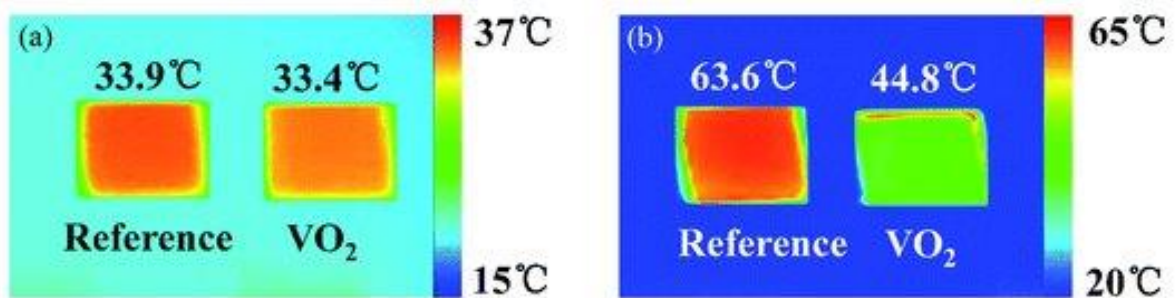


Fig. IV.4 : Images thermiques d'un échantillon de VO₂ comparé à une référence V₂O₅ à 40 (a) et 75°C (b). [9]

De telles fonctionnalités correctement contrôlées et optimisées permettent ainsi de leurrer des systèmes de détection infrarouges, comme par exemple ces plaques recouvertes d'un matériau furtif sur les images thermiques de la figure IV.5.

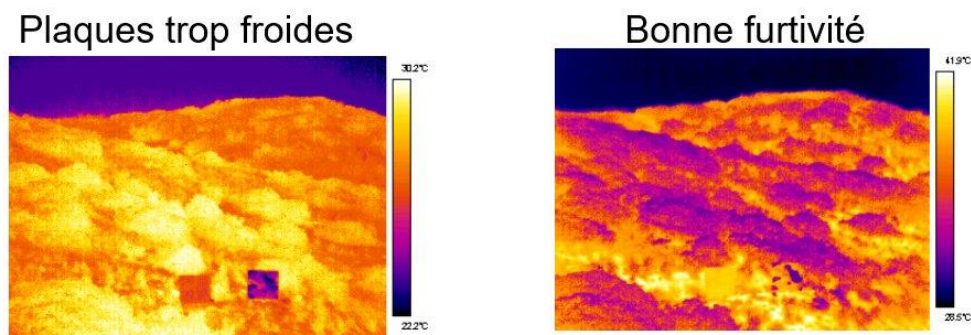


Fig. IV.5 : Images thermiques de plaques recouverte de différents matériaux. Source DGA Arceuil.

Sur l'image thermique de droite les plaques apparaissent à la même couleur (même température infrarouge) que leur environnement et deviennent difficilement identifiables à l'aide d'une caméra thermique.

IV.5 Conclusion

Les perspectives que j'évoque dans ce chapitre sont financées par trois projets de recherche. Le programme LUE SME Booster avec cofinancement Viessmann, et deux thèses ADEME et DGA, par conséquent toutes les conditions sont réunies pour mener à bien ces travaux. La mise

au point de la seconde génération de couche solaire thermorégulée, intégrera des calculs numérique qui seront développés via une nouvelle collaboration avec l'équipe TNR de l'Institut PPrime. Ces outils numériques seront précieux pour optimiser les futurs couches furtives. Enfin, j'espère que le rapprochement DGA/IJL permettra de mettre en place une collaboration ambitieuse dans le cadre de Solaris, en créant par exemple, un consortium DGA/IJL/Viessmann dans le cadre du dispositif de subvention de projets d'innovation RAPID (Régime d'Appui à l'Innovation Duale).

-
- [1] D. Merces, F. Capon, A. Corvisier Absorbent material and solar panel using such a material WO 2014140499 A, (2014).
- [2] D. Merces, F. Capon, N. Portha, A. Boileau, Multilayer material WO 2018/167411 A PCT/FR2018/0550564, (2018).
- [3] D. Fan, Q. Li, Y. Xuan, H. Tan, J. Fang, *Appl. Thermal Eng.*, 51, 255, (2013).
- [4] D. Karkhan, D. Pilloud, S. Bruyere, S. Migot, S. Barrat., F. Capon, *J. of Appl. Phys.*, 127, 015304, (2020).
- [5] A. Hervé, J. Drévilon J., Y. Ezzahri, K. Joulain, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 221, 155, (2018).
- [6] F. Capon, J.F. Bardeau, P. Laffez, P. Lacorre, 81-4, 619-621, (2002).
- [7] F. Capon, P. Ruello, J.F. Bardeau, P. Simon, P. Laffez, B. Dkhil, L. Reversat, K. Galicka, A. Ratuszna, *J. of Phys.: Cond. Matter*, 17, 7, 1137-1150, (2005).
- [8] Thèse C. Napiela, Optimisation et caractérisations de poudres de nickelates de terre rare et leur application pour la furtivité infrarouge, (2009).
- [9] H. Ji, D. Liu, H. Cheng, C. Zhang, L. Yang, D. Ren, *RSC Adv.*, 7(9), 5189-5194, (2017).

Conclusion générale

Ce manuscrit m'a donné l'opportunité de faire le bilan d'un peu plus de 10 années de recherche à l'Institut Jean Lamour dans le domaine de la thermochromie. Il s'agit d'une thématique qui a été créée lors de mon arrivée dans l'équipe FMEA, en s'appuyant sur mes travaux de thèse et les connaissances que j'ai pu acquérir sur les nickelates de terres rares. Pour cela, j'ai bénéficié de l'environnement de l'équipe de recherche et de la mise en place d'une collaboration industrielle.

Dans le deuxième chapitre, nous avons vu comment la thématique thermochrome a été amorcée par les recherches sur les nickelates et les manganites. L'équipe utilise la pulvérisation réactive de cibles métalliques. Ce procédé a permis la synthèse d'une phase $\text{NdNiO}_{3-\delta}$ sousstœchiométrique en oxygène mais qui présente un effet thermochrome. Pendant sa thèse A. Boileau a montré l'importance de la microstructure, une couche dense déposée à une pression de travail faible de 0,5 Pa permet de limiter la perte en oxygène lors du recuit de cristallisation à l'air. Le rôle du néodyme a été mis en évidence pour la stabilisation du nickel dans la valence 3. L'autre matériau thermochrome, étudié pendant cette thèse, $\text{Sm}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ présente une température de transition liée à la perte de l'ordre de charge à 325 K. Cette pérovskite a montré des propriétés infrarouges en fonction de la température permettant de l'envisager dans le domaine de la furtivité infrarouge. Enfin, j'ai exposé les résultats sur la famille des cobaltites qui présente un effet thermochrome important, lié à l'existence d'une TMI à haute température. La transmittance infrarouge chute de 50% aux températures de 516, 600 et 640 K pour LaCoO_3 , NdCoO_3 et SmCoO_3 , respectivement. Comme dans le cas des nickelates, la transition dépend de la taille du lanthanide. Lorsqu'elle diminue, nous observons une rotation des octaèdres et une diminution de l'angle Co–O–Co. Nous avons pu mettre en évidence de façon originale ce changement de structure en suivant le mode de déformation $\delta_{\text{Co-O-Co}}$ par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Le chapitre trois résume 6 années de recherche qui ont mené à la commercialisation du produit ThermProtect en 2016. Ce capteur solaire thermique thermochrome est constitué d'une couche de VO_2 dopée avec 8 % at. d'aluminium qui présente une augmentation de son émissivité $\Delta\varepsilon=45$ % à 68 °C. Les premiers résultats ont rapidement montré que la couche d'oxyde de vanadium se comportait comme une couche sélective solaire dans son état semi-conducteur et que sa mise au point pouvait se réduire à la couche thermochrome recouverte

d'un film antireflet. Nous avons ensuite été confronté à une série de résultats surprenants qui font la richesse de la recherche scientifique. Lors de l'optimisation de la couche, une couche pure de VO_2 a été synthétisée en utilisant le film antireflet de SiO_2 comme barrière de diffusion. Les profils de concentration obtenus par SIMS avaient mis en évidence que l'oxygène présent dans l'air formait systématiquement des suroxydes et notamment la phase V_4O_9 qui a été détectée par DRX lors de l'oxydation. Lors des mesures infrarouges, nous avons été surpris de constater que les couches biphasés $\text{VO}_2+\text{V}_4\text{O}_9$ présentaient une variation d'émissivité $\Delta\varepsilon=27\%$ alors qu'elle n'était que de 12 % pour la phase VO_2 pure. Un premier prototype constitué de cette couche biphasée a été construit, ce qui a permis de valider la technologie qui a été brevetée. Malgré ce succès, il a fallu complètement repenser le procédé de fabrication en 2013 car l'utilisation du mode réactif pendant le dépôt n'était pas suffisamment stable pour former une couche homogène pour un capteur de 2,3 m². Le mode RPC a donc été abandonné au profit du mode RPE. Nous avons alors essayé d'augmenter la température de transition en dopant le VO_2 avec de l'aluminium, et nous avons été confronté à un deuxième résultat surprenant. En effet, bien qu'une partie de l'aluminium soit en substitution la T_{MI} est restée inchangée mais ce qui pouvait apparaître comme un échec s'est révélé être un élément déterminant pour déverrouiller cette technologie. Sans dopage les couches présentent un $\Delta\varepsilon=20\%$, mais la présence de 8 at. % d'aluminium permet d'atteindre un $\Delta\varepsilon=45\%$, et de diminuer la température de stagnation d'environ 45 °C. Une telle diminution de la température permet de garantir l'intégrité du capteur solaire et d'éviter les inconvénients liés à la surchauffe. L'augmentation de la variation de l'émissivité peut provenir de la présence d'alumine aux joints de grains ou bien de la disparition de la phase M1 au profit de la phase M2. Les mesures en spectrométrie photoélectronique UV (UPS) ont montré que la phase rutile issue de la phase M2 n'a pas la même structure de bande que la phase rutile issue de la phase M1, en effet lorsque le VO_2 est dopé avec 8 % at. d'aluminium c'est l'émissivité plus forte de la phase rutile qui permet d'augmenter le $\Delta\varepsilon$.

Dans le dernier chapitre, je développe les futurs projets de recherche qui concernent la mise au point d'une seconde génération de capteurs solaires à base de pérovskites. L'objectif est d'augmenter la T_{MI} pour perfectionner la technologie ThermProtect. Pour maîtriser les performances de la couche, j'explique qu'une collaboration est amorcée avec l'équipe TNR de l'institut PPrime dont les compétences en calculs numériques permettront d'optimiser les dépôts. Enfin, la thématique thermochrome vient de s'élargir au domaine de la furtivité infrarouge, d'abord dans le cadre d'une thèse et je l'espère ensuite par le montage d'un consortium Viessmann/DGA/IJL dans le cadre de Solaris.

Annexes

1. Curriculum Vitae

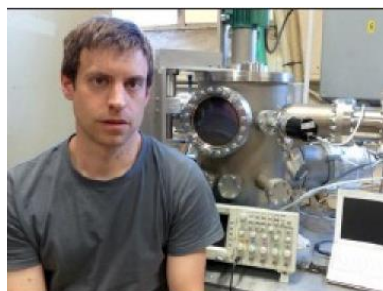
Fabien CAPON

Maître de Conférences en
Chimie des Matériaux à
l'Université de Lorraine

46 ans

fabien.capon@univ-lorraine.fr

07.67.58.38.07



Formation universitaire :

- **18 juin 2003 : Doctorat de Physique financé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME)**, mention Très Honorable sur « *l'Elaboration en couches minces et caractérisations de matériaux de type $RNiO_3$ pour applications thermochromes* » - Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Université du Maine

- **1999 : DEA de Sciences des Matériaux**, Laboratoire LERMAT, Université de Caen

- **1997 - 1998 : Licence et Maîtrise de Chimie, option chimie du solide**, Université de Caen

Postes occupés depuis le doctorat :

- **depuis 2007** : Maître de conférences à l'Université de Lorraine, titulaire de la Prime d'Encadrement Doctoral et de Recherche, et membre de l'Institut Jean Lamour (IJL). Mon activité de recherche principale concerne l'étude des films minces et plus particulièrement **la thermochromie** et la régulation thermique, que j'ai commencée à étudier pendant mon doctorat de Physique. Mon intégration dans l'équipe Films Minces pour l'Energie et Applications (FMEA) a été marquée par plusieurs contrats de collaboration de recherche avec la société **Viessmann Faulquemont SAS** et par la direction scientifique de 3 thèses CIFRE.

- **oct. 2006 - août 2007** : Post-Doctorat (10 mois) au Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés de l'Ecole Polytechnique de Nantes. Dépôts de film Ag/Pd par pulvérisation cathodique dans le cadre du plan d'Action National sur l'Hydrogène et les piles à combustible (PAN-H)

- **mars 2005 - sep. 2005** : A.T.E.R (7 mois) au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé à l'Université du Maine

- **nov. 2003 - fév. 2005** : Post-Doctorat (16 mois) à l'Institut de Chimie/Physique de l'Université Humboldt, Allemagne(Berlin). Mesure par microscopie à force atomique sur nanofils de bismuth évaporés sous ultra-vide

- **sept. 2002 - oct. 2003** : ½ A.T.E.R (12 mois) au LPEC au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé à l'Université du Maine

Distinctions :

Prix Yves Rocard 2016 de la Société Française de Physique reçu avec D. Mercs (Viessmann) pour la conception et la mise en œuvre d'une nouvelle génération de capteurs pour les panneaux solaires thermiques.



Remise du prix Yves Rocard 2016

Le développement d'un capteur solaire thermique « anti stagnation » et « anti vaporisation », avec une température maximale de fonctionnement limitée à 150°C, avec un rendement pour le chauffage de l'eau sanitaire équivalent aux solutions actuelles, constitue une réelle innovation ainsi qu'une rupture technologique pour le marché du solaire thermique. Voir l'article paru dans le journal les Echos : http://www.lesechos.fr/06/05/2015/LesEchos/21933-113-ECH_viessmann-evite-la-surchauffe-du-capteur-solaire-thermique.htm

Les différentes accréditations du nouveau capteur solaire thermique et thermochrome (VitoSol 200-FM) ayant été obtenues en début d'année 2016, la commercialisation a pu débuter au mois d'avril 2016. <http://www.viessmann.fr/fr/chauffage-batiments-residentiels/solaire-thermique/capteur-plat/vitosol-200-fm.html>

Grand Prix de la Recherche de la Société Industrielle de l'Est 2014 décerné à l'équipe FMEA de l'Institut Jean Lamour pour ses développements de films minces à finalités industrielles.

Responsabilités scientifiques :

- Le partenariat avec la société Viessmann a vu l'émergence en 2014 du laboratoire commun **Solaris** <https://anr.fr/Projet-ANR-14-LAB4-0001> dont j'ai été le coordinateur scientifique. Le LabCom a obtenu une consolidation en 2018 de 18 mois. L'objectif de ce dispositif est de formaliser les contrats de recherche laboratoire/entreprise pour aboutir à une pérennisation de la collaboration. En 2019, Solaris a obtenu un financement SME Booster <http://lue.univ-lorraine.fr/fr/sme-booster>, un programme Lorraine Université d'Excellences (LUE) visant à renforcer les liens entreprise/laboratoire.

- Le 21 novembre 2019, j'ai été nommé membre de l'équipe d'animation du groupe programmatique "Energies Solaires" au sein **l'Alliance Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Energie** (ANCRE). <https://www.allianceenergie.fr/fabien-capon-institut-jean-lamour-universite-de-lorraine/>

2. Activités d'enseignements

2.1 - Principaux enseignements et pratiques pédagogiques

Lors de mon recrutement en 2007, j'ai rejoint à la faculté des sciences et techniques, l'équipe pédagogique du Master Professionnel "*Métallurgie*" SPIM(MET) et de la Licence Professionnelle "*Transformation des Métaux – Traitement des Alliages*". En 2016, j'ai pris la responsabilité du master M1 SPIM(MET) avec notamment l'organisation des séjours Erasmus+ avec chaque année vers la mi-juillet un déplacement en Allemagne afin d'assister aux soutenances des stages à l'*Institut für Werkstofftechnik* de Brême. Mon enseignement est réalisé essentiellement dans le cadre de ce Master et de cette LP. Outre la conduite des séances de cours et TD, cette activité comprend la création de supports visuels, la rédaction des énoncés et des corrigés d'exercices et des examens ainsi que les soutenances de stages début juillet des LP, et des M2. L'objectif général de ces formations est de former un profil « ingénieur » ou « assistant ingénieur » en R&D principalement dans la mise en œuvre de nouveaux traitements thermiques et de surfaces. En 2017, en place des heures de TP de métallurgie de M1, j'ai repris 21 heures de CM et TD en structure/défauts de la matière. Actuellement, mon activité d'enseignement est répartie de façon homogène sur 3 matières : fonctionnalisation des surfaces (en lien avec ma thématique de recherche sur les couches minces), diagrammes de phases, et les cours de structures de la matière. Les cours de fonctionnalisation des surfaces en M2 sont mutualisés sur 3 masters SPIM MET, SPIM PCM et Master AMASE. Parallèlement, je donne aussi des TD de thermodynamique à l'École des Mines de Nancy, ce qui m'a permis de découvrir une nouvelle équipe pédagogique et des pratiques d'enseignement différentes, avec par exemple, les apprentissages par problèmes (APP).

2.2 – Recrutement, diffusion et promotion des formations

Parallèlement à ma charge d'enseignement, je participe à la sélection des candidats (Campus France, eCandidat) et à de nombreuses « *portes ouvertes* » afin de rencontrer des étudiant(e)s et de les informer sur les formations correspondant à leur projet professionnel. Je participe aussi aux discussions concernant l'achat ou la jouvence de matériels.

En terme de communication, j'ai mis en place des pages sur les réseaux sociaux pour la licence et le master ainsi qu'un groupe privé « d'anciens » pour les deux niveaux de formation.

Enfin, je m'investis dans l'encadrement de projets de laboratoire (BTS, L3, LP, Mines, EEIGM,...), de stages (LP et M2), comme dans le suivi de nos étudiants, départ à l'étranger notamment. En 2017, la Licence Professionnelle "*Transformation des Métaux – Traitement des Alliages*" a fusionné avec la Licence Professionnelle par alternance du département GMP de l'IUT de Metz où chaque année je m'occupe de l'intégration et du suivi d'un alternant dans son entreprise.

3. Thèses co-encadrées

La première thèse que j'ai coencadrée s'est déroulée en collaboration avec le LEMA (Université de Tours). Ce travail financé par une bourse ministérielle consistait à synthétiser des films de manganites de terres rares en vue de tester leurs potentialités pour la furtivité infra-rouge ou la régulation thermique (vitrage, capteur solaire, satellites,...) :

NOM du doctorant : A. BOILEAU

Thèse débutée le 01/10/2009, soutenue le 12/06/2013

Sujet de la thèse : *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.*

4 articles, 3 conférences orales, 4 posters

En 2010, l'équipe POEME a été contactée par la société Viessmann, afin d'intégrer la technologie thermochrome dans ses capteurs solaires. Les premières études que nous avons menées se sont soldées par la décision de Viessmann de financer une thèse Cifre , dont j'ai pris la direction scientifique :

NOM du doctorant : A. CORVISIER

Thèse Cifre VIESSMANN, soutenue le 10/04/2014

Sujet de la thèse : *Elaboration d'une couche hautement sélective et à émissivité variable par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive pour une application solaire thermique.*

1 brevet, 2 conférences orales, 5 posters

La thèse suivante avait un objectif plus fondamental avec l'étude de l'effet du dopage anionique sur les propriétés optiques des pérovskites. Elle s'inscrivait parfaitement dans les thématiques et collaborations de l'équipe qui développe des matériaux oxynitrurés à partir d'oxydes :

NOM du doctorant : E. HAYE

Thèse ministérielle, soutenue le 02/09/2016

Sujet de la thèse : « Caractérisation de films minces d'oxynitride de perovskites de type $\text{LaFeO}_{3-x}\text{N}_x$ élaborés par pulvérisation cathodique magnétron »

4 articles, 4 conférences orales, 5 posters

L'objectif de la deuxième thèse CIFRE débutée en septembre 2014 visait à mettre en place le procédé de fabrication de la nouvelle couche sélective $\text{VO}_2/\text{V}_4\text{O}_9/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cette thèse a bénéficié de l'environnement du projet ANR LabCom Solaris :

NOM du doctorant : A. DIDELOT

Thèse Cifre VIESSMANN, soutenue le 15/12/2017

Sujet de la thèse : *Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique*

1 articles, 2 conférences orales, 8 posters

En 2016, un problème de norme est apparu car un point de mesure dans les tests pour valider le capteur solaire est pris juste après la température de transition du VO_2 ($T_{\text{MI}}=68^\circ\text{C}$) ce qui pénalise la couche ThermProtect©. Viessmann a cherché à faire modifier cette méthode qui lui est défavorable sans y parvenir, et à ce stade, la seule solution consiste à augmenter la température de transition du matériau. Pour résoudre ce problème, 2 thèses ADEME/Viessmann et CIFRE Viessmann se sont déroulées sur la période 2017-2020

afin de mettre au point une couche de seconde génération équipée d'un nouveau matériau à base de pérovskites capables de transiter à 100°C (brevet : D. MERCS, F. CAPON, N. PORTHA, A. BOILEAU Multilayer material WO 2018/167411 A1 (2018) PCT/FR2018/0550564) :

NOM du doctorant : J. ANTOINE

Thèse ADEME/Viessmann, soutenue le 18/12/2019

Sujet de la thèse : *Elaboration et caractérisation fine de pérovskites thermochromes dopées par substitution cationique sur le site de la terre rare, et /ou anionique par de l'azote*

3 conférences orales, 4 posters

NOM du doctorant : D. KHARKHAN

Thèse Cifre VIESSMANN, soutenue le 20/12/2019

Sujet de la thèse : *Synthèse par pulvérisation cathodique de pérovskites thermochromes comme couches sélectives 'haute performance' d'absorbeurs solaires thermiques*

1 article, 5 conférences orales, 3 posters

Les pérovskites de type cobaltites qui ont été étudiées dans ces travaux arrivent actuellement à la phase de développement TRL6.

A présent, je co-encadre 3 thèses : une thèse financée par l'école normale supérieure de Cachan sur les vanadates pour des applications solaires :

NOM du doctorant : C. CELINDANO

Sujet de la thèse : « Croissance et propriétés de pérovskites de type LnVO_3 »

1 article, 3 conférences, 3 posters

En octobre 2017, nous avons proposé un sujet de thèse à Lorraine Université Excellence (Projet N4S Impact) afin d'étudier une nouvelle voie de synthèse pour les films de VO_2 à partir du nitrure VN :

NOM du doctorant : A.C. GARCIA-WONG

Thèse LUE (Lorraine Université d'Excellence) projet N4S IMPACT débutée le 01/10/2017

Sujet de la thèse : *A method to achieve the industrial process of thermochromic thermal solar collectors*

1 article, 3 conférences, 3 posters

Enfin en octobre 2020, nous avons commencé une thèse dans le cadre du programme SME Booster, financé par I-SITE (LUE) :

NOM du doctorant : Zil FERNANDEZ

Thèse LUE (Lorraine Université d'Excellence) projet SME Booster SOLARIS débutée le 01/10/2019

Sujet de la thèse : *Dépôt et caractérisation de solutions solides $\text{Re}'_{1-x}\text{Re}_x\text{NiO}_3$ comme couches sélectives thermorégulées pour le solaire thermique*

Une seconde famille de pérovskites thermochromes (les nickelates de terres rares) est actuellement étudiée. Je l'ai envisagé dans un second temps, car la voie de synthèse (oxydation) est plus délicate. Cependant, ces matériaux présentent de gros intérêts à la fois applicatifs (T_{MI} à 100°C ou T_{amb}) mais aussi en recherche fondamentale pour à la fois comprendre, et stabiliser la synthèse qui nécessite une parfaite maîtrise de la stœchiométrie en oxygène.

4. LabCom Solaris

De septembre 2014 à septembre 2019, j'ai été le coordinateur du projet ANR LabCom intitulé Solaris (SOLutions Appliquées à la Recherche d'Innovations Solaires). Ce projet a permis de financer le montage d'un « Laboratoire Commun » qui a vu le jour grâce à la volonté de la société Viessmann de devenir un partenaire privilégié de notre institut. Solaris s'appuie actuellement sur un outil unique au monde : l'équipement Davm dans les nouveaux bâtiments de l'IJL. Il s'agit d'un dispositif d'élaboration et de caractérisation de films minces, qui se présente sous la forme d'un tube en acier inoxydable de 70 m de longueur et qui permet de connecter environ 25 équipements de dépôt et de caractérisation des couches minces. Ce dispositif permet de transférer un échantillon d'une technique à une autre sans être pénalisé par une contamination par l'atmosphère ambiante car à un transfert sous ultra-vide. La société Viessmann a été la première à avoir manifesté son intérêt pour la partie transfert technologique de la salle (TTO : Office de Transfert Technologique). Solaris bénéficie d'une machine semi-industrielle de pulvérisation cathodique qui a été livrée et connectée en novembre 2015, et le financement par l'ANR a constitué une opportunité pour embaucher le personnel permettant d'assurer la maintenance ainsi que le travail de recherche sur cette machine. En octobre 2014, David PILLOUD a rejoint le LabCom comme ingénieur de recherche pour une durée de 3 ans, Alexis BOILEAU comme post-doctorant en septembre 2015 et Guillaume SALA déjà présent dans l'équipe comme technicien a obtenu une prolongation de son contrat.

Nous avons répondu à l'appel à projet Consolidation des LabCom, et Solaris a été prolongé de 18 mois et financé à hauteur de 125 k€ (62,5k€ versé par l'ANR et 62,5 k€ versés par Viessmann), ce qui a permis l'embauche d'Aurélien DIDELOT et le co-financement Contrat de plan État-région d'une nouvelle machine de dépôt.

A la fin de son contrat, David PILLOUD a obtenu un poste d'ingénieur d'étude au CNRS dans l'équipe POEME et Aurélien DIDELOT est embauché par l'Institut Carnot au sein de l'IJL dans le cadre du TTO où il a signé un contrat de collaboration avec Viessmann. L'ensemble des contrats a permis de faire la jouvence de nos équipements avec l'arrivée en 2020 d'un banc optique (FTIR+sphère intégration), d'un bâti de dépôt de pulvérisation cathodique équipé d'un système de contrôle en boucle fermée (FlowTron de la société NovaFabrica Ltd), et d'une source d'oxygène monoatomique ECR Polygon Physics. La sphère d'intégration nous permet de mesurer les performances des couches solaires, et la nouvelle machine de pulvérisation sera équipée de 3 cathodes pour la croissance de solutions solides de nickelate de terres rares $\text{ReRe}'\text{NiO}_3$. Quant à la source ECR, elle sera implantée sur une de nos machines afin de contrôler le degré d'oxydation de ces matériaux.

Le LabCom avait pour vocation de renforcer la collaboration entre l'IJL et Viessmann. Arrivé à son terme le 1^{er} octobre 2019, le LabCom Solaris est tout simplement devenu Solaris. La pérennisation du laboratoire commun est étroitement liée à des contrats avec notre partenaire, et aux projets de recherche.

5. Liste des Publications, Brevet et Diffusion scientifique

A) Publications :

Journaux avec comité de lecture

1. F. CAPON, J-F. BARDEAU, P. LAFFEZ, P. LACORRE, **Control of metal to insulator transition of rare earth nickelate thermochromic films deposited by reactive magnetron sputtering.** Applied Physics Letters, 81-4 (2002) 619-621
2. P. LAFFEZ, O.I. LEBEDEV, P. RUELLO, R. DESFEUX, G. BANERJEE, AND F. CAPON, **Evidence of strain induced structural change in hetero-epitaxial NdNiO₃ thin films with metal-insulator transition.** European Physics Journal Applied Physics 25 (2004) 25-31
3. F. CAPON, P. RUELLO, J.F. BARDEAU, P. SIMON, P. LAFFEZ, B. DKHIL, L. REVERSAT, K. GALICKA AND A. RATUSZNA, **Metal-insulator transition in thin films of R_xR_{1-x}'NiO₃ compounds: DC electrical conductivity and IR spectroscopy measurements.** Journal of Physics: Condensed Matter, 17, No 7 (2005) 1137-1150
4. F. CAPON, D. HORWAT, J.F. PIERSON, V. CHAPUSOT, A. BILLARD, **Strontium-doped lanthanum manganite coatings crystallised after air annealing of amorphous co-sputtered films.** Materials Chemistry and Physics, 116 (1) (2009) 219-222
5. F. CAPON, D. HORWAT, J.F. PIERSON, M. ZAGHRIQUI, P. LAFFEZ, **Thermochromic effect in NdNiO₃ thin films annealed in ambient air.** Journal of Physics D: Applied Physics, 42 (18) art. No. 182006 (2009)
6. F. CHRISTIEN, J.F. PIERSON, A. HASSINI, F. CAPON, R. LE GALL, T. BROUSSE, **EPMA-EDS surface measurements of interdiffusion coefficients between miscible metals in thin films** Applied Surface Science 256 (2010) 1855–1860
7. D. HORWAT, M. JULLIEN, F. CAPON, J.F. PIERSON, J. ANDERSSON, J.L. ENDRINO **On the deactivation of the dopant and electronic structure in reactively sputtered transparent Al-doped ZnO thin films** Journal of Physics D: Applied Physics 43 (2010) 132003
8. N. TRANVOUEZ, J.F. PIERSON, F. CAPON, J.P. BAUER **Effect of the deposition process on the composition and structure of sputtered lanthanum cuprate films** Surface and Coatings Technology 205 (2011) S254–S257
9. A. BOILEAU, F. CAPON, S. BARRAT, P. LAFFEZ, J.F. PIERSON **Thermochromic effect at room temperature of Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ thin films** Journal of Physics D: Applied Physics 111 (2012) 113517
10. S. BOUHTIYYA, R. LUCIO PORTO, B. LAÏK, P. BOULET, F. CAPON, J.P. PEREIRA-RAMOS, T. BROUSSE, J.F. PIERSON **Application of ruthenium nitride thin films as electrode material for energy storage devices** Scripta Materialia 68 (2013) 659-662
11. F. CAPON, A. BOILEAU, C. CARTERET, N. MARTIN, P. BOULET, J.F. PIERSON **Cation size effect on the thermochromic properties of rare earth cobaltites RECoO₃ (RE: La, Nd, Sm)** Journal of Applied Physics 114 (2013) 113510
12. A. BOILEAU, F. CAPON, P. LAFFEZ, S. BARRAT, J.L. ENDRINO, R. ESCOBAR GLAINDO, D. HORWAT, J.F. PIERSON **Mechanisms of Oxidation of NdNiO_{3-δ} Thermochromic Thin Films Synthesized by a Two-Step Method in Soft Conditions** The Journal of Physical Chemistry C 118, 11 (2014) 908–5917
13. R. LUCIO-PORTO, S. BOUHTIYYA, J.F. PIERSON, A. MOREL, F. CAPON, P. BOULET, T. BROUSSE **VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors**, Electrochimica Acta 141 (2014) 203–211
14. E. HAYE, F. CAPON, S. BARRAT, P. BOULET, E. ANDRE, C. CARTERET, S. BRUYERE, **Properties of rare-earth orthoferrites perovskite driven by steric hindrance**, J. Alloys and Compounds 657 (2016) 631
15. E. HAYE, F. CAPON, S. BARRAT, D. MANGIN AND J.F. PIERSON **Phenomenological study of iron and lanthanum magnetron co-sputtering using two reactive gases**, Surface and Coatings Technology 298 (2016) 39- 44
16. A. BOILEAU, F. CAPON, R. COUSTEL, P. LAFFEZ, S. BARRAT, and J.F. PIERSON, **Inductive Effect of Nd for Ni³⁺ Stabilization in NdNiO₃ synthesized by reactive DC cosputtering**, Journal of Physical. Chemistry C. 121(39) (2017) 21579–21590
17. E. HAYE, S. BRUYERE, E. ANDRE, P. BOULET, S. BARRAT, F. CAPON, P. MISKA, S. MIGOT, C. CARTERET, R. COUSTEL, C. GENDARME, S. DILIBERTO, F. MUNNIK **LaFeOxNy perovskite thin films: Nitrogen location and its effect on morphological, optical and structural properties** Journal of Alloys and Compounds 724 (2017) 74-83
18. E. HAYE, V. PIERRON, S. BARRAT, F. MUNNIK, F. CAPON, S. BRUYERE. **Nitrogen redistribution in annealed LaFeO x N y thin films investigated by FTIR spectroscopy and EELS mapping** Applied Surface Science 427 (2018) 1041-1045

19. E. HAYE, E. ANDRE, F. CAPON, S. BARRAT, M. DE LA PIERRE, R. DOVESI, C. CARTERET **Experimental and Theoretical Infrared Signatures of $REMO_3$ (RE = La, Pr, Nd, Sm and M = Co, Fe) Perovskites** Journal of Physical Chemistry C 122 (2018) 10519–10525
20. C. CELINDANO, E. HAYE, S. BRUYERE, S. BARRAT, F. CAPON **Probing the growth window of $LaVO_3$ perovskites thin films elaborated using magnetron co-sputtering** Ceramics International 45 (2019) 16658-16665
21. D. N. KHARKHAN, D. PILLOUD, S. BRUYERE, S. MIGOT, S. BARRAT, F. CAPON **Influence of as-deposited non-uniform stoichiometry on thermochromic properties of $LaCoO_3$ selective layers** Journal of Applied Physics 127 (2020) 015304
22. A.C.GARCIA-WONG, D. PILLOUD, S. BRUYERE, S. MIGOT, S. MATHIEUR, J.F. PIERSON, F. CAPON **Oxidation of sputter-deposited vanadium nitride as a new precursor to achieve thermochromic VO_2 thin films** Solar Energy Materials and Solar Cells 210 (2020) 110474

Actes de colloques

1. D.I. ZAKHAROV, D. HORWAT, J.L. ENDRINO, F. CAPON, J.F. PIERSON, **Evolution of structural and physical properties upon annealing of sputter-deposited $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_2$ films incorporating copper and palladium nanoparticles** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **5** 012022 (2009)
2. D. MERCS, A. DIDELOT, F. CAPON, J.F. PIERSON, B. HAFNER, A. PAZIDIS, S. FOSTE, R. REINEKE, **Innovative Smart Selective Coating to Avoid Overheating in Highly Efficient Thermal Solar Collectors**, Energy Procedia 61 (2016) 84-93.
3. S.H. HAM, M. FERIE, C. CARTERET, J. ANGULO, F. CAPON, **Hyperspectral imaging as an analytical tool for thin single and multilayer oxides characterization: A laboratory study**, Workshop on Hyperspectral Image and Signal Processing, Evolution in Remote Sensing (2017)

B) Brevets :

1. D. MERCS, F. CAPON, A. CORVISIER **Absorbent material and solar panel using such a material** **WO 2014/140499 A1** (2014) extension à l'international (USA, Chine et Europe)

Viessmann exploite ce brevet depuis la mise sur le marché en 2016. L'entreprise a depuis transféré l'intégralité de la production de la couche solaire sélective vers la couche ThermProtect ©. L'exploitation du brevet est soumise à une *redevance* en proportion des ventes qui est versée aux déposants : l'université de lorraine et le CNRS. Un brevet protégeant la deuxième génération a été publié en 2018 :

2. D. MERCS, F. CAPON, N. PORTHA, A. BOILEAU **Multilayer material** **WO 2018/167411 A1** (2018) PCT/FR2018/0550564

En 2018, nous avons découvert que le procédé de fabrication de la couche de VO_2 pouvait être facilité par l'utilisation de nitrure de vanadium (VN) comme précurseur. En septembre 2019, nous avons fait une demande de brevet européen « procédé de fabrication d'un matériau multicouche thermorégulé à base de VO_2 » sous priorité de la demande française N° 1859555 du 16.10.2018.

<https://data.epo.org/publication-server/rest/v1.0/publication-dates/20200422/patents/EP3640366NWA1/document.pdf>

Résumé :

Le travail porte sur les matériaux thermochromes, et plus particulièrement sur les pérovskites LnMO_3 (Ln : lanthanide, M : Ni, Mn et Co) et le dioxyde de vanadium : VO_2 . Ce dernier constitue le matériau de base de la couche sélective ThermProtect (technologie brevetée Viessmann/Université de Lorraine/CNRS) des capteurs solaires thermiques.

J'exposerai la success-story du partenariat Viessmann/IJL qui relate la mise au point d'une couche solaire sélective autoadaptative intelligente. C'est un travail qui a nécessité une durée de 5 ans. Un LabCom a été financé par l'ANR, afin de monter tous les échelons des *Technology Readiness Level* (TRL), pour intégrer ce matériau thermochrome dans un capteur qui est actuellement commercialisé.

Dans les prochaines années, je vais développer une collaboration avec l'équipe Thermique aux Nano échelles et Rayonnement (TNR) de l'Institut Pprime afin de bénéficier de compétences dans le domaine de la simulation numérique. D'autre part, avec notre partenaire Viessmann, nous souhaitons profiter de notre expérience sur la technologie ThermProtect pour se tourner vers d'autres domaines applicatifs, notamment celui de la furtivité infrarouge.

Mots clefs : thermochromie, pérovskite, VO_2 , transition métal-isolant, pulvérisation cathodique, solaire thermique, régulation thermique, furtivité infrarouge.

Abstract :

This work focuses on thermochromic materials, especially LnMO_3 perovskites (Ln: lanthanide, M: Ni, Mn and Co) and vanadium dioxide: VO_2 . The latter constitutes the base material of the ThermProtect selective layer (Viessmann patented technology / University of Lorraine / CNRS) of solar thermal collectors.

I will present the success story of the Viessmann / IJL partnership which chronicles the development of an intelligent self-adaptive selective solar layer. This is a work that needs 5 years to climb all the rungs of the Technology Readiness Level (TRL) ladder. A common laboratory (ANR LabCom) was funded to integrate this thermochromic material into a sensor that is currently on the market.

In the coming years, i will develop a scientific collaboration with the TNR team at the Pprime Institute in order to benefit from skills in the field of numerical simulation. On the other hand, with our partner Viessmann, we would like to take advantage of our experience with ThermProtect technology to explore other areas such as infrared stealth.

Keywords : thermochromism, perovskite, VO_2 , metal-insulator transition, sputtering, solar thermal, thermal regulation, infrared stealth.