

Réalisation de multicouches pour supraconducteurs à haute température critique par méthode chimique

Abdenacer Guibadj

▶ **To cite this version:**

Abdenacer Guibadj. Réalisation de multicouches pour supraconducteurs à haute température critique par méthode chimique. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00542828

HAL Id: tel-00542828

https://theses.hal.science/tel-00542828

Submitted on 3 Dec 2010

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.

THESE EN COTUTELLE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1 – FRANCE
Spécialité : physique – physique appliquée

Et

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HADJ LAKHDAR – BATNA – ALGERIE
Spécialité : physique des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Abdenacer GUIBADJ

Le 28 septembre 2009

REALISATION DE MULTICOUCHES POUR SUPRACONDUCTEURS A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUE PAR METHODE CHIMIQUE

Composition du jury :

M. Jean-Louis SOUBEYROUX	Directeur de recherche (Institut Néel Grenoble)	Président
M. Dominique LUNEAU	Professeur (Université. Claude Bernard Lyon 1)	Rapporteur
M. Aïssa Belgacem BOUZIDA	Professeur (UHL Batna)	Rapporteur
M. Abdelhamid BENHAYA	Maitre de conférences (UHL Batna)	Examinateur
M. Philippe ODIER	Directeur de recherche (Institut Néel Grenoble)	Directeur de thèse
M. Djamal BENBERTAL	Professeur (UAT Laghouat)	Directeur de thèse

Institut Néel, Département MCBT – CNRS – Grenoble
Laboratoire des Sciences Fondamentales de L'Université Amar Telidji Laghouat

Table des matières

Acronymes et abréviations 5

Introduction générales 7

Chapitre I PRESENTATION, ENJEUX ET ETAT DE L'ART

I. 1. Introduction 10

I. 2. Matériaux supraconducteurs 11

I. 2. A. Revue historique 12

I. 2. B. Propriétés Supraconductrices 14

I. 2. B. 1. Profondeur de pénétration (λ) et longueur de cohérence (ξ) 15

I. 2. B. 2. Supraconducteurs de type I et de type II 16

I. 2. B. 3. Courbe d'irréversibilité 17

I. C. Contexte de la recherche actuelle 19

I. D. Supraconducteurs type $YBa_2Cu_3O_7$ et Coated conductor 21

I. 3. Les substrats 24

I. 3. A. Substrat non orienté avec une couche superficielle texturée 24

I. 3. B. Substrat texturé 25

I. 3. B. 1. Substrat texturé : base argent 25

I. 3. B. 2. Substrat à texture biaxiale : base nickel ou cuivre 26

I. 4. Méthodes de dépôts 27

I. 5. Les applications de la supraconductivité 28

I. 5. A. Les câbles supraconducteurs 28

I. 5. A. 1.Les câbles supraconducteurs à basse température critique (BTc) 29

I. 5. A. 2.Les câbles supraconducteurs à haute température critique (HTc) 30

I. 5. B. Accélérateurs de particules LHC 31

I. 5. C. Conservation de l'énergie 32

I. 5. D. Spectroscopie RMN 32

I. 5. E. Application médicale 33

I. 5. F. Les filtres 34

I. 5. G. Moyens de transports 35

I. 4. F. Ordinateurs plus rapides 35

I. 6. Conclusion 35

I. 7. Références 37

Chapitre II Rappels théoriques : Science des matériaux pour films d'oxydes

II. 1. Introduction 41

II. 1. A. Rappels théorique sur le comportement de la nucléation et de la croissance dans les films minces 41

II. 2. A. 1. Nucléation 41

II. 2. A. 2. Énergie libre de volume 44

II. 2. A. 3. Énergie interfaciale 46

II. 2. A. 4. Énergie de liaison 49

II. 2. A. 5. Énergie de tension incohérente 49

II. 2. A. 6. Énergie de tension cohérente 51

II. 2. A. 7. Énergie de tension biaxiale 53

II. 2. A. 8. Taux de nucléation 53

II. 2. A. 9. Mécanisme de nucléation en régime dynamique 54

II. 2. A. 10. Croissance 57

II. 2. A. 10. a. Croissance en phase amorphe 57

II. 2. A. 10. b. Migration du joint de grain dans un matériau polycristallin (à température constante) 60

II. 3. B. Diagramme de phase du système Ce – O 64

II. 3. B. 1. Modèle thermodynamique du système cérium oxygène 64

II. 3. B. 1. a. Revue de la littérature 65

II. 3. B. 1. b. Structure de l'oxyde de cérium 66

II. 3. B. 1. c. Diagramme de phase du système Ce – O 68

II. 4. C. Diagramme de phase du système La – Zr – O 70

II. 4. C. 1. Structure de la couche $La_2Zr_2O_7$ 70

II. 4. C. 2. Digramme de phase du système $La_2O_3 – ZrO_2$ 71

II. 5. D. Chimie des précurseurs 72

II. 5. D. 1. Processus du sol gel 74

II. 5. D. 1. a. Les alkoxydes 75

II. 5. D. 1. b. Formation des ligands hydroxo (hydrolyse) 76

II. 5. D. 1. c. Formation des ligands « ol » et « oxo » 77

II. 5. D. 2. Processus de la décomposition métallo - organique (MOD) 78

II. 5. D. 2. a. Carboxylates 79

II. 5. D. 2. b. β-dicétonates 79

II. 5. D. 3. c. Processus hybrides et cas des multiéléments 80
II. 5. D. 3. d. Stabilisation des alkoxydes : formation de chelates 81
II. 5. D. 4. Avantages et inconvénients des différents procédés 81
II. 6. Conclusion 82
II. 7. Références 83

Chapitre III **Procédés expérimentaux utilisés**
III. 1. Introduction 90
III. 2. Préparation des précurseurs 90
III. 2. A. L'éthylhexanoate de cérium $Ce(EH)_3$ 90
III. 2. A. 1. Mise en solution et problème de vieillissement 91
III. 2. A. 2. Analyse thermogravimétrique du précurseur (ATG) 95
III. 2. B. Comparaison de différents précurseurs de Cérium 98
III. 2. C. Proprionate de lanthane-zirconium: composé mixte ou simple mélange 99
III. 3 Elaboration des couches. 105
III. 3. A. Spin coating. 105
III. 3. B. Traitement thermique 112
III. 3. C. Montage utilisé 112
III. 3. D. Système de montée « Flash » 113
III. 3. E. Imposer et mesurer PO_2 115
III. 4. Méthodes de caractérisations 117
III. 4. A. Mesure de l'épaisseur (EDX) 117
III. 4. B. Analyse des structures (Bragg-Brentano et Schultz) 119
III. 4. B. 1. Diffraction des Rayons X (DRX) 119
III. 4. B. 2. Montage Bragg-Brentano en θ-2θ, analyse de texture 120
III. 4. B. 3. Utilisation en modes φ-scan, et ω-scan et de figure de pôle 123
III. 4. B. 3. a. Mode ω - scan (Rocking curve) 123
III. 4. B. 3. b. Mode φ – scan 124
III. 4. B. 3. c. Figures de pôles 126
III. 4. C. Etude de la structure des couches de $La_2Zr_2O_7$ 129
III. 4. D. Topologie de Surface (AFM, SEM) 131
III. 4. D. 1. Principe de la microscopie électronique à balayage et de la force atomique 131
III. 4. D. 2. Mesure de la rugosité du film CeO_2/STO 133
III. 4. D. 3. Observation de la morphologie par MEB 135

III. 5. Conclusion 136

III. 6. Références 137

Chapitre IV **Cristallisation de films CeO_2, LZO et d'hérostructures**

IV. 1. Introduction 140

IV. 2. Traitement thermique de $Ce(EH)_3$/STO sous oxygène 140

IV. 3. Traitement thermique de $Ce(EH)_3$/STO Sous Ar – 5% H_2 141

IV. 3. A. Domaine d'étude 142

IV. 3. B. Traitement thermique simultané (Ar-5%H_2) + O_2 143

IV. 3. C. Traitement thermique sous Argon 147

IV. 3. D. Discussion 148

IV. 4. Rôle de la pression d'oxygène sur la cristallisation de CeO_2 148

IV. 5. Autre oxyde $La_2Zr_2O_7$ 151

IV. 5. A. Traitement thermique de ($La(prop)_3$ + $Zr(prop)_4$)/LAO sous Ar -5%H_2 151

IV. 5. B. Influence de PO_2 sur la formation des films $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ 153

IV. 6. Effet du taux de montée en température 154

IV. 7. Recuit thermique rapide (RTA) 158

IV. 8. Microstructure et MEB 159

IV. 9. Étude TEM de la cristallisation de la couche LZO 160

IV. 10. Multicouches $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ et YBaCuO/CeO_2/YSZ/IBAD 161

IV. 10. A. Croissance CeO_2 sur LZO/LAO 162

IV. 10. B. Croissance CeO_2 sur YSZ-IBAD puis YBaCuO sur CeO_2/ YSZ- IBAD 163

IV. 11. Conclusion 164

IV. 12. Références 166

Conclusion générale et perspectives 171

Annexe I

Annexe A : Développement de calcul de la nucléation en régime dynamique III

Annexe B : Donnés cristallographiques x

Acronymes et abréviations utilisées

acac	Acétylacétonate MeCOCH2COMe
AFM	Atomic Force Microscopy
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
B	Champ Magnétique
BSCCO	Bi-Sr-Ca-Cu-O
BTc	Basse température critique
CC	Coated conductor
CERN	Centre Européenne pour la recherche Nucléaire
CO_2	Dioxyde de carbone
CSD	Dépôt chimique de solution
CVD	Déposition en phase vapeur
DC	Courant continu
FWHM	Full Whith at Half Maximum (largeur à mi hauteur)
Hc	Champ critique
HTc	Haute température critique
IBAD	Ion Bean Assisted Deposition
IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
IPSL	*Institut Pierre-Simon Laplace*
Jc	Densité de courant critique

K	Kelvin
LAO	$LaAlO_3$
LHC	Large Hadron Collider
LZO	$La_2Zr_2O_7$
M	Métal
Me	Méthyle
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MOCVD	Métallo-Organique Déposition En Phase Vapeur
MOD	Metal Organic Decomposition
NASA	National Aeronautics and Space Administration (Administration nationale de l'aéronautique et de l'espace)
Pa	Pascal
PLD	Dépôt par laser pulsé
RABiT	Rolling Assisted Biaxial Texturing
S C	Semi – conducteur
SOE	Self Oxidation Epitaxy
SS	Stainless Steel
STO	$SrTiO_3$
Tc	Température critique
YBCO	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$
YSZ	Yttrium stabilised Zirconium oxide

Introduction générale

De nos jours la seule solution pour remédier à l'effet de serre CO_2 et de diminuer le taux de pollution est d'opter pour des énergies renouvelables et de maitriser sa distribution avec zéro perte. Ce transport est possible avec la découverte des supraconducteurs à haute température critique (HTS) et l'émergence d'une seconde génération comme les coated conductors qui ont une architecture en étages comprenant un substrat, des couches tampons, la céramique supraconductrice $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (noté YBCO) et une couche de surface protectrice,

Ce travail de thèse consiste à élaborer des couches tampons CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ pour la réalisation de câbles supraconducteurs fabriqués par une méthode chimique douce (MOD). Ces couches tampons devront donc transmettre la texture biaxiale du substrat métallique à la céramique supraconductrice en adaptant le paramètre de maille entre substrat et supraconducteur. Elle évite la contamination du supraconducteur par les cations métalliques et empêche l'oxydation du substrat.

Au chapitre I, une revue historique sur le contexte du développement de la recherche actuelle des supraconducteurs, et un rappel de leurs propriétés est exposée. Un rappel des divers types de substrats cités dans la littérature pour l'élaboration des coated conductors est montré et analysé. Les principaux procédés de dépôts de la couche supraconductrice et les couches tampons et notamment les méthodes par voix chimiques à pression intermédiaire et ambiante sont comparée. Les différentes applications de la supraconductivité comme l'élaboration des câbles BTc et HTc pour le transport du courant, les accélérateurs de particules, le stockage d'énergie, l'application médicale, etc. sont revues et appréciées.

Le chapitre II traite de l'aspect théorique, notamment sur des différents phénomènes du comportement de la nucléation et de la croissance dans les films minces. Une simulation du nombre des nucleus au cours de la nucléation en régime dynamique a été faite. Les modèles thermodynamiques des systèmes Cérium – Oxygène et Lanthane – Zirconium – Oxygène sont décrits en appréciant les domaines de températures pour lesquelles les oxydes sont formés.

Le chapitre III relate la partie expérimentale où l'élaboration et l'étude des solutions des précurseurs de Cérium et de Lanthane - Zirconium. Une comparaison des différents précurseurs de Cérium a été faite. Les températures de cristallisation des oxydes CeO_2 et

$La_2Zr_2O_7$ et la perte de masse en fonction de la température pour leurs précurseurs ont été déduite des analyses thermogravimétriques. La méthode de dépôt (Spin Coating), les différents processus de traitement thermique et la méthode pour imposer la pression partielle d'oxygène (mesure in–situ) ont été décrites et analysées en détail. Des recuits flash ont été appliqués avec suivi précis de la température de l'échantillon. Les techniques de diffraction des rayons X sont mises en œuvre au cours de cette recherche pour évaluer la microstructure et la texture des couches tampons. Cette caractérisation cristalline a porté sur l'analyse des balayages θ-2θ, ω-scan, ϕ-scan et les figures de pôles. D'autres moyens de microscopie (AFM et MEB) ont été employés pour des caractérisations de surface et sont également évoqués au travers des instruments.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus sur les couches tampons $CeO_2/SrTiO_3$ et $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$. Des traitements thermiques de $Ce(EH)_3$/STO sous différents atmosphères (O_2, Ar, Ar-5%H_2) ont été réalisés ainsi que des recuits thermiques simultanés sous Ar-5%H_2 (2h) + O_2 (2h) pour apprécier l'effet de l'oxygène sur la cristallinité des films. L'effet de la pression partielle d'oxygène au cours de la cristallisation des films CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ a été montré et analysé. L'effet de la vitesse de montée (de 100°C/h à 850°C/h, flash et RTA) a été étudié pour estimer le nombre de nucleus au cours de la nucléation. Les images concernant la rugosité, la topologie et morphologie ont été montrées. En clôture, l'élaboration et l'étude des multicouches $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ et YBaCuO/CeO_2/YSZ/IBAD est décrite.

Table des matières

I. 1. Introduction. 10
I. 2. Matériaux supraconducteurs 11
I. 2. A. Revue historique 12
I. 2. B. Propriétés Supraconductrices 14
I. 2. B. 1. Profondeur de pénétration (λ) et longueur de cohérence (ξ) 15
I. 2. B. 2. Supraconducteurs de type I et de type II 16
I. 2. B. 3. Courbe d'irréversibilité 17
I. 2. C. Contexte de la recherche actuelle. 19
I. 2. D. Supraconducteurs type $YBa_2Cu_3O_7$ et Coated conductor 21
I. 3. Les substrats 24
I. 3. A. Substrat non orienté avec une couche superficielle texturée 24
I. 3. B. Substrat texturé 25
I. 3. B. 1. Substrat texturé : base argent 25
I. 3. B. 2. Substrat à texture biaxiale : base nickel ou cuivre 26
I. 4. Méthodes de dépôts 27
I. 5. Les applications de la supraconductivité 28
I. 5. A. Les câbles supraconducteurs 28
I. 5. A. 1. Les câbles supraconducteurs à basse température critique (BTc) 29
I. 5. A. 2. Les câbles supraconducteurs à haute température critique (HTc) 30
I. 5. B. Accélérateurs de particules LHC 31
I. 5. C. Conservation de l'énergie 32
I. 5. D. Spectroscopie RMN 32
I. 5. E. Application médicale 33
I. 5. F. Les filtres 34
I. 5. G. Moyens de transports 35
I. 4. F. Ordinateurs plus rapides 35
I. 6. Conclusion 35
I. 7. Références 37

I. 1. Introduction

Les deux problèmes dominant du XXI ème siècle sont l'effet de serre du CO_2 et la maîtrise de nouveaux axes d'énergie renouvelables comme l'énergie solaire photovoltaïque, l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie géothermique, le bio carburant... L'effet de serre dû à l'émission du CO_2 est une source, qui suit les activités industrielles depuis le 19ème siècle. Selon les simulations météorologiques [1], ceci contribuera à réchauffer de manière significative la moyenne de température de la surface terrestre. Quelques degrés pour la terre impliquent plusieurs degrés à l'intérieur des continents. Ce réchauffement augmentera continument plusieurs siècles après que les émissions de CO_2 aient été stabilisées aux valeurs raisonnables (celle de l'an 2000 par exemple). L'évolution future du climat pourrait diminuer de façon drastique l'efficacité des puits naturels, comme la biosphère continentale et les océans, à absorber le CO_2 anthropique avec pour conséquence une accélération de l'augmentation du CO_2 et une amplification du changement climatique. Les estimations à l'aide du modèle couplé climat-carbone de l'IPSL (Institut Pierre-Simon Laplace) montrent que pour le scénario SRES-A2, cette rétroaction pourrait amplifier l'augmentation du CO_2 de 35 ppm en 2100. Les études menées dans le cadre d'un projet international de comparaison de modèles couplés climat-carbone, coordonné par l'IPSL, ont montré que cette amplification, toujours positive, atteindrait des taux entre 20 et 200 ppm en 2100. Elle pourrait correspondre à un réchauffement induit supérieur de 1.5°C aux estimations faites à l'aide des modèles climatiques traditionnels Ce scénario spectaculaire nous force à trouver des solutions neuves en employant, mieux notre énergie. C'est une nécessité absolue pour réduire la production de CO_2 (aussi bien que l'autre effet de serre), et penser probablement différemment l'organisation sociale. Il faut ajouter que l'urbanisation croissante va dans le sens d'une augmentation de la consommation d'électricité et la difficulté à l'acheminer au cœur des villes.

Les dispositifs à supraconducteur ont des propriétés intéressantes à cet égard. Les câbles ont des potentialités dans la réduction de consommation d'énergie de transport, mais la plus importante est la réduction du poids et de la taille que permet la forte densité de courant supportée par les systèmes supraconducteurs. Ceci contribuera à un meilleur management d'énergie électrique et à réduire l'émission de CO_2. Par exemple les lignes supraconductrices

n'émettent pas de rayonnement électromagnétique et permettent de véhiculer de très fortes puissances sous des voltages modestes. Par ailleurs on peut proposer des concepts innovants [2] utilisant les câbles supraconducteurs pour connecter une batterie de production d'énergie renouvelable par un bus supraconducteur. Ceci aura l'avantage de lisser la variation inévitable de puissance délivrée par chaque système individuel dans une source d'énergie optimisée.

I. 2. Matériaux supraconducteurs

Un des événements les plus notables du XX^{ème} siècle dans les domaines des sciences a été la découverte des matériaux supraconducteurs par Heike Kamerlingh Onnes de l'université de Leyde [3] en 1911. Il a observé que le mercure immergé dans l'hélium liquide avait perdu totalement sa résistance électrique (Figure I. 1).

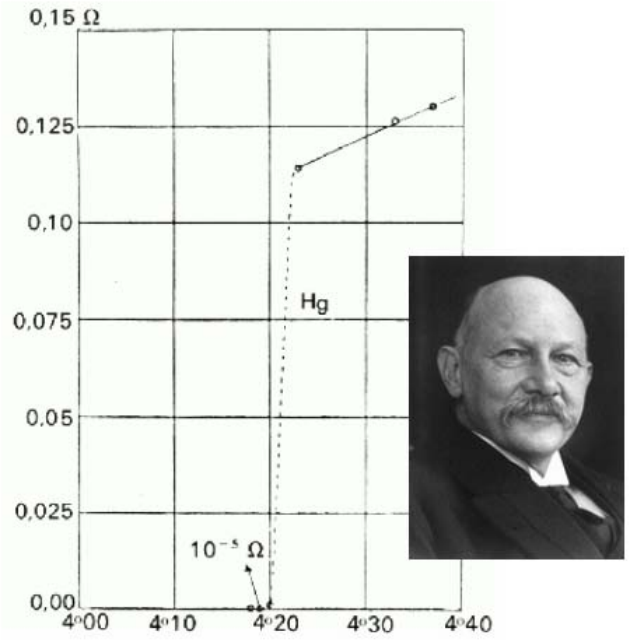


Figure I.1. Résistance en (Ω) d'un spécimen de mercure en fonction de la température absolue. Sur cette étude H.K. Onnes a observé pour la première fois le phénomène de supraconductivité

Le rêve supraconducteur a rebondi au début 1986 où les deux physiciens Suisse K.A. Müller et J.G. Bednorz [4] ont découvert dans les laboratoires de IBM - Zurich un nouveau composé, de la famille des pérovskites avec la composition (La-Ba-Cu-O), qui devient

supraconducteur à 30K, tandis qu'à ce moment, la température critique la plus élevée était de 23.2K pour Nb_3Ge. La découverte des matériaux supraconducteurs de cuprate a fortement excité tout le monde scientifique. L'idée d'un supraconducteur à la température ambiante a induit une formidable concurrence entre différents laboratoires pour trouver le supraconducteur avec une température critique la plus élevée. Le roi de la famille des cuprates a été trouvé dans le début 1993, sous forme d'un composé à base de mercure [5] avec une température de transition de 164K sous une pression de la 10^5 Pa. Deux composés de cette famille $Bi_2Sr_2CaCu_2O_7$ et $YBa_2Cu_3O_7$ font l'objet d'études matériaux très approfondies pour leur utilisation dans de nombreux systèmes.

I. 2. A. Revue historique

- En 1908 Kammerlingh Onnes réussit la liquéfaction d'hélium.
- En 1911 K. Onnes constate que la résistance électrique d'Hg tend vers zéro à 4.2 K.
- En 1913 K. Onnes reçoit le prix Nobel de la physique.
- En 1933 W. Meissner et R. Ochsenfeld [6] trouvent que l'application d'un champ magnétique sur un supraconducteur qui est sous sa température critique Tc, entraine l'expulsion du flux magnétique de l'intérieur comme dans un matériau diamagnétique.
- En 1947 Nb a une Tc de (9.3 K), la plus élevé de l'époque.
- En 1950 L.D. landau et le V.L. Ginzburg, deux chercheurs Russes, développent la première théorie de la supraconductivité [7], basée sur l'énergie libre d'un système supraconducteur.
- En 1957 L.N. Cooper, J. Bardeen et T.R. Schrieffer postulent « la théorie de BCS » [8] qui peut expliquer les propriétés supraconductrices pour des supraconducteurs à des faibles températures critiques.
- En 1960 découverte des fortes densités de courant sous induction élevée dans (Nb_3Sn).
- En 1964 les premiers oxydes supraconducteurs, TiO et NbO avec une Tc de 1K sont découverts.
- En 1965 premiers cryoalternateurs.
- En 1968 fabrication et étude du brin multi filamentaire par le laboratoire Rutherford.
- En 1972 L.N. Cooper, J. Bardeen et T.R. Schrieffer reçoivent le prix Nobel de physique.

- En 1974 mise en service de la plus puissante chambre à bulles au CERN (830 MJ) avec des aimants supraconducteurs.
- En 1975 le premier supraconducteur polymère organique, $(SN)_x$, avec une Tc < 1 K est enregistré [9].
- En 1983 Mise au point des brins multi filamentaires alternatifs. Premier accélérateur supraconducteur.
- En 1986 K. A. Müller et J.G. Bednorz découvrent le premier supraconducteur à Tc élevé, le cuprate $La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$ avec une Tc de 35 K [4], d'abord synthétisé par C. Michel, L. Heu-Rahko et B. Raveau.
- En 1987 K. A. Müller et J.G. Bednorz reçoivent le prix Nobel de physique.
- En 1987 C. W. Paul Chu et M.K. Wu et al. [10] ont synthétisé un nouveau cuprate, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) avec un Tc de 93K, le premier supraconducteur à l'azote liquide.
- En 1993 découverte du $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ avec une Tc de 130 K.
- En 1995 Record reproductible à 164 K (-109 °C).
- Très récemment de nouvelles classes du supraconducteur ont été trouvées, des fullerides tels que MC_{60} (M =K_3, Rb_3,Cs_2Rb), des composés contenant du bore et du fluor tels $LnSr_2Cu_{3-x}BO_7$ et $Sr_{2-x}A_xCu_2F_{2-\delta}$ (A=Ca ou Ba), les oxycarbonates, et diborate de magnésium, les composés au Fe (Figure I. 2).

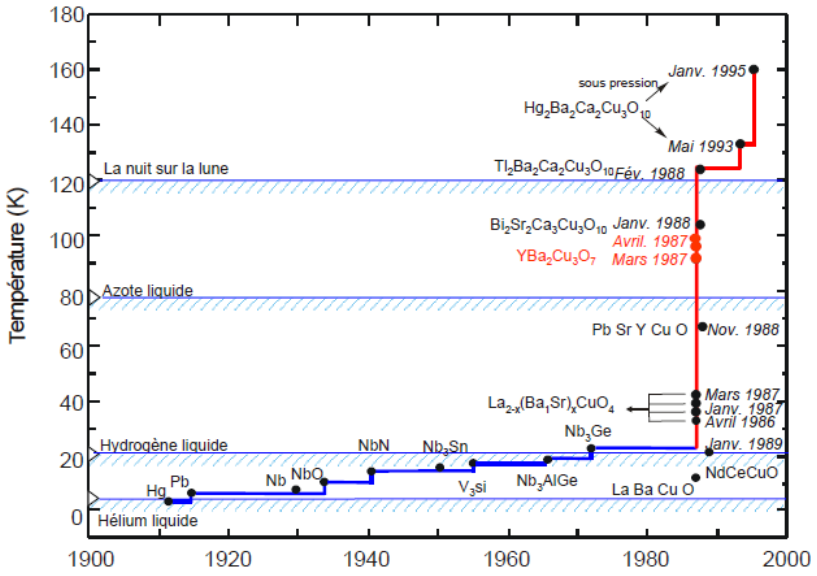


Figure I. 2. Evolution de la température critique au cours du XX^{ième} siècle.

Supraconductivité à partir de 30K, soit 7K au dessus du record de l'époque détenu par le composé A15 Nb3Ge. En quelques années, la température Tc allait atteindre 125K. Ces composés sont lamellaires et contiennent des plans CuO_2 dans lesquelles sont confinés les porteurs supraconducteurs (figure I.2). Leur structure sera décrite dans un chapitre spécial. On trouve le détail de l'histoire de cette découverte dans le passionnant livre de Matricon et G. Waysand [12].

Tableau I. 1. Donnant les Températures critiques de quelques oxydes haut-Tc

Composés	**T_c (K)**
$La_{1.85}\ Sr_{0.5}\ Cu\ O_4$	40
$Y\ Ba_2\ Cu_3\ O_7$	92
$Bi_2\ Sr_2\ Ca\ Cu_2\ O_8$	85
$Bi_2\ Sr_2\ Ca_2\ Cu_3\ O_{10}$	110
$Tl_2\ Ba_2\ Ca\ Cu_2\ O_8$	108
$Tl_2\ Ba_2\ Ca_2\ Cu_3\ O_{10}$	125
$Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$	138

I. 2. B. Propriétés Supraconductrices

Souvent nous associons la supraconductivité seulement à la perte de la résistance électrique en dessous d'une température critique appelée Tc. Au-dessus de Tc le matériau est dans son état normal. L'absence de résistance électrique, cependant, ne définit pas complètement l'état supraconducteur. La deuxième caractéristique importante s'appelle l'effet de Meissner-Ochsenfeld [6]. Quand un matériau fait la transition à partir de l'état normal vers l'état supraconducteur, il exclut les champs magnétiques de son intérieur ; c'est l'effet de Meissner. Cette contrainte de champ magnétique nul à l'intérieur d'un supraconducteur est distincte du diamagnétisme parfait qui résulterait de sa résistance électrique nulle. La résistance nulle impliquerait que si vous essayez de magnétiser un supraconducteur, des courants d'écrantage en surface seraient formés pour annuler exactement la variation de champ imposé. Mais si le matériau avait déjà un champ magnétique lors de son refroidissement, on s'attend à ce que ce champ magnétique demeure, au contraire du corps supraconducteur.

En appliquant un champ magnétique externe à un supraconducteur pour une T<Tc, on peut l'augmenter jusqu'à une valeur particulière, appelée champ magnétique critique ($H_c=B/\mu_0$)),

où le supraconducteur changera en son état normal. Hc dépend de la température. La densité de courant qui entre dans un supraconducteur à une certaine température et sous un champ magnétique externe fixe s'appelle la densité de courant critique, Jc. La perte de l'état non dissipatif intervient lorsque le triplet (*J*, *T*, *B*) traverse une surface critique définie sur la figure I. 3.

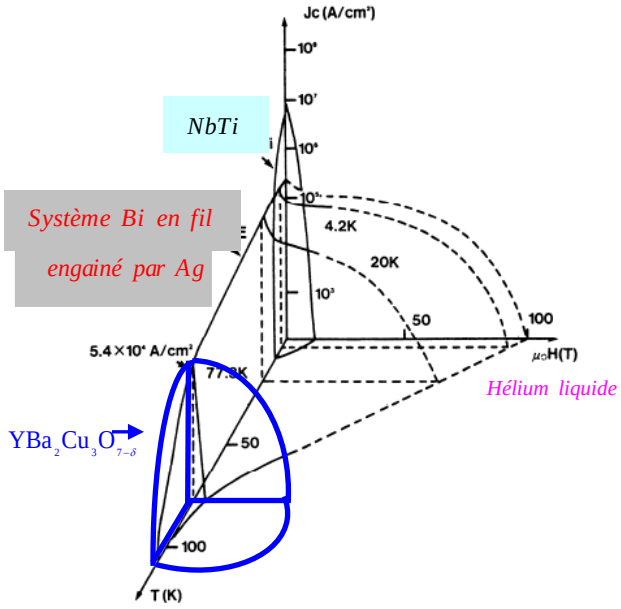


Figure I. 3. Caractéristiques des supraconducteurs : Jc, Tc et Hc et la surface critique de deux matériaux ; NbTi : supraconducteur à basse température critique ; $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: supraconducteur à haute température critique (d'après [11]).

I. 2. B. 1. Profondeur de pénétration (λ) et longueur de cohérence (ξ)

Dans un supraconducteur il y a deux très importantes longueurs, profondeur de pénétration (λ) et longueur de cohérence (ξ).

Les courants d'écrantages responsables du diamagnétisme du supraconducteur ne sont pas totalement confinés dans la surface du matériau, mais s'étendent de la surface vers l'intérieur sur une longueur caractéristique. En conséquence, le flux magnétique ne s'annule pas rigoureusement sur la surface mais décroit exponentiellement avec la distance à la surface. Cette longueur dans laquelle l'affaiblissement a lieu s'appelle profondeur de pénétration (λ).

La longueur de cohérence (ξ) est la mesure de la séparation spatiale d'une paire électrons, de Cooper [8]. A faible T, les paramètres λ et ξ ont des valeurs quasi constantes (λo, ξo), mais

l'augmentation de la température leur fait augmenter rapidement λ jusqu'à devenu infinis pour T>Tc, et diminue ζ qui devient nulle en dessus de T_c.

I. 2. B. 2. Supraconducteurs de type I et de type II

Les supraconducteurs de type I se comportent comme des matériaux diamagnétiques parfaits, ils sont maintenus à l'état de supraconducteur jusqu'à ce que le champ magnétique externe dépasse Hc.

Les supraconducteurs de type II se comportent comme un type I jusqu'à une valeur particulière de H_{c1} appelé champ magnétique critique inférieur. Quand le champ augmente, ils ne sont pas dans un état normal mais dans un mélange d'état ou l'« état de vortex ». Le champ magnétique pénètre dans le matériau par des filaments appelés vortex jusqu'à atteindre un champ magnétique appelé H_{c2}: champ magnétique critique haut. Au-dessus de H_{c2} le supraconducteur retourne à son état normal (figure I.4).

La supraconductivité de surface est un phénomène où on peut faire passer un faible courant supraconducteur dans un échantillon soumis à un champ supérieur à H_{c2}. En 1963 De Gennes [13] a observé ce phénomène en remarquant que la supraconductivité persiste à la surface du supraconducteur en contact avec un isolant (ou du vide) même si le champ appliqué est suffisant pour faire revenir à l'état normal un échantillon massif. Ceci se produit dans les supraconducteurs avec un paramètre de Ginzburg-Landau supérieur à 0.42.

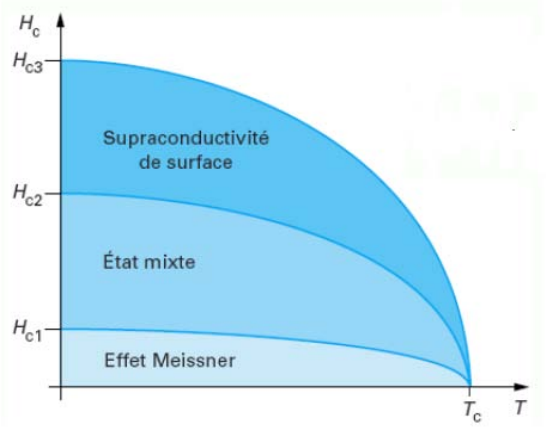


Figure I. 4. : Diagramme de phase H-T pour un matériau de type II. (D'après [14])

Les caractéristiques de la longueur de cohérence et de la profondeur de pénétration permettent de définir les deux catégories, le type I et II. Dans le type I de supraconducteurs ξ est plus grand que λ. Ces matériaux sont généralement des supraconducteurs à basse température critique et de faible champ magnétique critique. Si le champ atteint la valeur critique, il pénètre le matériau en détruisant l'état supraconducteur. Dans le type II la profondeur de pénétration est plus grande que la longueur de cohérence et les supraconducteurs restent dans l'état supraconducteur également après la pénétration de champ magnétique. Le type II peut tenir des champs magnétiques plus élevés que le type I. En fait tandis que H_{c1} pour le type II est semblable à H_c du type I, H_{c2} a une valeur plus élevée, de deux ordres de grandeur.

Les supraconducteurs de type II peuvent transporter un courant électrique très élevé sans détruire leurs propriétés supraconductrices, ils sont plus appropriés aux applications technologiques (tableau I. 2).

Tableau I. 2. Différents paramètres magnétiques (température critique, champ magnétique d'irréversibilité et densité de courant critique) des matériaux BTc et HTc les plus utilisés.

	Matériaux	Tc	Champs magnétiques Hc_2 (T)	Densité de courant Jc A/mm^2
BTc	NbTi 62% At	10K	12T (4,2K)	4000 (5T, 4.2K)
	Nb_3Sn	18K	27T (4,2K)	10000 (5T, 4.2K)
	MgB_2	39K	15T (4,2K)	10000 (5T, 4.2K)
HTc	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	95K	>100 T (20K)	30000 (CP, 77K)
	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$	96 K	>100 T (20K)	1000 (20T, 20K)
	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-x}$	111 K	≈100 T (20K)	500 (CP, 77K)

I. 2. B. 3. Courbe d'irréversibilité

Dans les supraconducteurs de type II, la zone entre H_{c1} et H_{c2}, est une zone où le champ magnétique externe peut entrer à l'intérieur du matériau sous la forme de vortex sans détruire la supraconductivité. Le vortex qui pénètre depuis la surface, se déplace vers l'intérieur du matériau jusqu'à trouver une position en laquelle toute l'énergie du système est réduite au minimum. Cette énergie dépend de la température et de la valeur du champ magnétique au quelle le matériau est

soumis. Habituellement le vortex trouve des défauts microstructuraux du matériau où il est ancré. Si le champ magnétique et la température sont assez hauts, mais cependant sous H_{c2} et Tc, le vortex ne sera pas ancré et pourra se déplacera. Dans ces conditions le courant critique est nul. La courbe d'irréversibilité divise les deux domaines, un où le vortex est ancré et Jc est différent de zéro de l'autre où le vortex se déplace et Jc est zéro. La courbe d'irréversibilité peut changer selon la présence de défauts microstructuraux du matériau qui peut agir en tant que sites d'ancrage. Dans figure I. 5 est présentée la courbe d'irréversibilité de quelques supraconducteurs de HTc qui montre bien la supériorité de YBCO.

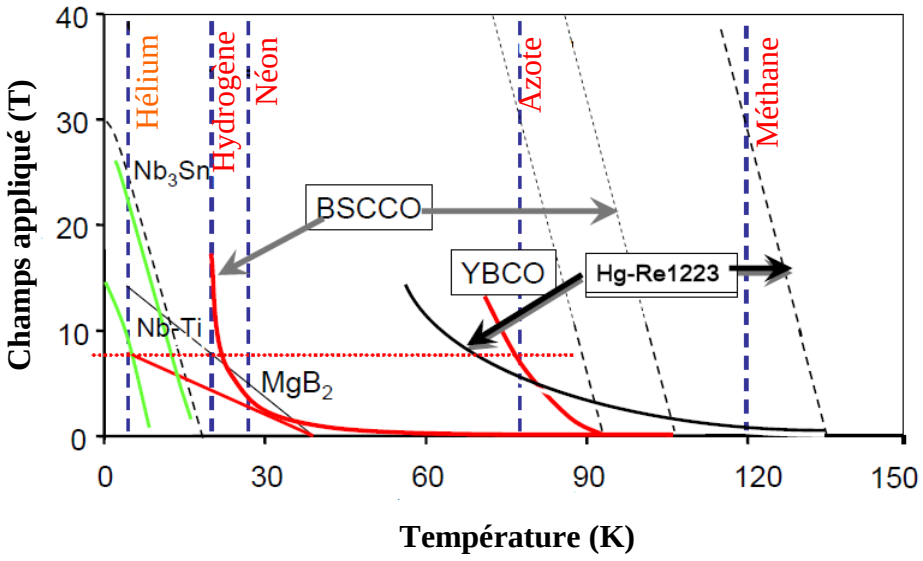


Figure I. 5. Lignes d'irréversibilité de supraconducteurs de cuprate à hauts Tc. A 77K, (azote liquide), YBCO a la ligne d'irréversibilité la plus élevée.

Le tableau I. 3. Rappel pour quelques composés supraconducteurs des valeurs de champs et températures critiques.

Composés	**T_C (K)**	**$\mu_0 H_{c1}$ (T)**	**$\mu_0 H_{c21}$ (T)**
Hg	4,2		
Nb (fil)	9.3	0.0181	2
Nb (fil écroui)	9.3	0.0248	10
Nb Ti	9.5		13
Nb_3Sn (A15)	18.2	0.0035	23

Nb_3Ge (A15)	23.1		30
$PbMo_6$ Se_8(Chevrel)	3.8		3.8
PbMo6 S8(Chevrel)	15		60
Rb3 C60	29.6	0. 0013	32
Y Ba Cu O	91.2	0.0032	115
Hg Ba_2 Ca_2 Cu_3 O_8	131	0.0045	190
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	112		115

I. 2. C. Contexte de la recherche actuelle

Les dispositifs électriques supraconducteurs pour l'industrie de puissance dépendent essentiellement de la disponibilité de fils permettant le transport de fortes intensités de courant aux températures où les pertes cryogéniques sont tolérables [15].

La faisabilité de câbles de puissance supraconducteurs, transformateurs, limiteurs de défaut de courant, moteurs et dispositifs de stockage d'énergie magnétiques, utilisant des conducteurs NbTi, Nb_3Sn, $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ [16], a été démontrée. Les laboratoires Fermilab, Brookhaven, Desy et le Cern ont des accélérateurs dans lesquels les amants de focalisation sont composés de km de fils supraconducteurs [17]. L'application médicale des matériaux supraconducteurs est une affaire commerciale dépassant maintenant les 20 milliards $ USA par an. Néanmoins dans le futur la supraconductivité pourrait avoir un rôle significatif sur les marchés l'électricité et dans la diminution les émissions de CO_2.

Les rubans supraconducteurs doivent avoir la force suffisante pour résister au procédé de fabrication, et la capacité de porter des courants de fonctionnement de cent à quelques millier d'ampères au coût comparable à ceux des aux câbles au Cuivre. Les évaluations du coût acceptable pour l'application industrielle sont dans l'intervalle de 10$ USA à 100$ USA par kAm.

Selon le dispositif supraconducteur visé, les valeurs de densité de courant Jc, le domaine de température, et le champ d'utilisation sont différents, ils sont rappelées dans le tableau I. 4 [15]. Pour envisager un câble électrique supraconducteur, nous devons considérer ces importantes valeurs à atteindre : les densités de courant doivent atteindre 10^5- 10^6 A cm^{-2} à 77 K (la température d'azote liquide) dans un champ magnétique de au moins de 0.2 T.

Tableau I. 4. Performance requises pour différents dispositifs.

Application	**J_c ($A/cm^{2)}$**	**Champ (T)**	**Température (K)**	**I_c (A)**	**Coût (US$ par kA m)**
Limiteur de courant de défaut	10^4 - 10^5	0.1 - 3	20-77	$10^3 – 10^4$	10-100
Grand moteur	10^5	4 -5	20-77	500	10
Générateur	10^5	4 -5	20-77	>1000	10
SMES*	10^5	5-10	20-77	~10^4	10
Câble de Transmission	10^4 - 10^5	<0.2	65-77	100 par strand	10-100
Transformateur	10^5	0.1-0.5	65-77	10^2 -10^3	<10

*SMES, superconducting magnetic-energy storage (stockage d'énergie magnétique de supraconducteur).

Le fonctionnement à hautes températures est important pour réduire le coût de réfrigération du câble de supraconducteur.

Le tableau I. 5 [12] présente cinq supraconducteurs de type II et leur densité de courant de dépairage (briseur des paires de Cooper) à 0 Kelvin, importants pour sélectionner le candidat le plus approprié pour un câble électrique de supraconducteur.

Tableau I. 5. Paramètres de supraconducteurs usuels: température critique, champ critique H_{c2}, champs d'irréversibilité, J_c, résistance de transition.

Matériaux	**Tc (K)**	**H_{c2}**	**H***	**Densité de courant critique (dépairage) ($A.cm^{-2}$)**	**ρ(Tc) (μΩ cm)**
Nb4 7wt%Ti	9	12 T (4K)	10.5T (4K)	$4 \cdot 10^5$	60
Nb3Sn	18	27 T (4K)	24T (4K)	~10^6	5
MgB2	39	15 T (4K)	8T (4K)	~10^6	0.4

YBCO	92	>100 T (4K)	5-7T (77K)	~10^7	~40-60
Bi-2223	108	>100 T (4K)	~0.2T (77K)	~10^6	~150-800

Le premier critère porte sur la température de fonctionnement qui doit être la plus élevé possible, le fonctionnement à l'azote liquide est un progrès très important et seulement $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) et $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ (Bi-2223) sont envisageables à cet égard.

Les applications sont également limitées par les caractéristiques sous champ, le champ d'irréversibilité H*(T) auquel Jc disparaît est un critère très utile. Bi-2223 a un faible champ d'irréversibilité à 77K (0.2-0.3T).

I. 2. D. Supraconducteurs type $YBa_2Cu_3O_7$ et Coated conductor

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) est un matériau en céramique de structure perovskite (figure I. 6), où la maille élémentaire est orthorhombique. Elle se compose de trois unités de perovskite empilées le long de l'axe C.

L'unité centrale contient le cation yttrium, situé entre les plans CuO_2 supraconducteurs où circulent les paires d'électrons. Tous les cuprates de HTc ont une anisotropie élevée qui concerne la structure et la nature des liaisons. Les données expérimentales indiquent que la conductivité électrique est plus élevée dans des plans CuO_2 que dans la direction perpendiculaire (axe C).

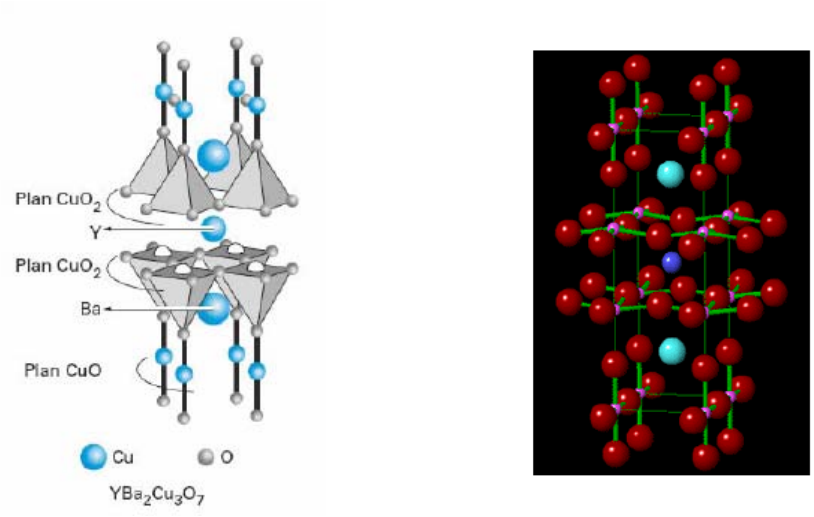


Figure I. 6. Maille élémentaire Orthorhombique de YBCO.

L'anisotropie de YBCO est définie par le coefficient de résistivité (γ) :

$$\gamma^2 = \frac{\rho_c}{\rho_{ab}}$$

Pour YBCO γ^2 est ~50, notablement plus petit comparé au cuprate Bi-2223 à Tc plus élevée dans lequel γ^2 ~20000. Alors que dans YBCO on trouve un plan métallique intercalé entre les 2 plans CuO_2 (chaines Cu – O) dans le Bi-2223 les plans d'intercalations sont isolants. L'anisotropie impose le besoin d'un grand degré de texture afin d'aligner les faces CuO_2 supraconductrices. Il est nécessaire d'avoir une texture biaxiale pour éviter les désorientations entre grains qui provoquent des jonctions faibles qui pourraient bloquer partiellement ou totalement le courant supraconducteur entre grains. Tous les joints de grain correspondent à plus de 7° de désaccord d'alignement réduiront le courant total qui pourrait passer à travers le matériau de supraconducteur par un facteur de 10 et plus comme montré dans la Figure I. 7.

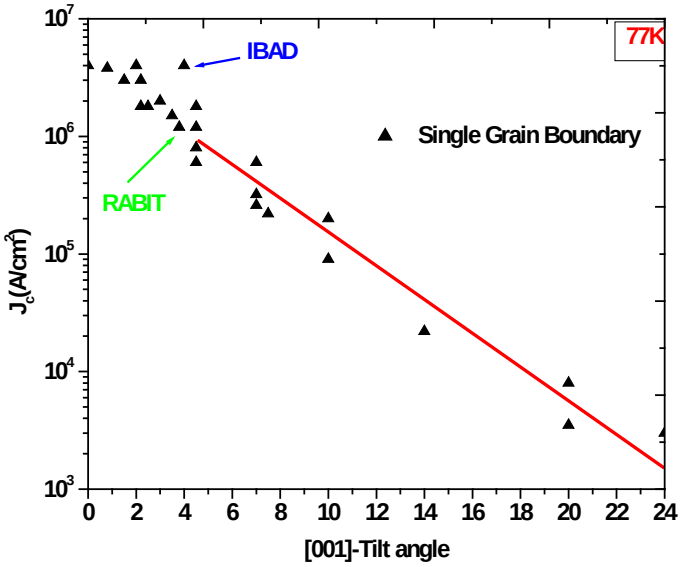


Figure I .7. Densité de courant critique (transport) à 77 K mesurés dans un film mince YBCO en fonction de la désorientation, θ. Jc(θ) montre une dépendance exponentielle en fonction de θ.

Les coated conductors ou deuxième génération de câbles supraconducteurs à haute T_c, visent à exploiter les propriétés d'irréversibilité d'YBCO [18]. Ces matériaux doivent dont être texturés biaxialement pour satisfaire les exigences de transport de courant. Ils doivent être sous forme de

films sur un support métallique souple pour assurer une flexibilité permettant la mise en forme de câble (Figure I. 8).

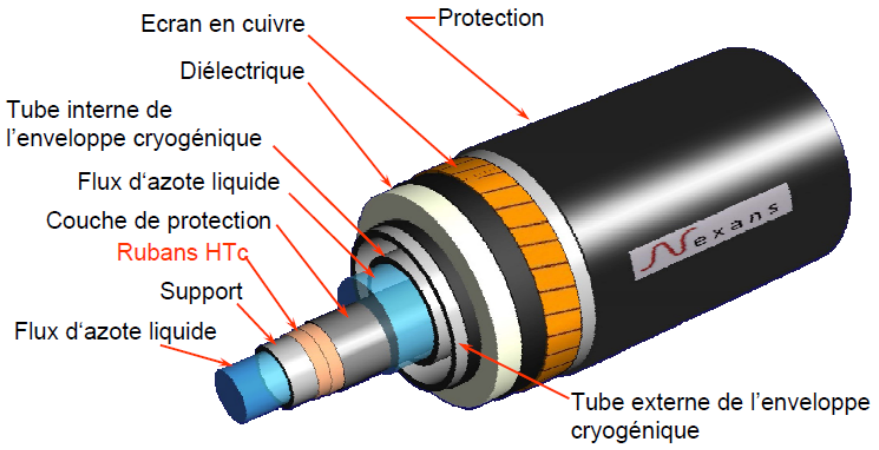


Figure I. 8. Schéma d'un câble supraconducteur Nexans.

Ainsi l'architecture d'un CC est représentée par le schéma de la figure I. 9 où apparaissent des couches tampons visant à adapter la structure de supraconducteur à celle du substrat métallique et à isoler le substrat métallique de l'YBCO lors du procédé d'élaboration fait en atmosphère oxydante. Le procédé d'élaboration utilisé est de type épitaxial, par lequel, la texture du substrat va être transférée de proche en proche vers celle de l'YBCO.

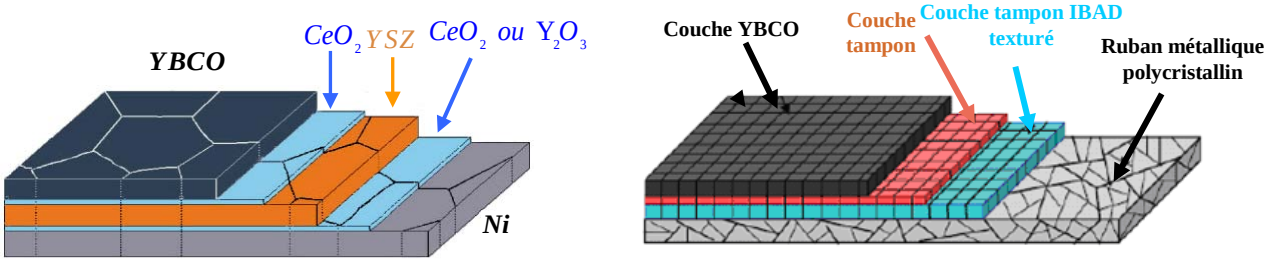


Figure I. 9. Deux architectures des coated conductors. (a) architecture RABiT et (b) architecture YSZ (IBAD)/SS).

L'architecture des câbles électriques supraconducteur est montrée dans la figure I.9 (a,b), elle se décompose en quatre étages ou plus, ayant chacun un rôle spécifique :

- Le substrat supporte les contraintes mécaniques et présente en surface une texture biaxiale.

- La ou les couches tampons permettent de protéger le supraconducteur de toute diffusion des atomes du substrat et transmettent la texture par épitaxie.
- La céramique, orientée comme la couche sous-jacente, qui donne les propriétés supraconductrices à l'ensemble.
- Un dépôt inerte qui protège la céramique et joue un rôle de stabilisateur thermique et électrique.

Dans ces dernières années la technologie des couches par sol gel a été développée comme solution de rechange, parce qu'elle n'a besoin d'aucun appareillage de vide et pourrait réduire le coût de production tout en gardant les performances semblables.

I. 3. Les substrats

Deux types de substrats ont été utilisés pour l'élaboration des coated conductors. Ces substrats ont un double rôle à satisfaire: la première condition est la manipulation du ruban qui implique l'utilisation de métaux souples. Et la seconde exigence est que ces substrats présentent une surface texturée biaxialement. Deus types de substrats sont utilisées. L'architecture de ces deux types de substrat est montrée sur la figure I. 10.

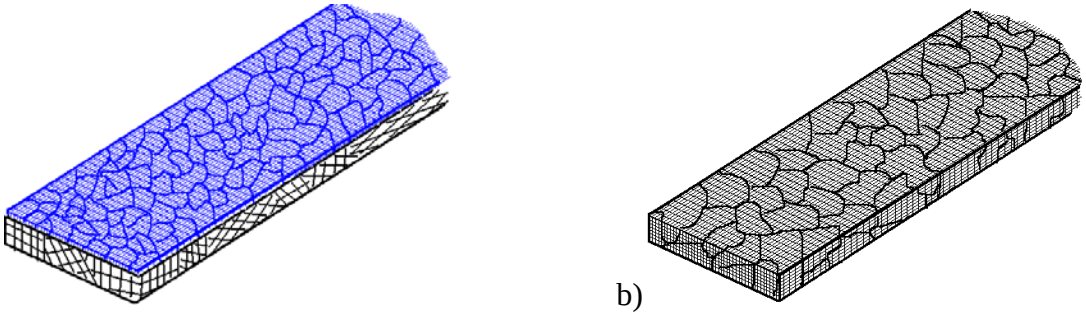


Figure 1- 10. L'architecture des deux types de substrat, a) non orienté avec une couche superficielle texturée, b) substrat à texture biaxiale.

I. 3. A. Substrat non orienté avec une couche superficielle texturée

Ce substrat est constitué de deux couches, le support métallique et une fine couche de céramique qui est déposée par un procédé physique. Cet oxyde croit de manière texturée, induisant en surface la texture biaxiale souhaitée. Le support utilisé est le plus souvent l'Hastelloy C276, un alliage de composition $Ni_{61}Mo_{15}Cr_{15}Fe_4W_3CoMn$. Il est monophasé, résistant à l'oxydation et très faiblement magnétique. Il est mis en forme par laminage jusqu'à une épaisseur

voisine de 100µm. Le dépôt de céramique est réalisé par une voie physique c'est-à-dire sous vide secondaire ($P < 10^{-6}$ mbar). La méthode la plus utilisée est la déposition assistée par faisceau d'ion (IBAD) proposée en 1991 par la société Fujikura [19]. Les dépôts sont soit du MgO, soit de la Zircone Stabilisée Yttrium (YSZ). L'épaisseur optimum de dépôt varie entre 10nm pour le premier et 500nm pour le second [20]. Les paramètres de maille respectifs de ces deux matériaux sont en accords avec celle de l'YBCO. Les autres procédés physiques sont la déposition par laser pulsé sur surface inclinée (PL-ISD) [21], et méthode dérivée de la méthode de pulvérisation polarisée de magnétron radiofréquence (MBS) [22].

I. 3. B. Substrat texturé

Ces substrats, texturés dans toute l'épaisseur (donc aussi en surface), pourront directement être la base pour une croissance épitaxiée des couches supérieures. L'obtention d'un tel substrat se fait par déformation-recuit : un barreau métallique est laminé à plus de 90%, en plusieurs passes, puis recuit à sa température de recristallisation. Ce procédé a largement été étudié depuis plus d'un demi-siècle dans les métaux cubiques faces centrées (c.f.c.) [23-26] notamment pour les aimants permanents, les tôles magnétiques et les tôles d'emboutissage [27]. Cependant, il n'est utilisé que depuis 1994 pour la fabrication de substrat pour supraconducteur.

Il est possible de distinguer trois classes de substrats texturés : ceux à base d'argent, ceux à base de nickel ou de cuivre et ceux avec une architecture plus complexe de type multicouche ou composite.

I. 3. B. 1. Substrat texturé : base argent

Les premiers travaux ont porté sur des rubans en argent car ceux-ci sont inertes vis-à-vis de la couche supraconductrice en YBCO, il avait été démontré que la croissance d'YBCO pouvait se faire sur des rubans non orientés d'argent ([28, 29]).

En montrant la double orientation de croissance de YBCO sur un monocristal d'argent orienté (100) et la croissance simple sur le plan (110), Budai [30] puis Yamazaki [31] ont prouvé l'intérêt du ruban texturé {110}<uvw>. Ces orientations sont obtenues après recristallisation de ruban laminé à froid. La diversité du triplet <uvw> est principalement fonction de la température de recuit [32]. D'autres considérations comme la teneur en oxygène lors du cycle thermique, le taux de déformation et l'état initial du barreau sont à prendre compte [33-34].

Sous un traitement thermo – mécanique, Wang [35] et Suo [36] observent une orientation {110}<1-12> alors que Wells [32] et Doi [37] stabilisent la texture {110}<1-10>. Ces différences d'orientation traduisent une instabilité de texture de l'argent, ne permettant pas l'obtention de textures biaxiales fines et reproductibles. De plus des orientations maclées ou de glissement sont souvent observées [32], créant d'importantes désorientations entre grains voisins.

En plus de ces inconvénients sur les textures, l'argent recuit ne présente ni de bonnes qualités de surface, ni des propriétés mécaniques suffisantes. Des essais sur des alliages ont permis quelques améliorations. Mais les propriétés intrinsèques de l'argent, ne permettant pas d'obtenir de substrat satisfaisant ou reproductible, font qu'à ce jour, il n'est plus le matériau de prédilection pour les substrats de supraconducteur comme YBCO, il est de plus trop onéreux.

I. 3. B. 2. Substrat à texture biaxiale : base nickel ou cuivre

La première étude du nickel comme substrat a été menée par l'équipe d'Oak Ridge National Laboratory [38]. Le but était de remplacer l'argent, des propriétés de texture et mécaniques trop limitées. Les auteurs rapportent les avantages du nickel : très bonne texture cube, stable en température et un paramètre de maille assez proche de YBCO (tableau I. 6). Cependant, et à la différence de l'argent il est "contaminant" pour le supraconducteur et oxydable à haute température.

Matériaux	**Structure**	**a_0 à 300K (Å)**	**Maille équivalente (Å)**	**Désaccord avec YBCO * (%)**
Ni	cubique faces centrées	3.52	3.52	-9.38
Constantan	cubique faces centrées	3.57	3.57	-7.86
Cu	cubique faces centrées	3.61	3.61	-6.65
Pd	cubique faces centrées	3.89	3.89	1.03
Ag	cubique faces centrées	4.09	4.09	5.87
NiO	cubique / rocksalt	4.17	4.17	7.67
YBCO	orthorhombique	3,83×3,88	3.85	0.00
Cu_2O	cubique	4.25	4.25	9.41
CuO	cubique	4.67	4.67	17.56

*Désaccord $\varepsilon = \frac{a_{film} - a_{substrat}}{a_{substrat}}$

Tableau I. 6. Différents types de rubans métalliques et quelques oxydes métalliques utilisé comme substrat.

Des couches tampons sont donc à envisager pour protéger le supraconducteur et adapter le paramètre de maille. Le tableau I. 7 présente les divers d'oxydes utilisés comme couche tampon entre YBCO et le ruban métallique texturé biaxialement, et les désaccords de maille avec l'YBCO et le Ni ainsi que le coefficient de diffusion de l'oxygène sont exposés.

Tableau I. 7. Paramètre de maille et désaccords relatifs avec YBCO et le Ni, de différents substrats et couches tampons

Composé	**structure**	**Paramètre de maille (Å)** à 300K	**Constante pseudo-cubique (Å)**	**Désaccord avec Ni (%)**	**Désaccord avec YBCO (%)**	**Diffusivité d'oxygène (cm^2/s, 800°C)**
YSZ	cubique/fluorite	5,13	3,63	3,1 (bon)	-5,2	2.10^{-8} (très mauvais)
$Gd_2Zr_2O_7$	cubique / pyrochlore	10,52	3,72	5,7	-2,8	….
$Sm_2Zr_2O_7$	cubique / pyrochlore	10,59	3,74	6,2	-2,3	….
Y_2O_3	cubique/Mn_2O_3	10,6	3,75	6,5	-2	6.10^{-10}
$LaAlO_3$	rhomboédrique / perovskite	5,36	3,79	7,6	-1	…
$La_2Zr_2O_7$	cubique / pyrochlore	10,8	3,81	8,2	-0,5	….
Gd_2O_3	cubique / Mn_2O_3	10,81	3,82	8,5	-0,2 (bon)	7.10^{-10}
CeO_2	cubique / fluorite	5,41	3,82	8,5	-0,2 (bon)	6.10^{-9}
Sm_2O_3	Cubique / fluorite	10,93	3,86	9,6	0,7	…
LSMO	cubique / pyrochlore	5,49	3,88	10,2	1,3	5.10^{-15}
$SrTiO_3$	Cubique	3,91	3,91	11	2	6.10^{-11}
LMO	Cubique / fluorite	5,54	3,91	11	2	8.10^{-15}
$BaTiO_3$	quadratique / perovskite	3,99	3,99	13,3	4,2	….
$SrZrO_3$	cubique / pyrochlore	5,79	4,10	16,4	7	….
$BaSnO_3$	cubique / pyrochlore	4,12	4,12	17	7,5	….
$BaZrO_3$	cubique / perovskite	4,19	4,19	19	9,3	….
MgO	cubique / rocksalt	4, 21	4, 21	19,6 (très mauvais)	9,9 (très mauvais)	8.10^{-22} (bonne barrière)

I. 4. Méthodes de dépôts

Alors que les applications de l'YBCO apparaissent plus intéressantes avec H*(77K) ~7 T, il y a plusieurs procédés pour produire le supraconducteur d'YBCO et les couches minces de couche tampon en céramique. Ces différentes méthodes de dépôts sont :

- Le procédé physique basse pression comme par exemple la PLD (dépôt pulsé de laser) [39-42], pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique [43-44].

- La méthode chimique à pression intermédiaire comme la déposition en phase vapeur métallo organique (MOCVD) [45-46].
- La méthode chimique à pression ambiante comme le dépôt décomposition métal - organique (MOD) [47-48] et le procédé de sol gel.

Les méthodes de dépôt physique utilisent des équipements coûteux et la production à grande échelle est très difficile. Ceci ne les rend pas appropriées à produire de longs rubans électriques supraconducteurs.

L'avantage de la méthode chimique à pression ambiante est la réduction du coût final de production et de maintenance. Et on peut produire de larges surfaces et de longs rubans de coated conductors.

I. 5. Les applications de la supraconductivité

L'intérêt technologique des supraconducteurs est indéniable. En effet, les systèmes classiques actuels qui remplissent parfaitement leurs fonctions ont plusieurs limites :

- Leurs conducteurs chauffent : phénomène incontournable dû aux pertes par effet Joule.
- L'induction magnétique créée par leurs circuits est limitée à quelques Tesla.

De plus, les circuits magnétiques classiques sont contraignants au vu de leurs encombrements et du poids. Le couple, directement lié au courant et grandeur physique importante se trouve lui aussi limité dans les machines électriques classiques. Et, les pertes par effet Joule limitent fortement l'intensité du courant. Bien que l'industrie électrique ne soit pas encore totalement prête à opter pour la technologie des supraconducteurs (cela constitue pour elle un grand changement), plusieurs applications ont vue le jour.

I. 5. A. Les câbles supraconducteurs

L'une des applications la plus prometteuse des matériaux supraconducteurs est la fabrication des câbles supraconducteurs pour le transport d'énergie. Ils sont aussi appelés câbles de forte puissance à diélectrique froid. Avec les progrès réalisés avec cryogénie le développement de ce système de câble est un enjeu à la fois technique et économique. Les premiers résultats techniques et les perspectives économiques sont encourageants. Ces câbles

d'énergie constituent, avec les limiteurs de courant et les moteurs, une des utilisations des supraconducteurs à haute température critique les plus susceptibles de déboucher à court terme ou moyen terme sur une application industrielle. Deux types de câbles sont réalisés :

I. 5. A. 1. Les câbles supraconducteurs à basse température critique (BTc)

Ces câbles sont essentiellement utilisés en physique de pointe pour l'élaboration de bobines à fort champ magnétique et fonctionnent sous hélium liquide. Les matériaux supraconducteurs Nb-Ti et Nb_3Sn sont utilisés dans l'industrie de câbles offrant des propriétés supraconductrices et une aptitude à être mis en forme. Le Nb-Ti offre une bonne propriété supraconductrices et de très bonnes propriétés mécaniques (très ductiles) lui garantissant une mise en forme. Par contre Nb_3Sn possède de meilleures caractéristiques supraconductrices des alliages métalliques, mais de très mauvaises propriétés mécaniques. De nos jours le procédé d'élaboration des câbles multi filamentaires reste coûteux, et n'est utilisée que pour des bobines de plus de 8T. Le tableau I. 8 résume les caractéristiques des principaux matériaux supraconducteurs BTc

Tableau I. 8. Propriétés et aptitude à la mise enforme de câbles supraconducteur.

Matériaux	Tc (K)	$\mu_o H$ (T)	J_c (A.cm^{-2})	Aptitude à la mise en forme
Métaux				
Al	1,2	$\mu_o H_{c1}$ = 0,01T		Pas d'application sous forme de câbles
Hg	4,2	$\mu_o H_{c2}$ = 0,04T	$<10^4$	
Nb	9,3	$\mu_o H_{c2}$ = 0,2T		
Alliages métalliques				Très bonne propriétés mécaniques: production de câbles multi - filamentaire
Nb-Ti (Nb 62% at)	9	$\mu_o H_{c2}$ = 12T	5.10^5A.cm^{-2},5T	
Nb-Zr	11	$\mu_o H_{c2}$ = 9,5T		
Structure A-15				Mise en forme difficile. Production restreinte de câbles multi - filamentaire en Nb_3Sn
Nb_3Sn	18,3	$\mu_o H_{c2}$ = 23T	10^6A.cm^{-2},5T	
Nb_3Ge	23	$\mu_o H_{c2}$ = 35T		
Nb_3Al	18,9	$\mu_o H_{c2}$ = 30T		

I. 5. A. 2. Les câbles supraconducteurs à haute température critique (HTc)

Les matériaux HTc deviennent supraconducteurs sous un refroidissement par l'azote liquide (–200°C), qui est un fluide bon marché et sans danger pour l'environnement. Les matériaux HTc permettent d'atteindre des densités de courant très importantes: environ 150 fois supérieures à celles observées dans du cuivre. Ces matériaux sont utilisés pour la production de câbles supraconducteurs, qui ont une capacité à transmettre des courants très élevés (jusqu'à 5 kA), fournissent une solution originale pour résoudre les problèmes de transport de puissance électrique, en augmentant l'intensité plutôt que la tension. La meilleure nouvelle pour le transport d'énergie est venue le 30 avril 2008 des Etats-Unis: le câble supraconducteur de transport électrique le plus long et le plus puissant au monde, développé et fabriqué par Nexans, leader mondial de l'industrie du câble, vient d'être mis sous tension avec succès dans le cadre d'une installation de test pour le compte de LIPA (Long Island Power Authority), l'un des principaux opérateurs de réseaux électriques aux Etats-Unis. Cette liaison de 600 mètres à 138 kV, capable de transporter une puissance électrique de 574 MVA et composée de trois phases supraconductrices en parallèle constitue le premier câble supraconducteur au monde incorporé dans un réseau électrique à ce niveau de tension (figure I. 11). Il est connecté à 300 000 abonnés.



Figure I. 11. Câbles à supraconducteurs d'une liaison de 600 mètres en ville (New York).

Conducteurs	Ic (77K, CP)	Dimensions (mm)	Longueurs
Bi2223			
AMSc	290-360 A/cm (Ic= 115-145 A)	0,3 x 4,1 Ag + acier inox	> 1000 m
EAS	Ic= 290A/cm (Ic= 117 A)	0,2 x 4 AgMg	> 1000 m
Sumitomo	300-390 A/cm (Ic=130-168 A)	0,2 x 4,3 AgMg	> 1000 m
YBCO CC			
AMSc RABiTS/MOD	200 A/cm (Ic=200 A)	0,075 x 10 Ni3%Mo (0.2 x 4 avec stabilisation)	35 m
EAS IBAD/PLD	200 A/cm (Ic= 80 A)	0,050 x 3,5 Acier réfractaire	40 m
IGC IBAD/MOCVD	250 A/cm (Ic= 90 A)	Acier réfractaire 100 m	1500 m
FUJIKURA IBAD/PLD	200 A/cm (Ic= 40A)	Acier réfractaire	250 m

Tableau I. 9. Caractéristiques des principaux coated conductors (courant critique Ic, dimension et longueur).

I. 5. B. Accélérateurs de particules LHC

Les accélérateurs de particules sont d'immenses anneaux toriques à l'intérieur desquels se produisent des collisions volontaires d'électrons. Afin de réussir la collision de ces particules, il est nécessaire de les accélérer à une vitesse proche de celle de la lumière (299 792 km/s, atteinte à 99,9999%). Cette vitesse est obtenue par induction magnétique par des aimants d'environ 15 Teslas de puissance disposés tout le long du tore.

Sur la figure I. 12 est représenté l'image d'un accélérateur LHC (Large Hadron Collider) du CERN de Genève (organisation Européenne pour la recherche Nucléaire, le plus grand centre de physique des particules du monde), qui a une circonférence de 27 Km et constitué de 1600 aimants supraconducteurs de 18 Tesla. Le grand collisionneur d'hadrons, est l'instrument le plus puissant jamais construit pour l'investigation des propriétés des particules.



Figure I. 12. Image de l'accélérateur LHC du CERN

I. 5. C. Conservation de l'énergie

Le système de conservation le plus utilisé est le SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage) qui est constitué d'un anneau supraconducteur refroidi sous sa température critique et dans lequel on injecte le courant. Son point faible est le comportement du cryostat : celui-ci doit en effet compenser les variations de température de la bobine correspondant aux cycles de charge et de décharge en courant. Dans les SMES l'énergie peut être libérée très rapidement.

I. 5. D. Spectroscopie RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN), aussi dénommée par son application la plus connue l'imagerie par résonance magnétique (IRM) , est une technique spectroscopique d'analyse chimique et structurale non destructive, très utilisée en physique (études de matériaux), chimie ou biochimie (structure de molécules) et pour l'imagerie médicale. C'est une technique de spectroscopie applicable aux particules ou ensembles de particules qui ont un spin nucléaire non nul. Dans le phénomène de résonance magnétique nucléaire, un noyau atomique absorbe le rayonnement électromagnétique à une fréquence spécifique, caractéristique du noyau considéré, en présence d'un fort champ magnétique. Isidor Isaac Rabi a découvert ce phénomène en 1938 [49]. La RMN est l'outil d'analyse actuellement le plus utilisé en chimie organique. Elle permet d'obtenir des informations qualitatives ou quantitatives sur l'échantillon analysé, suivant la technique employée. Les noyaux les plus souvent étudiés sont le ^{1}H, le ^{13}C, le ^{17}O, le ^{31}P et le ^{19}F

qui présentent, pour la plupart, un spin nucléaire non nul égal à 1/2. Le ^{14}N quant à lui présente un spin nucléaire égal à 1 tandis que celui de l'oxygène est de 5/2. Le marché mondial de la RMN est d'environ ~ 300 M€ /an (figure I. 13).

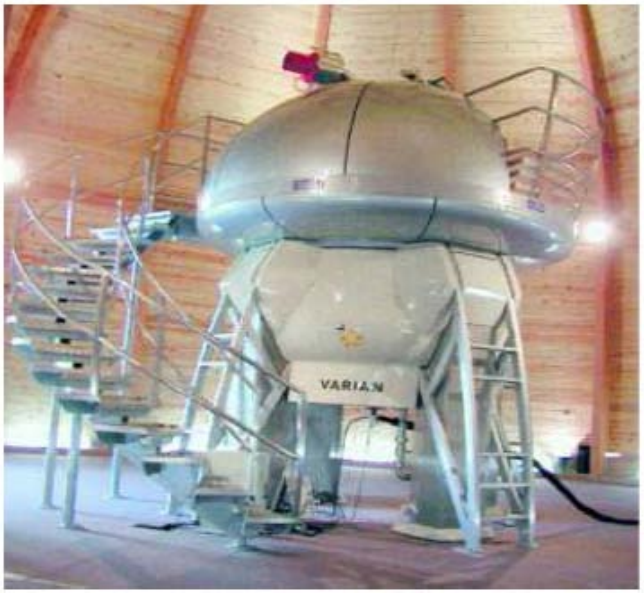


Figure I. 13. Système à Résonance Magnétique Nucléaire de 900 MHz à aimant supraconducteur Nb_3Sn (21T)**,** pour analyse de la structure chimique des macromolécules (Yokohama City University).

I. 5. E. Application médicale

Aujourd'hui l'IRM est le marché le plus important pour les supraconducteurs 2400 M€ /an .Les supraconducteurs sont utilisés en médecine avec l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique). Qui repose sur le principe que les atomes d'hydrogène du corps réémettent l'énergie accumulée par l'induction d'un fort champ magnétique à une fréquence vibratoire pouvant être détectée. Les supraconducteurs apparaissent en deux points : tout d'abord dans l'électroaimant qui induit le fort champ magnétique nécessaire à l'accumulation d'énergie par les atomes, ensuite dans le détecteur d'ondes électromagnétiques, qui fournit l'image magnétique du cerveau. (Figure I. 14)



Figure I.14. Montage d'un système IRM.

I. 5. F. Les filtres

Les filtres sont utilisés souvent dans la télécommunication ou dans les radars. Leur conception utilise la très haute fréquence à bande réduite, au-delà de 100 MHz. Ils sont fabriqués dans un alliage en Niobium ou YBaCuO, ils ont une taille d'environ 2 cm alors que des filtres identiques avec composantes classiques seraient beaucoup plus volumineux. Ces filtres possèdent une bande passante comprise entre 4,1 GHz et 4,3 GHZ. On peut les ajuster en faisant varier la température, dont dépend la profondeur de pénétration. La figure I. 15 donne les images d'une région rurale de longueur de 28 Miles prises avec un filtre conventionnel (image du haut) et un filtre supraconducteur (image du bas).

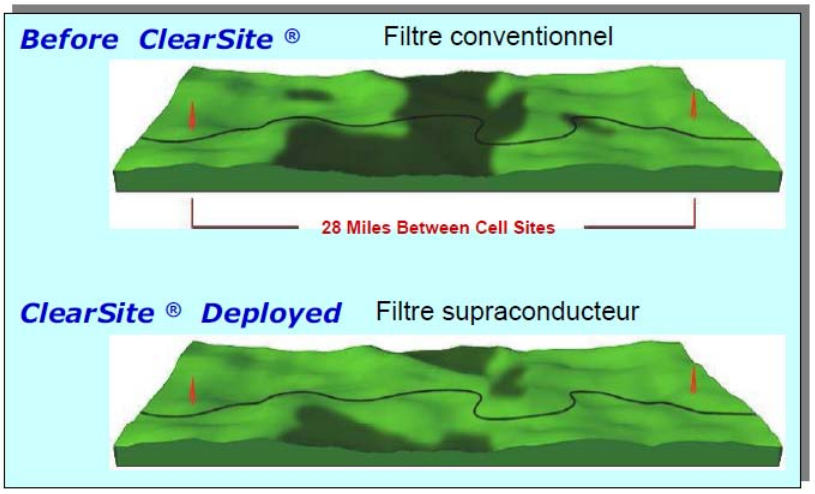


Figure I. 15. Effet d'un filtre supraconducteur sur la netteté de l'image d'une zone rurale .

I. 5. G. Moyens de transports

Le premier train à lévitation magnétique commercial se trouve à Shanghai, en République Populaire de Chine. Ces trains sont construits de telle sorte qu'il n'y a aucun contact entre la voie et le train (lévitation de 10 cm au dessus de la voie dans le meilleurs cas), ce qui supprime toute trace de friction. La voie est constituée d'aimants permanents qui repoussent le champ magnétique émis par de forts aimants supraconducteurs placés sous le train. C'est un train écologique.

I. 4. F. Ordinateurs plus rapides

La NASA travaille avec l'aide de diverses universités, sur un projet d'ordinateur « Petaflop », alors que le plus puissant des ordinateurs, le simulateur NEC Earth (Japon) calcule à la vitesse de 33,6 teraflop par seconde. Il faut savoir q'un « flop » correspond à un calcul en « virgule flottante » (calcul décimal) par seconde. Un Petaflop sous-entend donc une vitesse de calcul de un million de milliards d'opérations en virgule flottante à la seconde. La figure I. 16 représente l'image d'un microprocesseur supraconducteur.

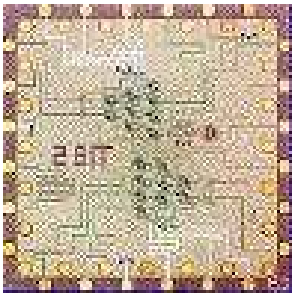


Figure I. 16. Image microprocesseur supraconducteur.

I. 6. Conclusion

Dans cette présentation nous avons revu l'historique de la supraconductivité et ses propriétés. Une analyse des différents substrats métalliques texturé et non texturé a été citée. Les méthodes de dépôts de différentes couches (tampons et céramiques) ont été mentionnées. Dans la dernière partie nous avons rappelé les différentes applications de la supraconductivité.

I. 7. Références

[1] http://www.ipsl.jussieu.fr/actualites/Documents/livre_blanc_escrime.pdf

[2] E. Vinot, V. Leconte, G. Meunier, P. Tixador : IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 38, (2002), p. 3661

[3] H.K.Omnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden 124c (1911).

[4] K. A. Müller and J.G. Bednorz, Z. Phys. B, 64, (1986)189.

[5] S. N. Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaissem, and M.Marezio, Nature, 362, (1993) 226.

[6] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften, 21, (1933) 787.

[7] L.D. Landau and V.L. Ginzburg, Zh. Eksp. Teor. Fiz, 20, (1950)1064.

[8] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Physical Review, 108, (1957) 1175.

[9] R. L. Greene, P. M. Grant, and G. B. Street, Phys. Rev. Lett., 34, (1975) 89.

[10] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett., 58, (1987) 908-910.

[11] P. Tixador, Les supraconducteurs, Hermes Science Publications, Paris, 1995

[12] J. Matricon and G. Waysand (translated from French by C. Glashausser), The Cold Wars-A History of Superconductivity, Rutgers Univ. Press, 2003 chap 20 et 21.

[13] D.S. Saint-James, et P. G. De Gennes, Phy.. Letters, 1963, 7, 306

[14] P. Tixador et Y. Brunet, Techniques de l'ingénieur, D 2 701, (2007) 5.

[15] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann and A. Polyanskii, Nature, 414, (2001) 368-377.

[16] D. Larbalestier, D. C. et al. Power Applications of superconductivity in Japan and Germany (World technology and Engineering Center, Loyola College, MD, September 1997).

[17] M. Wilson Superconducting Magnets (Clarendon, Oxford) (1983).

[18] R. Teranishi, T. Izumi, Y. Shioara: Supercond.Sci.Technol .Vol. 19 (2006), p. S4

[19] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno, O. Kohno, Biaxially aligned YBa2Cu3O7−x thin film tapes, Physica C 185-189 (1991) 1959-1960.

[20] J.R. Groves, P.N. Arendt, S.R. Foltyn, Q.X. Jia, T.G. Holesinger, H. Kung, E.J. Peterson, R.F. Depaula, P.C. Dowden, L. Stan, L.A. Emmert, Journal of Materials Research 16(8) (2001) 2175-2178.

[21] K. Hasegawa, N. Yoshida, K. Fujino, H. Mukai, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, T. Ohkuma, H. Ishii, Y. Iwata, T. Hara, , Advances in Superconductivity IX, ISS1996, Springer-Verlag, Tokyo 2 (1997) 745-748.

[22] M. Fukutomi, S. Aoki, K. Komori, R. Chatterjee, H. Maeda, Laser deposition of YBa2Cu3Oy thin films on a metallic substrate with biaxially textured YSZ buffer layers prepared by modified bias sputtering, Physica C 219(3-4) (1994) 333-339.

[23] H.G. Müller, Über die Erholung und Rekristallisation von kaltbearbeitetem Nickel, Zeitschrift für Metallkunde 31 (1939) 161.

[24] A. Badoux, P. Blanchard, D. Whitwham, Anisotropie de déformation de solutions solides à base de cuivre, Comte Rendu de l'Académie des Sciences 259 (1964) 803-806.

[25] I. L. Dillamore, W.T. Roberts, Preferred orientation in wrought and annealed metals, Metallurgical review 10(39) (1965) 271-380.

[26] H. Makita, S. Hanada, O. Izumi, Recrystallization in cold-rolled pure nickel, Acta Metallurgica 36(2) (1988) 403-412.

[27] P. Coulomb, Applications industrielles des textures chap.9, in: Dunod (Ed.), Les textures dans les métaux de réseau cubique, Paris, 1972, pp. 167-198.

[28] J. Zhao, Y.Q. Li, C.S. Chern, P. Norris, B. Gallois, B. Kear, B.W. Wessels, Chemistry and Materials science, Vol 20, Number 4, (1991).

[29] W. Tao, M.P. Yuan, H.T. Huang, X.Z. Liao, X.M. Xie, H.L. Zhou, Z.L. Wu, Rapid, Applied Physics Letters 62(8) (1993) 894-895.

[30] J.D. Budai, R.T. Young, B.S. Chao, Applied Physics Letters 62(15) (1993) 1836-1838.

[31] M. Yamazaki, T.D. Thanh, Y. Kudo, H. Kubota, H. Yoshino, K. Inoue, X, ISS1997, Eds. K. Osamura & I. Hirabayashi, Springer-Verlag, Tokyo (1998) 619-622.

[32] J.J. Wells, J.L. MacManus-Driscoll, J.Y. Genoud, H.L. Suo, E. Walker, R. Flükiger, Superconductor Science and Technology 13 (2000) 1390–1398.

[33] T.A. Gladstone, J.C. Moore, B.M. Henry, S. Speller, C.J. Salter, A.J. Wilkinson, C.R.M. Grovenor, Superconductor Science and Technology 13 (2000) 1399-1407.

[34] T. Doi, M. Mori, H. Shimohigashi, Y. Hakuraku, K. Onabe, M. Okada, N. Kashima, S. Nagaya, Physica C 378-381 (2002) 927-931.

[35] R. Wang, Y. Zhou, S. Pan, M. He, Z. Chen, G. Yang, Physica C, 328 (1999) 37-43.

[36] H.L. Suo, J.Y. Genoud, M. Schindl, E. Walker, T. Tybell, F. Cléton, M. Zhou, R. Flükiger, Superconductor Science and Technology 13 (2000) 912-919.

[37] T. Doi, K. Inoue, Y. Hakuraku, K. Onabe, M. Okada, N. Kashima, S. Nagaya, Physica C 392-396 (2003) 853-858.

[38] A. Goyal, D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.M. Kroeger, D.K. Christen, B.S. Q. He, F.A. List, D.F. Lee, P.M. Martin, C.E. Klabunde, E. Hartfield, V.K. Sikka, Applied Physics Letters 69(12) (1996) 1795-1797.

[39] A.Usoskin, J.Dzick, A.Issaev, J.Knoke, F.GarciaMoreno,K.Sturm and H.C.Freyhardt, Supercond. Sci. Technol., 14, (2001) 676.

[40] K.Matsumoto, S.B.Kim, I.Hirabayashi, T.Watenabe, N.Uno and M.Ikeda, Physica C, 330, (2000) 150.

[41] Y.Iijima, M.Kimura, T.Saitoh and K.Takeda Physica C, 335, (2000) 15.

[42] Y.Iijima, K.Kakimoto, M.Kimura, K.Takeda and T.Saitoh IEEE Trans. App. Supercond., 11, (2001) 2816.

[43] B. UTZ, R. Semerad, M. Bauer, W. Prusseit, P. Berberich and H. Kinder IEEE Trans. App. Supercond., 7, (1997) 1272.

[44] M. R. Scozzafava, W. E. Rhine and M. J. Cima, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 169, (1990) 393.

[45] H.Yamane, T. Hirai, K. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Muto, M. Hasei and H. Kurosawa J. Appl. Phys., 69, (1991) 7948.

[46] H. Kurosaki, T. Yuasa, T. Maeda, Y. Yamada, K. Wada and I. Hirabayashi, Physica C, 938, (2001) 357-360.

[47] T. Kumagai, H.Yamasaki, K.Endo, T.Manabe, H.Niino, T.Tsunoda, W.Kondo and S.Mizuta, Japan. J. Appl. Phys. 32, (1993) L1602.

[48] T. Manaba, I.Yamaguchi, S.Nakamura, W.Kondo, T.Kumagai and S.Mizuta, J. Mater.Res. , 10, (1995)1635.

[49] Isidor I. Rabi, USA Nobel Prize in Physics 1944, "for his resonance method for recording the magnetic properties of atomic nuclei"

Table des matières

II. 1. Introduction 41

II. 1. A. Rappels théorique sur le comportement de la nucléation et de la croissance dans les films minces 41

II. 2. A. 1. Nucléation 41

II. 2. A. 2. Énergie libre de volume 44

II. 2. A. 3. Énergie interfaciale 46

II. 2. A. 4. Énergie de liaison 49

II. 2. A. 5. Énergie de liaison incohérente 49

II. 2. A. 6. Énergie de liaison cohérente 51

II. 2. A. 7. Énergie de liaison biaxiale 53

II. 2. A. 8. Taux de nucléation 53

II. 2. A. 9. Mécanisme de nucléation en régime dynamique 54

II. 2. A. 10. Croissance 57

II. 2. A. 10. a. Croissance en phase amorphe 57

II. 2. A. 10. b. Migration du joint de grain dans un matériau polycristallin (à température constante) 60

II. 3. B. Diagramme de phase du système Ce – O 64

II. 3. B. 1. Modèle thermodynamique du système cérium oxygène 64

II. 3. B. 1. a. Revue de la littérature 65

II. 3. B. 1. b. Structure de l'oxyde de cérium 66

II. 3. B. 1. c. Diagramme de phase du système Ce – O 68

II. 4. C. Diagramme de phase du système La – Zr – O 70

II. 4. C. 1. Structure de la couche $La_2Zr_2O_7$ 70

II. 4. C. 2. Digramme de phase du système $La_2O_3 – ZrO_2$ 71

II. 5. D. Chimie des précurseurs 72

II. 5. D. 1. Processus du sol gel 74

II. 5. D. 1. a. Les alkoxydes 75

II. 5. D. 1. b. Formation des ligands hydroxo (hydrolyse) 76

II. 5. D. 1. c. Formation des ligands « ol » et « oxo » 77

II. 5. D. 2. Processus de la décomposition métallo - organique (MOD) 78
II. 5. D. 2. a. Carboxylates 79
II. 5. D. 2. b. β-dicétonates 79
II. 5. D. 2. c. Processus hybrides et cas des multiéléments 80
II. 5. D. 2. d. Stabilisation des alkoxydes : formation de chelates 81
II. 5. D. 3. Avantages et inconvénients des différents procédés 81
II. 6. Conclusion 82
II. 7. Références 83

II. 1. Introduction

Dans ce chapitre on a rappelé la théorie sur le comportement de la nucléation et de la croissance dans les films minces. Une approche pour la nucléation en régime dynamique est revue qui utilise la vitesse de montée au cours des traitements thermiques comme paramètre. Une partie a été consacrée à l'étude du diagramme de phase du système cérium – oxygène en se focalisant sur la plage de température où on attend la formation du système CeO_{2-x} par voie chimique. La clôture de ce paragraphe porte sur la chimie des précurseurs pour les procédés sol-gel et la technique de décomposition métal – organique (MOD).

II. 1. A. Rappels théoriques sur le comportement de la nucléation et de la croissance dans les films minces

II. 2. A.1. Nucléation

Pour modéliser les transformations de cristallisation d'un film mince nous faisons appel aux mécanismes de nucléation hétérogène à l'interface substrat/film et à ceux de nucléation homogène pouvant se produire dans le cœur du film. Ainsi nous explicitons dans la suite les forces mises en jeu et les barrières thermodynamiques à la nucléation homogène et hétérogène [1- 3]. Nous considérons dans cette partie des films obtenu par sol gel ou MOD dans lesquels toute la matière est déposée au début du processus au contraire des techniques physiques dans les quelles la matière est apporté progressivement. De ce point de vue les films que nous traitons se comportent comme des céramiques très minces où les énergies de surface vont jouer un rôle prépondérant.

Pour la nucléation homogène d'une cristallite sphérique à l'intérieur d'un film amorphe la variation de l'énergie libre de Gibbs est donné par :

$$\Delta G_{Homo} = V.(\Delta G_v + \Delta G_e) + A.\gamma \qquad \text{(II.A .1)}$$

Où V est le volume de germe, A est surface du germe dans la phase amorphe d'où il est issu, ΔG_v est la différence d'énergie libre par unité de volume, ΔG_e est la différence d'énergie élastique ou énergie de contrainte élastique par unité de volume et γ est l'énergie d'interface de la surface récemment formée. Sur la figure II.A.1 nous montrons la variation de l'énergie libre d'une couche mince amorphe dans laquelle commence la nucléation d'une cristallite sphérique.

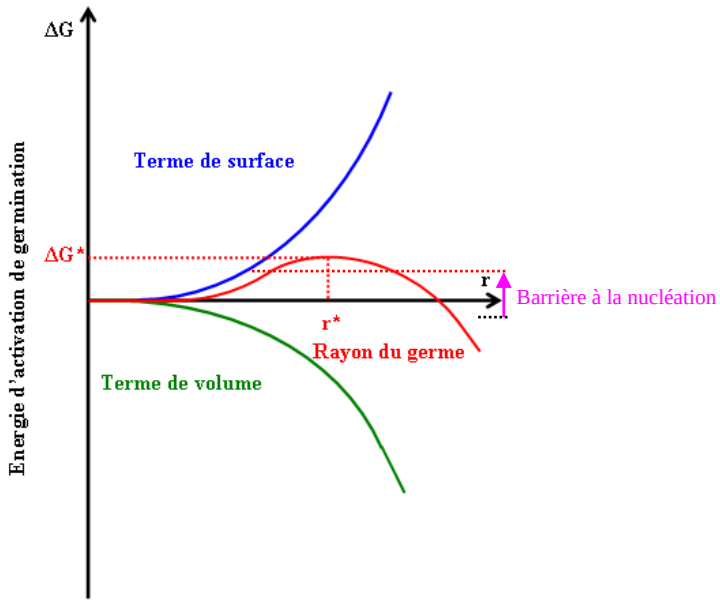


Figure II. A. 1. Variation de l'énergie libre à la nucléation d'une cristallite sphérique en fonction du rayon du germe.

L'énergie libre au début de la cristallisation du système (films amorphe et germe) est associée à l'augmentation de l'énergie de surface du système dans lequel se produit des germes sous critique. Avec l'augmentation de la taille des germes, le terme d'énergie libre de volume devient dominant, il en résulte une diminution de l'énergie libre du système. Le résultat de ces deux effets compétitifs donne un maximum à l'énergie libre, appelée barrière d'énergie libre de nucléation. Les germes de rayon inférieur au rayon critique $\left(r < r^*\right)$, c'est à dire les germes sous critique tendent, à être consommé et ceux avec des rayons plus grand que la valeur critique $\left(r > r^*\right)$ tendent à se développer. Ces deux tendances se produisent parce qu'elles mènent à diminuer l'énergie libre globale du système. La barrière d'énergie pour une nucléation homogène stable est donnée par annulation de la dérivée de l'équation (II.A.1):

$$\Delta G^*_{\text{homo}} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_e)^2} \qquad \text{(II.A.2)}$$

Les inhomogénéités, telles que les surfaces internes et externes ou autres défauts, peuvent réduire de manière significative la barrière d'énergie de nucléation. Ainsi la nucléation qui est plus stable thermodynamiquement sur ces emplacements est désignée comme nucléation hétérogène. Un germe ayant la forme d'un chapeau sphérique provoque une augmentation

d'énergie de surface plus faible que la sphère de rayon équivalent demandée par la nucléation homogène. La forme du chapeau et ainsi l'énergie de barrière de nucléation dépendent de la combinaison des forces de tension de surface. Le rapport entre ces forces est donné par:

$$\gamma_{sa} = \gamma_{ca}\cos(\Theta) + \gamma_{sc} \qquad \text{(II.A.3)}$$

Où l'indice s représente le substrat, c indique le germe cristallin et a représente la partie amorphe. L'énergie interfaciale entre la partie amorphe et le substrat est γ_{sa} . γ_{sc} et γ_{sc} sont respectivement les énergies interfaces nouvellement crées entre le germe et la matrice, le germe et le substrat. L'angle de contact entre le germe et le substrat est Θ, et la barrière d'énergie de nucléation réduite proportionnellement à $\cos\Theta$. Un schéma du modèle sphérique de la nucléation hétérogène sur un substrat est illustré sur la figure II.A.2. Dans cette représentation l'angle de contact est approximativement 60°, ce qui diminue la barrière de nucléation d'environ 50%. La relation entre la barrière d'énergie de nucléation hétérogène et de nucléation homogène peut être décrite plus exactement en fonction de l'angle de contact, pour $\Theta \neq 0$, selon :

$$\Delta G_{hetero} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_e)^2} \times \frac{(2+\cos\Theta)(1-\cos\Theta)^2}{4} \qquad \text{(II.A.4)}$$

Où ΔG_{hetero} est la barrière de la nucléation hétérogène.

Dans l'équation. II.A.4, on remarque que lorsque l'angle de contact Θ tend vers zéro l'expression dépendant de Θ tend vers zéro, et par conséquent, la barrière de nucléation s'annule. Cependant, la cristallisation dans ces conditions n'est généralement pas observée à basse température en raison de la « barrière cinétique» à la cristallisation car la mobilité atomique est suffisamment réduite pour ralentir les phénomènes de transport requis pour la formation de l'état cristallin.

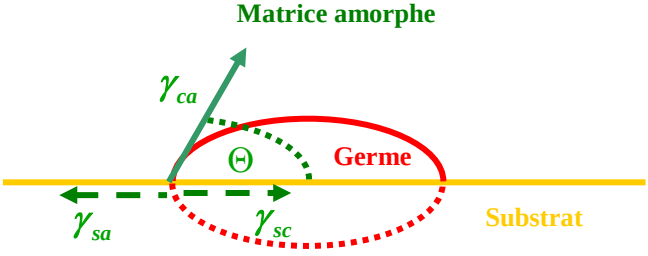


Figure II.A.2. Schéma du modèle de chapeau sphérique impliqué dans la nucléation

hétérogène.

II. 2. A. 2. Énergie libre de volume

La force d'entraînement du processus de nucléation est la différence entre de l'énergie libre en volume du film amorphe obtenu par sol gel ou MOD et celle du film cristallin, comme illustré sur la Figure II. A. 3. L'état d'énergie libre plus élevé du film amorphe comparé au film fondu est dû à une faible densité, à une grande surface développée et à une grande quantité en hydroxyle du film [4] ou aux liaisons organiques du polymère. Cependant, cette différence d'énergie libre de volume peut être réduite par des processus de relaxation structural, qui se produisent lors de nucléation dans les matrices amorphes [5- 7]. La relaxation structurale consiste en un réarrangement des atomes dans une structure plus favorable énergétiquement et plus proche de celle du solide, par rupture de liaisons ou par des modifications des angles de liaisons et des longueurs de liaisons, sans par autant former réellement une phase cristalline. La relaxation structurale est favorisée si la diffusion est cinétiquement limitée (c'est à dire à basse température) [7].

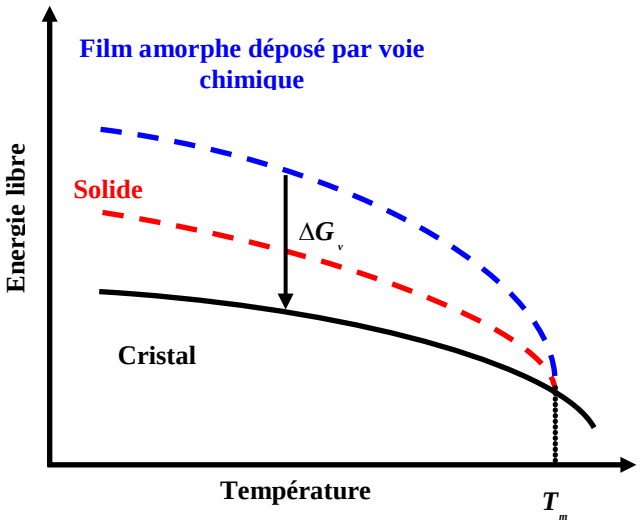


Figure II.A.3. Diagrammes d'énergie libre pour un film amorphe obtenu par sol gel ou

MOD, un film cristallin et un film fondu en équilibre avec le solide [4].

La différence d'énergie libre de volume entre le film fondu et la phase cristalline est donnée par des grandeurs thermodynamiques classiques:

$$\Delta G_v = \Delta H_f - \int_{T}^{T_m} \Delta C_p dT - T\,\Delta S_v \qquad \text{(II.A.5)}$$

avec

$$\Delta S_v = \Delta S_f - \int_T^{T_m} \Delta C_p \frac{dT}{T} \qquad \text{(II.A.6)}$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion, ΔS_f l'entropie de fusion, T_m est la température de fusion, et ΔC_p est la différence de la capacité calorifique entre la phase cristalline et la phase amorphes initiale, $\Delta C_{p-cryst} - \Delta C_{p-amor}$. Cette théorie est faite pour la phase fondue. Nous admettons comme d'autres qu'elle peut être étendue à la phase amorphe.

La différence d'énergie libre de volume peut être calculée directement en employant les équations II.A.5 et II.A.6 et en utilisant les valeurs connues de la température de cristallisation. Cependant, seulement quelques mesures de capacité calorifique ont été effectuées sur les matériaux amorphes [8]. Pour surmonter cette limitation, des approximations doivent être utilisées pour estimer le changement d'énergie de volume à la cristallisation. En 1950, Turnbull [9] a dérivé une approximation pour la variation d'énergie libre molaire naissante au cours de la cristallisation d'un liquide surfondu. Il a supposé que la différence de l'énergie libre de volume entre les deux phases était nulle à la fusion, parce que ces phases sont en équilibre l'une avec l'autre.

En substituant l'expression de l'entropie

$$\Delta S_v = \Delta H_f / T_m \qquad \text{(II.A.7)}$$

dans la loi fondamentale de la thermodynamique

$$\Delta G_v = \Delta H_s - T\Delta S_v \qquad \text{(II.A.8)}$$

Turnbull a obtenu une expression pour l'énergie libre de volume, en supposant qu'il y a pas de changement de la capacité calorifique entre les deux états ($\Delta C_p = 0$):

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f (T_m - T)}{T_m} \qquad \text{(II.A.9)}$$

où ΔH_f T_m, et T sont respectivement la chaleur de fusion, la température de fusion, et la température réelle. Cette expression linéaire offre une approximation raisonnable pour de faibles surfusions (plus petites que 50°C ou 0.1.T_m) [10, 11] dans les systèmes vitreux, et est bien vérifiée dans les métaux purs, où ΔC_p est très petit [11]. Cependant, pour une large gamme de surfondus comme les alliages vitreux ou les polymères, l'expression simple de Turnbull devient invalide, à cause de la différence entre la capacité calorifique des phases

surfondues et fondues.

Dans la suite, Hoffman [12], Thompson et Speapen [11] ont développé des approximations alternatives, qui sont respectivement appropriées aux matériaux de grand et de petit ΔC_p, bien qu'ils n'exigent aucune connaissance exacte de ΔC_p. De grandes variations de la capacité calorifique ont été observées dans des matériaux ayant des températures de transition vitreuses différentes, notamment dans les verres, ou des polymères, alors que de petites différences de capacité calorifiques sont observées dans les métaux amorphes ou les alliages, aussi bien que dans la plupart des oxydes amorphes dérivés des méthodes sol gel [11] Les approximations de Hoffman et de Thompson sont données par :

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f .(T_m - T)}{T_m}\left(\frac{T}{T_m}\right) \text{ (Hoffman; grand } \Delta C_p) \qquad \text{(II.A.10)}$$

et

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f .(T_m - T)}{T_m}\left(\frac{2T}{T_m + T}\right) \text{(Thompson; petit } \Delta C_p) \qquad \text{(II.A.11)}$$

Où $\frac{T_m - T}{T_m}$ est appelé surfusion

Ces approximations concernant un fondu ont été calculées pour le liquide en équilibre avec les matériaux vitreux (verre) et sont basées sur la condition que la fusion est refroidie sous T_m en évitant la nucléation de la phase cristalline thermodynamique stable qui conduit à la formation des matériaux vitreux ou amorphes. Les amorphes dérivent du processus sol gel ou MOD sont créés très en dessous de la température de transition vitreuse où disparaît le volume libre et conduisent donc à des phases de volume molaire plus grand (structure plus ouverte) et ayant une énergie libre de volume plus élevé, comme montré figure II.A.3.

II. 2. A. 3. Énergie interfaciale

L'énergie interfaciale est, par définition, l'énergie exigée pour créer une unité structurale à la surface [13]. Si une des phases est gazeuse, l'énergie interfaciale s'appelle aussi l'énergie de surface. Pour les interfaces solides, l'énergie interfaciale peut également être définie comme le travail idéal de clivage par unité de surface pour créer la nouvelle surface [14]. Dans la réalité le clivage n'est pas idéal, parce que le travail doit être dépensé dans une déformation plastique et est évacuée sous forme de chaleur.

Il est généralement supposé qu'un germe homogène dans une matrice amorphe est de forme sphérique (ou légèrement ellipsoïde) dû à la minimisation du rapport surface/volume

[15]. A mesure que le rayon critique augmente, ce rapport diminue, et d'autres effets, incluant des énergies interfaciales anisotropes peuvent devenir dominants [15]. Dans ces conditions, il pourrait être thermodynamiquement plus favorable de former une cristallite non sphérique ou même de forme rectangulaire ou triangulaire, afin de minimiser les surfaces de forte énergie ou certaines orientations du cristal. Comme la taille d'un germe dérivé des procédés sol gel ou MOD est approximativement 2 nm, le rapport surface/volume vaut 3 x 10^9 m^{-1} donnant un rôle prépondérant à la surface. Pendant le processus de croissance, ce rapport diminue de manière significative, et à 50 nm, taille typique de grains obtenus en couches minces par sol gel [16], il est 25 fois plus petit.

Les interfaces cristal/cristal peuvent être classées en trois différentes catégories selon la cohérence de l'interface. Un schéma des trois types d'interfaces, cohérente, semi cohérente, et incohérente, est montré sur la figure II. A. 4. Dans les interfaces cohérentes (II.A.4.a), nous trouvons une bonne continuité des plans atomiques et des rangées atomiques à travers l'interface, alors que pour l'interface incohérente (II.A.4.b), l'assemblage atomique est suffisamment faible pour qu'il n'y ait aucune correspondance entre les plans atomiques et des rangées en travers de l'interface, même localement. Les interfaces Semi cohérentes (II.A.4.c) sont les interfaces les plus communes, et montrent un certain degré d'arrangement atomique, où la continuité des plans du réseau et les rangées existent seulement localement dans quelques régions le long de l'interface. C'est le cas pour les hétéro-épithaxies que forment nos matériaux. Les contraintes à l'interface sont dues aux désaccords de maille des deux matériaux, et sont principalement prise en compte par leur dis1ocations à proximité du plan de l'interface (II.A.4.c). Les valeurs typiques d'énergie interfaciale pour les interfaces cohérentes, semi cohérentes, et incohérentes sont respectivement 0.05- 0.2 J/m^2, 0.2-0.8 J/m^2, et 0.8-2.5 J/m^2, [17]. En comparaison, les énergies de surface des métaux et des oxydes sont généralement de l'ordre de 1.0-5.0 J/m^2 (mesurées sous vide [2]).

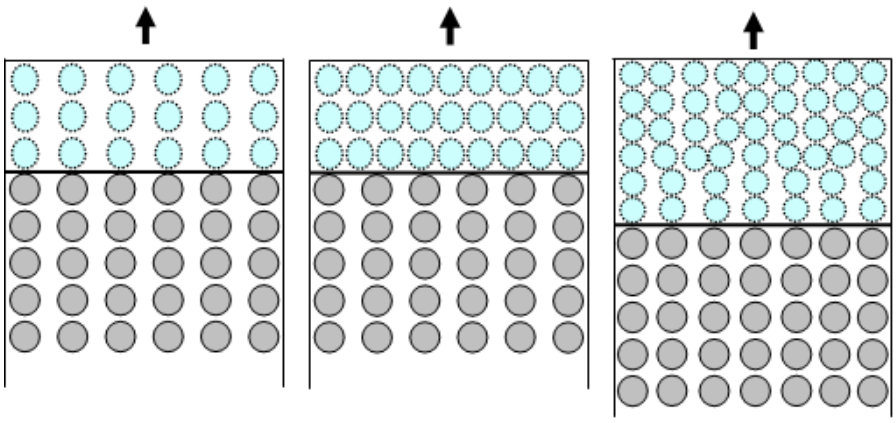


Figure II.A. 4. Schéma d'interfaces : (a) Cohérente, (b) incohérente et (c) semi cohérente [18].

La technique des équilibres multiphasées est la méthode la plus commune pour la mesure des angles diédriques en équilibre au joint de la frontière d'interphase, comme la figure II.A.5 le montre pour le cas de deux grains. Les angles diédriques en équilibre sont reliés par les rapports :

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SV} \cos\left(\frac{\Psi}{2}\right) \qquad \text{(II.A.12)}$$

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos\left(\frac{\Phi}{2}\right) \qquad \text{(II.A.13)}$$

$$\gamma_{SS} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\Theta) \qquad \text{(II.A.14)}$$

où γ_{SS} γ_{SV} , et γ_{LV} sont respectivement les énergies, solides-solides (joint de grains), solide - vapeur, solide - liquide, et de liquide - vapeur, alors que Ψ , Φ , et Θ sont respectivement les angles diédriques du solide - vapeur, du solide - liquide, et de l'angle de mouillage.

Des valeurs pour les énergies d'interfaces peuvent être estimées par des simples calculs basés sur les modèles des liaisons interrompues [17,19]. Howe [17], a calculé l'énergie d'interface du système Or / Nickel et a trouvé une valeur de (0,107 J/ m^2), qui est de 30% plus élevé que la valeur expérimentale déterminée (0,071 J/m^2) [21]. Ceci prouve que ce modèle simple surestime l'énergie de surface réelle de manière significative, parce qu'il ne permet pas la relaxation des atomes, ou un réarrangement pour minimiser toute l'énergie de surface ou l'énergie d'interface.

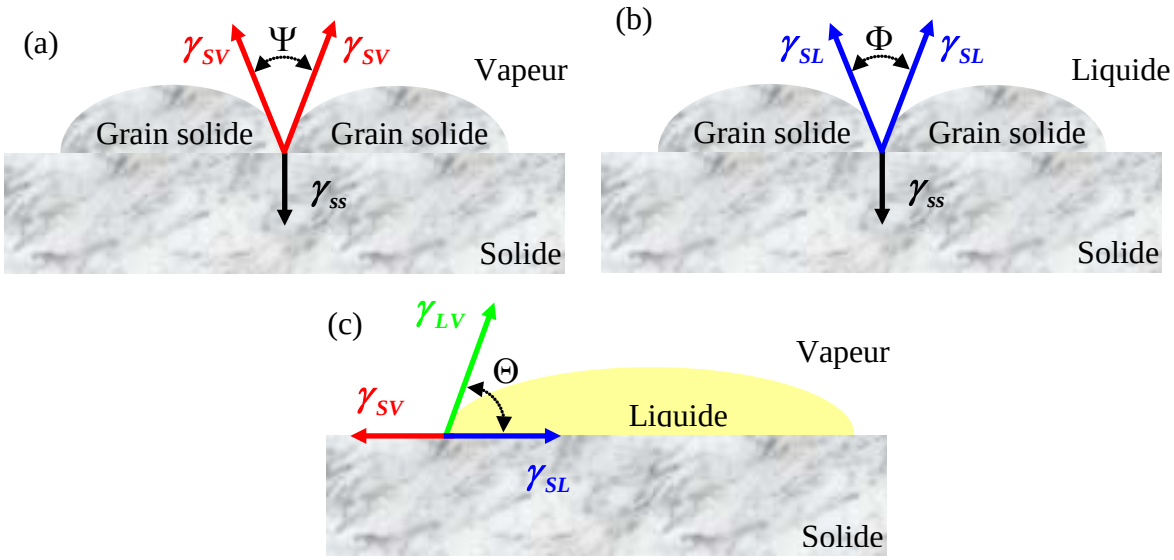


Figure 2.A.5. Schémas d'équilibre de l'angle diédrique aux interfaces : a) interfaces solide - vapeur, (b) solide - liquide, (c) liquide - vapeur [2,20].

II. 2. A. 4. Énergie de liaison

La nucléation et d'autres transformations impliquent généralement des changements de volume entre la phase parente et la phase cristalline nouvelle. Si la phase parente est liquide ou vapeur, la faible viscosité de la matrice compense par écoulement l'effort de déformation dû au changement de volume [21,22]. Dans ce cas l'énergie élastique (de l'éq. II.A.1) n'a pas de rôle principal, et sa contribution dans la variation de l'énergie libre peut être négligée.

Dans les systèmes cristallins rigides, la matrice cristalline peut être contrainte par les volumes transformés, avant que la relaxation plastique (dislocation, fluage,..) se produise [15]. Dans ce cas, l'énergie élastique doit être prise en compte. Comme nous avons distingué par l'énergie interfaciale le caractère cohérent ou non de l'interface nous devons distinguer pour l'énergie élastique les interfaces cohérentes et non cohérentes [15]. Remarquons que cette différence disparaît dans le cas d'un germe sphérique, car l'énergie d'interface domine dans les germes critiques en raison du rapport très élevé surface/volume [15].

L'énergie de contrainte élastique incohérente est plutôt associée à une variation de volume qui est fonction du volume du cristal, qu'à certains types de plans cristallins. Ainsi l'énergie de contrainte élastique est inférieure à l'énergie élastique car la contribution de la contrainte de cisaillement à l'énergie de contrainte élastique incohérente est supposée nulle [15].

Il y a peu d'exemple d'études de l'énergie de contrainte élastique au cours de la nucléation dans les matériaux non amorphes. Dans les matériaux amorphes DeCristofaro et al [23] ont étudiés la densité des métaux amorphes magnétique au cours de la nucléation en utilisant un lecteur magnétique à haute définition. Ils ont montré que la contrainte d'élongation causée par la nucléation était entièrement compensée par la matrice amorphe. La plus forte contrainte était trouvée à proximité de l'interface et un changement du champ de contrainte détecté dans la matrice jusqu'à une distance égale à 5 fois la taille du nucleus (5nm). Cependant, ces contraintes sont faibles, en raison de la grande flexibilité des liaisons et de leurs angles [24]. Il n'y a pas d'indication de contrainte à l'intérieur d'un nucleus. Ces données sont confirmées par simulation en utilisant la dynamique moléculaire [25].

II. 2. A. 5. Énergie de liaison incohérente

Dans l'hypothèse que les effets de l'énergie élastique ne concernent que la phase parente, Nabarro a calculé le changement de l'énergie de contrainte élastique incohérente avec la forme du germe. La variation d'énergie de contrainte incohérente par unité de volume au

centre de la matrice peut être écrite comme [15]

$$\Delta G_e = 2\mu C(\varepsilon)^2 f(\Phi) \quad \text{(II.A.15)}$$

avec

$$C = \frac{3B}{3B + 4\mu} \quad \text{(II.A.16)}$$

$$B = \frac{E.\mu}{3(3\mu - E)} \quad \text{(II.A.17)}$$

où μ est le module de cisaillement de la phase parente, C est une constante, B et E sont, respectivement, le module du volume et le module de Young de la phase parente, qui est supposé isotrope, ε est la valeur de la contrainte basée sur la différence de volume entre la phase parente et le germe, et f (Φ) est une fonction basée sur les calculs de Nabarro [15]. La figure II.A.6 montre les calculs de Nabarro sur la variation de l'énergie de tension incohérente en fonction de la forme, où R et y sont les axes principaux du germe ellipsoïdal. La valeur de l'énergie élastique incohérente peut être sensiblement réduite si le germe prend la forme d'une couche ou d'une aiguille, contrairement à l'énergie élastique cohérente (voir ci-dessous). Si l'énergie élastique est le seul terme à être considéré, la forme du germe se rapproche le plus d'une couche mince, en raison de l'anisotropie du tenseur de rigidité de la matrice. Pour un germe de cette forme, cependant, la valeur de l'énergie de surface est plus grande que pour un germe sphérique, en raison de l'augmentation du rapport surface/volume. La forme réelle du germe sera fixée en minimisant toute l'énergie c'est-à-dire en prenant en compte l'anisotropie et le rapport surface/volume.

Il est important de noter que l'approche de la contrainte incohérente est aussi utilisée dans les systèmes où l'interface est semi cohérente. Dans ce cas le raccordement entre les deux structures cristallines à travers l'interface est facilité par des dislocations périodiques normales à l'interface.

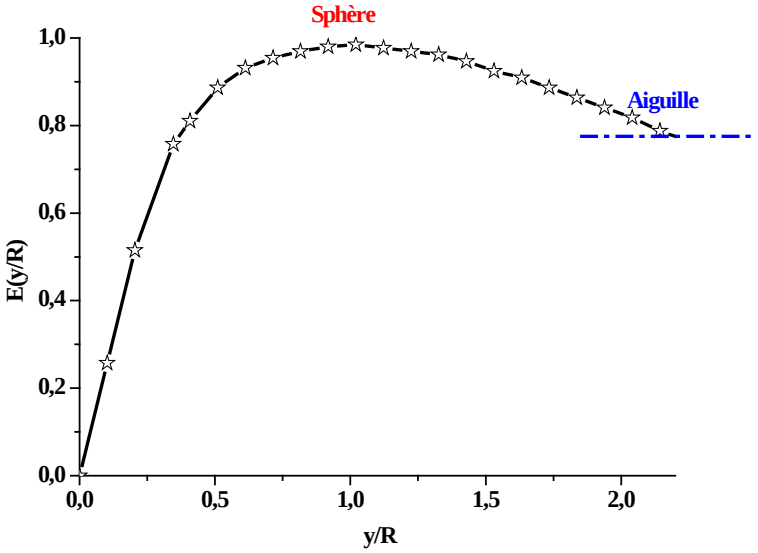


Figure II. A.6. Variation relative de l'énergie de contrainte élastique incohérente pour un ellipsoïde. Après Nabarro [15].

II. 2. A. 6. Énergie de liaison cohérente

Dans le cas d'une interface cohérente on peut calculer l'énergie de contrainte élastique de la façon suivante. L'énergie élastique dans un cristal dérive de la loi de Hooke, qui décrit les rapports entre contrainte et tension:

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l=1}^{k,l=3} s_{ijkl}\sigma_{kl} \qquad \text{(II.A.18)}$$

où

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^{k,l=3} c_{ijkl}\varepsilon_{kl} \qquad \text{(II.A.19)}$$

où ε (= $\Delta l / l$) est la déformation, σ la contrainte, s_{ijkl} le tenseur d'élasticité, c_{ijkl} le tenseur de rigidité , en notation tensorielle. En utilisant la notation de matrice réduite (6 x 6), nous pouvons écrire pour le tenseur de rigidité dans une notation avec deux indices:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{j=6} c_{ij}\varepsilon_j \qquad \text{(II.A.20)}$$

Pour un cristal sous contrainte (compression ou extension), le travail par unité de volume peut être exprimé comme :

$$dW = \sigma_i d\varepsilon_i \qquad \text{(II.A.21)}$$

Si cette variation de travail est réversible et isotherme, Il sera égal au changement de l'énergie libre. Ainsi, le changement correspondant à l'énergie élastique cohérente par unité de volume est donné par :

$$\Delta G_e = \frac{1}{2}\sum c_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j \qquad \text{(II.A.22)}$$

Selon le type du cristal, la symétrie dans le cristal réduit le nombre de termes c_{ij} indépendant, et ainsi le nombre de termes dans l'équation II.A.22. Pour plus de détaille on peut se référer au livre de Nye "Physical Properties of Crystals" [26]

Malheureusement, les solutions numériques exactes pour l'énergie élastique exigent la connaissance d'un ensemble complet de constantes de rigidité pour certains types de cristaux, qui sont disponibles uniquement pour quelques cristaux simples. Pour les matériaux polycristallins, la détermination des constantes de rigidité est bien plus difficile, parce que chaque grain est contraint par les grains voisins, ce qui modifie les constantes de rigidité dans les différentes directions de déformation. Par conséquent, les solutions exactes pour trouver l'énergie élastique liée à un germe sous contrainte dans une matrice amorphe rigide ne sont pas possibles. Par contre dans ces situations, des approximations mathématiques sont utilisées pour calculer la matrice de rigidité. La méthode la plus utilisée est basée sur les intégrales elliptiques développées par Eshelby, pour laquelle seulement le coefficient de Poisson et le module de cisaillement (module d'Young) sont nécessaires. Pour le cas le plus simple, c'est à dire, un germe sphérique, l'énergie élastique cohérente par unité de volume du germe peut être écrite comme [27] :

$$\Delta G_{sc} = \frac{2}{9}\mu\left(\varepsilon^T\right)^2\frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \qquad \text{(II.A.23)}$$

avec

$$\varepsilon^T = 9\left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right)\varepsilon \qquad \text{(II.A.24)}$$

où ΔG_{sc} est l'énergie de contrainte élastique cohérente, ε^T est la déformation de transformation sans contrainte, ε est la déformation, ν est le coefficient de Poisson et μ est le module de cisaillement.

II. 2. A. 7. Énergie de liaison biaxiale

Si les contraintes sont en grande partie biaxiales, comme dans le cas des couches minces, la variation d'énergie élastique par unité de volume peut également être exprimée comme :

$$\Delta G_e = M\varepsilon^2 \qquad \text{(II.A.25)}$$

où M est le module biaxial et ε la déformation. Tandis que pour les matériaux amorphes on s'attend à ce que le module soit isotrope, pour les matériaux cristallins le module biaxial dépend de la direction cristallographique [hkl], qui est par définition normale au plan du film. Le module amorphe peut être estimé en faisant la moyenne du module biaxial des orientations [100], [110], et [111] [28].

Des efforts intrinsèques importants peuvent se produire pendant la coalescence, pyrolyse, ou en exposant les films déposés à fortes variations de la température. La contrainte modifiée par la différence de la dilatation thermique peut être écrite comme :

$$\varepsilon = \frac{V_{ma}.(1+\alpha_a T_p) - V_{mc}.(1+\alpha_c T_p)}{3V_{mc}.(1+\alpha_c T_p)} \qquad \text{(II.A.26)}$$

où $\alpha_a(\alpha_c)$ est la dilatation thermique de la phase amorphe (cristalline), et V_{ma} et V_{mc} sont respectivement, les volumes molaires de la phase amorphe et cristalline. T_p indique la température du traitement.

II. 2. A. 8. Taux de nucléation

Selon la théorie classique de la nucléation, la densité de germes critiques produite par unité de temps et supposé pour une montée instantanée à la température T est donnée par :

$$n^* = N_v \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \qquad \text{(II.A.27)}$$

où N_v est le nombre de molécules par unité de volume pour une nucléation homogène ou la densité de sites de nucléation sur l'interface dans le cas d'une nucléation hétérogène. ΔG *

est la barrière d'énergie libre de nucléation. Sur la figure II. A. 7 nous présentons la variation de la densité de germes critiques en fonction de la température pour un ΔG^*grand et un ΔG^*petit.

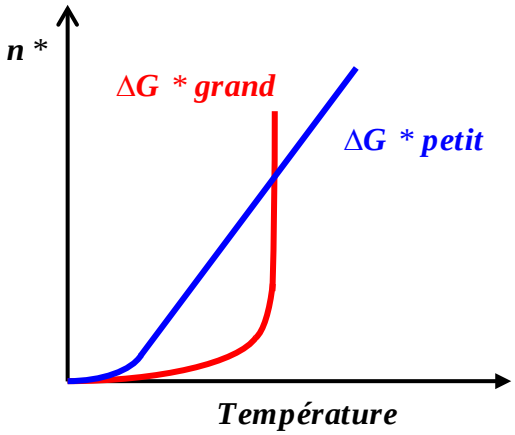


Figure II. A. 7. Variation de la densité de germes critique en fonction de la température pour ΔG^*grand (en rouge) et ΔG^*petit (en bleu).

Le nombre de germes stables ainsi formés avec le temps par unité de volume peut être exprimé comme :

$$I_v = \nu.n^* \qquad \text{(II.A.28)}$$

Où ν est la fréquence d'un saut d'un atome à travers l'interface.

La dépendance avec la température de la fréquence du saut est donnée par :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \text{(II.A.29)}$$

Où ν_0 est la fréquence de vibration d'un atome, R est la constante des gaz parfait et E_a est l'énergie d'activation pour le saut atomique.

En conclusion, substituant les équations II.A.27 et II.A.28 dans II.A.29, le taux de nucléation peut être écrit

$$I_v = \nu_0 N_v \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)\right].\left[\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\right] \qquad \text{(II.A.30)}$$

II. 2. A. 9. Mécanisme de nucléation en régime dynamique

La nucléation a une grande influence sur la cristallisation. I1 est donc nécessaire de traiter le mécanisme de la cristallisation à partir du stade de nucléation.

La nucléation se produit de préférence à l'interface matrice – substrat, par conséquent, en première approximation, on peut considérer que la nucléation est une germination aléatoire. Ainsi, dans ce paragraphe, nous pouvons formuler les hypothèses suivantes pour le processus de nucléation:

a - L'interface du substrat est supposé homogène et isotrope,

b - la nucléation s'effectue:

- soit en une seule étape et l'énergie d'activation apparente de nucléation E_n est l'énergie d'activation vraie,
- soit en une succession de plusieures étapes dont l'une, la j^{ème} est très lente, toutes les autres étant suffisamment rapides pour être considérées comme équilibrées.

Dans ce cas, on se ramène au processus précédent en posant que l'énergie d'activation apparente de nucléation est égale à [29- 31]:

$$E_n = E_{nj} + \sum_{i=1}^{i=j=1} \Delta H_{ni} \qquad \text{(II.A.31)}$$

Où E_{nj} est l'énergie d'activation vraie de la j^{ème} étape et ΔH_{ni} la variation d'enthalpie de toutes les étapes i précédant l'étape j .

c - les N_o sites de nucléation potentielle initiaux ont tous la même probabilité de devenir des nucleis en état de croître.

Dans ces conditions, d'après P. Barret [32], cette transformation peut être traitée suivant la théorie du complexe activé. Ainsi, lorsque l'échantillon est isotherme à la température T , il se crée au sein de l'interface du substrat, au cours du temps t , un nombre N de nucleis donné par la relation:

$$N = N_0\left[1 - \exp\left\{-K_0(T)t\right\}\right] \qquad \text{(II.A.32)}$$

avec

$$K_0(T) = \frac{kT}{h}\exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \qquad \text{(II.A.33)}$$

où k constante de Boltzmann, h constante de Planck, ΔS_n l'entropie d'activation de nucléation, E_n l'énergie d'activation apparente de nucléation, et N_o le nombre de sites de nucléation potentielle par unité de volume.

En régime dynamique, on peut considérer la montée en température comme une succession d'isothermes de durée dt (figure II. A. 8).

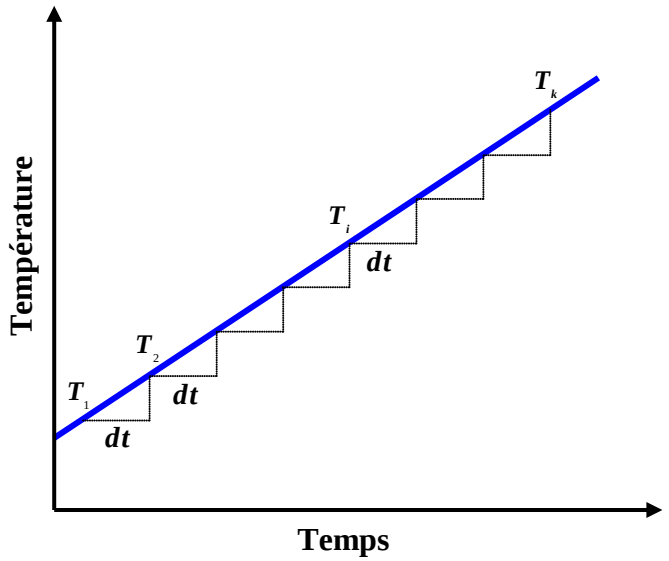


Figure II. A. 8. Evolution de la température en fonction du temps

On en déduit le nombre de nucléis dN_1 apparaissant à T_1, lorsque l'échantillon est isotherme à cette température pendant une durée dt. D'après la relation (II.A.32), nous obtenons :

$$\begin{aligned} dN_1 &= \mathrm{M}(T_1, dt) \\ &= N_o[1-\exp(-K_o dt)] \\ &\approx N_o K_o dt \\ &\approx \frac{N_o}{h} kT \exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right)\exp\left(-\frac{E}{kT_1}\right)dt \end{aligned} \qquad \text{(II.A.34)}$$

Le nombre de nucleis dN_i obtenu lorsque l'échantillon est isotherme à T_i sera

$$\begin{aligned} dN_1 &= N_0 K_0(T_i)\,dt \\ &\approx \frac{N_o}{h} kT_i \exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right)\exp\left(-\frac{E}{kT_i}\right)dt \end{aligned} \qquad \text{(II.A.35)}$$

Le nombre total de nucleis obtenus, lorsque la température passe de T_1 à T_k est

$$\begin{aligned} N(T_k) &= dN_1 + dN_2 + \ldots\ldots + dN_i + \ldots\ldots + dN_k dt \\ &= N_o \sum_{i=1}^{k} K_0(T_i) dt \end{aligned} \qquad \text{(II.A.36)}$$

Comme la température est une fonction continue, la somme discrète devient une intégrale, et le nombre total de nucléides $N(T)$ obtenus en régime dynamique entre la température ambiante T_a et la température T sera:

$$N(T) = N_0 \int_{T_a}^{T} K_0(t).dt \qquad \text{(II.A.37)}$$

Où $\tau = vt + T_a$, v étant la vitesse de chauffage et t le temps.

Comme $dt = \frac{d\tau}{v}$, la relation (II.A.37) devient:

$$N(T) = \frac{N_0}{v} \int_{T_a}^{T} K_0(t).dt \qquad \text{(II.A.38)}$$

et en tenant compte de la relation (3)

$$N(T) = \frac{N_0 k}{vh}.\exp\left(\frac{DS_n}{k}\right)\int_{T_a}^{T} \text{texp}\left(-\frac{E_n}{kt}\right).dt \qquad \text{(II.A.39)}$$

Où il apparaît que le nombre de nucleis N est inversement proportionnel à la vitesse de chauffage. Cette expérience a été tentée avec succès par U. Köster [34] sur des films de silicium amorphe chauffés rapidement par un faisceau d'électrons.

II. 2. A. 10. Croissance

II. 2. A. 10. a. Croissance en phase amorphe

Dans les films obtenus à partir de solution (sol-gel, MOD), les cristallites nouvellement formées sont incluses dans une phase amorphe plutôt qu'entourées d'une phase cristalline. Si les cristallites commencent à croître, elles peuvent concurrencer la nucléation des nouveaux germes jusqu'à ce que la phase amorphe soit consommée ou que les germes empiètent les uns sur les autres. Le processus de croissance dépend, donc de la nature de l'interface de croissance et peut être décrit similairement à la croissance dans les verres, ou à partir d'un fondu. Dans la croissance standard ($\Delta S_f < 2R$), où l'interface est supposée rugueuse à l'échelle atomique, le taux de croissance est plus ou moins isotrope. En revanche, si la variation d'entropie pendant la croissance est grande ($\Delta S_f > 4R$) et si un nouveau plan atomique est formé, l'ajout d'atomes se produira seulement aux sites privilégiés ou aux marches. La croissance sera ainsi localisée à ces endroits.

Le modèle de croissance standard est basé sur la théorie de la transition d'état [35]. Dans cette théorie le taux de croissance est déterminé par la vitesse de réaction à l'interface, plutôt que par diffusion, le taux de la croissance isotrope (unité longueur/s) pour une interface

rugueuse à l'échelle atomique est donnée par :

$$u = \nu.a.\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta G_g^*}{RT}\right)\right] \qquad \text{(II.A.40)}$$

où ν est le taux de transformation [s^{-1}], de l'ordre de grandeur de la fréquence de Debye, *a* est la distance dont le cristal avance par couche atomique, qui est également appelée largeur de l'interface. ΔG_g^* est la force motrice de croissance, qui est semblable à l'énergie libre de barrière de nucléation. Pour un germe se développant sur un substrat, la variation du volume du germe et de sa surface sont donnés par :

$$dV = 4\pi r^2 dr\frac{(1+COS\Theta)(1-COS\Theta)^2}{4} \qquad \text{(II.A.41)}$$

et

$$dA = dA_1 + dA_2 = 8\pi r dr\frac{(1+COS\Theta)(1-COS\Theta)^2}{4} \qquad \text{(II.A.42)}$$

où dA_1 est l'aire dans le plan de l'interface, et dA_2 est l'aire du chapeau du nucleus. Par conséquent, la force motrice pour la croissance peut être écrite comme :

$$\Delta G_g^* = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial V} = \Delta G_v + \Delta G_e - \frac{\Delta\gamma_i + \Delta\gamma_s}{h} + \frac{\Delta\gamma_{ca}}{r} \qquad \text{(II.A.43)}$$

avec $h = r.f(\Theta)$, $\Delta\gamma_i = (\gamma_{sa} - \gamma_{sc})$ et $\Delta\gamma_{ca} = \gamma_{phase-cristalline} - \gamma_{phase-amorphe}$.

Comme pour le taux de nucléation, la fréquence de saut avec la température est donnée par :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \text{(II.A.44)}$$

où ν_0 est la fréquence de vibration d'un atome, R est la constante de gaz parfait, et E_a est l'énergie d'activation pour le saut atomique. Un schéma pour illustrer la signification de l'énergie d'activation pour le saut d'un atome à travers l'interface, E_a et la force d'entraînement pour la croissance, ΔG_g^*, sur le taux de croissance sont montrés sur la figure II.A.8. Cette illustration peut être également employée pour décrire le taux de nucléation discuté avant.

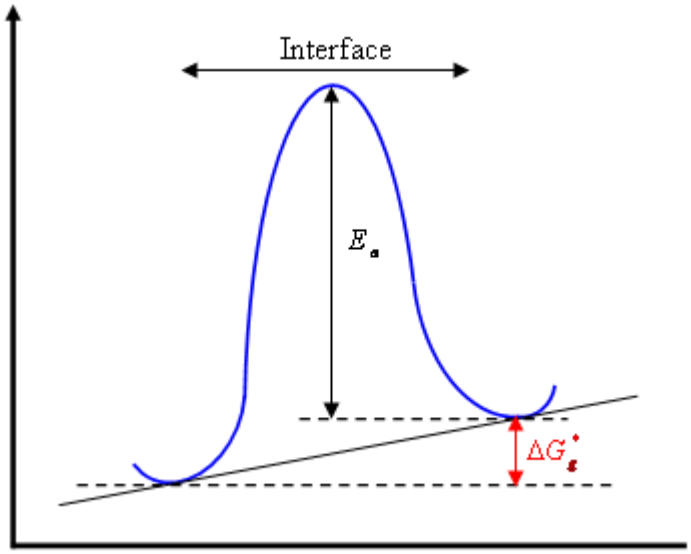


Figure II.A.8. Schéma illustrant l'énergie d'activation du saut E_a, et ΔG_g^* la force d'entraînement pour la croissance, d'après [21].

Le taux de croissance atomique sur une surface lisse à travers d'un matériau amorphe peut être écrit comme

$$u = a.\nu_0 \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \right] . \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_g^*}{RT} \right) \right] \qquad \text{(II.A.45)}$$

avec

$$-\Delta G_g^* = \frac{\partial(\Delta G)}{\partial V} = \frac{\partial\left(\left[\Delta G_v - \Delta G_e\right]\right).dV - \left[\Delta\gamma_i + \Delta\gamma_S\right].dA_1 + \gamma_{ca}.dA_2}{\partial V}$$

$$= \Delta G_v + \Delta G_e - \frac{\Delta\gamma_i + \Delta\gamma_S}{h} + \frac{\Delta\gamma_{ca}}{r'}$$

$$u = a.\nu_0 \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \right] . \left[1 - \exp\left(-\frac{-\Delta G_v - \Delta G_e + \frac{\Delta\gamma_i + \Delta\gamma_S}{h} - \frac{\Delta\gamma_{ca}}{r'}}{RT} \right) \right]$$

où a est l'épaisseur de l'interface, ν_0 est la fréquence du saut atomique à travers l'interface, E_a est l'énergie d'activation du saut atomique, et ΔG_g^* est la force motrice de la croissance des grains. Les termes qui constituent la force motrice sont définis comme suit : ΔG_v est la différence d'énergie libre de volume entre les phases amorphes et cristallines (cf, figure II. A.3). ΔG_e est l'énergie élastique, h est l'épaisseur du film, r' est le rayon du germe dans le

plan de l'interface, A_1 est l'aire de l'interface plane du grain en contact avec l'interface, A_2 est la surface de l'interface nucleus – matrice, $\Delta\gamma_i = (\gamma_{sc} - \gamma_{sa})$ est la différence de l'énergie d'interface entre les phases amorphes et cristallines et le substrat, $\Delta\gamma_s = (\gamma_{surface-c} - \gamma_{surface-a})$ la différence des énergies de surface des phases amorphes et cristallines, et $\Delta\gamma_{ca}$ est l'énergie interfaciale entre les phases cristallines et amorphes.

La croissance du germe est généralement guidé par la différence d'énergie libre de volume entre les phases amorphes et cristallines (ΔG_v). De plus, la minimisation des termes d'énergie interfaciale et de surface peut augmenter la force motrice de la croissance des grains. Ceci est dû au fait que pour un noyau situé sur l'interface, son énergie interfaciale avec le substrat est plus petite que l'énergie correspondant à l'interface amorphe-substrat $\gamma_{sc} > \gamma_{sa}$ Par conséquent, le germe se développe, et l'envahissement de la surface de l'interface abaisse son état d'énergie par $\Delta\gamma_i = (\gamma_{sc} - \gamma_{sa})$. La différence de l'énergie interfaciale agit ainsi en tant que force motrice supplémentaire pour la transformation. Le même principe est valable pour des nucleis liés à la surface avec $\gamma_{surface-c} > \gamma_{surface-a}$. Les termes d'énergie élastique et d'énergie interfaciale tendent à réduire la force d'entrainement en raison de la création de l'interface.

II. 2. A. 10. b. Migration du joint de grain dans un matériau polycristallin (à température constante)

La croissance d'un grain dans les matériaux polycristallins en volume est conduite par la réduction de la surface des joints de grains, qui réduit l'énergie libre globale du système. La force motrice de la croissance du grain peut être écrite comme :

$$\Delta G_g = -\int \gamma_{gb} dA \qquad \text{(II.A.46)}$$

où γ_{gb} { γ_{ss} } est l'énergie des joints de grain et A est la surface du joint du grain.

Si trois cristallites se rencontrent, la jonction des trois grains localise un pore, également connu en tant que point triple, formé des angles diédriques Ψ selon:

$$\Psi = 2\cos^{-1}\left(\frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{sv}}\right) \qquad \text{(II.A.47)}$$

Où γ_{gb} et γ_{sv} sont l'énergie du joint de grain et l'énergie interfaciale du solide/vapeur définis sur la figure II. A. 9. Dans les systèmes dérivés de solution (sol-gel, MOD), les angles diédriques dépassent 120°, indiquant que l'énergie de surface solide/vapeur est plus grande que l'énergie solide-solide du joint de grain [4]. Pendant le recuit, les pores se rétrécissent et disparaissent par la suite pendant que l'interface pore/grain migre vers le centre de courbure.

Il y a six mécanismes de base assurant le transport de matière pendant le frittage: diffusion en surface, évaporation/condensation à la surface, diffusion aux joints, diffusion intergranulaire, diffusion dans le réseau, et finalement, diffusion par le réseau de dislocations intergrains. Les six mécanismes de base sont illustrés sur la figure 2.A.10. Seulement les trois derniers chemins mènent à la densification du matériau polycristallin par élimination de la porosité.

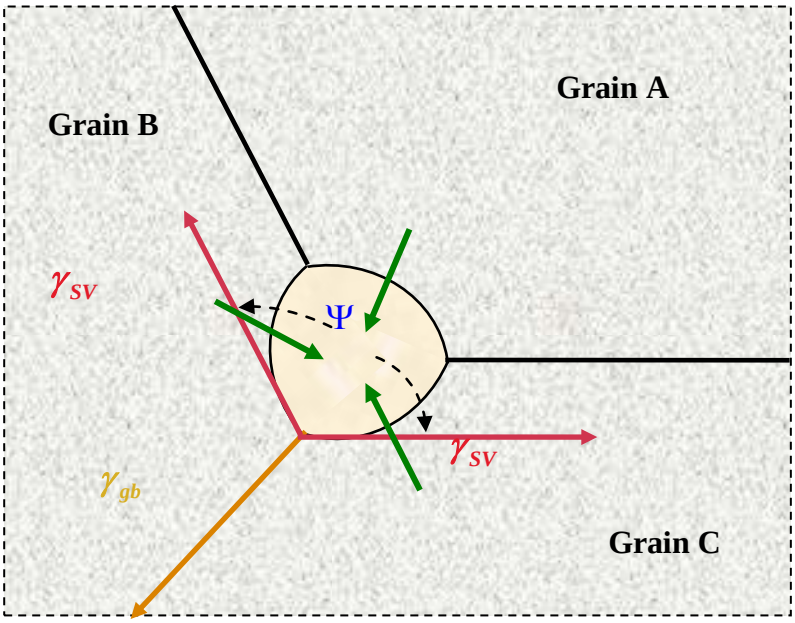


Figure II. A. 9. Angle dihédral d'un pore dans un matériau polycristallin [2].

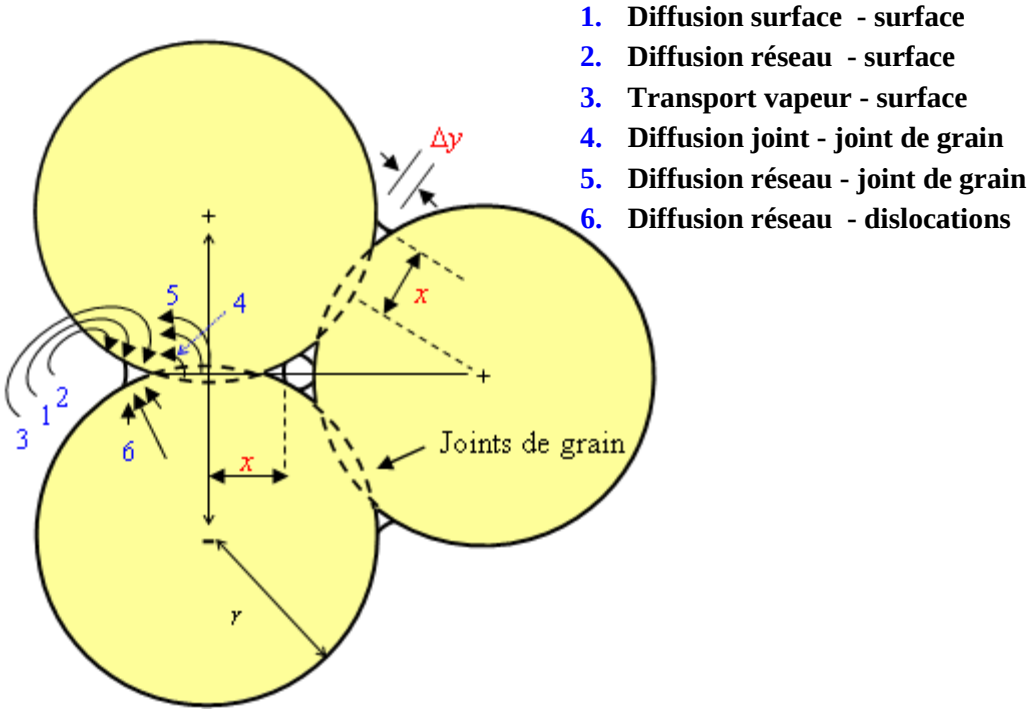


Figure II.A.10. Transport de matière pendant le frittage [2].

Le taux de densification peut être écrit comme : [2]

$$\frac{d\rho_r}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta}\left(1-\rho_r\right) \qquad \text{(II.A.48)}$$

où a_0 est le rayon initial des pores, le η est la viscosité, γ est l'énergie de surface et ρ_r est la densité relative. Dans les étapes successives de la croissance granulaire, les plus grands grains se développent au détriment des petits grains. Les petits grains tendent à diminuer le nombre de leurs côtés et les joints de grain concaves tendent à se rétrécir tandis que les grains avec sept côtés ou plus présentent des joints de grain convexes qui migrent vers l'extérieur.

La vitesse de déplacement du joint de grain peut être généralement exprimée comme le produit de la mobilité du joint par la force motrice:

$$u = \frac{dr}{dt} = M_b F = M_b \gamma_{gb} \kappa \qquad \text{(II.A.49)}$$

où κ peut être exprimé comme la différence entre le rayon individuel r du grain considéré et le rayon moyen $\bar{r}$ des grains [36] :

$$\kappa = \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right) \tag{II.A.50}$$

Le rayon moyen de grain peut être calculé par :

$$\bar{r} = \frac{M_b}{8} \frac{\gamma_{gb}}{\bar{r}} \tag{II.A.51}$$

et la mobilité du joint peut être écrite comme :

$$M_b = \frac{DV_m}{\lambda RT} \tag{II.A.52}$$

où D est le coefficient de diffusion, la V_m est le volume molaire, et le λ est l'épaisseur du joint de grain.

Le coefficient de diffusion peut être exprimé comme [2]

$$D = \delta \lambda^2 v_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT} \right) \tag{II.A.53}$$

où δ est un facteur numérique ($\delta \approx 0.1$), λ est la distance du saut supposé égale à l'épaisseur du joint de grain, v_0 est la fréquence du saut, et E_a est l'énergie d'activation. Le facteur numérique dépend de la géométrie du réseau comme $\delta = 1/N$ où N est le nombre de voisins dans lesquels un atome peut sauter. Substituant les équations II.A.53 à II.A.55 dans l'équation II.A.53, nous obtenons pour le taux de croissance du grain d'un matériau polycristallin:

$$u = \lambda . v_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT} \right) . \left[\frac{\delta V_m \gamma_{gb}}{RT} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right) \right] \tag{II.A.54}$$

L'interface du film/substrat peut avoir un impact majeur sur le comportement de la croissance observé en couches minces qui peut conduire à une croissance anisotrope des grains du film polycristallin. Les grains avec une orientation cristallographique particulière se développeront dans une orientation préférentielle qui réduit au minimum leurs énergies de

surface et d'interface. Par exemple, la minimisation de l'énergie d'interface conduit à la croissance de films épitaxiaux qui démarre à l'interface du substrat [5, 37].

La vitesse des joints de grain (taux de croissance) doit être modifiée pour inclure les effets dus à la minimisation de l'énergie de surface et d'interface:

$$u = \lambda \nu_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right).\left[\frac{\delta V_m \gamma_{gb}}{RT}\left(\frac{1}{\bar{r}}-\frac{1}{r}\right)+1-\exp\left[-\frac{-\Delta G_e+\frac{\left(\Delta\gamma_{ic}+\gamma_{sc}\right)}{h}}{RT}\right]\right] \quad \text{(II.A.55)}$$

où $\Delta\gamma_{ic}=\gamma_{i\{hkl\}}-\gamma_{i\{h'k'l'\}}\left(\Delta\gamma_{sc}=\gamma_{s\{hkl\}}-\gamma_{s\{h'k'l'\}}\right)$ est la différence de l'énergie d'interface du substrat (surface) pour les différentes orientation du cristal dans le film, et h est l'épaisseur du film.

Il vaut la peine de noter que les orientations cristallographiques des grains qui mènent à la minimisation d'énergie d'interface et de surface, ne sont pas nécessairement de même orientation. Les grains liés à l'interface du substrat/film favoriseront les orientations qui réduisent le plus l'énergie d'interface, ce sont dans la plupart des cas des orientations qui réduisent le désaccord de maille avec le substrat. En revanche, les grains exposés en surface du film favoriseront des orientations de basses énergies de surfaces. En générale les plans denses se retrouvent en surface, par exemple les plans (011) dans des cristaux C.C (cubique centré), (111) dans des cristaux CFC (cubique à face centré), et (001) dans les cristaux hexagonaux [28]. En outre, si un cristal se développe en couche mince sur un substrat avec des paramètres de réseau différents, une contrainte biaxiale apparait dans le film. Généralement, dans les premières étapes de la croissance du film, on observe une croissance en îlot, qui permet à la contrainte de se relaxer localement. Une fois que le film cristallin est continu, la tension peut seulement être relaxée par l'accommodation de dislocations près de l'interface de substrat/film, ou en couches très minces par la création d'une surface du film ondulée [38].

II. 3. B. Diagramme de phase du système Ce - O

II. 3. B. 1. Modèle thermodynamique du système cérium oxygène

Au cours de ces dernières années de nombreuses études ont été réalisées sur le système Cérium – Oxygène qui revêt un grand intérêt technologique. Le cérium est très utilisé dans

l'industrie sidérurgique comme un agent de désoxydation et de désulfuration et améliore la résistance à l'oxydation de l'acier inoxydable. Le cérium pur est un bon catalyseur, tandis qu'il est un électrolyte solide dans sa forme oxydée lorsqu'il est dopé avec des cations de valence inférieure. Cependant le diagramme de phase du système de Ce–O est complexe et présente des phases désordonnées discrètes Ce_nO_{2n-2m} à coté de la phase non stoichiomètrique en oxygène CeO_{2-x} de type fluorite qui nous concerne. Nous nous intéressons en effet à des films d'oxyde de cérium obtenus sous flux d'argon-hydrogène vers 800- 1100°C et il convient de se demander si l'oxyde formé risque d'être non stoichiomètrique fluorite ou dans le domaine Ce_nO_{2n-2m}.

II. 3. B. 1. a. Revue de la littérature

Le système binaire Ce–O en phase solide contient des phases interstitielles de solutions solides Ce – O et des oxydes (Tableau II.1). Le dioxyde CeO_2 et le sesquioxydes Ce_2O_3 sont les composés bien connus, alors que les phases intermédiaires sont plus complexes [39]. Des études [40, 41– 43] ont démontré l'existence d'une variété de composés discrets, de formule Ce_nO_{2n-2m} considérés comme des sur structures de la maille CeO_2. Dans les travaux de M. Zinkevich, D. Djurovic et F. Aldinger [43] les phases du système Ce – O utilisées ont été désigné par: F pour CeO_{2-x}, C pour $Ce_3O_{5\pm x}$ et A pour Ce_2O_{3-x}. Les deux dernières sont des polymorphes, semblables à La_2O_3 [44], qui se transforment à très haute température en phases hexagonales puis cubique [45.46].

Tableau II. 1. Données cristallographiques pour oxydes de cérium

Phase	Rapport O/Ce	n	m	Symbole Pearson	Groupe d'espace	prototype	Paramètres de maille[a]	Ref.
Ce_2O_{3-x} (A)	(3-x)/2	4	1	*hP5*	$P\bar{3}2/m1$	A-La_2O_3	$a = 0.3891(1)\,nm$ $c = 0.6059(1)\,nm$	[46]
$Ce_3O_{5\pm x}$ (C)	(5±-x)/3	6	1	c/96	$la\bar{3}$	Mn_2O_3	$a = 1.111(2)\,nm$	[47]
Ce_7O_{12}	1.714	7	1	Hr19	$R\bar{3}$	UY_6O_{12}	$a = 0.6785(1)\,nm$ $\alpha = 99.42(1)°$	[47]
Ce_9O_{16}	1.778	9	1	-	-	-	-	[48]

$Ce_{11}O_{20}$	1.818	11	1	aP31	$P\bar{1}$	$Tb_{11}O_{20}$	$a = 0.6757(3)\,nm$ $b = 1.0260(5)\,nm$ $c = 0.6732(3)\,nm$ $\alpha = 90.04(4)°$ $\beta = 99.80(4)°$ $\gamma = 96.22(4)°$	[47]
$Ce_{19}O_{34}$	1.790	19	2	-	Triclinique	-	$a = 0.6627nm$ $b = 1.1478nm$ $c = 1.0123nm$ $\alpha = 100.9°$ $\beta = 90.0°$ $\gamma = 95.5°$	[49]
$Ce_{40}O_{72}$	1.800	40	4	-	-	-	-	[48]
$Ce_{62}O_{112}$	1.806	62	6					[49]
CeO_{2-x} (F)	2-x	∞	1	cF12	$Fm\bar{3}m$	CaF_2	$a = 5.4112(10)\,nm$	[47]

Les nombres n et m sont liés aux coefficients stoichiomètrique Ce_nO_{2n-2m}

[a] pour les compositions stoichiomètrique (x = 0)

II. 3. B. 1. b. Structure de l'oxyde de cérium

La cérine (CeO_2) est un oxyde binaire qui cristallise avec une structure cubique type fluorite dont le paramètre de maille vaut $a = 5,411$ Å (groupe d'espace $Fm-3m$) (Figure II. B. 1). Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique faces centrées (cfc) d'ions Ce^{4+} dans lequel la totalité des sites tétraédriques est occupée par les anions O^{2-}. Une autre description consiste à considérer la structure comme un réseau cubique simple d'ions O^{2-} dans lequel les ions Ce^{4+} occupent un site cubique sur deux, les cubes étant liés entre eux par les arêtes. Chaque maille possède 4 motifs élémentaires. La couleur de la cérine pur est jaune pâle qui est dû probablement au transfert de charge $Ce^{4+} \rightarrow O^{2-}$.

CeO_2 peut être rendu non stœchiométrique par défaut d'oxygène, lors de traitements thermiques à haute température suivis de trempes ou à plus basse température sous vide (500°C - 600°C) [50, 51]. Dans ces structures apparentées aux phases de Magnelli, le sous réseau du cérium est préservé et celui de l'oxygène subit des réarrangements permettant l'élimination de plans d'oxygènes par un mécanisme de cisaillement décrit par Wadsley et Eyring. Ces phases respectent la formulation générale $Ce_{2n}O_{2n-2m}$ montrant l'existence d'une

valence mixte Ce^{3+}/Ce^{4+} [51-54]. Pour des déficits en oxygène plus élevés, la structure devient différente, représentée par Ce_3O_5 et Ce_2O_3.

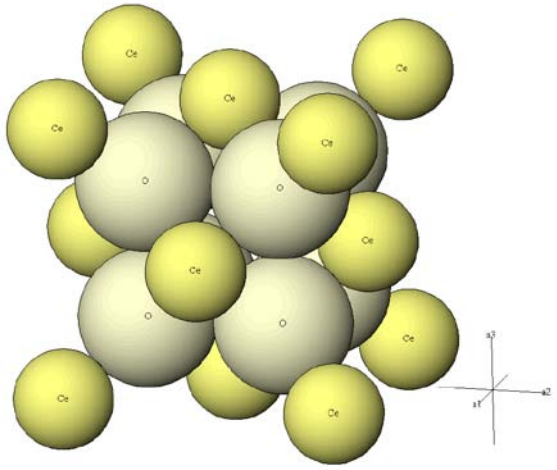


Figure II. B. 1. Structure fluorite de CeO_2

Certaines des propriétés physiques de CeO_2 sont indiqués dans le tableau 2. Les caractéristiques sont issues des références [55] à [57].

Tableau 1. Quelques propriétés physiques de la stoechiométrique CeO_2.

Propriété	Valeur (unité)
Densité	7.22 g cm^{-3}
Point de fusion	2750 K
La chaleur spécifique	460 J kg^{-1} K^{-1}
Conduction thermique	12 W m^{-1} K^{-1}
Indice de réfraction	2.1 visible 2.2 infrarouge
Constante diélectrique relative	11 (0.5–50 MHz)
Module d'Young	165.10^9 Nm^{-2}
Le coefficient de Poisson	0.3
Dureté	5 – 6

II. 3. B. 1. c. Diagramme de phase du système Ce – O

Au début des années 50 Brauer et Gradinger [58] et Bevan [59] ont étudié la structure de CeO_{2-x} utilisant la DRX sur poudre. Ils ont révélé l'existence des phases $CeO_{1.812}$, $CeO_{1.782}$ et $CeO_{1.719}$. Sur la base des travaux précédents Brauer, Holtschmidt et al [60-63] ont construit le diagramme de phase pour le système CeO_2-$CeO_{1,8}$. Ils ont prouvés qu'à la température ambiante un domaine d'immiscibilité entre CeO_2 et $CeO_{1,81}$ existent, qui se contracte avec l'abaissement de la température en se fermant à 685°C pour une composition de $CeO_{1.92.}$

Dans la région de plus basse température, la phase Ce_9O_{16} (=$CeO_{1.77}$) a été reportée par Bevan [64] pour avoir une forme rhomboédrique. Cependant, Anderson et Wuensch [65] ont conclu qu'il n'y avait aucune phase intermédiaire correspondant à cette composition, mais plutôt un mélange des phases avec des compositions $Ce_{11}O_{20}$ et Ce_7O_{12}. Bevan [58] avait également signalé que la phase δ, $Ce_{11}O_{20}$, de forme rhomboédrique existe sur le domaine de composition de $CeO_{1.804}$ à $CeO_{1.812}$.

Le système CeO_{2-X} a été examiné par Ray et al. [66] en utilisant la diffraction de neutrons ou ils ont trouvés les quatre phases distinctes de la série Ce_nO_{2n-2} avec n = 7, 9,10 et 11. Ils ont aussi constatés que la phase Ce_7O_{12} ($CeO_{1.714}$) présente la symétrie rhomboédrique basé sur les chaînes de lacune <111>. La structure des autres phases a une symétrie inférieure telle que monoclinique ou triclinique.

Les transformations de phase dans la cérine réduite ont été étudiées par les auteurs Ricken et al. [67], Riess et al. [68] et Körner et al. [69]. Ils ont conclu que la cérine peut être réduite aux compositions non-stoechiométriques, CeO_{2-x}, où $1.7 < 2-x < 2$. Pour des températures $T > 921\,K$ (648°C) et $2 > 2-x > 1.818$, seule la phase α existe. Pour $T < 722\,K$ (449°C) CeO_{2-x} forme une phase de compositions discrètes.

Les recherches rapportées par Toft Sørensen [70] sur le rapport entre la pression partielle d'oxygène (PO_2) et x (dans CeO_{2-x}) par thermogravimétrie dans la plage de températures 900-1400°C confirment le domaine d'extension de la phase α = F. Où cette dernière se transforme en phases intermédiaires ont l'ordre de compositions va suivre la série Ce_nO_{2n-2}. Cependant Zachau-Christiansen et al. [37] ont constatés qu'à la température de 1000°C la phase de CeO_2 pur se sépare de la phase Ce_9O_{16} à l'intérieur de la région α' phase.

Des recherches sur les paramètres de maille de la cérine [24, 48, 49, 53-58] ont révélé il y qu'a une expansion thermique de la stoechiométrie de la CeO_2 jusqu'à 1000°C. Ils ont aussi déduit la non-stoechiométrie peut être regardée comme une solution solide simple de

Ce_2O_3 dans CeO_2. Le domaine d'extention de la cérine réduite, lié entre autre à la réduction de la cérine, est souvent discuté et il peut être exprimé comme suit :

1. les ions Ce^{3+} sont plus grands que les ions Ce^{4+}
2. ou bien le volume de la lacune d'oxygène est plus grand que le volume de l'ion Ce^{4+}.

Cependant le rayon effectif de l'ion dépend du nombre de proches voisins. Pour la cérine le rayon de la lacune d'oxygène est de l'ordre de 0.1164 nm.

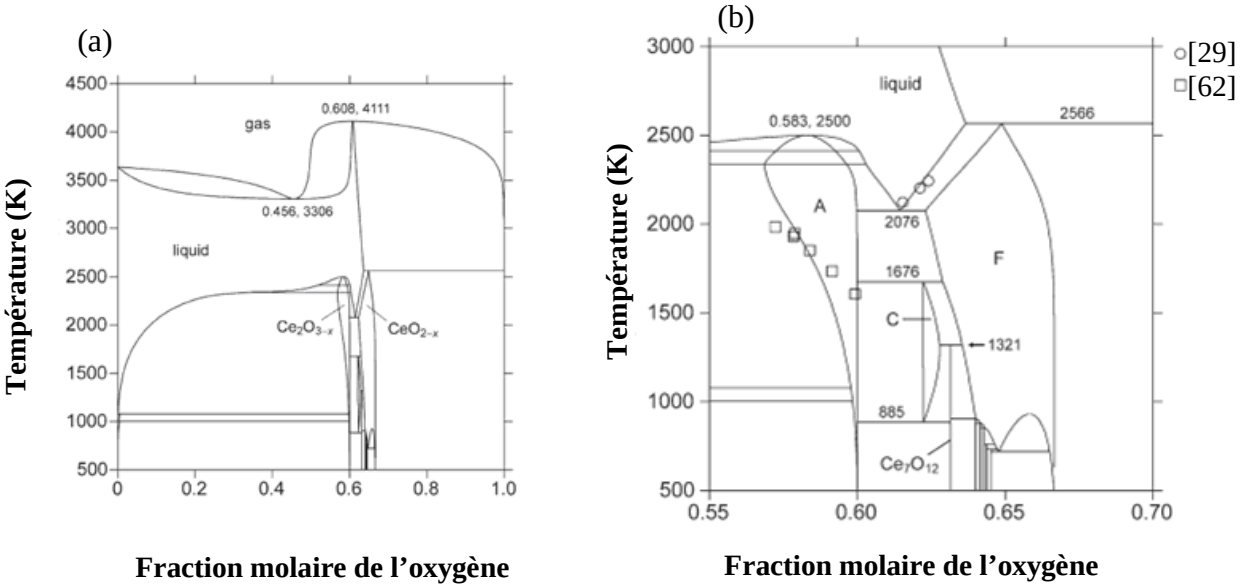


Figure II. B. 2. Diagramme d'équilibre des oxydes de cérium à pression ambiante(a). (b) Partie centrale du diagramme [43].

La partie centrale du digramme de phase (figure II. B. 2) est occupée par les phases A, C, F, et Ce_nO_{2n-m}. Notre recherche sur la synthèse MOD sous Ar – 5%H_2 va nous conduire à la formation de la phase CeO_2 et peut être aux phases non stœchiométriques CeO_{2-x} ou Ce_nO_{2n-2m} selon de la température et la PO_2 de pyrolyse. Dans la figure II. B. 3 on constate qu'au dessus de 700 – 800 K les phases Ce_nO_{2n-m} se transforment en CeO_{2-x}. La lecture de la figure II. B 3 nous permet de lire la fraction molaire (O/Ce = 1.8) d'équilibre pour une pression partielle d'oxygène et une température donnée. Aux pressions d'oxygènes où sont conduites nos expériences de pyrolyse-cristallisation, c. à. d : $PO_2 = 10^{-20}$, 800 < T < 1000°C, cette figure montre que l'écart à la stœchiométrie en oxygène est certainement inférieur à 0,2 (O/Ce > 1.8) et donc la phase formée est du type CeO_{2-x}, qui sera préservé si le refroidissement est suffisamment rapide.

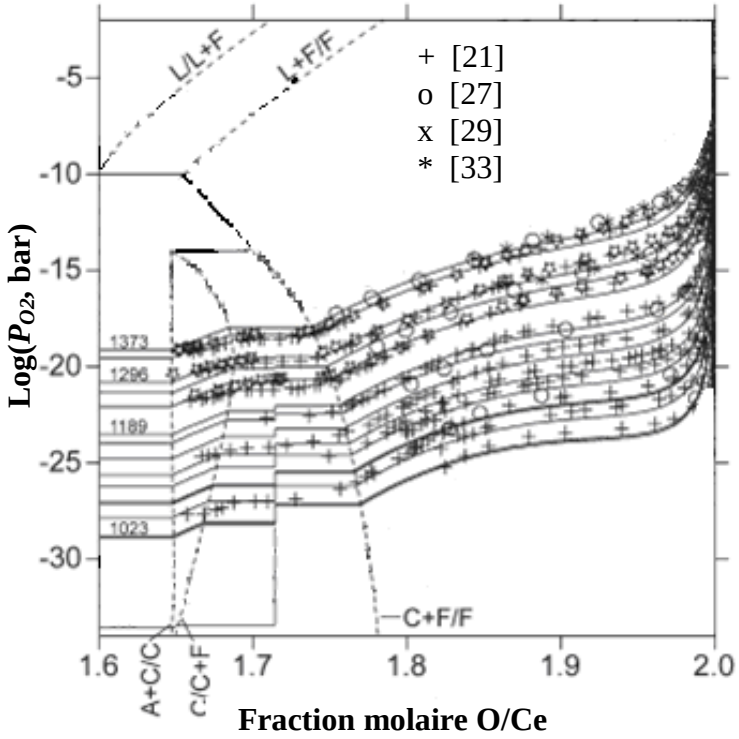


Figure II. B. 3 Pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'oxyde de fraction molaire (1,6 < O/Ce < 2,0) [43].

II. 4. C. Diagramme de phase du système La – Zr – O.

II. 4. C. 1. Structure de la couche $La_2Zr_2O_7$.

La détermination structurale de $La_2Zr_2O_7$ a été réalisée par diffraction de rayons X puis par interprétation des images exécutées par diffraction d'électrons dans un microscope électronique en transmission. Les deux phases que peut présenter $La_2Zr_2O_7$ (LZO) sont la fluorite ou la pyrochlore. La structure pyrochlore (groupe d'espace: $Fd\bar{3}m$) est dérivée de la structure fluorite (groupe d'espace: $Fm\bar{3}m$) avec un huitième des anions absents, les autres cations, étant ordonnés sur les deux sites de cations. Ces deux formes peuvent être produites à partir des propionates comme $M(OOCCH2CH3)_x$ (M = La, Zr) [71, 72]. Les deux types de maille et leur projection [-110] de la structure $La_2Zr_2O_7$ fluorite et pyrochlore qui ont été constatées par A. Goyaland et M. Paranthaman [72] sont représentés dans les figures II. C. 1 a et b.

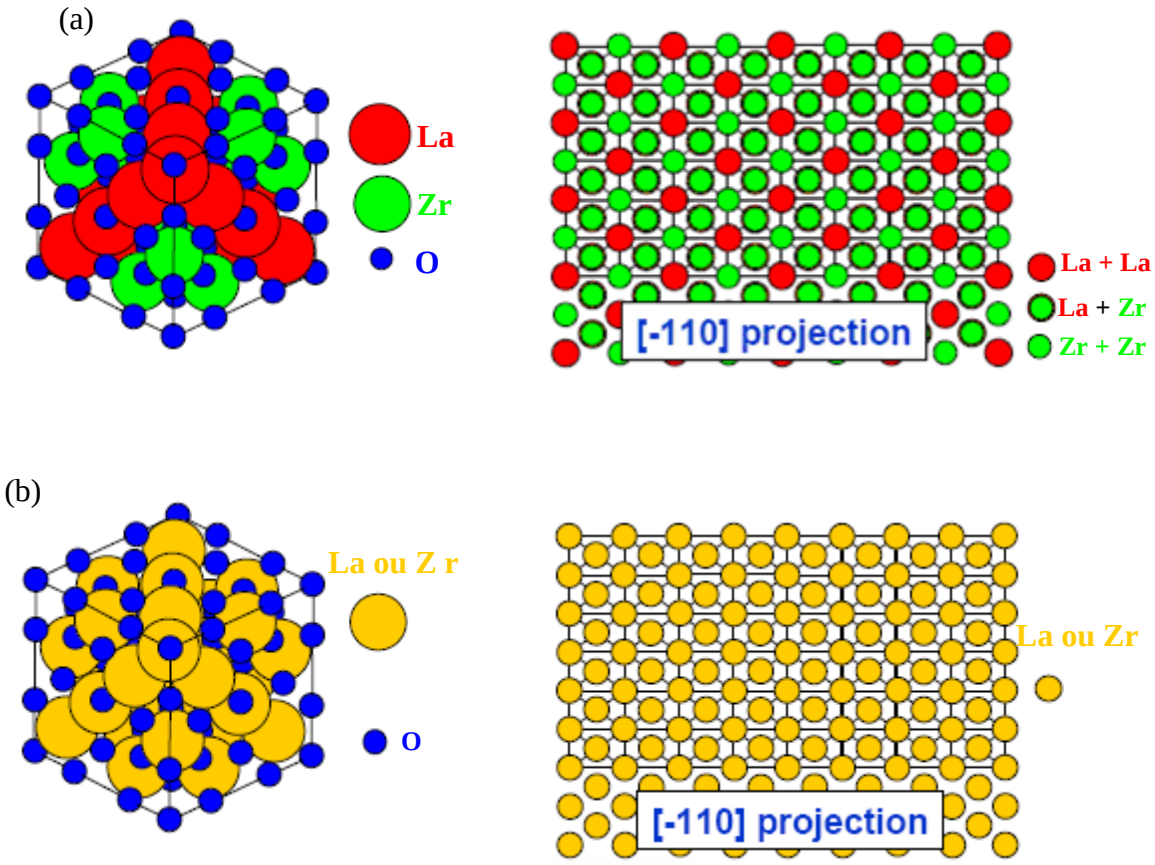


Figure II. C. 1. Mailles de $La_2Zr_2O_7$ et leur projection selon [-110] : (a) phase pyrochlore ; (b) phase fluorite.

II. 4. C. 2. Diagramme de phase du système $La_2O_3 – ZrO_2$

Dans cette décennie les principaux axes de recherche sur les composés pyrochlore sont portés sur le stockage de déchets radioactifs ou ils résistent efficacement bien aux radiations : sous l'effet des radiations, les composés pyrochlores se désordonnent et deviennent progressivement fluorite, puis se transforment en amorphe avant dégradation. Une autre application est dans le domaine des barrières thermiques

La figure II. C. 2, représentE le diagramme de phase du système $La_2O_3 – ZrO_2$ d'après [73]. Le domaine d'homogénéité de la phase $La_2Zr_2O_7$ en structure pyrochlore s'étend de $\frac{La}{Zr}=1$ (33% La_2O_3) à $\frac{La}{Zr}=1,33$ (40% La_2O_3). Cependant à basse température la structure est désordonnée et prend une forme métastable du type fluorite [74, 75]. La structure

fluorite est aussi observée pour des substitutions ayant tendance à égaliser le diamètre moyen des ions [76]. Par exemple pour des rapports $\frac{La}{Zr} > 1$. Pour $\frac{La}{Zr} < 1$ on observe l'existence des phases pyrochlore et hexagonale liée à La_2O_3.

L'étude des effets de la radiation sur la mobilité des cations (et donc de la transitions ordre/désordre) par Williford et al. [77] a montré que la migration ioniques, et en particulier des ions d'oxygène, est moins favorablement énergétiquement dans la phase ordonnée (pyrochlore) que dans la phase fluorite. Cela justifie la qualité de la phase pyrochlore du LZO en tant qu'isolant contre la diffusion d'O^{2-} et aussi de Ni^{2+}. Ce phénomène semble être causé par lacunes O_{8a} et la répulsion électrostatique entre cations qui provoque une déformation de la maille. La liaison des cations Zr^{4+} à travers la lacune en oxygène explique la stabilité de la structure pyrochlore et empêche la migration des ions O^{2-} [78, 97].

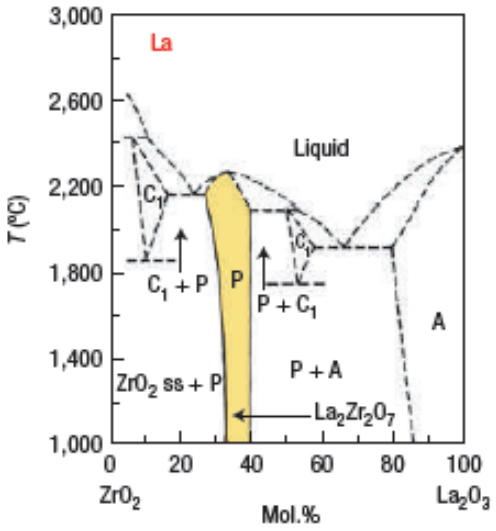


Figure II. C. 2. Diagramme de phase du système $ZrO_2 – La_2O_3$.

II. 5. D. Chimie des précurseurs

La première découverte du procédé sol gel a été l'objet d'une publication en 1846 par J. J. Ebelman [80], où il a obtenu à température ambiante la formation de gel de silice à partir d'hydrolyse d'un alcoxyde métallique par exposition à l'humidité ambiante de l'air. Au cours des trente dernières années un intérêt renouvelé [81] quand des gels inorganiques monolithiques ont été formés et convertis à basses températures en verres évitant le passage par fusion à haute température. De nos jours le procédé sol-gel est largement utilisé dans le traitement des céramiques, les nouveaux verres, les fibres, les abrasifs, et aussi dans le

domaine des couches antireflet ou absorbantes, des couches pour filtres optiques, semi-conductrices ou simplement protectrices, …

Particulièrement au cours de ces vingt dernières années les méthodes du dépôt chimiques utilisant des solutions (CSD) ont été beaucoup utilisées pour l'obtention de films minces; activité qui vise les applications des diélectriques ou des ferroélectriques en électroniques [82-84]. Des recherches significatives ont aussi été également consacrées à la fabrication de supraconducteur, particulièrement de 2^{ieme} génération dit « coated conductors », déposés sur les substrats biaxialement texturés de nickel [85-102].

La CSD peut être décrite comme une technique de dépôt à l'ambiante (température et atmosphère), qui exige moins d'investissement coûteux que les méthodes physiques (dépôt sous vide). Elle combine un procédé de mise en forme rapide et bon marché avec une grande flexibilité chimique, une haute pureté, une facilité de contrôle de la stœchiométrique, une grande aptitude au dopage et une facile obtention de films continus. Le procédé CSD regroupe au moins deux techniques d'obtention de films d'oxydes : les procédés sol-gel et la décomposition de métaux-organiques MOD que nous introduirons plus loin. En outre, les méthodes de transformation chimiques utilisées dans le sol gel ou la MOD permettent la fabrication des films cristallins denses par traitement à basse température, en raison de la grande surface développée de la matrice amorphe, rendant possible la densification par écoulement visqueux qui réduit au minimum les recours à la diffusion dans l'état solide à haute température. Cependant la CDS requiert le contrôle de la porosité résiduelle, en jouant sur la séquence de séchage – pyrolyse pendant sa densification (spécialement dans les films épais), la thermodynamique et la cinétique de la cristallisation.

Dans la fabrication de couches minces d'oxyde à multi éléments beaucoup de types de précurseurs métal-organique peuvent être utilisés, s'ils sont solubles dans un solvant commun [103]. Les précurseurs sont des alcoxydes de métal, $M(OR)_x$, comme l'ethoxyde de métal, l'iso-propoxyde de métal, où les carboxylates de métal, $M(OOCR)_x$, tel que l'acétate, le propionate, l'éthylhexanoate, et le neodecanoate ; les β-diketonates, tels que des acétylacétonates de métal. Ici *R* représente un groupe alkyl. Une des raisons de l'intérêt des alkoxydes est leur facilité de mise en solution dans un solvant commun. La plupart des alcoxydes sont également fortement sensible à l'eau, et doivent être préparés et traités sous atmosphère inerte. Le procédé sol-gel exploite d'ailleurs cette propriété de façon contrôlée pour synthétiser l'oxyde à très basse température, comme nous le décrivons plus loin.

Pour les couches minces ferroélectriques et supraconductrices, les méthodes de préparation des solutions les plus communes peuvent être classifiées selon trois groupes [103,

104]:

a - Procédés sol gel qui utilisent souvent le 2-methoxyethanol comme solvant et réactif.

b - Procédés hybride ou de chélate qui utilisent les agents chélatant comme que l'acide acétique ou la diéthanolamine qui permettent de réduire la réactivité de l'alcoxyde.

c - La décomposition des composés métallo-organique (MOD) qui utilisent un carboxylate peu sensible à eau.

Chacune de ces méthodes est révisée ci-dessous.

II. 5. D. 1. Processus sol gel

Le terme sol gel désigne souvent les procédés chimiques de dépôt en solution. A l'origine il désignait la transformation de solution d'alkoxyde par hydrolyse-condensation ou alkoxylation formant un gel. Le 2-methoxyethanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$) est un excellent solvant de la plupart des alcoxyde et des carboxylate de chaines courte comme l'acétate [101, 103-105,107]. La réaction principale est une réaction d'échange du groupe alcool qui est substitué par un groupe moins réactif comme le groupe methoxyethoxy peu sensible à l'hydrolyse [101, 102, 107]:

$$M(OR)_x + xR'OH \longrightarrow M(OR')_x + xROH \qquad \text{(II. D.1)}$$

où M est le cation, *OR* un groupe alkoxy initial, et OR' est le groupe methoxyethoxy ($-OCH_2CH_3OCH$). L'échange d'alcool dans la réaction est habituellement exécuté sous atmosphère inerte. La synthèse de la solution peut être complexe et relève de la chimie des métal-organiques. Elle peut nécessiter l'utilisation de catalyseurs de synthèse à reflux ou de distillations. Par ailleurs le 2-methoxyethanol souvent utilisé est fortement toxique et facilement absorbé par la peau. Cependant, 2-methoxyethanol permet des chemins réactionnels bien contrôlables chimiquement [102]. Il est préférable, quand c'est possible de choisir une solution non hydrolysable car stable au cours du temps ce qui facilite sa conservation.

La réaction II. D. 1 est suivie d'une réaction de condensation formant des liaisons M – O – M pour l'obtention de films céramique par le procédé sol gel, par élimination de la fraction organique des composés du précurseur. Les trois réactions principales conduisant au développement de la chaîne M – O – M puis à la formation de gel, sont décrites plus loin [101, 102, 107]. Mais rappelons dans un premier temps ce qu'est un alkoxyde.

II. 5. D. 1. a. Les alkoxydes

Les alcools ($R–OH$) peuvent être considérés comme des acides très faibles, et les alcools de sels métallique sont appelés les alcoxydes, $M(OR)_x$, où M est un métal. En raison de leur liaison polaire $M–O$, les alcoxydes non stabilisés sont très sensibles à l'hydrolyse, menant à la formation d'hydroxydes de métal ($M–OH$) avec la libération d'une molécule d'alcool:

$$M - OR + H_2O \longrightarrow M - OH + ROH \qquad \text{(II. D. 2)}$$

Si l'hydrolyse est forte et non contrôlée, la précipitation des espèces d'hydroxyde ou d'oxyde-hydroxyde peut se produire. Cependant, le contrôle des étapes d'hydrolyse et de condensation (II. D. 2) permet la formation d'espèces polymériques à chaîne courte désignées sous le nom de l'oligomère qui peuvent être utiles pour la formation de films.

Des alcoxydes peuvent être stabilisés vis-à-vis de l'hydrolyse si leur partie organique R contient de nouveaux groupes polaires tels que des liaisons éther, $R–O–R'$ (par exemple, 2-methoxyethanol), des groupes amine, $–NH_2$, des groupes cétonique $>C=O$, ou d'autres groupes alcool, $>C–OH$ (par exemple, 1,3-propanediol) ; voir Figure II. D. 3. La stabilisation est en général due au fait que les centres polaires forment les liaisons supplémentaires avec le métal de l'alcoxyde, et par conséquent, contribuent à la complexation du cation. L'obstacle stérique peut également jouer un rôle dans l'accessibilité de la liaison polaire de $M-O$ à la molécule d'eau. Si plusieurs groupes polaires d'une molécule organique se lient au même cation en métal, cela contribue à la stabilisation de l'alcoxyde sec pour des raisons entropiques. Tandis que le 2-methoxyethanol représente une formation chélate, l'absence de ligand bidentale sur le 1,3-propanediol favorise les liaisons croisées permettant la formation d'espèces oligomères. Contrairement aux polymères, qui comportent typiquement des milliers de molécules monomère et sont habituellement de nature fibreuse, les oligomères comportent seulement quelques molécules de monomère (jusqu'à quelque douzaine) et formant des espèces plus globulaires.

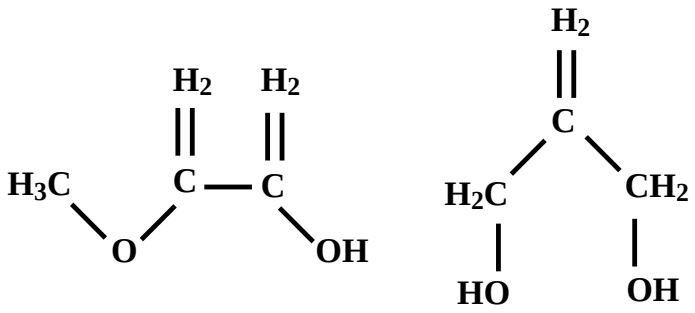
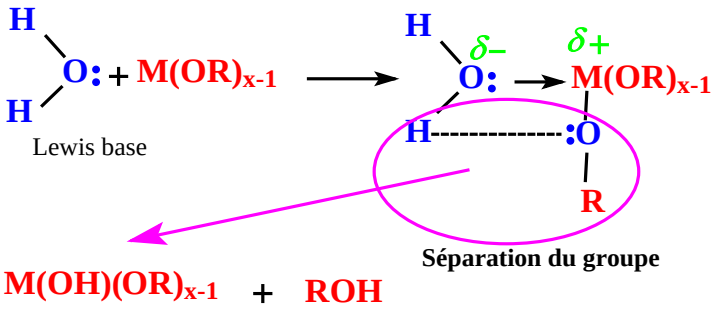


Figure II. D. 3. A droite, 2-methoxyethanol ; à gauche 1,3-propanediol.

II. 5. D. 1. b. Formation des ligands hydroxo (hydrolyse)



Equation (II. C. 4) présente la réaction d'hydrolyse.

Durant l'étape d'hydrolyse, la molécule d'eau (groupe hydroxyle) remplace le groupe OR habituel (alcoxyde) par une substitution nucléophilique ; selon les conditions de catalyse, cette étape peut également se produire par un mécanisme d'attaque électrophilique [101]. Lors de l'addition nucléophilique, dans lequel l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau attaque le cation (équation II. C.4), un groupe $-OR$ est séparée du complexe, et devient ainsi un alcool ($R-OH$). Les études expérimentales de la cinétique d'hydrolyse ont prouvé que l'étape d'hydrolyse avec de l'eau est une réaction très rapide comparée aux réactions d'échange de groupe alcool, ou de condensation, elle est par ailleurs particulièrement bien expliquée par le modèle de charge partielle [101-105]. Ce modèle de charge partielle est basé sur l'idée que dans le transfert d'électron résultant de l'association de deux atomes il se produit un transfert de charge tel que chaque atome acquiert une charge partielle positive ou négative δ_i, dont la valeur dépend du potentiel chimique électronique des éléments ou de l'affinité électronique [101,105].

Conformément à ce modèle, la réaction d'hydrolyse est favorisée quand

a. le cation est électrophile ($\delta(\mathrm{M}) > 0$),

b. l'oxygène est nucléophile ($\delta(\mathrm{O}) < 0$),

c. une partie du complexe, appelée le groupe partant (ROH avec $\delta(\mathrm{ROH}) > 0$, ou $\mathrm{H_2O}$ avec ($\delta(\mathrm{H_2O}) > 0$), peut atteindre une charge partielle positive, lui permettant de laisser la structure intermédiaire se former.

II. 5. D. 1. c. Formation des ligands « ol » et « oxo »

La condensation est le résultat d'une réaction d'olation ou d'oxolation. Des équations II. D. 5a et II. D. 5b, on voit que le mécanisme d'olation comporte l'addition nucléophilique du composé protoné (dans un environnement acide) suivi de la séparation du groupe partant ROH ou de la molécule $\mathrm{H_2O}$, si un ou les deux composés ont été hydrolysés, préalablement. Contrairement au mécanisme d'olation, dans la condensation par oxolation (Figure II. D. 5), le pont « ol » entre les cations doit être crée [102,108], en transférant le proton à la fraction organique ce qui forme le pont « oxo ». Dans l'étape finale, la molécule d'eau ou d'alcool libéré donne naissance au complexe ayant une liaison M-O-M. Les réactions de condensation peuvent devenir très complexes, menant à terminer la gélation par l'assemblage d'un réseau (molécule) à trois dimensions, ou la formation d'un double pont « ol » (bidentate) entre deux atomes de métal.

En particulier, les alcoxydes métalliques peuvent réagir fortement à l'humidité résiduelle du solvant, par exemple pour les solvants de faible complexité (éthanol, butanol, propanol, etc.). La présence même d'un peu d'eau dans des solvants utilisés pour la synthèse des précurseurs de couches ou l'exposition à l'humidité ambiante peut par la suite mener à la transformation de ces précurseurs en composés d'oxydes métalliques non réactifs et non solubles. Par conséquent, les précurseurs à base d'alcoxyde doivent être déposés dans un environnement inerte et sec, avec des solvants anhydres. Cependant, dans les solutions modifiées de précurseur d'alcoxyde (c.-à-d., methoxyethanol), il faut ajouter l'eau intentionnellement pour hydrolyser la solution, ce qui améliorera le comportement de gélation pendant ou peu de temps après le dépôt. Rappelons qu'un certain niveau de gélation chimique (c.-à-d., gélation induite par des réactions de condensation), ou physique (c.-à-d., gélation induite par agrégation physique des précurseurs), est exigé pour obtenir une bonne homogénéité des couches minces [105, 107]. Le rapport hydrolyse/condensation du système de précurseur peut également être contrôlé par l'ajout de catalyseurs (espèces d'anionique,

acides ou basiques) ou par l'ajout de modificateur de ligands et par la concentration des précurseurs et d'eau ajoutée dans la solution précurseur [101, 103, 106, 109].

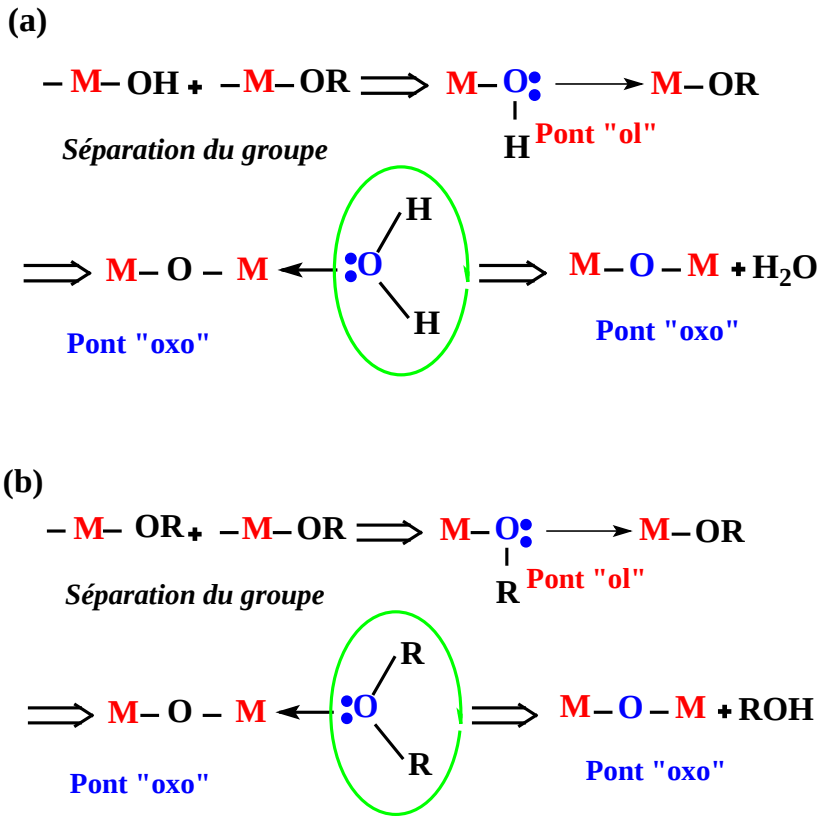


Figure II. D. 5. Schéma de la réaction de condensation par oxolation, d'après [101].
(a) Condensation par élimination de l'eau, (b) Condensation par élimination d'alcool

II. 5. D. 2. Processus de la décomposition métallo - organique (MOD)

La deuxième approche de synthèse en solution qui est généralement utilisée pour la formation de film par CSD, est la décomposition de métal organique (MOD) comme les carboxylates ou les β-diketonates (type acétylacétonate). L'approche consiste à dissoudre simplement les composés métal - organique dans un solvant commun, habituellement le xylène, à combiner les solutions à la stoechiométrie désirée. Puisque les composés précurseurs sont peu sensibles à l'eau, ils auront une faible tendance à l'oligomérisation comme en chimie de sol – gel, ce qui permet de maintenir localement la stoechiométrie souhaité. Cependant, il n'est pas a exclure que les précurseurs soient sous forme de cluster qui vont eux imposer la stoechiomètrie locale. Nous donnerons un exemple plus loin concernant

les carboxylates de Sr. Cet aspect du procédé, avec l'utilisation de solvants non interactifs l'un sur l'autre, suppose un simple mélange des composés préliminaires. Le détail des réactions impliquées dans cette technique de décomposition de métal organique est peu décrit dans les articles de revue. Dans ce travail, par la suite, on traitera le cas particulier de carboxylates de terres rare (La, Ce) et Zr.

II. 5. D. 2. a. Carboxylates

Les carboxylates métallique sont des sels des acides carboxyliques, $R-COOH$, où R représente un groupe alkyle tel que méthyle, CH_3 (cas des acétates), éthyle, C_2H_5 (cas des propionates), etc. Ces sels sont généralement polaires ce qui est le cas de l'acétate de Sr figure II. C. 6.

Les carboxylates peuvent normalement être dissous dans leurs acides parents, pour les carboxylates à courte chaine alkyle (acétate), la solubilité à l'eau ou aux solvants polaires est lié au caractère polaire du sel rappelée en figure II. D. 6. De ce fait il ne s'agit pas strictement d'une mise en solution mais dans la mesure où l'addition d'eau ne conduit pas à la formation de gel, puis de précipité, on dit qu'ils sont stables à l'eau. Les carboxylates à longue chaine alkyle (comme 2-4 éthylhexanoate, $R = C_7H_{15}$) sont soluble dans les solvants non polaires comme la xylène. Les carboxylates sont souvent utilisés comme précurseurs de cations de faible valence comme Pb^{2+}, Sr^{2+}, et Ba^{2+} pour fabriquer des films ferroélectrique [110].

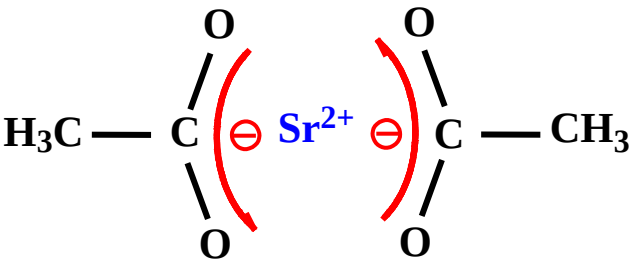


Figure II. D .6. Acétate de Sr.

II. 5. D. 2. b. β-dicétonates

Les molécules organiques avec deux groupes kéto séparés par un groupe de méthylène ($-CH_2$) s'appellent les β-dicétones. Ces molécules subissent une réaction interne d'échange protonique (kéto - énol), selon laquelle le groupe kéto est converti en groupe d'alcool (Figure II. D. 7) :

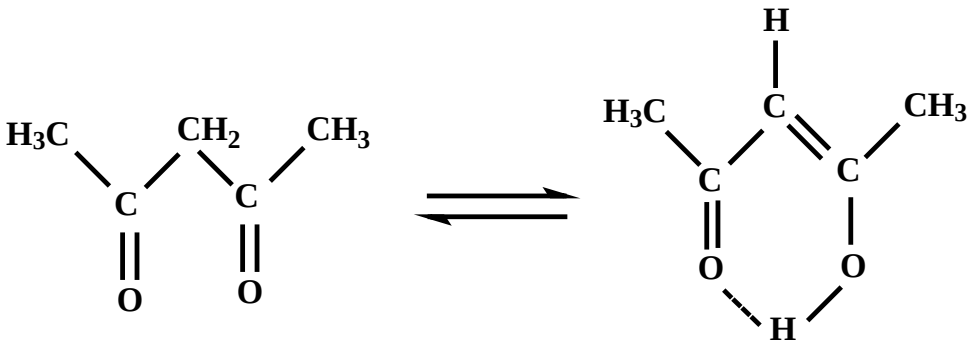


Figure II. D. 7. Échange protonique dans 2,4-pentanedione (ou acétylacétone).

Par l'intermédiaire du groupe d'alcool, on peut alors former des alcoxydes métalliques qui sont fortement stabilisés par l'addition du groupe kéto dû à l'effet de chélate, et encore plus, dû à la délocalisation des électrons sur les 6 voisins (Figure II. D. 8). Les β-dicétonates sont des espèces monomériques qui peuvent être dissoutes dans les alcools, kétones, et éthers.

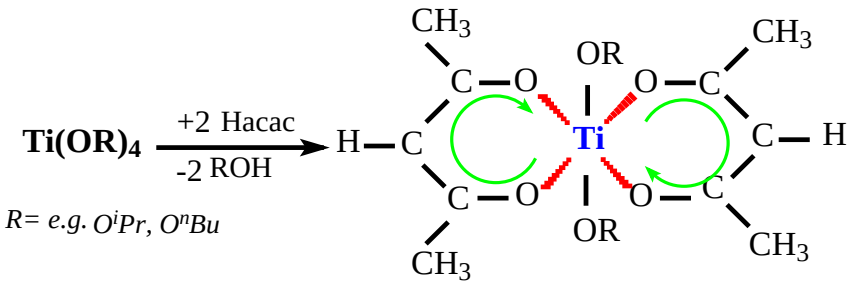


Figure II. D. 8. Délocalisation des électrons par effet chélate.

II. 5. D. 2. c. Processus hybrides et cas des multiéléments

Pour contrôler le degré de mélange interne et la stoechiométrie des espèces du précurseur, il y a eu un certain nombre d'essais pour synthétiser des mélanges des précurseurs hétéro - métalliques avec des structures semblables à la structure finale du cristal. La motivation derrière ces efforts est que les précurseurs stoechiométriques aient des structures semblables à la phase cristalline désirée permettant d'atteindre la cristallisation à plus basses températures, réduisant de ce fait des problèmes avec des interactions de film - substrat et la dégradation du substrat. Cependant, la plupart des tentatives dans ce domaine ont eu pour conséquence des espèces mélangées de métaux avec une stoechiométrie de cation différente que celle du matériau souhaité. Ainsi les exemples dans la synthèse de $PbZrO_3$ et de $PbTiO_3$ utilisaient $[PbZr_2\ (\mu_4\text{-}O)_2\ (OOCCH_3)_4(OCH_2CH3)_6]_2$ et $[PbTi_2(\mu_4\text{-}O)(OOCCH_3)(OCH_2CH_3)_7]_2$ [111-112]. La formation de ces composés souligne l'importance de la thermodynamique dans la synthèse des hétérométalliques [113-115]. Cependant, le fait que la

stoechiométrie de cation des espèces du précurseur ne soit pas identique à la phase cristalline de pérovskite (et en fait, varie probablement d'une molécule à l'autre du précurseur) n'a pas évité la production des couches minces de bonne qualité par CSD, comme est discuté plus en détail ci-dessous. En outre, il vaut la peine de noter que l'on n'a pas démontré d'une manière concluante que la température de formation de pérovskites des films préparés à partir des précurseurs stoechiométriques est sensiblement inférieure à ceux préparés à partir des précurseurs à cation unique. Ceci peut être dû au fait que, pendant le traitement, la molécule du précurseur est détruite avant la formation de la phase de pérovskite. Ainsi, la température de formation peut dépendre de façon critique de la stabilité et des phases intermédiaires plutôt que de la structure moléculaire initiale du précurseur.

II. 5. D. 2. d. Stabilisation des alkoxydes : formation de chelates

Contrairement aux procédés utilisant le 2-methoxyethanol, la phase de mise en solution du procédé de chélate est relativement simple et rapide. Des précurseurs d'alcoxyde ou d'acétate sont dissous dans un solvant chélatant, tels que l'acide acétique [103, 116, 117], l'acide trifluoroacétique (TFA) [118-121], ou acétylacétone Hacac [116, 117, 119, 121-124]. Semblable au procédé sol gel alkoxyde, une réaction d'échange de ligand est initiée, où le groupe alkoxy est remplacé par le groupe chélaté et réduit la sensibilité à l'hydrolyse du précurseur [91, 97, 103,107]. Pour terminer la synthèse de la solution, les solvants (par exemple, méthanol et eau) sont ajoutés pour modifier la viscosité de la solution, aussi bien que les caractéristiques du précurseur. Tandis que la préparation de la solution est relativement rapide et facilement effectuée, il s'avère que la réaction de chélation est complexe et a tendance à favoriser les réactions secondaires lentes (vieillissement), qui rendent le procédé moins contrôlable [103, 105].

II. 5. D. 3. Avantages et inconvénients des différents procédés

La CSD présente des avantages indéniables par rapport aux méthodes physiques plus fines mais nécessitant des équipements très sophisistiqués. La CSD regroupe les méthodes sol – gel et MOD.

En vue de conclure sur les avantages respectifs des méthodes sol – gel ou MOD pour l'obtention de films d'oxyde épitaxiés, nous pouvons dire aujourd'hui que :

Le sol – gel présente l'avantage d'un contrôle possible de la taille et de la forme des particules. Leur composition est souvent proche de celle de l'oxyde mais leur structure généralement amorphe nécessitera de toute façon un traitement thermique où les problèmes de

nucléation et croissance devront être gérés. Ces précurseurs sont coûteux et doivent être manipulés avec haute technicité.

La MOD, de chimie plus rustique, est simple à manipuler mais le précurseur déposé est de composition très éloignée de celle du produit finale et va nécessiter un contrôle délicat de phases de nucléation et de croissance avec de possibles réactions à l'état solide dans le cas de multicomposants.

La voie MOD est à l'heure actuelle sans doute plus simple à mettre en œuvre dans le domaine des coated conductors où la souplesse du procédé, sa simplicité, sa non toxicité, sa facilité de mise à l'échelle industrielle sont des critères de choix prioritaires.

II. 6. Conclusion

Si les procédés physiques (pulvérisation cathodiques, ablation laser …) sont plus avancés ils ne permettent pas la réalisation d'un câble électrique supraconducteur pour des grandes longueurs. La compréhension de la théorie de la nucléation et la croissance dans les films minces, la maitrise de la chimie des précurseurs et de cerner le palier de formation de CeO_2 et de $La_2Zr_2O_7$ vont jouer sur l'élaboration des couches tampons pour supraconducteur par la technique MOD sous atmosphère réductrice d'Ar + 5% H_2.

II. 7. Références

[1] J. S. Morrell, Z. B. Xue, E. D. Specht, A. Goyal, P. M. Martin, D. L. Lee, T. G. Chirayil, M. Paranthaman, C. E. Vallet, and D. B. Beach, J. Mater. Res. 15, (2000) 621.

[2] Y. M. Chiang, D. P. Birnie, and W. D. Kingery, Phvsical Ceramics, John Wiley, Sohns, New York, (1997), pp 351-513.

[3] S. Roorda, S. Doom, W. C. Sinke, P. M. L. O. Scholte, and E. van Loenen, Ph.y. Rev. Lett. 61, (1988) 219.

[4] J. C. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston, (1990).

[5] F. F. Lange, Science 173, (1996) 903.

[6] F. Speaten, Acta Metall. 25, (1977) 407.

[7] P.H. Mott. A.S. Argon, and U.W. Suter. Phil. Mag. 67, (1993) 931.

[8] S. R Elliot, Physics of Amorphous Materials. Longman, London-New York (1984).

[9] D. Turnbull, J. Appl. Phys., 32 (1950) p. 1022.

[10] E. Celik, H. Okuyucu, L H Mutlu, M. Tomsic, J. Schwartz, and Y.S. Hascicek, IEEE Trans. Appl. Superconductivity 11, (2001) 3162.

[11] C.V. Thompson and F. Spacpen, Acta Metall. 27, (1979) 1855.

[12] J. D. Hoffman. J. Chem. Phys. 29, (1958) 1192.

[13] G. Wedler, Lehrbucb der Physikalischen Chemie. 3 Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Wienheim, Germany (1987).

[14] Cerius 2 - Interface Builder, Manual, MSI Inc., San Diego (1998).

[15] J.W. Christian. The Theory of Transformations in Metals and Alloys: an Advanced Textbook in Physical Metallurgy. Pergamon Press, Oxford and New York (1975).

[16] H. Dobberstein, R. W. Schwartz, P. G. Clem, D. L. Carrol, and R. Czerw, Materials Research Society, Warrendale, PA, Vol. 619, (2000).

[17] M. Howe, Interfaces in Materials. Wiley & Sons, New York (1997).

[18] D. Wolf and S. Yip, Materials Interfaces: Atomic-Level Structure and Properties, Chapman et Hall, London and New York (1992).

[19] M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics. McGraw-Hill Companies, New York (1996).

[20] N. Zouvelou, X. Mantzouris, P. Nikolopoulos. Materials Science and Engineering A 495 (2008) 54–5

[21] J. M. Howe, Inter. Mat. Rev. 38, (1993) 233.

[22] W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, Wiley, New York (1976).

[23] N. DeCristofaro, Private Communication. C3! KJ Overshott, IEEE Trans. Mag., 17, (1981) 2698.

[24] A.G. Reversz and F. P. Fehlner, Oxid. Met. 15, (1981) 297.

[25] J.K. Bording and J. Tafto, Phys. Rev B 62, (2000) 8098.

[26] J. F. Nye, Physica1 Properties of Crystals. Oxford University Press, Oxford (1985).

[27] J. D. Eshelby, Proc. R. Soc. A 241, (1957) 376.

[28] G. Schumacher, Z. Metallkd. 91, (2000) 913.

[29] Tran Huu Danh, A. Defresne et M. Soustelle Journal of Thermal Analysis, Vol. 18 (1980) 169-183.

[30] P. Barret, J. Chim. Phys., 70 (1973) 225.

[31] A. Souchon, Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Avril (1977).

[32] P. Barret, Cinétique hétérogène, Gauthier-Villars Ed., (1973) p. 258.

[33] H. J. Borchardt et F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., 79 (1957) 41.

[34] U. Koster, Phys. Status Solidi, A 48 (1978) 313.

[35] M.N. Barsoum, Fundamentals of Ceramics McGraw-Hill Companies, New York (1996)

[36] C. V. Thompson, J. Floro, and H. I. Smith, J. Appl. Phys. 673, (1990) 4099.

[37] R. W. Schwartz Chem. Mater. 9, (1997) 2325.

[38] C. Y. Mou and J. W. P. Hsu, Phy. Rev. E 56, (1991) 1522.

[39] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Solid State Ionics 129 (2000) 63.

[40] J. Zhang, Z.C. Kang, L. Eyring, J. Alloys Compd. 192 (1993) 57.

[41] Z.C. Kang, L. Eyring, J. Alloys Compd. 249 (1997) 206.

[42] E.A. Kümmerle, F. Güthoff, W. Schweika, G.Heger, J. Solid State chem. 153(2000) 218.

[43] M. Zinkevich, D. Djurovic et F. Aldinger Solid State Ionics 177 (2006) 989-1001.

[44] A.V. Shevthenko, L.M. Lopato, Thermochim. Acta 93 (1985) 537.

[45] G. Brauer, K.A. Gingerich, U. Holtschmidt, J. Inorg. Nucl. Chem. 16 (1960) 77.

[46] H. Bärnigshausen, G. Schiller, J. Less-Common Met. 110 (1985) 385.

[47] E.A. Kümmerle, G. Heger, J. Solid State chem. 147 (1999) 485.

[48] S.P. Ray, A.S. Nowick, D.E. Cox, J. solid State Chem. 15 (1975) 344.

[49] P. Knappe, L. Eyring, J. Solid State Chem. 58 (1985) 312.

[50] E.H.P. Cordfunke, R.J.M. Konings, Thermochim. Acta 375 (2001) 65.

[51] O.T. Sorensen, J. Slid State Chem. 18 (1976) 217.

[52] M.E. Huntelaar, A.S. Booij, E.H.P. Cordfunke, R.R. van der Laan, courant alternatif G.

van Genderen, J.C. van Miltenburg, J. chem. Thermodyn. 32 (2000) 465.

[53] B. Iwasaki, T. Katsura, bull. Chem. Soc. Jpn. 44 (1971) 1297.

[54] T. Fujisawa, S. Takai, C. Yamauchi, Proc. 1st Int. Conf. Process. Mater. Prop., 7–10 November (1993), Hawaii, p. 917.

[55] B.T. Kilbourn, Cerium, A Guide To Its Role in Chemical Technology, Molycorp, NY, (1992).

[56] JCPDS – International Committee for Diffraction Data, Card [43-1002. chem. Soc. 144 (1997) 4076.

[57] C. Wang, M. Xiao, W. Chen, solid state Ionics, Vol. 129, Issues 1-4, April (2000) p. 63-94.

[58] G. Brauer, H. Gradinger, Z. Anorg. Chem. 277 (1954) 8B.

[59] D.J.M. Bevan, J. Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955) 49.

[60] G. Brauer, U. Holtschmidt, Z. Anorg. Chem. 265 (1951) 105.

[61] G. Brauer, U. Holtschmidt, Z. Anorg. Chem. 279 (1955) 129.

[62] W. Noddack, H. Walch, Z. Phys. Chem. 211 (1959) 194.

[63] G. Brauer, K.A. Gingerich, U. Holtschmidt, J. Inorg. Nucl. Chem. 16 (1960) 77–86.

[64] D.J.M. Bevan, J. Kordis, J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (1964), 1509.

[65] H.T. Anderson, B.J. Wuensch, in: W. Van Gool (Ed.), Fast Ion Transport in Solids, North Holland, Amsterdam, (1973), p. 284.

[66] S.P. Ray, A.S. Nowick, D.E. Cox, J. Solid State Chem. 15(1975) 344.

[67] M. Ricken, J. Nolting, I. Riess, J. Solid State Chem. 54 (1984) 89

[68] I. Riess, M. Ricken, J. No¨lting, J. Solid State Chem. 57 (1985) 314.

[69] R. Körner, M. Ricken, J. No¨tling, I. Riess, J. Solid State Chem. 78 (1989) 136.

[70] O. Toft Sørensen, J. Solid State Chem. 18 (1976) 217.

[71] Z.M. Yu, P. Odier, S. Morlens, P. Chaudouët, M. Bacia, L. Zhou1, P.X. Zhang, L.H. Jin, C.S. Li, P. David, O. Fruchart, Y.F. Lu. Gas speed and additional effects on the crystallisation of $La_2Zr_2O_7$ MOD films in press.

[72] A. Goyaland, M. Paranthaman, superconductivity for Electric Systems Annual Peer Review Washington, DC – July (2007) 25627,

[73] Kurt E. Sickafus, Robin W Grimes, James A Valdez, Antony Cleave, Ming Tang, Manabu Ishimaru, Siobhanm Corish, Christopher R. Stanek and Blas P Uberuaga, " Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides" Nature Materials Vol 6 March (2007).

[74] H. Kido, S. Komarneni, R. Roy "Preparation of $La_2Zr_2O_7$ by sol-gel route ".Journal of the American Ceramic Society, vol. 74, n°2, (1991), pp. 422-424.

[75] C. Jimenez et al., J. Cryst. Growth (sous presse)

[76] G. Lian, L. M. Wang, S. X. Wang, G. Chain, L.A. Boatner, R. C. Ewing, " nanoscale manipulation of pyrochlore: new nanocomposites ionic conductors ", Phys. Rev. Let; (87) , 24, (2001)145901- 1.

[77] R. E. Williford, W. J. Weber, and R. Devanatham, " effect of disorderon oxygen vacancy migration in $Gd2Ti_2O_7$, Journal of Electroceramics, 3:4, (1999)409-424.

[78] J. M. Longo, P. M. Raccah, and J. B. goodenough, Mat. Res. Bull; 4, (1969) 191.

[79] Horowtz, G. M.Longo, G. T. Lewandowski, Ibid., 16, (1981)489.

[80] J. J. Ebelman, Ann. 57, (1846) 331.

[81] J. Fukushima, K. Kodaira and T. Matsushita J. Mater. Sci., 19, (1984) 595.

[82] K D Budd, S K Dey and D A Payne, Brit. Ceram. Soc. Proc. 36, (1985) 107.

[83] S K Dey, K. D. Budd and D. A. Payne, IEEE Trans. UFFC 35, (1988) 80.

[84] S. Engel, K. Knoth, R. Hühne, L. Schultz, B. Holzapfel. Supercond. Sci. and Technology 18(10), (2005) 1385-1390.

[85] A. De Santis, G. Grimaldi, et Al. physica C 354 (2001) 223-226.

[86] T. Kato, T. Muroga, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Hirayama, I. Hirabayashi, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Ikuhara. Physica C 412–414 (2004) 813–818.

[87] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel. Supercond. Sci. and Technology 18(3) (2005) 334-339.

[88] A. Baldini, M. Bindi, A. Botarelli, A. Gauzzi, L. Gianni, S. Ginocchio, A. Tuissi, E.Villa, S. Zannella. Physica C 372–376 (2002) 1385–1388.

[89] E. Stewart, M.S. Bhuiyan, S. Sathyamurthy, M. Paranthaman. Materials Research Bulletin 41 (2006) 1063–1068.

[90] G. Li, M.H. Pu, R.P. Sun, W.T. Wang, W. Wu, X. Zhang, Y. Yang, C.H. Cheng, Y. Zhao. Journal of Alloys and Compounds 466 (2008) 429–434

[91] F. Sen, E. Celik, M. Toparli . Materials and Design 28 (2007) 708–712.

[92] L. Arda, S. Ataoglu, S. Sezer, Z. Abdulaliyev. Surface & Coatings Technology 202 (2007) 439–446.

[93] T. Muroga, H.Iwai, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saito, T.Kato, Y. Sugawara, T. Hirayama. Physica C 392–396 (2003) 796–800.

[94] T. Manabe, M. Sohma, I. Yamaguchi, W. Kondo, K. Tsukada, S. Mizuta, T. Kumagai. Physica C 412–414 (2004) 896–899.

[95] S. Chen, Z. Sun, K. Shi, S. Wang, J. Meng, Q. Liu, Z. Han. Physica C 412–414 (2004) 871–876.

[96] J.C. Nie, H. Yamasaki.. Physica C 460–462 (2007) 1384–1385.

[97] J.C. Nie, Z.Y. Hua, Q.Y. Tu, H. Yamasaki. Physica C 460–462 (2007) 1353–1354.

[98] M. Shirakawa, M. Miura, T. Ohazama, Y. Shingai, A. Saito, M. Mukaida, S. Ohshima. Physica C 412–414 (2004) 1277–1280.

[99] X.M. Cui, G.Q. Liu, J. Wang, Z.C. Huang, Y.T. Zhao, B.W. Tao, Y.R. Li. Physica C 466 (2007) 1–4.

[100] Z.M. Yu, P. Odier, L. Ortega, P.X. Zhang, C.S. Li, X.H. Liu, L. Zhou Journal of Alloys and Compounds, Volume 460, Issues 1-2, 28 July (2008), p. 519-523

[101] A.C. Pierre, Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1998), p.1l-89.

[102] R. W. Schwartz Chem. Mater. 9, (1997) 2325.

[103] C. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston, (1990).

[104] A. Seifert, F. F. Lange, and J. S. Speck, J. Mater. Res. 10, (1994) 680.

[105] J. Livage, J Solid State Chem. 64, (1986) 322.

[106] C. Sanchez, F. Babonneau, S. Doeuff, and L Eautstic, Ultrastructure Processing Of Advanced Ceramics, Wiley, New York (1998) p.77.

[107] B. A. Tuttle and R. W. Schwartz, Mater. Res. Soc. Bull. 21, (1996) 49.

[108] A.C. Geiculescu and H.G. Spencer, 1. Sol-Gel Sci. Techn. 11, (2000) 25.

[109] R. W. Schwartz, B C. Bunker. D. B. Dimos, R. A. Assink, B. A. Tuttle, D. R. Tallant, and I. A. Weinstock, Integrated Ferroelectrics 2, (1992) 243.

[110] R. A. Assink and R. W. Schwartz, Chem. Mater. 5. (1993) 511.

[111] R.C. Mehrotra, R. Bohra, D.P. Gaur, Metal β –Diketonates and Allied Derivatives, Academic Press, NewYork, (1978).

[112] K. Chae, D.A. Payne, Z. Xu, L. Ma, Chem. Mater. 6 (1994) 1589.

[113] K. Kato, C. Zheng, J.M. Finder, S.K. Dey, Y. Torii, J. Am. Ceram. Soc. 8 (1998) 1869.

[114] K. Kato, Jpn J. Appl. Phys. 37 (1998) 5178.

[115] R.W. Schwartz, R.A. Assink, T. Headley, J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 243, 245, (1992).

[116] G.Yi, Z.Wu, M.Sayer, J.Mater.Sci., 64, (1988) 2717.

[117] Y. Takahashi, et. Al., J. Mater.Sci., 25, (1990) 3960.

[118] P. C. McIntyre and M. J. Cima, 1. Appl. Phys. 77, (1995) 5263.

[119] T. Manabe, I.. Yamaguchi, W. Kondo, T Kumagai, and S. Mizuta, J. Mater. Res. 13, (1998) 834.

[120] K.Gupta, R. Jagannathan, E. I. Copper, E. A. Giess, J. L Landman, and B. W. Hussey, Apply. Phy. Lett. 52, (1988) p. 2077.

[121] R. W. Schwartz, P. G. Clem, E. R. Byhoff, M. Van Stry, T. J. Headley, and N. A. Missert, J. Am. Ceram. Soc. 82, (1999) 2359.

[122] S. Y. Chen and I. W. Chen, J. Am. Ceram. Soc. 77, (1994) 23332.

[123] T. J. Boyle, D. Dimos, R. W. Schwartz, T. M. Alam, M. B. Sinclair, and C. D. Buchheit, 1. Mater. Res. 11, (1997) 1022.

[124] P. G. Clem, Dissertation PhD, University of Illinois, Urbana-Campaign (1996).

Table des matières

III. 1. Introduction 90

III. 2. Préparation des précurseurs 90

III. 2. A. L'éthylhexanoate de cérium $Ce(EH)_3$ 90

III. 2. A. 1. Mise en solution et problème de vieillissement 91

III. 2. A. 2. Analyse thermogravimétrique du précurseur (ATG) 95

III. 2. B. Comparaison de différents précurseurs de Cérium 98

III. 2. C. Proprionate de lanthane-zirconium: composé mixte ou simple mélange 99

III. 3 Elaboration des couches 105

III. 3. A. Spin coating 105

III. 3. B. Traitement thermique 112

III. 3. C. Montage utilisé 112

III. 3. D. Système de montée « Flash » 113

III. 3. E. Imposer et mesurer PO_2 115

III. 4. Méthodes de caractérisations 117

III. 4. A. Mesure de l'épaisseur (EDX) 117

III. 4. B. Analyse des structures (Bragg-Brentano et Schultz) 119

III. 4. B. 1. Diffraction des Rayons X (DRX) 119

III. 4. B. 2. Montage Bragg-Brentano en θ-2θ, analyse de texture 120

III. 4. B. 3. Utilisation en modes ω-scan et φ-scan, et de figure de pôle 123

III. 4. B. 3. a. Mode ω - scan (Rocking curve) 123

III. 4. B. 3. b. Mode φ – scan 124

III. 4. B. 3. c. Figures de pôles 126

III. 4. C. Etude de la structure des couches de $La_2Zr_2O_7$ 129

III. 4. D. Topologie de Surface (AFM, SEM) 131

III. 4. D. 1. Principe de la microscopie électronique à balayage et de la force atomique 131

III. 4. D. 2. Mesure de la rugosité du film CeO_2/STO 133

III. 4. D. 3. Observation de la morphologie par MEB 135

III. 5. Conclusion 136

III. 6. Références 137

III. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous détaillons la méthode expérimentale utilisée pour élaborer les solutions, faire de dépôts, les recuire et les caractériser par des méthodes structurales. Un premier précurseur a été préparé à partir d'éthylhexanoate de cérium $Ce(EH)_3$ et nous décrivons sa mise en solution et le problème de son vieillissement. Par la suite nous montrons comment déterminer la température de cristallisation de l'oxyde de cérium par analyses thermogravimétriques. Une comparaison de différents précurseurs de cérium a été nécessaire pour choisir le plus adapté à notre étude. Un deuxième précurseur a été préparé à partir de Proprionate de lanthane et de Proprionate de zirconium dans le but de fabriquer $La_2Zr_2O_7$. Nous montrons des analyses par ATG et ATD des composés seuls ou mélangés. Le troisième paragraphe décrit la méthode d'élaboration des films minces de $Ce(EH)_3/SrTiO_3$ et $LZ(prop)_7/LaAlO_3$ par spin-coating et leurs traitements thermiques. Une description plus en détail est faite pour expliquer comment nous modifions la vitesse de montée et comment nous imposons la pression partielle d'oxygène PO_2 au cours des différents traitements thermiques. Dans le dernier paragraphe on a décrit les méthodes de caractérisations de l'épaisseur des couches CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ et de leur structure (mosaicité et textures). L'étude de la topologie de surface des films est réalisée par AFM et MEB.

III. 2. Préparation des précurseurs

III. 2. A. L'éthylhexanoate de cérium $Ce(EH)_3$

L'éthylhexanoate de cérium est de la famille des éthylhexanoates métalliques, de formule $(M(EH)_n$ avec $EH = Me\left(CH_2\right)_3 CH\left(C_2H_5\right)CO_2$, $Me \equiv CH_3$ qui fait partie des carboxylates. Ils présentent une longue chaîne organique hydrophobe et une fonction carboxylate conférant des propriétés spécifiques en termes de liaison au métal. Ce sont des liquides de couleur jaune et miscibles avec les hydrocarbures comme le toluène, le xyléne, le stryrène … Ils appartiennent à la famille des savons métalliques qui sont produit à partir de la réaction entre un métal alcalin, alcalino terreux ou métal de transition avec un monoacide carboxylique contenant 6 à 30 atomes de carbones. Et ils sont répartis selon trois classes de composition.

- les carboxylates neutres où n est égal à la valence du métal M
- les carboxylates acides dont la formule contient un nombre de ligands < n

- les carboxylates basiques caractérisés par un rapport métal/acide plus grand que dans le cas du savon neutre. Des propriétés particulières peuvent être mises en avant en ajustant la basicité.

Les carboxylates sont insolubles dans l'eau mais peuvent être synthétisés par double décomposition avec précipitation, si l'on utilise des précurseurs solubles dans l'eau, ou par réaction d'un précurseur insoluble dans l'eau avec un acide organique. Le précurseur $Ce\left(EH\right)_3$ est un carboxylate à longue chaîne soluble dans le toluène C_7H_8.

La structure de $Ce(EH)_3$ peut être schématiquement représentée par la figure III.1

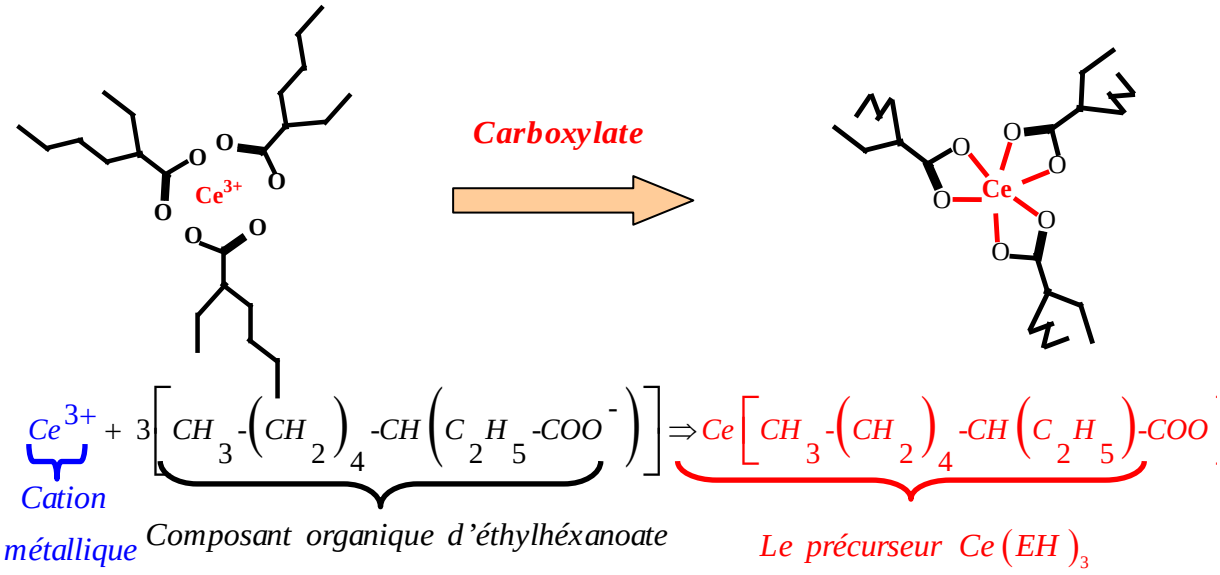


Figure III. 1. Réaction chimique de formation de la poudre de Cérium (III) 2-éthylhéxanoate dilué dans le toluène.

III. 2. A. 1. Mise en solution et problème de vieillissement

Pour synthétiser la couche de cérine (CeO_2) nous avons préparé la solution de précurseur à partir de la poudre de Cérium (III) 2-éthylhexanoate noté $Ce\left(EH\right)_3$ diluée dans du toluène à différentes concentrations (0,05 et 0,1M /l). Cette solution est bien adaptée à la formation de films pour plusieurs raisons et notamment parce que sa viscosité est adaptable par le taux de solvant et la couche formée est comme un vernis de peinture et va donc sécher facilement.

La caractérisation infrarouge du précurseur $Ce\left(EH\right)_3$ a été faite après avoir éliminé le toluène [1,2]. Le spectre infrarouge (figure III.2) a été comparé avec le spectre IR de l'acide éthylhexanoïque [3].

Les bandes d'absorption à 3422 et $3634\ cm^{-1}$ ont été attribuées au groupement OH de l'eau (cellules de KBr) et non pas à l'acide éthylhexanoïque caractérisé par une bande d'absorption beaucoup plus large et intense dans la région $2870-2970\ cm^{-1}$. La bande d'absorption de la fonction carbonyle $\nu_{asym}(CO_2)=1704\ cm^{-1}$ est peu déplacée par rapport à l'acide libre ($1700-1730\ cm^{-1}$). La bande d'absorption à $1532\ cm^{-1}$ est assignée à $\nu_{sym}(CO_2)$. La différence de fréquence entre les bandes d'élongation antiymétrique et symétrique, $\Delta\nu=\nu_{asym}(CO_2)-\nu_{sym}(CO_2)$, est utilisée pour déterminer le mode de coordination d'un carboxylate avec un métal. Cette valeur décroît lorsque l'on passe du mode monodente au mode ionique puis pontant et enfin bidente [4]. Dans notre cas, la valeur $\nu_{asym}(CO_2)-\nu_{sym}(CO_2)=1704-1531=173\ cm^{-1}$, suggère une coordination bidente pontante. De plus, les bandes relatives aux vibrations $C-C$ ($\nu_{(C-C)}$ 1102, 1210, 1234, 1260, 1294 *et* $1314\ cm^{-1}$), $C-O$ ($\nu_{(C-O)}$ à 730, 950, 1077 cm^{-1}), et les bandes de vibrations métal-oxygène $Ce-O$ ($\nu_{(Ce-O)}$ aux faibles nombres d'onde 545, 638, 657 cm^{-1}) sont identifiées et caractéristiques de $Ce(EH)_3$. Il subsiste néanmoins une contamination par le toluène à cause de la difficulté à éliminer totalement ce solvant sous vide.

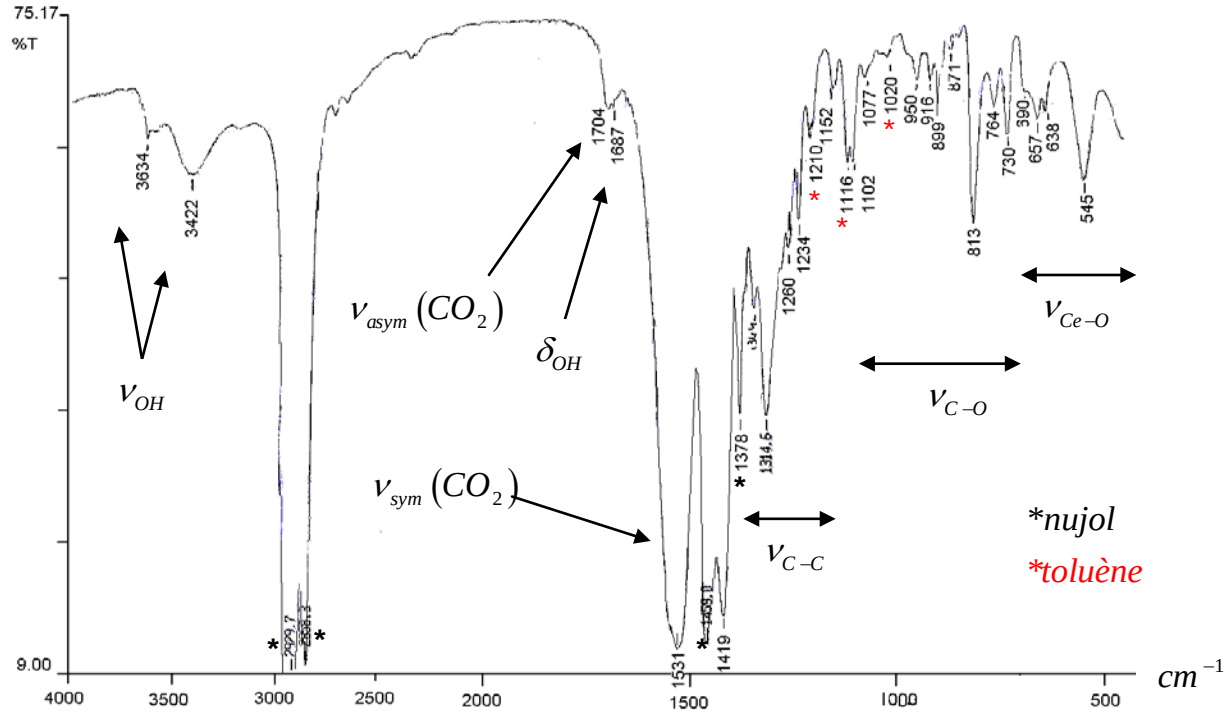


Figure III. 2. Spectre infrarouge du précurseur l'éthylhexanoate de cérium sec d'après [1,2].

Cette étude du précurseur par spectroscopie infrarouge suggère que $Ce(EH)_3$ existe sous forme de chaînes (ou clusters), le centre métallique étant lié par des ligands éthylhexanoates pontants (figure III. 3). Ceci met en avant le caractère assembleur du ligand EH, qui joue probablement un rôle dans la rhéologie en solution qui évolue au cours du temps: sous exposition à la lumière la viscosité décroit par.

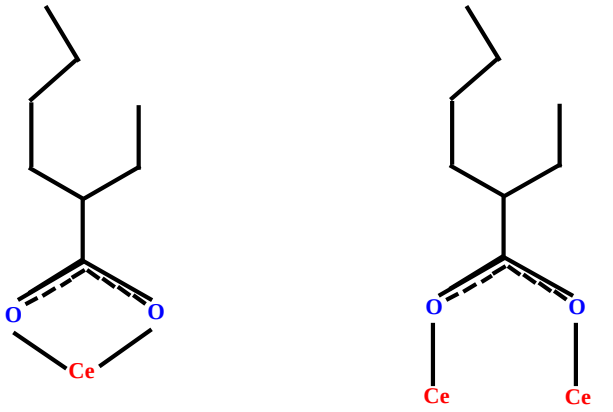


Figure III. 3. Mode de coordination bidente chélatant (a) et pontant (b) du ligand 2-éthylhexanoate avec le cérium dans le complexe $Ce(EH)_3$ d'après [2] .

Les spectres infrarouges de la région carbonyle de deux solutions de précurseurs polymérique fraîche et vieillie (deux semaines) sont représentés sur la figure III. 4. La décroissance de $\Delta\nu$ lorsque l'on passe de la solution fraîche à la solution vieillie se traduit par une diminution du nombre de ligands pontants par rapport aux ligands chélatant dû à l'irradiation UV [2].

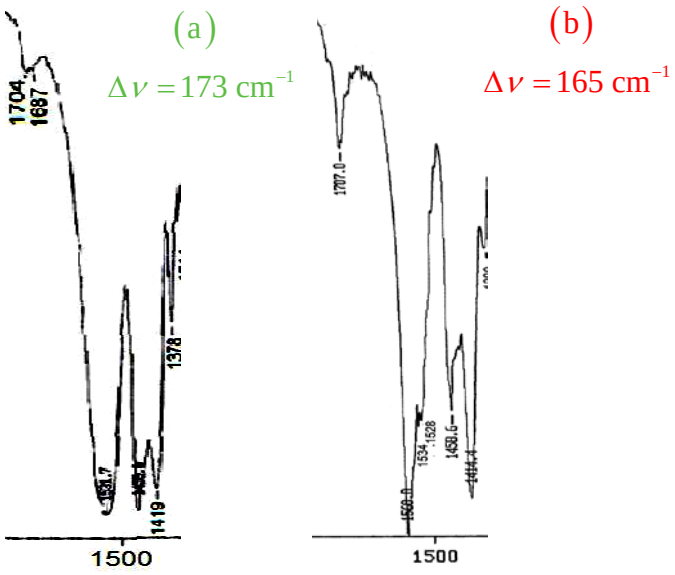


Figure III. 4. Représentation des bandes IR des fonctions carboxylates des précurseurs $Ce(EH)_3$ frais (a) et vieilli (b) d'après [2].

En outre, nous avons remarqué que la solution de précurseur $Ce(EH)_3$ lorsqu'elle est exposé à l'air et à la lumière, subit au cours du temps, des modifications de couleur. Par exemple l'exposition de la solution à la lumière durant quelques jours rend la solution plus colorée (jaune claire → orange). On serait tenté d'attribuer ce changement de couleur au changement de mode coordination du ligand (pontant → chélatant). Mais on sait que la couleur jaune est liée à la valence de $Ce(IV)$. Ainsi il est vraisemblable que l'oxydation partielle en $Ce(IV)$ par les ultra-violet se traduise par une dépolymérisation et une diminution du nombre d'espèces pontant.

Ce vieillissement était susceptible d'agir sur la rhéologie, il a donc étudié par mesure de viscosité, lors d'une étude antérieure dans notre laboratoire par S. Morlens [2]. La figure III. 5 représente l'évolution de la viscosité de la solution du précurseur au cours de son vieillissement. On a étudié la viscosité des solutions qui diminue par chauffage. Cet essai a été effectué dans un ballon chauffé à 70°C sous agitation magnétique, une colonne à reflux a été utilisée pour éliminer et minimiser l'évaporation du toluène (température d'ébullition 110°C à 1 atm). Toutes les solutions sont mises à l'abri de la lumière et de la chaleur car elles évoluent sous l'action des ultra-violets. Le suivi de la viscosité de la solution au cours du vieillissement à 4°C montre un abaissement de viscosité sensible et une perte des effets non newtoniens, le vieillissement est plus rapide à 20°C. Cette évolution traduit une transformation de la nature moléculaire du liquide. Et cela est a été attribué à la destruction des entités pontantes comme l'indique le spectre infrarouge. Après traitement le produit était stocké à 4°C.

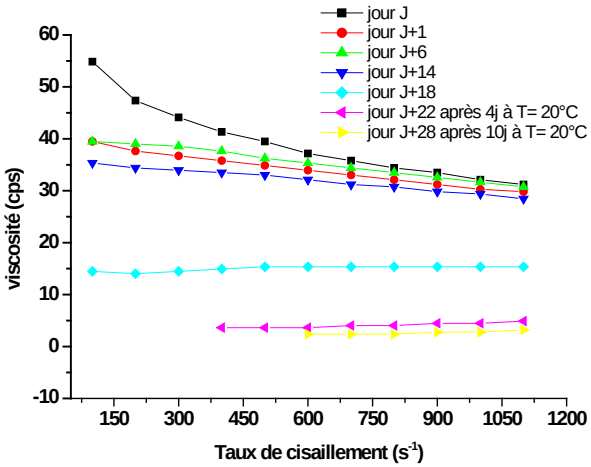


Figure III. 5. Evolution de la viscosité de la solution de précurseur $Ce(EH)_3$ (0.05M) au cours du vieillissement [2]. La solution est stockée à 4°C et mesuré à T ambiante. Quelques points ont vieillis à 20°C.

La solution de précurseur d'éthylhéxanoate de cérium vieillie va certes mouiller le substrat et ne pas se rétracter, mais les forces d'attraction de la surface ne sont pas suffisantes pour compenser les forces de cohésion du liquide. La perte de viscosité de la solution à pour conséquence un meilleur mouillage lié à un affaiblissement des forces de cohésion du liquide.

On a remarqué une très grande stabilité de ces solutions lorsque ces dernières sont bien conservées à l'abri de la lumière et de la chaleur. Notre produit de départ est donc $Ce\left(EH\right)_3$ dans lequel l'élément métallique, à savoir le cérium, est au degré d'oxydation III.

III. 2. A. 2. Analyse thermogravimétrique du précurseur (ATG)

Cette méthode nous permet de visualiser et d'enregistrer l'évolution du précurseur au cours de traitements thermiques sous différentes atmosphères. Elle a donc été utilisée pour déterminer la perte de masse en fonction de la température, estimer l'humidité absorbée par le précurseur et déterminer la température de formation de l'oxyde.

Un spécimen du précurseur désiré, de quelque 10 mg environ, est placé dans un creuset en alumine (Al_2O_3) au bout d'une canne suspendue au fléau d'une balance de sensibilité 1µg et de dérive inférieur à 100µg entre 20 et 1100°C. Le même dispositif sans échantillon est pendu symétriquement de l'autre coté du fléau. Chacune des tiges est introduite dans un four tubulaire indépendant. L'avantage de ce montage est d'annuler l'effet de la poussée d'Archimède, intervenant généralement dans un système à canne unique. Le déséquilibre est estimé par un système de diodes photosensible lors de la prise de masse. Cette instabilité est artificiellement rétablie en imposant un courant à des bobines, dont le noyau est solidaire du fléau. Ce courant est directement proportionnel à la variation de masse. La partie échantillon est associée à une série de thermocouples permettant de détecter les échanges de chaleurs entre l'échantillon et une référence avec une sensibilité très faible (à titre d'exemple la sensibilité est de 1,04 µV/µW pour un étalonnage avec étain). Cette partie d'analyse thermique différentielle est couplée à celle d'analyse thermogravimétrie.

Le matériel utilisé est un Setaram TAG 16 avec une référence en Al_2O_3, les atmosphères choisies sont de l'argon ou des mélanges argon 5% hydrogène, argon- X% oxygène. L'utilisation d'un mélange d'argon + 5% d'hydrogène a été choisi pour se mettre dans les conditions de traitement des couches tampons sur les conducteurs déposés (coated conductors) et afin d'éviter l'oxydation des rubans métalliques. Les deux substrats métalliques de base utilisée pour la texture bi-axiale sont le NiW RABiTS (pour Rolling

Assisted Biaxially Textured Substrates) à base de nickel texturé, et l'IBAD (pour Ion Beam Assisted Deposition) formé par une couche d'YSZ texturée sur acier. Notons que même sous très basse pression partielle d'oxygène, l'éthylhexanoate apporte six atomes d'oxygène par cérium dans son voisinage immédiat, ce qui est largement suffisant pour former CeO_2.Trois purges de gaz spécifique sont faites avant d'établir un débit de gaz sur l'échantillon et après quoi la manipulation est lancée. Une rampe de l'ordre de 5 °C/mn a été maintenue dans la montée jusqu'à 1100°C ainsi qu'à la descente. Avant chaque analyse thermogravimétrique la solution de précurseur $Ce(EH)_3$ est séchée à l'air libre à la température de 140°C afin d'évaporer le toluène sans dégradation de l'éthylhexanoate ce qui donne l'aspect jaune. La perte de masse dans cette étape est de l'ordre 95%.

Sur la figure III. 6. nous avons représenté les analyses thermogravimétriques (ATG) (en bleu) et thermique différentielle (ATD) (en rouge) de la pyrolyse du produit $Ce(EH)_3$ (Aldrich brut) sous atmosphère argon – 5% H_2. On constate un pic d'absorption de chaleur à 480°C correspondant à la thermolyse de la partie organique. Le dégagement de chaleur lié à la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 est noyé dans la ligne de base. La thermolyse de $Ce(EH)_3$ se déroule en trois étapes avec une première étape entre 25-175°C où la perte de masse est de l'ordre de 3%, une seconde entre 350°C et 520°C où la perte de masse est de 64,3% et la troisième entre 520°C et 850°C où le composé ne perd plus que ~ 5,5% dans le domaine de formation de CeO_2. La perte de masse totale, 69,8% est proche de la perte calculée à partir de la formule chimique, soit 69,7%. Un léger déficit d'oxygène dans la maille de la cérine (CeO_{2-x} [5]) pourrait expliquer une perte supérieure à la valeur théorique.

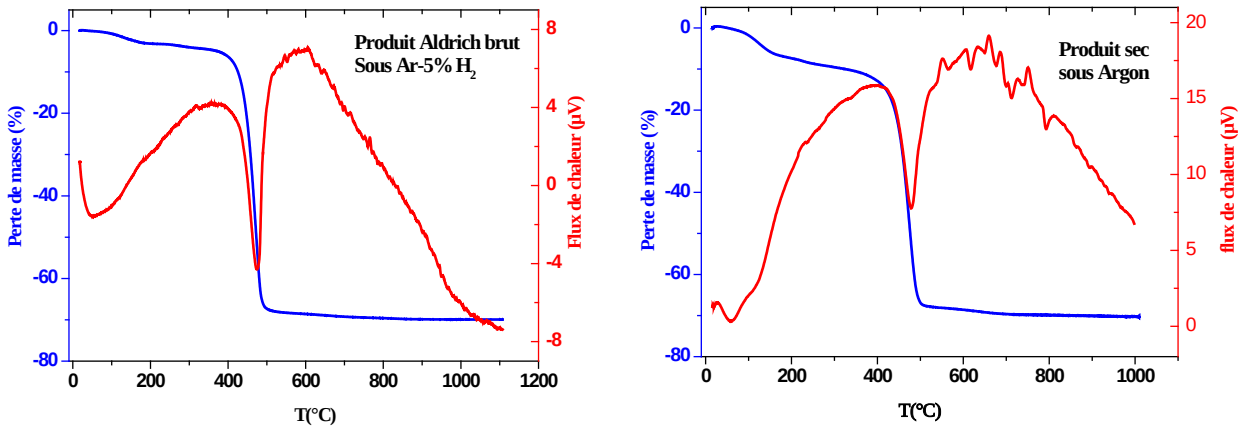


Figure III. 6 et 7. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle du précurseur $Ce(EH)_3$ respectivement sous argon-5%H_2 (produit brut) et argon (produit sec).

Sur la figure III.7 on donne les courbes d'analyse thermogravimétrie et de l'analyse thermique différentielle du précurseur $Ce(EH)_3$ après mise en solution puis séchage. La mesure est faite sous argon. Les mêmes constations peuvent être faite que précédemment (figure III.6) sauf que ici la pyrolyse de $Ce(EH)_3$ démarre à une température identique avec un dégagement de chaleur plus important du aux traces d'oxygène dans l'argon qui sont difficiles à éviter au cours de l'ATG. Ce dégagement de chaleur rehausse la ligne de base et diminue la contribution endothermique. Hormis cet effet de combustion on retrouve exactement les caractéristiques du produit de départ sec. Ainsi la mise en solution dans le toluène ne modifie pas la nature de l'éthyhexanoate de cérium.

Après chaque analyse le produit résiduel pulvérulent a été analysé par diffraction de Rayons X de poudres puis comparé avec le fichier JCPDS de CeO_2 (Joint Committee Powder Diffraction Standard) qui confirme la formation de l'oxyde de cérium (figure III.8)

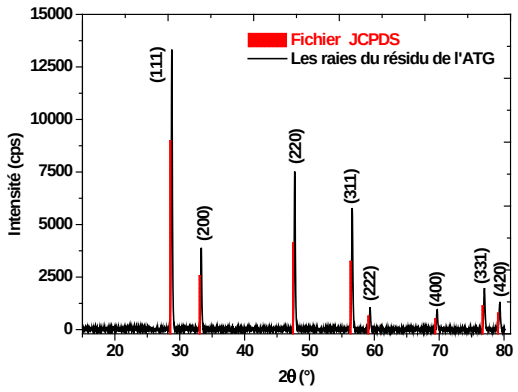


Figure III. 8. Diffractogramme du résidu de l'ATG et fichier JCPDS de CeO_2.

On a testé deux autres précurseurs commerciaux de cérium, deux carboxylates (propionate) et un acétylacétonate et comparé à l'éthylhexanoate. On s'est mis sous conditions réductrices pour être au plus proche des conditions requises pour éviter l'oxydation du substrat en nickel (Figure III. 9). Sur la figure III.9 est montré l'analyse thermogravimétrie des deux précurseurs de cérium : (a) $Ce(acac)_3$ et (b) $Ce(propionate)_3$, dont l'écart de la perte de masse entre la valeur théorique et calculée sont respectivement de l'ordre 10% et 4%. Ces deux composés ont une décomposition moins franche que celle de l'ethylhexanoate mais cristallisent vers 600°C à environ la même température en formant l'oxyde. Il est remarquable que les trois composé métal-organique donnent des oxydes, même à très basse pression d'oxygène. Ceci est intimement lié au caractère chélate des trois ligands où l'oxygène est fortement lié au métal. De ces trois précurseurs, seul $Ce(EH)_3$ sec donne lieu à une transformation quantitative

en oxyde CeO_2 (pas d'écart notable avec la perte calculée selon la formule chimique) dès 500°C. Les deux autres précurseurs donnent des résidus abondants non analysés. On pourrait penser à première vue que plus la molécule contient de carbone dans son squelette, plus sa transformation en oxyde va être difficile. Ce raisonnement n'est pas correct car il oublie le rôle de la conformation de la chaine carbonée dont la constitution influe fortement sur sa dégradation puis à sa transformation en oxyde. Ainsi la chaîne longue de l'Ethylhexanoate se coupe vraisemblablement au niveau de l'oxygène alors que les deux autres molécules ont des transformations thermiques probablement beaucoup plus complexes et laissent des résidus carbonés jusqu'à haute température. Soulignons ici que nos expériences sont exemptes d'oxygène dont des traces pourraient fortement modifier ce schéma, ce qui est généralement le cas sous Ar pur.

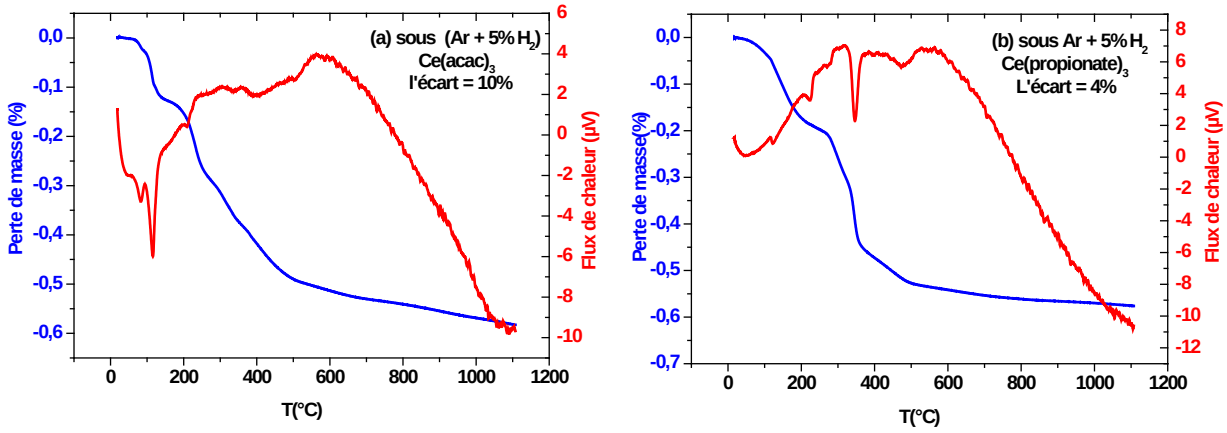


Figure III. 9. Analyse thermogravimétrique des deux précurseurs de cérium sous atmosphère réductrice (Argon-5%H_2). (a) $Ce(acac)_3$ et (b) $Ce(propionate)_3$. L'écart par rapport à la perte théorique est respectivement de 10 et 4%.

III. 2. B. Comparaison de différents précurseurs de Cérium

On a comparé différentes solutions de précurseur à base de cérium (III) tel que $Ce(acac)_3$, $Ce(prop)_3$ et $Ce(EH)_3$. Les solvants sont des acides comme l'acide propionique, l'acide acétique ou des alcools tels que méthanol et acétone.

Pour le composé cérium (III) acétylacétonate hydraté noté $Ce(acac)_3$ on a essayé de préparer des solutions à différentes concentration molaires. La première solution de précurseur dite $Ce(prop)_3$, concerne le composé cérium (III) acétylacétonate hydraté dissout dans l'acide propionique. Cette élaboration a été faite pour différentes concentrations de 0,1 à 1,2 M/l. Toutes les solutions ont été agitées initialement dans un bain ultrason puis chauffées à une température de 70°C sous agitation magnétique. On a constaté que la solution de

précurseur est d'une couleur jaunâtre et lorsqu'on dépasse la concentration molaire de 1,2 M/l il y a formation d'un gel. On a aussi constaté qu'après refroidissement de la solution de précurseur il y formation de petits cristaux blanc qui disparaissent au chauffage. Par analogie au cas du lanthane et zirconium traités plus loin, nous pensons former dans ces conditions un proprionate de Ce qui cristallise en raison d'un excès de concentration.

Lorsque le solvant est l'acide acétique, à la concentration molaire de 0,7 M/l on constate l'apparition d'un résidu noir non soluble après une première phase de mise en solution.

Lorsque le composé $Ce(acac)_3$ est dissout dans l'éthanol ou l'acétone on observe un résidu de couleur marron foncé au fond de la fiole pour des concentrations de l'ordre de 1M/l.

Le composé cérium (III) 2-éthylhexanoate se dissout dans l'acide propionique relativement bien, pour de concentration molaire de l'ordre 1M/l on constate la formation d'un gel.

Toutes les solutions de précurseur précédemment préparées $Ce(acac)_3$, $Ce(prop)_3$ et $Ce(EH)_3$ de 0,05 à 0,5 concentration molaire ne présentent pas de cristaux ou de gel, ont été caractérisés en les déposant par spin coating sur des tranches de silicium et jouant sur les paramètres de déposition (temps de dépôt, vitesse de rotation et accélération) et à chaque fois la même remarque revient qui est du à un problème mouillabilité de la solution sur le substrat Si.

Dans la suite de ce travail, nous sommes concentré sur $Ce(EH)_3$ qui donne les meilleurs résultats en terme de mise en solution et transformation en oxyde. .

III. 2. C. Proprionate de lanthane-zirconium: composé mixte ou simple mélange

Dans ce paragraphe, nous nous concentrerons sur la préparation d'une solution précurseur de lanthane (La) et zirconium (Zr) en nous interrogeant sur la constitution de la solution : est-elle un mélange ou une solution d'un composé mixte ?

La préparation de la solution de précurseur a été faite à partir de Lanthane (III) 2.4-pentanedionate ($La(acac)_3$) et zirconium (IV) 2.4-pentanedionate ($Zr(acac)_4$). Le $La(acac)_3$, $3H_2O$ et le $Zr(acac)_4$ étaient respectivement des produits commerciaux (Aldrich) directement utilisés sans purification. Ces réactifs montrent une faible solubilité dans les alcools simples (méthylène, éthanol, propanol – 2ol …). Il est aussi difficile de dissoudre le $La(acac)_3$ et $Zr(acac)_4$ dans les solvants organiques habituels tels que le trichloroméhane ($CHCl_3$), tétrahydrofurane (THF), le toluène, *N*, N-diméthylformamide (DMF), pyridine. Par exemple, la pyridine était en mesure de dissoudre seulement 0.01 mole/l de $La(acac)_3$. Puisque

l'acétylacétone pourrait s'ioniser dans une solution d'acide faible, on s'attend à une bonne solubilité dans les acides carboxyliques. Deux types d'acides carboxyliques ont été testés: l'acide acétique ($C_2H_4O_2$) et acide propionique ($C_3H_6O_2$). Dans l'acide acétique ($C_2H_4O_2$) pour une concentration de $La(acac)_3$ et $Zr(acac)_4$ supérieure à 1 mole/l la solution tend à former des gels en quelques jours ce qui suggère l'existence de phénomènes hydrolyse – condensation ; ainsi nous préférons donc l'acide propionique.

Pour la formation de films minces de $La_2Zr_2O_7$, la solution de précurseurs a été réalisée par un mélange stoechiométrique de $La(acac)_3$ et $Zr(acac)_4$ dissout dans l'acide propionique ($C_3H_6O_2$ - 99.5% Aldrich). Une solution jaune transparente est obtenue après deux ou trois heures sous agitation et un chauffage à 60°C. En tenant compte des analyses thermogravimétriques permettent des mesures de pertes de masse des composés de base ($La(acac)_3$, $3H_2O$ et le $Zr(acac)_4$), l'écart stoechiométrique dû à l'hydratation du $La(acaac)_3$ a été corrigé et on a réalisé des solutions de précurseurs LZO pour trois concentration différente de $[La^{3+}] = [Zr^{4+}] = 0.2$, 0.5 et 0.8 $mol.l^{-1}$. Ces solutions sont consignées dans des flacons fermés et mis à l'abri de la lumière. On a constaté qu'elles étaient stables pendant plusieurs semaines. Cependant pour la concentration de $[La^{3+}] = [Zr^{4+}] = 0.8$ $mol.l^{-1}$ une cristallisation lente est produite dans le flacon. Une caractérisation de rayon X révèle une structure de chaîne de Lanthane (voir paragraphe suivant). D'autres études ont montré que les produits formés par réaction de l'acétylacétonate par le l'acide propionique étaient en fait des proprionates [6, 7, 8].

La chimie des précurseurs est une étape importante du processus d'élaboration des films. S Morlens y a consacré une part importante de ces travaux dans notre laboratoire [7-10]. Elle a utilisé notamment l'analyse thermogravimétrique effectuée sous argon ou Ar-5%H_2, à laquelle nous comparons nos propres mesures figure III. 11, partie gauche.

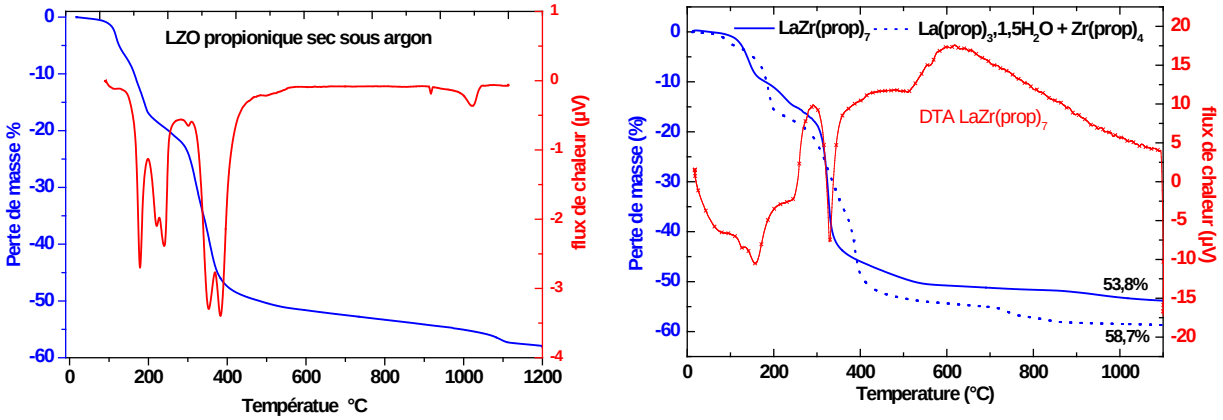


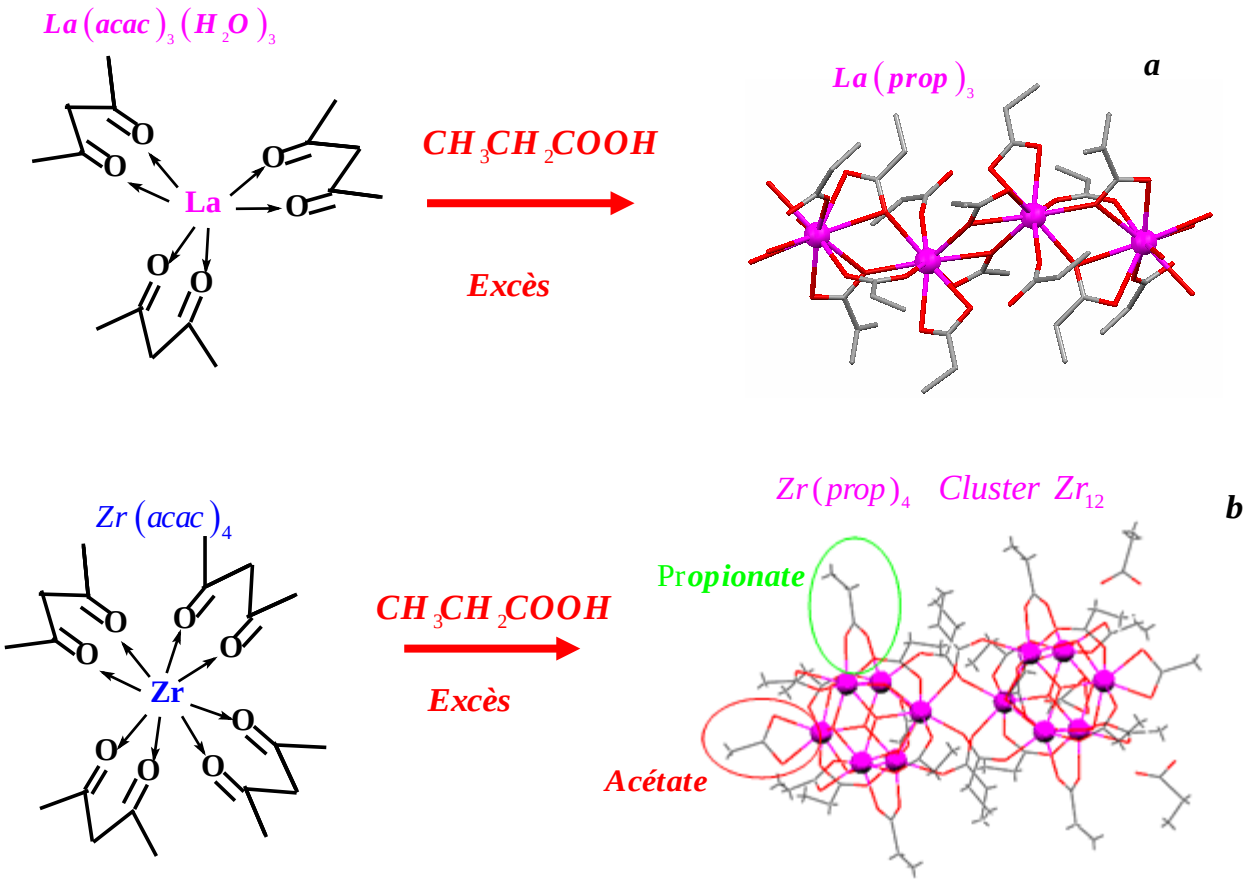
Figure III. 11. Analyse thermogravimétrique de LZO propionique sec sous argon, selon de deux préparations.

Nous constatons une différence entre ces deux préparations réalisées pourtant selon un mode opératoire très proche. Le signal ATD de notre produit (courbe de gauche) semble correspondre à la décomposition de deux produits, et la perte de masse est ailleurs conforme à ce que l'on attends lorsque l'on additionne les pertes de masses de $La(prop)_3$ 1,6 H_2O et $Zr(prop)_4$, montrés dans la partie de droite de la figure III. 11. Dans une autre préparation S. Morlens [7] avait obtenu un produit, dont la décomposition thermique est montrée dans la partie droite de la figure III. 11, dans lequel ATD ne fait apparaître qu'une décomposition, suggérant l'existence d'un composé mixte. Ceci met en avant la sensibilité de la structure du précurseur aux détails de la préparation et soulève la question de l'existence de propionate mixte de LaZr qui devrait permettre une synthèse de LZO dans les meilleures conditions.

Selon le mode de préparation la perte de masse enregistrée présente une différence de 2,7 à 7,6% par rapport à celle attendue, témoignant de résidus dont la couleur noire suggère que ce soit du carbone. Des analyses pondérales faites dans les mêmes conditions opératoires (sous flux d'Ar-5%H_2 dans un four) confirment la présence de carbone résiduel en quantité importante, jusqu'à 10% en masse, bien que le produit cristallisé soit $La_2Zr_2O_7$ (LZO), suggérant que le C soit ségrégé et non dans le réseau de LZO. Le C provient de la réduction des espèces gazeuses émises qui déposent du C solide sur et à proximité de l'échantillon.

Afin de connaître quel composant, lanthane ou zirconium est responsable du dépôt de carbone, chaque composant a été analysé séparé. Leurs précurseurs ont été préparés par la même procédure que leur mélange (LZO): $La(acac)_3$ et $Zr(acac)_4$ ont été dissouts séparément dans l'acide propionique (figure III 12 a et b), puis séchées à 80°C avant l'analyse de TG. La structure des proprionates a été étudiée [7] et révèle des différences très importantes entre le Zr qui forme un cluster « $Zr_6O_4(OH)_4$ » et le La qui forme des chaines, figure III. 12 a et b. La différence provient de la plus forte électronégativité du Zr qui va entrainer une forte tendance à l'hydrolyse et à la formation de liaisons Zr-O-Zr ou Zr-OH-Zr.

La structure différente constatée pour Zr et La, en particulier la présence du groupe oxo ou hydroxo dans le cluster Zr12 mais d'aucun pour la chaine de La, peuvent être attribués à l'électropositivité et un petit rayon ionique de l'ion de Zr ayant pour résultat une tendance plus élevée à l'oxolation que pour l'ion de La et dans des longueurs de liaison de Zr-O plus courte. En conséquence, la structure Zr12 n'a rien à voir avec du propionate simple de la formule générale $M(C_2H_5CO_2)_n$, les réactions d'oxolation efficaces ont produit les blocs « $Zr_6O_4(OH)_4$ » qui ne se produisent pas dans la chaine de La.



Figures III. 12 a et b. Réactions de transformation de $La(acac)_3$ et $Zr(acac)_4$ en $La(prop)_3$ et $Zr(prop)_4$ d'après [10].

La décomposition du précurseur La correspond en fait à celle du La propionate simple. Ainsi, la chaine a été dégradée lors de l'opération de séchage en propionate. Ce problème n'arrive pas pour le Zirconium car le cluster Zr12 est plus stable.

La décomposition du précurseur de Lanthane se fait en cinq opérations distinctes, comme présenté sur la courbe d'ATG-DT (figure III. 13). La première étape (perte de 11,5%) correspond à une perte de 1,5 H_2O accompagnée par un double pic endothermique qui suggère différentes liaisons H_2O.

Deuxièmement étape correspond à la réaction Eq. III. 1.

$$2La(C_2H_5CO_2)_3 \rightarrow La_2O(C_2H_5CO_2)_4 + C_2H_5COC_2H_5 + CO_2 \quad \text{(III.1)}$$

Où la perte de masse théorique est de 15.9 %, très proche de la valeur expérimentale (16.2 %).

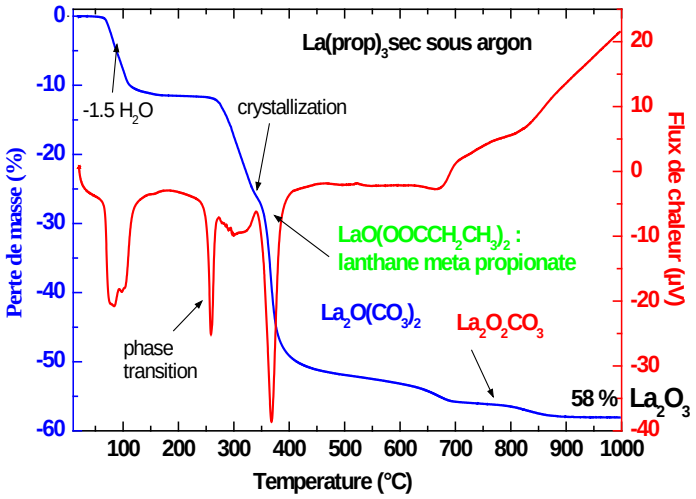


Figure III. 13. Décomposition du précurseur La(prop)$_3$ sous flux d'argon ATG.

La troisième perte de masse combine une succession de trois décarboxylations, aboutissant à deux espèces d'oxycarbonates et finalement à La_2O_3, comme montré par les deux équations suivantes III. 2a, III. 2b, III. 2c :

$$La_2O\left(C_2H_5CO_2\right)_4 \rightarrow La_2O\left(CO_3\right)_2 + 2\,C_2H_5COC_2H_5 \qquad \text{III.2a}$$

$$La_2O\left(CO_3\right)_2 \rightarrow La_2O_2CO_3 + CO_2 \qquad \text{III.2b}$$

$$La_2O_2CO_3 \rightarrow La_2O_3 + CO_2 \qquad \text{III.2c}$$

Plusieurs papiers rendent compte du comportement thermique des propionates de terre rare (Ln = Pr., Nd et Sm) [11] et (Ln= Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu) [12] impliquant la formation d'un oxycarbonate intermédiaire ce qui ne se produit pas avec Cérium [13]. Le trait marquant de ces investigations concerne l'identification de deux composés intermédiaires d'oxycarbonate, $Ln_2O(CO_3)_2$ et $Ln_2O_2CO_3$, valable pour la plupart des carboxylates de terre rare. La plage de températures de l'existence des oxycarbonates est 300-600°C selon l'élément, le carbonate simple étant stable jusqu'à 825°C. La fin du cycle de transformation correspond à l'élimination de C sous forme de CO_2 et à la cristallisation de La_2O_3 vers 825°C.

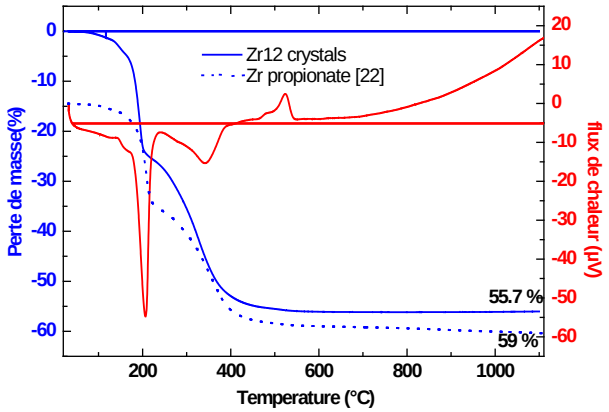


Figure III. 14. Analyse thermogravimétrie comparant $Zr(prop)_4$ et les cristaux de Zr12.

La Figure III. 14 montre la comparaison entre la décomposition thermique du $Zr(prop)_4$ obtenus précédemment [6] à celle des cristaux Zr12. Dans le premier cas, la perte de masse expérimentale (59,4 %) est très éloignée de la valeur théorique (67.8 %) relative à la transformation de $Zr(prop)_4$ en ZrO_2. La perte expérimentale de Zr12 (55.7 %) est plus proche de la valeur théorique pour Zr12 (57.3%). La différence, c'est-à-dire 1.6 %, est due au résiduel de C formant un résidu noir, qui correspond à 4.5 moles de carbone, pour 12 moles de ZrO_2. Ce résultat prouve que le produit synthétisé par [6] était proche du cluster Zr12. Aucun pic de déshydratation par ATD pendant les premières parties de la décomposition Zr12 n'est noté. D'ailleurs, la décomposition est finie à relativement basse température: le produit est totalement décomposé à 500°C (comparé à 840°C pour le propionate de Lanthane). D'autre part, nous soulignons l'absence de formation d'oxycarbonate intermédiaire pendant la décomposition de Zr12, contrairement au cas du Lanthane. Il est difficile de trouver les mécanismes exacts de décomposition responsables des deux pertes de masse principales (25% entre la température ambiante et 200°C et 30.7% entre 200°C et 600°C) se produisant pendant la transformation Zr12. Cependant, avec une analyse supplémentaire exécutée par spectroscopie de masse couplée à l'ATG, S. Morlens a proposé de schématiser la décomposition thermique de Zr12 par l'équation III. 3. Les analyses thermogravimétriques nous ont montré que la croissance des films LZO va commencer à partir de 850°C.

$$\boldsymbol{Zr}12 \xrightarrow{\boldsymbol{T}^\circ} 2\left[6\boldsymbol{ZrO}_2 + 5\boldsymbol{EtCOEt} + \boldsymbol{MeCOMe} + 2\boldsymbol{EtCOOH} + 2\boldsymbol{MeCOOH} + 6\boldsymbol{CO}_2 + 2\boldsymbol{H}_2\boldsymbol{O}\right] \quad \text{III. 3}$$

$$\left(\boldsymbol{Et} = \boldsymbol{C}_2\boldsymbol{H}_5;\ \boldsymbol{Me} = \boldsymbol{CH}_3\right)$$

On retiendra de ce paragraphe que la réaction d'acétylacétonates avec de l'acide propionique conduit à des proprionates dont la structure reflète les propriétés chimiques de l'élément. Ainsi le Zr s'entoure d'oxygène et forme des clusters alors que le lanthane moins électropositif écrante bien sa charge avec les ligands carboxyliques qui s'organisent en chaine. La décomposition de ces deux espèces est très différente, l'une : le Zr12 va donner ZrO_2 et du carbone alors que l'autre : la chaine va conduire à $La_2O_3 + CO_2$. Le mélange des deux espèces en solution pourrait donner naissance à un composé mixte qui n'est pas isolé pour le moment. En absence d'un composé mixte par (La/Zr :1/1) la formation de $La_2Zr_2O_7$ se fait par réaction à l'état solide combinant ZrO_2 et La_2O_3 vers 850°C. Cette discussion est importante car si on avait un composé mixte, la décomposition pourrait se faire à plus basse température.

III. 3 Elaboration des couches

II. 3. A. Spin coating

L'appareillage de spin-coating utilisé pour la réalisation des couches $Ce(EH)_3$ et propionates de Lanthane et Zirconium a été fabriqué par la société SUSS Microtech (Suss RC8 Spin-Coater). L'environnement direct de l'échantillon est schématisé figure III. 15. Bien que les différents auteurs présentent parfois les choses différemment, il y a trois étapes distinctes dans le procédé du spin coating. L'accélération, la vitesse et le temps de rotation ont été programmés au paravent dans le spin coating.

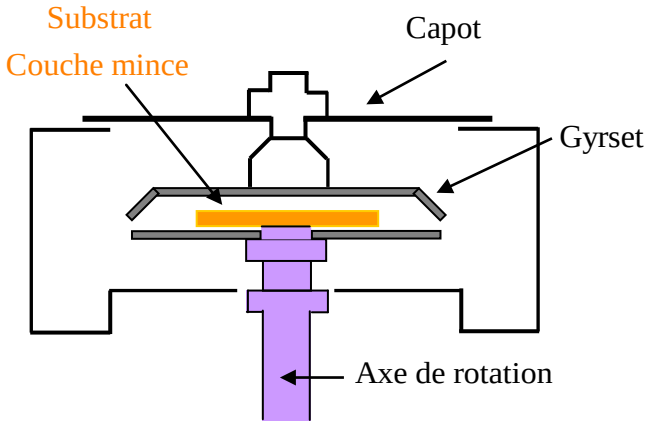


Figure III. 15 : Schéma du spin- coater RC8 équipé d'un Gyrset.

La première étape consiste au dépôt de la solution sur le centre du substrat, de forme rectangulaire et de taille un quart de centimètre carré. Avant chaque dépôt de $Ce(EH)_3$ ou $LZ(prop)_7$ les substrats sont nettoyés (alcool, acétone en bain d'ultrason), puis fixé par leur face arrière non polie à l'aide un ruban adhésif (double face) sur une lame de verre et cette

dernière est posé au centre d'une platine de rotation. Nous déposons manuellement à la micropipette un volume de 70 à 100 µL de solution de précurseur pour être dans des conditions les plus reproductibles possibles (figure III.16).

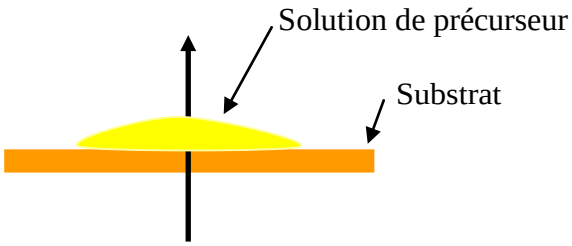


Figure III. 16 : Dépôt de la solution au centre du substrat.

La deuxième étape est l'accélération du substrat**.** Dans cette phase le spin coating est accéléré à la valeur de 3000t/min/s jusqu'à sa vitesse de rotation de finale 2500 t/min. Elle est aussi caractérisée par l'expulsion massive de la solution du précurseur de la surface du substrat par le mouvement de rotation. En raison de l'épaisseur initiale du liquide sur la surface du substrat, des vortex spiralés peuvent être temporairement présents pendant cette étape : ceux-ci seraient le résultat d'une déformation entre la surface en mouvement et l'inertie de la région en contact avec le substrat. Dans certains cas le substrat atteint sa vitesse désirée alors que le frottement visqueux de cisaillement équilibre exactement la force centrifuge (figure III. 17).

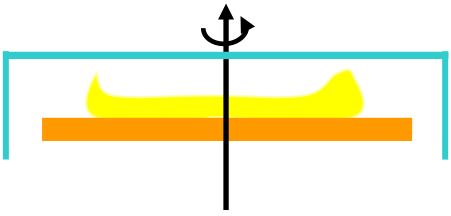


Figure III. 17 : Mise en rotation du substrat

Le flux de la solution du précurseur sur le substrat en rotation est géré par l'équation de conservation de la masse. En supposant que la densité du solvant et la viscosité du fluide sont constants, l'équation de conservation de masse exprime que le flux de la solution de précurseur évacué est en un rapport avec l'amincissement du liquide. L'équation basée sur cette loi est donnée ci-dessous.

$$-\frac{\partial h}{\partial t}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\cdot\frac{\rho\omega^{2}rh^{3}}{3\mu}\right)+\frac{m}{\rho}\sqrt{1+\left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^{2}} \qquad \text{(III. 5)}$$

Dans cette équation (h) est l'épaisseur, (r) la distance radiale, (ω) la vitesse angulaire, (ρ) la densité du solvant, (μ) la viscosité du film, et (m) la masse du solvant. Le premier terme à droite dans l'équation III. 5 est le flux net lié aux forces centrifuges et le deuxième terme est le flux net lié à l'évaporation.

Emslie, Bonner, et Peck (EBP) ont été les premiers à vérifier les lois du spin coating en utilisant des liquides Newtoniens [14]. Ils ont supposé un film initialement uniforme d'une épaisseur h_0 et l'absence d'évaporation afin de développer une solution analytique. Si on suppose la hauteur indépendante de la position radiale, celle-ci est donnée par la solution de l'équation suivante:

$$-\frac{dh}{dt} = \frac{2\rho_0\omega^2 h^3}{3\mu_0} \qquad \text{(III. 6)}$$

La résolution de l'équation précédente pour l'épaisseur h en absence d'évaporation est montrée ci-dessous :

$$h = h_0\left(1+4\rho\omega^2 h_0 t\ /\ 3\mu\right)^{-1/2} \qquad \text{(III. 7)}$$

EBP ont constaté qu'une couche liquide suffisamment régulière deviendra plus uniforme quand elle s'amincit : des profils qui ne seraient pas suffisamment réguliers développeraient une onde du liquide balayée vers l'extérieur, laissant une couche uniforme derrière le front [14]. C'est ce phénomène qui définit la deuxième étape du spin coating relaté précédemment.

La supposition par EBP de l'absence d'évaporation simplifie le phénomène physique, puisque les propriétés du liquide changent en raison de l'évaporation. Meyerhofer [15] a développé un modèle plus précis pour l'épaisseur du film (h) qui inclus l'évaporation comme fonction de la vitesse de rotation. Cette contrainte va changer la solution analytique de l'équation III. 5 et doit se conformer à l'approximation de la solution montrée ci-dessous.

$$h_f = \left(1-\frac{\rho_0}{\rho}\right)\left\{\frac{3\mu_0 e}{\left[2\rho\omega^2\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)\right]}\right\}^{1/3} \qquad \text{(III. 8)}$$

Ici e est le rapport d'évaporation, l'indice 0 indiquant la valeur du paramètre au début de la troisième étape du spin coating.

Dans la solution de continuité, Meyerhofer a supposé que le taux d'amincissement dû à l'évaporation est identique au taux d'amincissement dû aux forces centrifuges, bien que l'amincissement par l'évaporation se produise continument. Dans les premiers stades du spin coating, le taux d'amincissement par la force centrifuge est beaucoup plus grand que le taux d'amincissement par l'évaporation. L'hypothèse d'un taux d'évaporation indépendant de la position du substrat n'est pas appropriée pour les substrats de formes non circulaires (rectangulaires) en raison de grandes variations de pression au-dessus de la surface du substrat. Plusieurs études ont été effectuées pour déterminer le taux d'évaporation en fonction de la position utilisant les substrats ronds [16].

Dans la troisième étape on maintient la vitesse de rotation constante (2500 t/mn) pendant une durée que nous avons fixée à 30 secondes. Au cours de cette phase le solvant va s'évaporer de la couche et la solution s'évacue par les forces centrifuges. L'épaisseur du liquide atteint un point où la couche effective est figée. Cette description a été employé dans les travaux de Meyerhofer [15] où il a quantifié la dépendance de l'épaisseur de la couche avec la vitesse de rotation et la viscosité (avec des solutions contenant les solvants volatiles, il est souvent possible de voir des couleurs d'interférence quant la rotation est terminée). Des effets de rebord sont souvent constatés à l'extrémité du dépôt de la couche qui est due aux effets de tension superficielle et de la formation de gouttelettes expulsées du rebord du substrat (figure III.18).

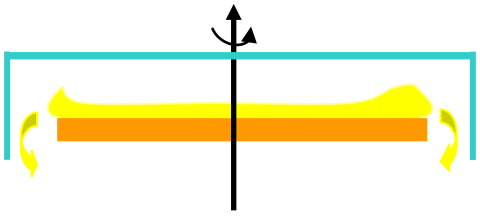


Figure III. 18 : Evacuation de la solution du précurseur vers l'extérieur.

Après dépôt de la couche sur le substrat de forme carré on a remarqué dans les coins du substrat la formation de bourrelets (figure III. 19). Et on s'est intéressé à comprendre ce phénomène. Les trois causes de défauts dans le spin coating des substrats rectangulaires sont les effets de bord, les effets géométriques, et les effets de Bernoulli.

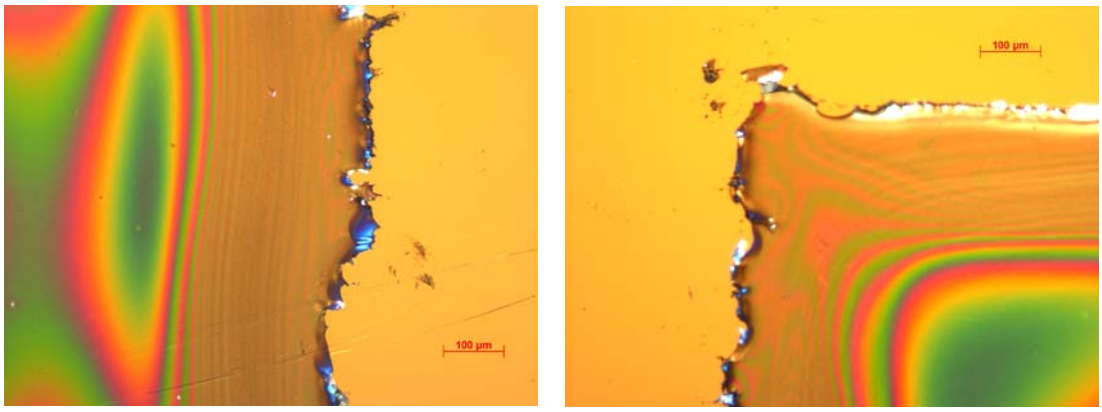


Figure III. 19. Schémas montrant le bourrelet d'une couche de $Ce(EH)_3$ sur $SrTiO_3$ à droite sur un coté, à gauche dans un coin du substrat.

- Les effets du bord sont dus aux propriétés de la couche liquide et du substrat et par conséquent sont indépendants de la géométrie du substrat. Les propriétés de viscosité et de tension superficielle, dictent l'angle de contact (constant) à l'interface solide – liquide - gaz comme montré la figure III. 21. et imposent un talon de bord lié aux propriétés de la solution et à la vitesse de rotation. En raison de l'augmentation de la friction avec l'air à la périphérie du substrat, la solution dans le talon sèche en premier. Cette zone sèche empêchant l'évacuation du liquide contribue à augmenter le talon de bord. Les études ont prouvé que la largeur de talon de bord dans le substrat est inversement proportionnelle à la vitesse de rotation [17].

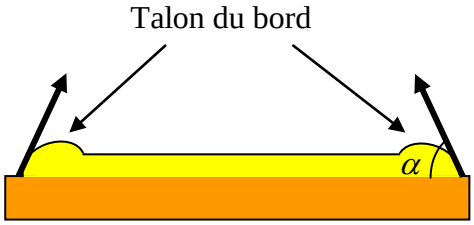


Figure III. 20. L'effet du talon de bord.

- Les effets géométriques du substrat carré ont été largement étudiés par Carcano, Ceriani, et Soglio [17]. Cet effet est caractérisé par la production d'onde en dehors du cercle inscrit dans la forme où l'uniformité radiale est détruite, c'est l'effet du bord. Dans cette zone il y a une augmentation de la friction entre le film et l'air, ayant pour résultat un accroissement du taux d'évaporation qui forme une peau sèche aux coins qui à entrave l'éjection de la

solution. Le liquide chassé du centre du substrat par les forces centrifuges circulant sur le film sec et provoque un entassement aux coins.

- L'effet Bernoulli est le troisième problème important dans le spin coating des substrats rectangulaires. C'est l'effet du bord d'attaque du substrat qui s'ajoutant au talon de bord produit une surface portante sur laquelle les flux d'air se séparent lors de la rotation comme illustré sur la figure III. 21. En raison des lois de l'aérodynamique l'air circulant sur le chemin le plus long va accélérer tandis que l'air circulant sur le chemin court va ralentir. Quand un talon de bord est formé à la périphérie du substrat, la surface portante va accélérer la circulation d'air au-dessus du substrat, et ralentir dans la zone de dépression, figure III. 21. Ce phénomène amplifie l'effet de bord jusqu'à des valeurs atteignant 200 à 500% de l'épaisseur nominale au centre du film.

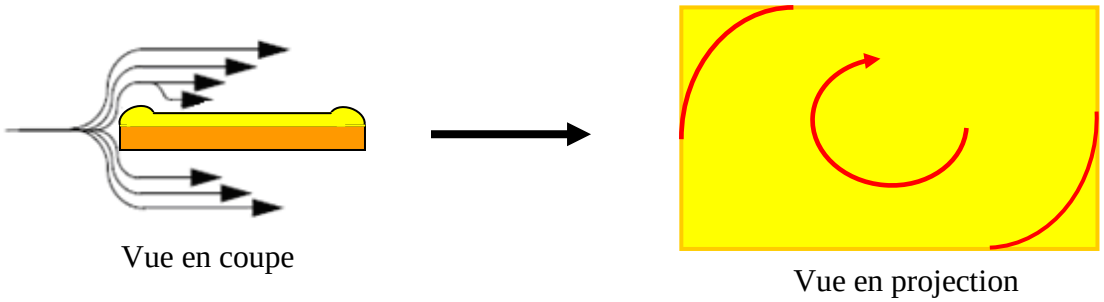


Figure III. 21. Effet Bernoulli dans dépôt par spin coating de substrats rectangulaires [18].

Les trois effets (effet de rebord, effet de géométrie, effet Bernoulli) se sont combinés pour former un bourrelet dans la couche ainsi déposée aux coins et aux bords du substrat. Sur la figure III. 19 on constate que la couleur de la couche passe du vert au marron ce qui correspond à une épaisseur de l'ordre 250 nm pour le vert et 10-20 nm pour la marron d'après l'échelle de newton et un tableau empirique établit par Nexans et donnant la couleur de la couche $La_2Zr_2O_7$ déposé sur NiW en fonction de l'épaisseur et qui est très proche pour CeO_2. Cette remarque nous permet de voir que la surface de la couche n'est pas plate et que son épaisseur et plus importante vers les bords.

L'image de la micrographie TEM (figure III. 22) prélevée vers un bord d'échantillon montre une deuxième fois la formation du bourrelet au bord du substrat causé par les trois effets cités précédemment l'épaisseur de la couche $La_2Zr_2O_7$ est de l'ordre 0,6 µm alors qu'au centre de la couche elle ne dépasse pas les 230 nm.

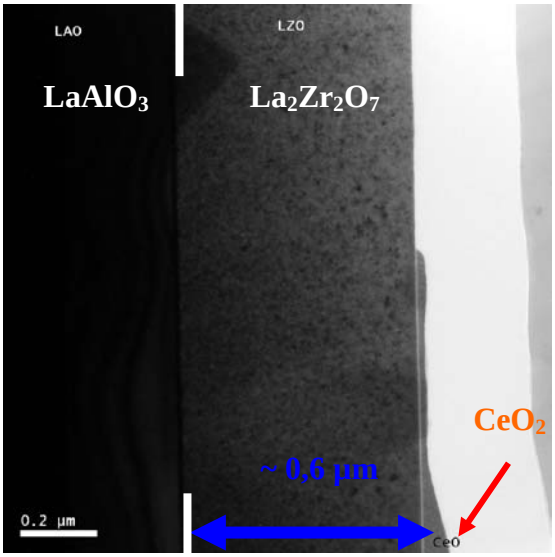


Figure III. 22. Micrographie TEM de la structure multicouche CeO_2 /LZO/ LAO

Nos dépôts ont donc été réalisés par spin coating sur des substrats fraîchement nettoyés à l'éthanol et passés dans de l'acétone au bain à ultrasons. Mais pour les substrats de silicium un décapage de la couche d'oxyde SiO_2 dans un bain d'acide fluorhydrique (dilué 10%) a été nécessaire.

Avant chaque dépôt d'une couche de $Ce(EH)_3$ par spin coating, les substrats ont subi un chauffage à 80°C afin de faciliter l'évacuation du toluène lors du séchage pendant la rotation du substrat. Ce chauffage retarde légèrement la gélation et nous permet de réduire ou d'éliminer le phénomène de formation de bulles provoquées par l'évaporation du solvant Figure III. 23. Cette précaution va rendre la surface plus plastique et permettra l'évacuation du toluène sans cloquage (Figure III. 23).

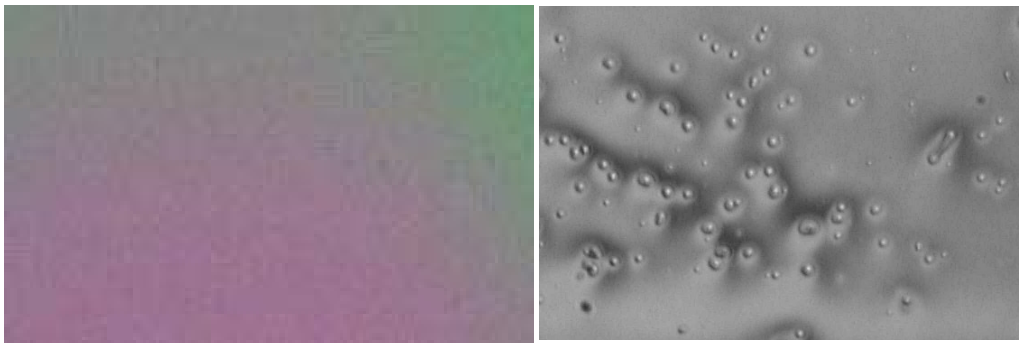


Figure III. 23. Images de dépôts de couches minces de $Ce(EH)_3$ sur des tranches silicium. A gauche substrat chauffé à 80°C, droite substrat non chauffé (grossissement 140X).

Ce phénomène n'est pas observé pour le dépôt de la couche $LZ(prop)_7$. Dans ce cas l'acide propionique ne joue pas uniquement le rôle de solvant et son évaporation va se faire différemment.

Après chaque dépôts des couches de $Ce(EH)_3$ et ($La(prop)_3$ et $Zr(prop)_4$) un recuit adéquat a été effectué pour obtenir la couche d'oxyde : respectivement CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$

III. 3. B. Traitement thermique

Après chaque dépôts MOD de $Ce(EH)_3$ ou $LZ(prop)_7$ sur différents substrat monocristallin ou métallique, les couches subissent un traitement thermique adéquat afin d'obtenir les oxydes CeO_2 ou $La_2Zr_2O_7$. Ce traitement thermique s'effectue dans une atmosphère réductrice sous flux Ar-5%H_2, pour se mettre dans des conditions identiques à celles nécessaires pour les substrats métalliques où il faut éviter l'oxydation du Ni-5%W ou du substrat IBAD. Au cours de la pyrolyse la vitesse de montée en température pouvant avoir un effet sur la nucléation a été modifiée entre 100°C/h à 600°C/h. L'atmosphère réductrice étant susceptible de réduire les produits émis à la pyrolyse et donc de déposer du carbone, il peut être intéressant d'augmenter la pression d'oxygène pour limiter ce phénomène handicapant la croissance [18]. Dans ce but, nous avons installé un système permettant le contrôle in-situ de la pression partielle d'oxygène.

III. 3. C Montage utilisé

Le recuit de la couche MOD a été effectué dans différents fours tubulaires, dans la plage de température 600 - 1100°C et sous flux de gaz argon – 5% hydrogène maintenu dans une pression de 1 à 1,7 bar. Pour chaque pyrolyse de la couche MOD, le four a été programmé avec une vitesse de montée et une durée de palier. Pour bien comprendre les phénomènes qui régissent le comportement de la nucléation et de la croissance pendant la transformation de $Ce(EH)_3$ et $LZ(prop)_7$ en oxydes, ont a effectué ces recuits en jouant sur la vitesse de montée. La figure III. 24 montre le système de four de recuit permettant de faire varier la vitesse de montée de 100°C/h de 1000°C/h. Pour des vitesses de montées supérieures, on a effectué une approche dit flash ou l'enceinte contenant l'échantillon est maintenu fixe alors qu'un four préchauffé va être déplacé sur des rails au niveau de l'échantillon (figure III. 25). Un thermocouple mis à côté de l'échantillon nous permet de mesurer l'évolution de la température en fonction du temps. Pour des vitesses de montée ultra rapide de l'ordre 90°C/s on a utilisé un four de recuit thermique rapide (ou RTA, pour « Rapid Thermal Annealing ») permettant des cycles de chauffage très brèfs. Les appareils de RTA

fonctionnent avec une batterie de lampes infrarouge installées dans une chambre en atmosphère contrôlée. Ces instruments ont été mis au point pour traiter les barrières de diffusion sur les semi-conducteurs pour circuits imprimés. Le palier du recuit de la couche MOD est maintenu de 10 mn à 4 h. Avant tout traitement un pré-vidange à 10^{-2} torr est effectué qui permet de purger correctement le four et de s'assurer de l'étanchéité du système. Le traitement est fait ensuite sous balayage d'Ar-5%H_2 à la pression atmosphérique.

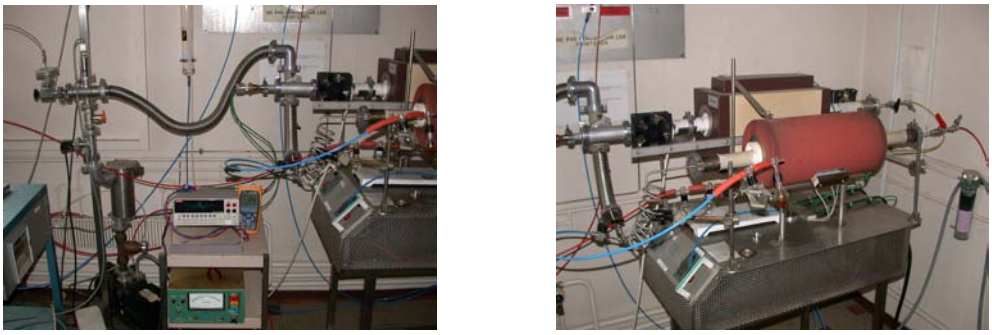


Figure III. 24. Four de recuit pour la formation d'oxyde et four de contrôle de pression d'oxygène (dispositif de pompage, de mesure PO_2, de mesure de la température du substrat). Le gaz est d'abord envoyé dans le premier four (couleur grenat) sur un mélange Cu/CuO qui va définir une PO_2 à une température donnée. Ce mélange passe ensuite dans le four de traitement des films (couleur ocre). Une mini jauge ZrO_2 permet de mesurer in – situ la PO_2 au niveau de l'échantillon.

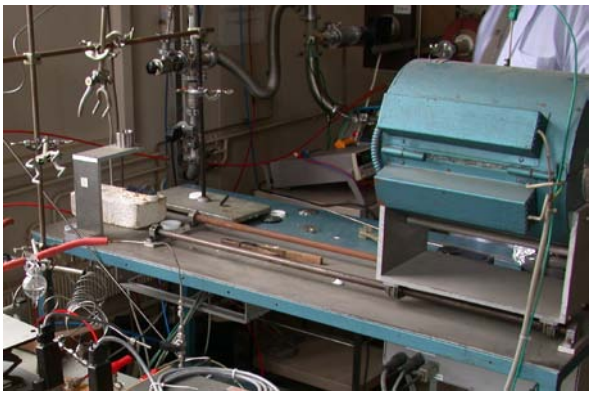


Figure III. 25. Dispositif utilisé pour le recuit flash.

III. 3. D. Système de montée « Flash »

Les modifications de vitesse de montée au-delà de 1000°C/h et sans utiliser la technique RTA ont été effectuées en utilisant un four mobile (Figure III. 25). L'échantillon est mis dans une enceinte en quartz de forme tubulaire dont une des extrémités est fermée, de

forme arrondie et l'autre est munie d'une bride permettant le pompage sous vide, l'injection du flux Ar-5%H_2 et l'évacuation du gaz. Une sonde thermocouple est introduite jusqu'à la surface de l'échantillon afin de mesurer cette dernière in-situ (figure III. 26). Le tout est rigidement fixé à un socle permettant de disposer ce tube dans l'axe du four.

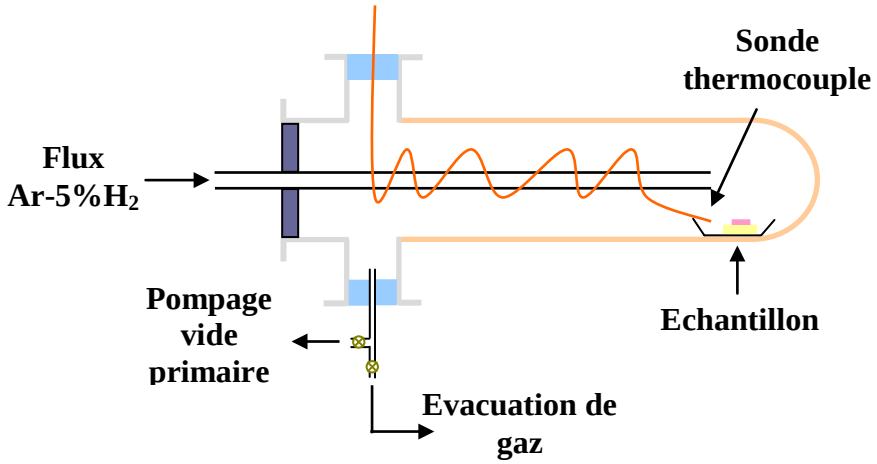


Figure III. 26. Schéma de l'enceinte utilisée pour le recuit flash.

Après avoir effectué un vide primaire dans cette enceinte, le balayage du flux Ar-5%H_2 est appliqué. Le four étant préchauffé à la température voulue, il est glissé vers l'enceinte de telle façon que l'échantillon soit au milieu du four.

La température de l'échantillon a été suivie. Sur la figure III. 27 on a représenté le profil de température de l'échantillon pour le recuit de la couche MOD pour des températures du four fixées à 850°C, 900°C, 950°C et 1000°C. On constate que la cinétique de montée est indépendante de la température de préchauffage mais des caractéristiques thermiques du four. La montée en température suit la loi

$$T(t) = T_M + A\,e^{-t/\tau}$$

T_M est la température de préchauffage du four au préalable, $\tau(s)$ est le 1/5 de la durée mis par l'échantillon pour atteindre la température du four. A l'issue du temps de traitement, le four est dégagé et l'échantillon subit une trempe rapide jusque vers 400°C (rayonnement infrarouge) puis un refroidissement plus lent quand les échanges par conduction thermique l'emportent.

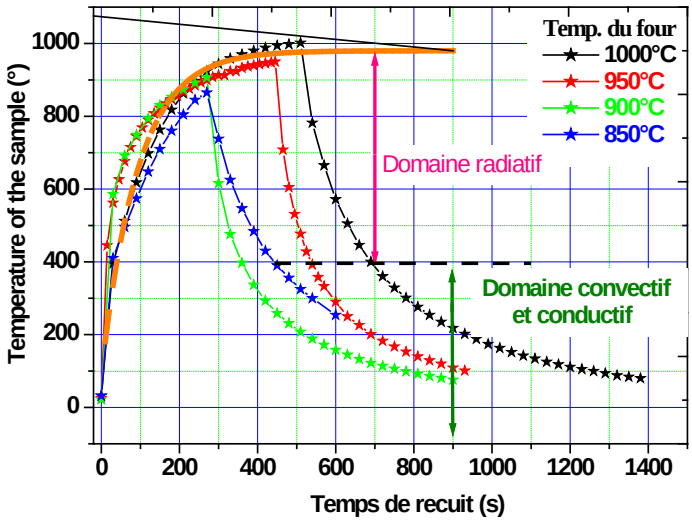


Figure III. 27. Evolution thermique dans le mode flash.

III. 3. E. Imposer et mesurer PO_2

Pour la mesure de la pression partielle d'oxygène PO_2 pendant le recuit des couches MOD on a utilisé une sonde de zircone qui donne les valeurs de PO_2 et la température de l'échantillon in-situ. La jauge zircone utilise la conduction ionique de ce matériau qui soumis à un gradient de PO_2 au travers de sa section délivre une force électromotrice permettant de connaître le rapport des pressions partielles d'oxygènes (loi de Nernst). Les variations de la pression partielle d'oxygène ont été rendue possible en utilisant un deuxième four (couleur grenat) (figure III. 24) mis en série et balayé par un flux d'argon sur un mélange adéquat de cuivre et monoxyde de cuivre (Cu/CuO) qui lorsqu'il est chauffé à une température adéquate délivre une pression partielle d'équilibre que l'on peut déduire du Diagramme d'Ellingham des différents oxydes (figure III. 28). Ceci nous a permis de faire varier la pression partielle d'oxygène en basculant le flux de gaz d'une voie où l'Ar-5%H_2 est délivré dans le four vers une voie ou c'est l'argon oxygéné qui est introduit dans le four de traitement. Cette augmentation de PO_2 est effectuée à mi-temps du palier de recuit c'est-à-dire lorsque la partie organique du réseau du gel est consommée et que le processus de croissance en en cours. Cette variation de PO_2 se fait très progressivement jusqu'à l'obtention de la valeur désirée. Sur la figure III. 29 nous avons représenté la variation de la pression partielle d'oxygène PO_2 en du temps pour un passage de PO_2 de 10^{-21} à 10^{-17} dans des conditions de recuits à 850°C.

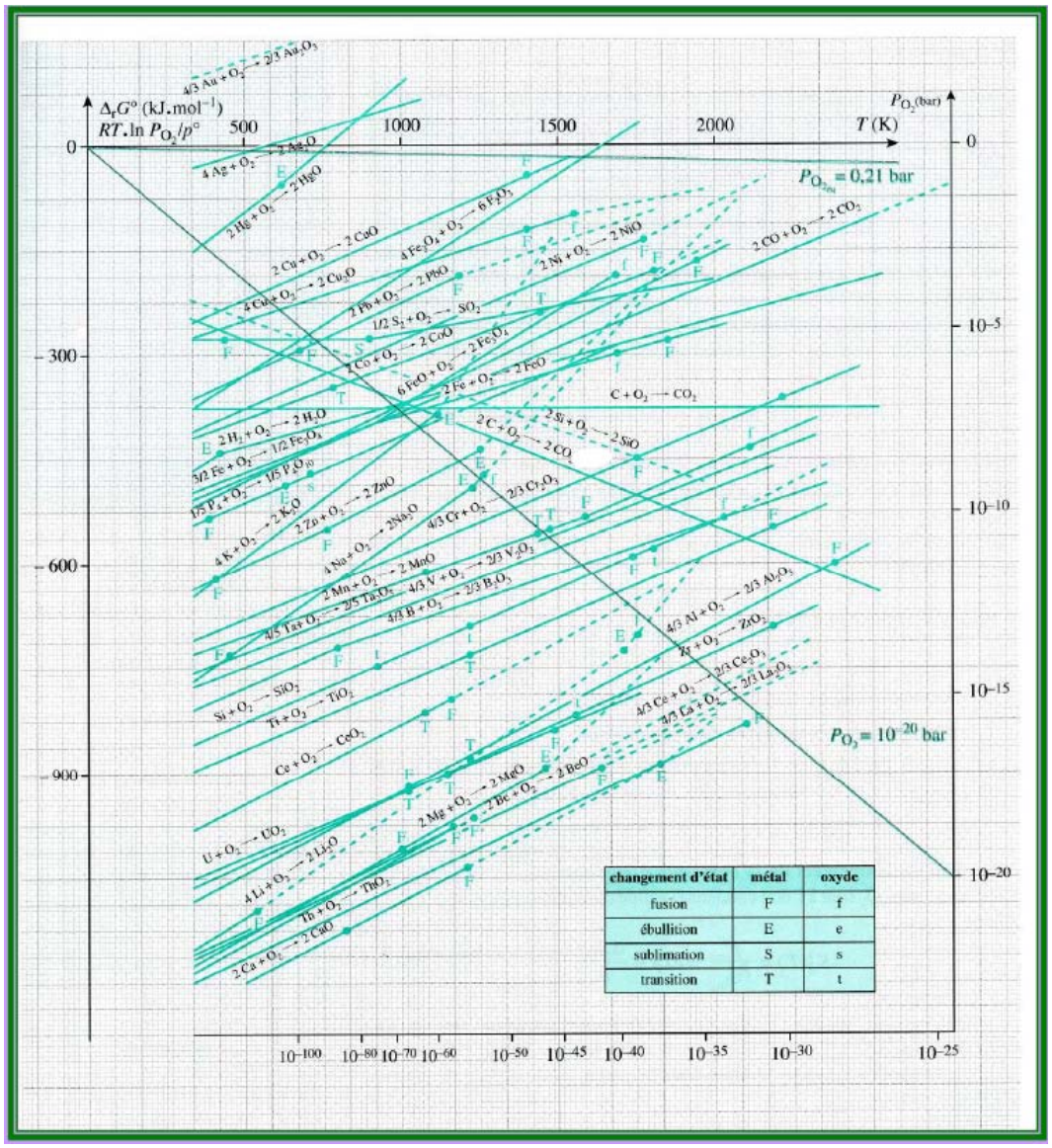


Figure III. 28. Diagramme d'Ellingham de différents oxydes.

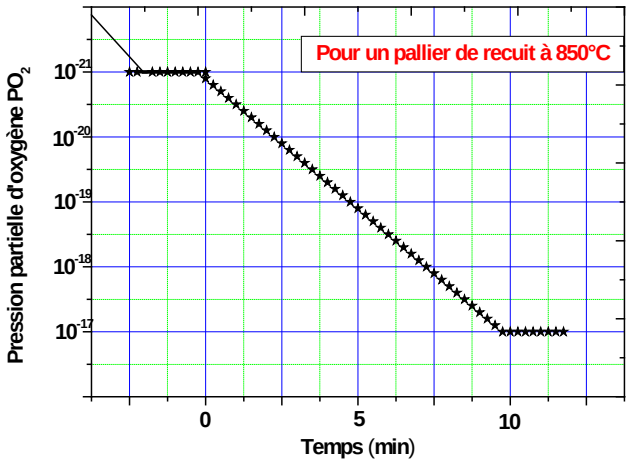


Figure III. 29. Variation de PO_2 au cours du palier de recuit à 850°C.

III. 4. Méthodes de caractérisation

III. 4. A. Mesure des épaisseurs (EDX)

Les épaisseurs de nos films ont été mesurées par l'utilisation du spectre d'émission des éléments du film dans un MEB (Microscope Electronique à Balayage) couplé à l'EDS (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry). La mesure a été faite pour des films de CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ déposés sur des tranches de silicium dans les mêmes conditions. Nous supposons que les épaisseurs mesurées sont représentatives de celles obtenues sur des substrats de $SrTiO_3$ et de $LaAlO_3$. Dans cette mesure, la surface du film est balayée par un faisceau d'électrons (accélérés à des tensions généralement comprises entre 10 et 30 kV) focalisé qui va interagir avec la couche d'oxyde (rayonnement primaire) en induisant des émissions de photons. que l'on va pouvoir exploiter à l'aide de détecteurs appropriés. Pour une tension donnée, l'intensité émise est fonction de la tension d'accélération. Figure III. 30 on montre un spectre comparatif de deux épaisseurs 115nm et 47nm d'une couche de CeO_2 /Si prise à une tension de 15KV normalisé sur La raie K_α du silicium.

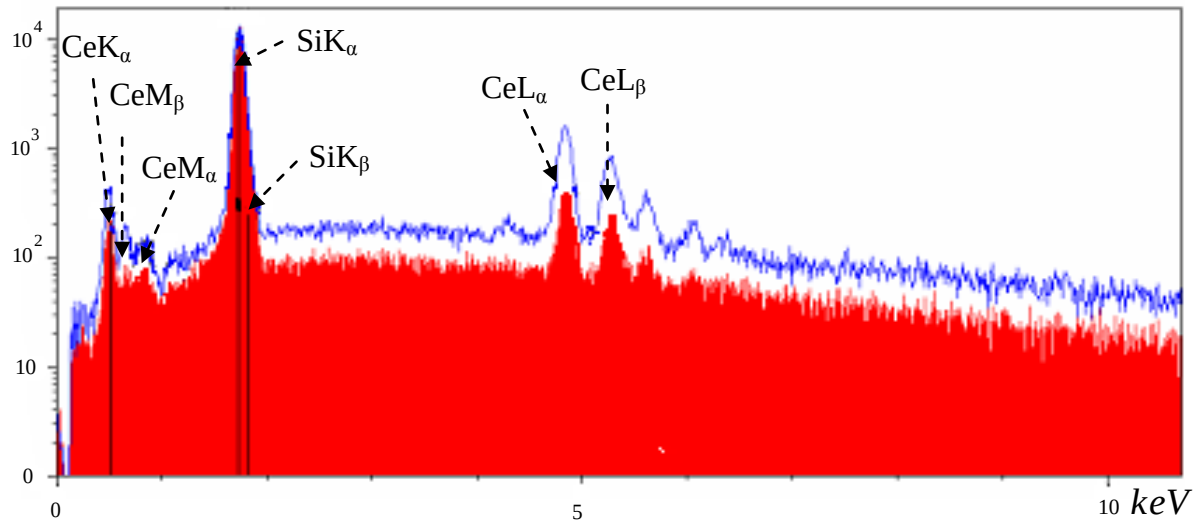


Figure III. 30. Spectres comparatifs pour les films CeO_2/Si de (115nm en bleu) et (47nm en rouge) normalisé sur Si. Mesure à 15kV.

Nous avons mesuré les intensités de rayon X des raies émise du $Ce(L_\alpha)$, $La(L_\alpha)$, $Zr(L_\alpha)$ et $Si(k_\alpha)$ à plusieurs tensions d'accélérations (10kV à 25 kilovolts par saut de 5kV). Les données sont traitées par le logiciel Stratagem1 mis au point pour l'analyse de films minces après qu'une procédure itérative de correction des effets de matrice $(\Phi\rho\xi)$ et du fond continu ait été appliquée. (Figure III. 31)

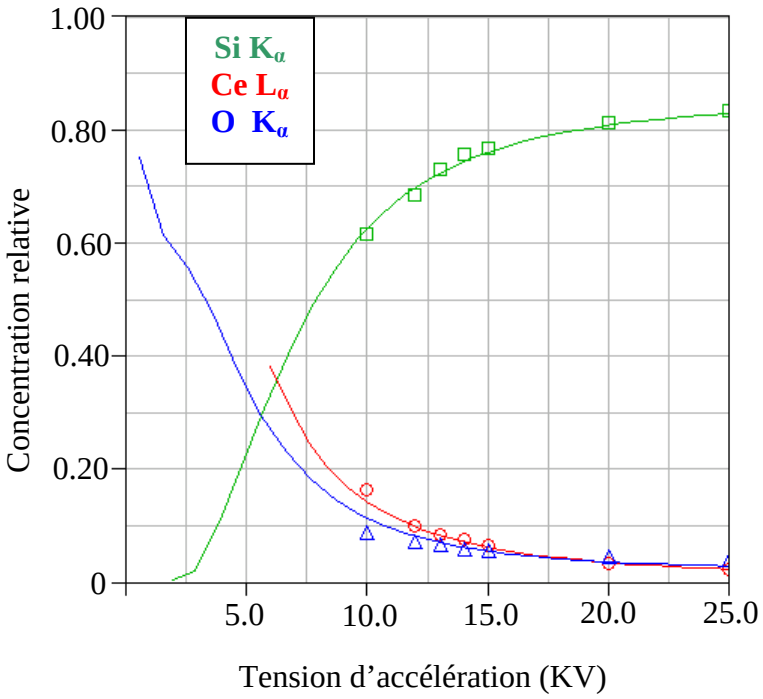


Figure III. 31. Concentration relative pour les éléments Si K_α, Ce L_α et O K_α en fonction de la tension d'accélération.

Toutes les mesures ont été effectuées avec un microscope électronique Jeol-840A. Les spectres d'émission ont été acquis avec un détecteur de Si (Li) avec de temps de comptage de 120 à 150 secondes, selon l'épaisseur de couche. Leur intensité a été quantifiée avec le software d'IDFIx utilisant le modèle de PAP. L'intensité du faisceau primaire (le courant de analysent) a été mesurée avec une cuve de faraday [19, 20].

L'épaisseur des films d'oxyde de cérium en fonction de la concentration molaire du précurseur est donnée par le tableau III. 1. L'écart à la proportionnalité de l'épaisseur avec la concentration ou le nombre de couches sont attribuées à une épaisseur non constante du film dont les raisons ont été évoquées avant. L'épaisseur mesurée représente un ordre de grandeur de l'épaisseur du film.

Tableau III. 1. donnant l'épaisseur du film en fonction de la concentration molaire de $Ce(EH)_3$ dans du toluène.

Concentration molaire M/l / **Nombre de couche**	**0.05**	**0.1**
1	**12 nm**	**45 nm**
2	**-**	**115 nm**

Pour les trois concentration de la solution de précurseur « $La(prop)_3$ + $Zr(prop)_4$ » préparées auparavant dans le paragraphe III. 2. b. 1, la concentration molaire en fonction de l'épaisseur du film $La_2Zr_2O_7$ est représentée dans la figure III. 32. qui suggère une augmentation linéaire de l'épaisseur en fonction de la concentration molaire de la solution de précurseur de La et Zr.

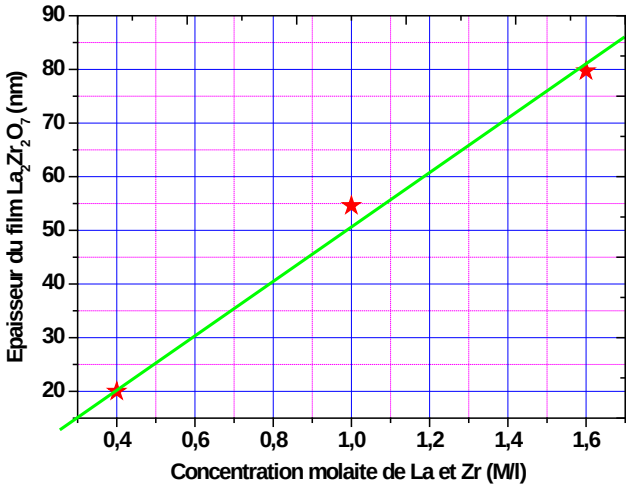


Figure III. 32. Epaisseur des films de $La_2Zr_2O_7$/Si en fonction de la concentration molaire.

Nous constatons que pour une même concentration molaire de solution, la solution d'éthylhexanoate dépose environ deux fois plus de matière que celle de propionate, en raison de sa viscosité beaucoup plus élevée ($e \propto \nu^{1/3}$).

III. 4. B. Analyse des structures (Bragg-Brentano et Schultz)

III. 4. B. 1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur l'utilisation de l'interférence des ondes de photons X diffusées par un réseau périodique. C'est-à-dire que, les photons X auront une interaction avec les électrons des atomes de la maille. La diffraction des neutrons est basée sur le même principe mais les neutrons interagissent avec le noyau de l'atome. Pour cela il faudra que la longueur d'onde de la source soit de l'ordre de grandeur de l'espacement entre deux points du réseau atomique. Dans un cristal la loi de Bragg est vérifiée si la distance inter-réticulaire du plan cristallin d_{hkl} diffractant et λ la longueur d'onde de la source vérifient la relation $2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$, où n est un entier (appelé ordre de diffraction) et θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du

détecteur). On observe alors un pic d'intensité dans la direction 2θ lors d'un balayage de $\theta - 2\theta$.

L'étude de la diffraction nous permet de voir l'état cristallographique d'un composé, comme sa cristallinité ou sa texture, et d'identifier les phases présentent en les comparant aux bases de données. Au cours des expériences de diffraction l'intensité sera fonction du volume de l'échantillon mis en jeu, de la source utilisée, du composé étudié et de l'angle du faisceau incident avec la surface de l'échantillon et du coefficient d'absorption. Ce dernier facteur μ a de l'importance pour de très faibles angles d'incidences. L'intensité reçue à une profondeur *x*, pour une incidence normale, est donnée par la relation de Beer-Lambert :

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho}x\right)$$

Où ρ est la densité du matériau et μ/ρ le coefficient d'absorption linéaire (donné par les Tables Internationales de Cristallographie). Celui-ci est fonction de la longueur d'onde de la source et du numéro atomique du matériau.

III. 4. B. 2. Montage Bragg-Brentano en θ-2θ, analyse de texture

La figure III. 33 représente le schéma du montage conventionnel de Bragg-Brentano dans la géométrie Schultz dite aussi diffraction à quatre cercles en réflexion. Les rayons X pénètrent dans le matériau jusqu'une dizaine de micros. Dans notre cas on a utilisé une source fixe avec une anticathode de cuivre (longueur d'onde 1,54 Å). L'échantillon tourne autour de la direction transverse avec une vitesse ω tandis que le détecteur se déplace à la vitesse 2ω sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. Le détecteur, placé en 2θ, enregistre à tout instant les pics de diffraction correspondant à l'angle θ. Le diffractogramme enregistré permet de voir et d'indexer les familles de plans parallèles à la surface, par référence aux les fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard)), proche en intensité d'un échantillon poly cristallin n'ayant pas d'orientation préférentielle. Dans le cas d'un échantillon texturé on verra les intensités des raies du diffractogramme modifiées. Par exemple, dans le cas extrême d'une texture biaxiale, et si l'orientation des cristaux est parallèle à la surface, nous observerons un pic unique correspondant à la diffraction par ces plans.

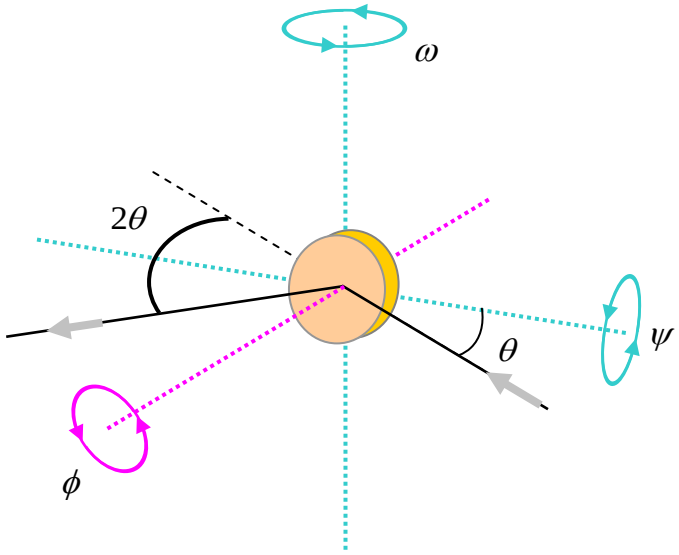


Figure III. 33. Schéma du dispositif de la méthode de Bragg-Brentano dans la géométrie Schultz.

Sur la figure III. 34. on donne le diffractogramme d'un film (CeO_2/STO qui a subit un recuit à 850°C sous (Ar-5%H_2) (2h) avec une vitesse de montée 300°C/h et une pression partielle d'oxygène (PO_2) de 10^{-22} pendant la période du palier de recuit. Ce graphe est présenté dans une échelle logarithmique afin de mettre l'accent sur la région d'intensité réduite. Seule le pic (200) de l'oxyde de cérium est observé prouvant que les plans (l00) sont parallèle à l'orientation (100) du substrat. De plus, on note l'absence de phase secondaire.

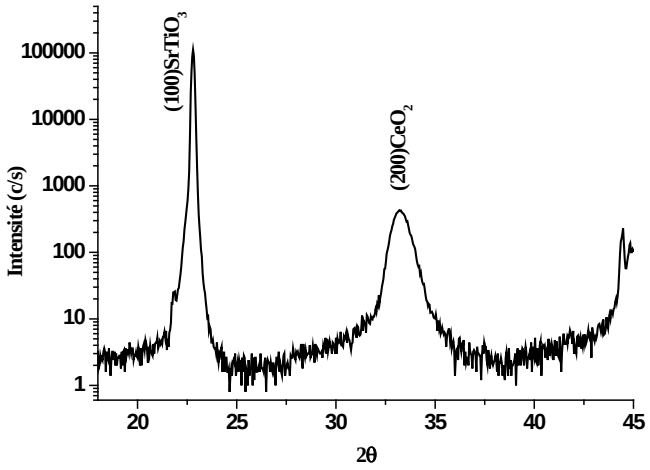
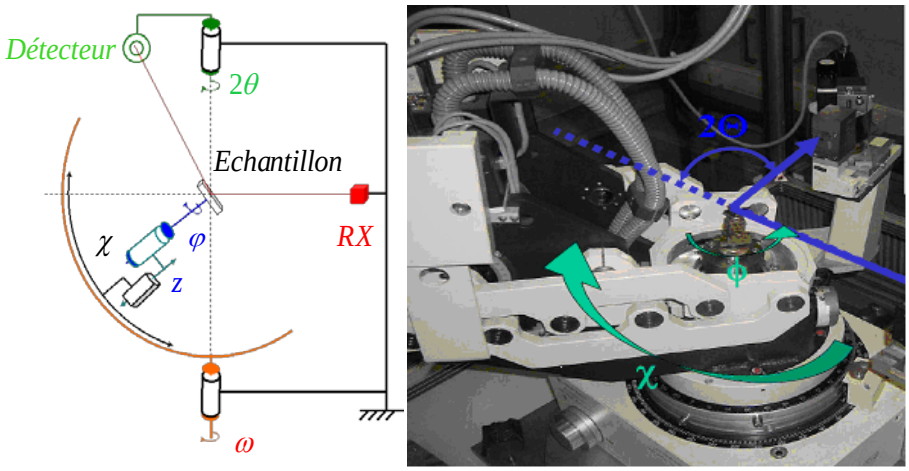


Figure III. 34. Balayage de $\theta / 2\theta$ d'un film CeO_2 déposé sur STO recuit à 850ºC, 300°C/h sous flux sous flux (Ar-5%/H_2)-2h) .

Pour disposer d'informations plus complètes sur la texture, il faut basculer l'échantillon. On utilise le dispositif goniométrique de 4 cercles de type Seiffert MZ-VI qui est constitué de 4 axes de rotation tournant autour du même cercle (figures III. 33a et III. 35a 35b). Il permet de repérer l'orientation d'une famille de plan dans toutes les directions de l'espace. Le porte échantillon à quatre degrés de libertés $(\omega,\ \theta,\ \varphi$ et $\psi)$. Une rotation donne l'angle d'incidence du faisceau de rayons sur l'échantillon (rotation ω), une autre donne l'orientation dans le plan (rotation φ) et la dernière appelée χ, permet d'incliner la normale à une famille de plans donnée. Enfin, la translation z, amène la surface de l'échantillon étudié, sur le point d'intersection de l'axe de la rotation ω et de la direction du faisceau incident. Le détecteur ponctuel a une seule rotation possible, lui permettant d'être dans la direction de Bragg pour une famille de plans donnée.



Figures III. 35 a et 35b représentant le montage en géométrie Schultz, le goniomètre 4 cercles Seiffert MZ - VI.

Avant chaque analyse de la texture de l'échantillon le diffractomètre de rayons X est soumis à un réglage permettant de mettre la surface de l'échantillon dans un plan vertical. Le générateur à anticathode de cuivre est monté à 50kV, 40mA. Dans ces expériences, la zone irradiée était toujours de l'ordre 1,6 mm^2 (hor 0.8 x vert 2 mm^2) définie par le faisceau de rayons X parallèle (divergence horizontale de 0.06°) et l'intensité de rayon X toujours réglée à la même valeur. Un analyseur graphite couplé à un détecteur à scintillation NaI recueille l'intensité diffractée. Le pilotage et l'acquisition se font par l'intermédiaire d'un PC et du logiciel RefleX de chez Siefert . Au cours des expériences, les échantillons sont collés sur le porte échantillon et la réflexion d'un laser sert à s'assurer que l'échantillon est normal au

faisceau lorsque $\chi = 0°$. L'alignement du détecteur est réalisé cherchant le maximum autour du faisceau direct, préalablement atténué par des filtres, pour éviter une détérioration du capteur. Enfin la translation du porte échantillon est ajustée pour que le faisceau direct soit coupé à moitié par la surface lorsque $\omega = 0°$.

III. 4. B. 3. Utilisation en modes φ-scan, et ω-scan et de figure de pôle

Les modes de balayages ω-scan et ϕ-scan sont utilisés pour connaître la mosaicité d'un film en analysant sa composante hors du plan et dans le plan. Dans ces études, il faut veiller à ce qu'aucune raie du substrat ne vienne interférer.

III. 4. B. 3. a. Mode ω - scan (Rocking curve).

Ce mode nous permet de déterminer la désorientation en dehors du plan (ab). Pour une position 2θ donnée et un angle χ fixé, c'est la mesure de l'intensité diffractée en fonction de ω. L'angle ω entre la source de rayon X et l'échantillon est variable et les mouvements de détecteur permettent d'observer hors du plan la texture de l'échantillon développé, (figure III. 36).

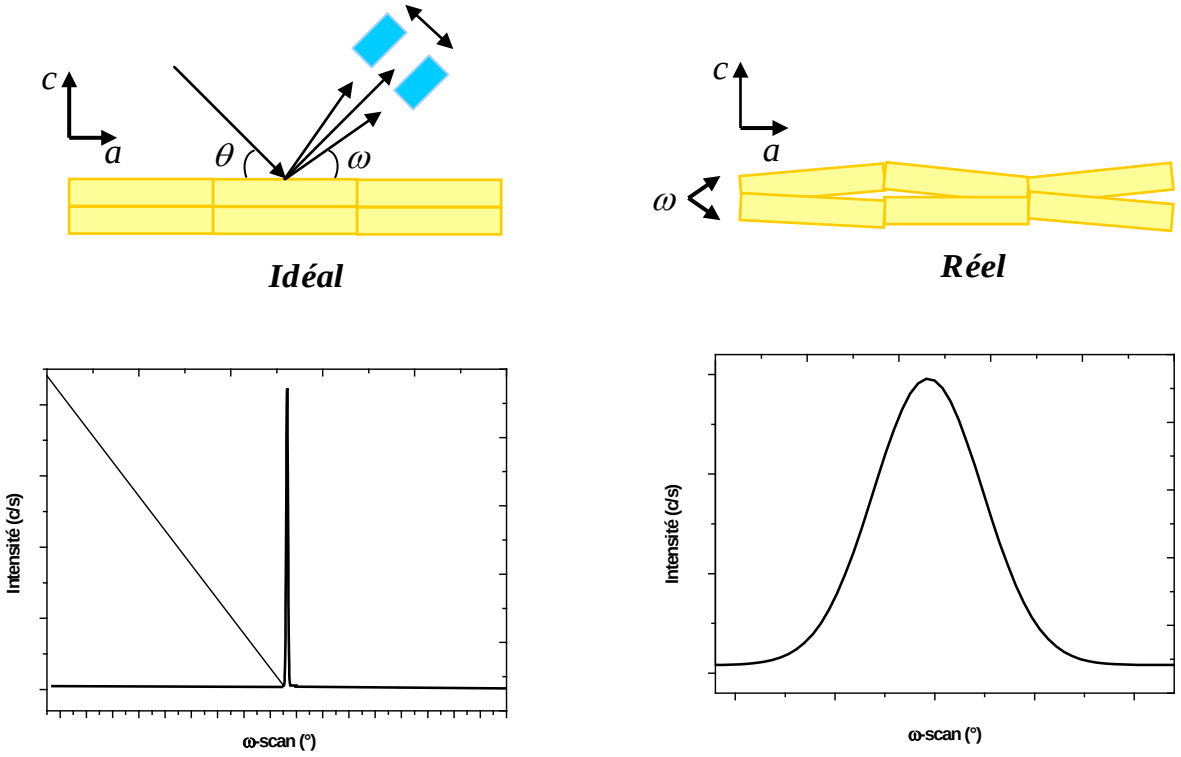


Figure III. 36. Schéma du rocking-curve (ω - scan) pour analyse de la mosaicité hors du plan.

La figure III. 37 représente la distribution ω-scan pour un film CeO_2 /STO recuit à 850ºC, 300°C/h sous flux (Ar-5%/H_2). La valeur de la désorientation hors du plan est de 0,70°

($\Delta\omega = 0,70°$). Elle est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur en fitant le pic par une fonction Voigt (logiciel Igor Pro).

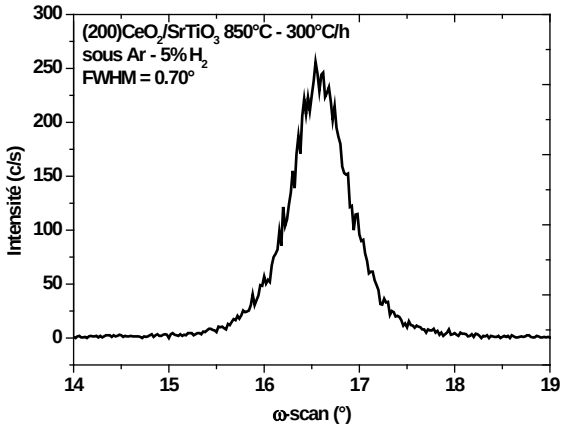


Figure III. 37 Rocking curve du plan (200) d'un film de CeO_2 sur STO recuit à 850ºC, 300°C/h sous flux (Ar-5%/H_2).

III. 4. B. 3. b. Mode φ - scan.

L'analyse de ϕ – scan est utilisé pour apprécier la texture dans plan, pour voir si dans tous les films les grains sont orientés dans la même direction respectant son plan de surface (figure III. 38).

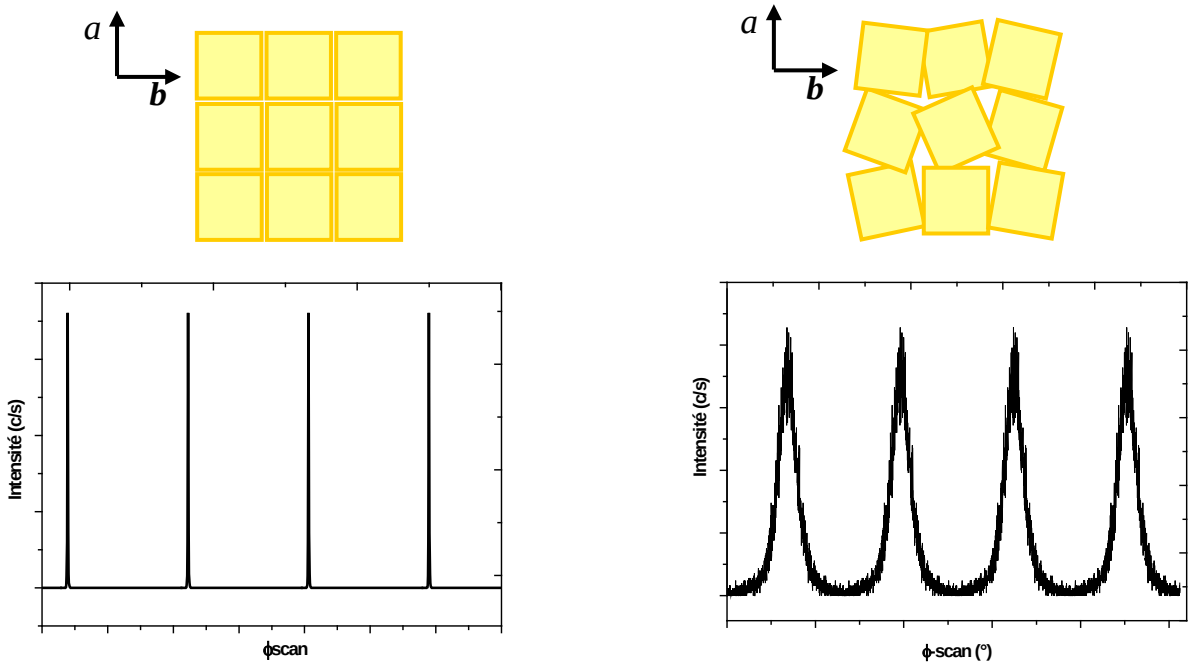


Figure III. 38. Schéma de ϕ-scan pour l'analyse de la mosaicité dans le plan.

Pour obtenir directement cette désorientation, un ϕ-scan sur une raie correspondant à un plan orthogonal à la surface, serait nécessaire. Or en géométrie de réflexion, cela correspond à travailler avec un très faible angle de diffraction, et n'est donc pas adapté au matériel utilisé. Il sera donc fait des ϕ-scans sur des raies "mixtes" en général (111) ou (220), c'est-à-dire ne correspondant à des orientations ni dans le plan ni hors du plan. On notera $\Delta\phi_{(111)}$ ou $\Delta\phi_{(220)}$, la moyenne des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des quatre pics observés.

$$\Delta\phi_{(hkl)} =< FWHM_{(hkl)} >= \frac{1}{4}\sum_{i=1}^{4} FWHM_{(hkl)i}$$

Il est cependant intéressant de noter que cette valeur est surestimée par rapport à la désorientation vraie dans le plan (W_{DN}). Specht et al. [21] ont montré que chaque $FWHM_{(hkl)}$ pouvait s'exprimer en fonction des désorientations vraies W_{DN}, W_{DL}, W_{DT} et en supposant les distributions de Voigt [21].

$$FWHM_{(hkl)} = \sqrt{\left(W_{DL}\frac{\cos\varphi}{\tan\chi}\right)^2 + \left(W_{DT}\frac{\sin\varphi}{\tan\chi}\right)^2 + W_{DN}^2} \qquad (2\text{-}4)$$

En considérant un échantillon isotrope ($W_{DN}=W_{DL}=W_{DT}=W$), l'équation (2-4) devient :

$$FWHM_{(hkl)} = \frac{W}{(\sin\chi)^2} = \Delta\varphi_{(hkl)} \qquad (2\text{-}5)$$

qui vaut 2W- pour les plans (220) inclinés à 45° dans une symétrie cubique. Pour un ϕ-scan (111) , $\chi = 54,74°$, cette surestimation est 1,5 ($1/\sin^2(54,74) \approx 1,4998$). Cette valeur plus faible se justifie bien car le ϕ-scan (111) est plus "proche" de la périphérie de la figure de pôles, l'influence des désorientations hors du plan est donc minimisée.

Sur la figure III. 39 est représenté l'évolution du balayageφ -scan pour l'orientation CeO_2 (111) pour $\chi = 54,74°$. La désorientation des grains sur la surface est inférieure à 0.73° ; Cette valeur est la moyenne des largeurs à mi – hauteur (FWHM° des quatre pics observés et chaque pic est fité par la distribution de Voigt) (0,73°). La désorientation dans le plan et celle hors du plan prouvent que l'oxyde de cérium est épitaxié sur substrat $SrTiO_3$ en raison du bon accord de maille avec ce réseau.

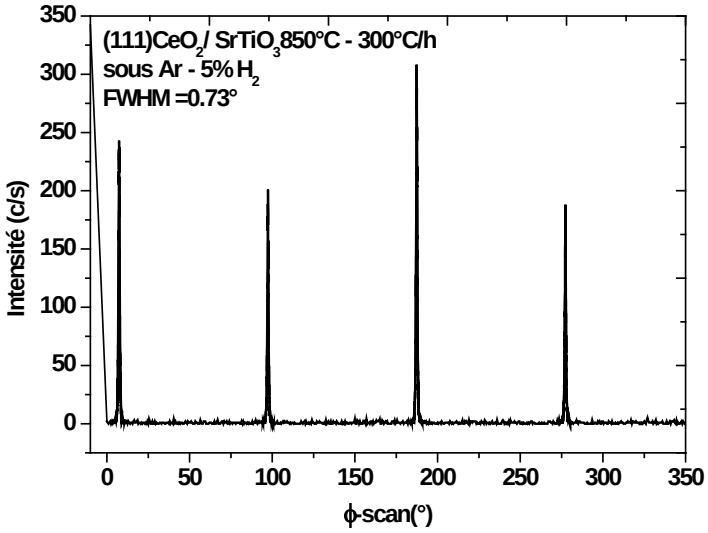


Figure III. 39. φ-scan selon l'orientation (111) d'un film de CeO_2 sur STO recuit à 850ºC, 300°C/h sous flux (Ar-5%/H_2) .

III. 4. B. 3. c. Figures de pôles

L'étude de la texture, consiste à la recherche de toutes les directions d'un plan donné, dans tout le volume du film sur le substrat. Pour une famille (hkl), on positionnera le film /substrat et le détecteur de telle manière que les conditions de Bragg $\theta/2\theta$ soient vérifiées pour les plans (hkl) étudiés. Une série de mesures est ensuite réalisée en faisant un balayage simultané de φ et de χ. Les pas en φ sont de $2°$ (entre $0°$ et $360°$) et ceux en χ sont de $3°$ (entre $0°$ et $90°$), le temps d'acquisition est de 2 s par couple. A la fin de l'acquisition, les données sont mises dans une matrice d'intensité, de 180×30. Les centres d'intensités sont représentés dans une figure de pôle par projection stéréographique des taches de diffraction détectées sur la sphère de pôles (figure III. 40). Chaque ligne correspond a une valeur donnée d'intensité. Les lignes de niveau et de la projection sont calculées par le logiciel Igor Pro à partir de la matrice de données. Les angles (φ, χ) peuvent être retrouvés à l'aide du canevas de Wulff accessibles sur des logiciels gratuits.(figure III. 41).

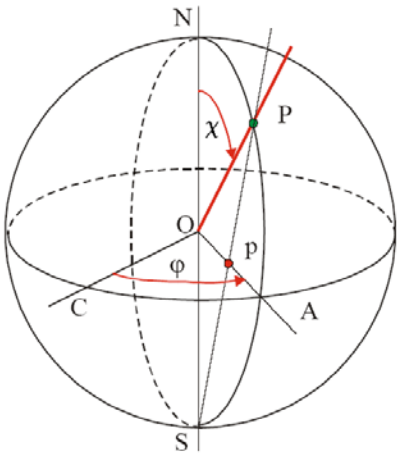
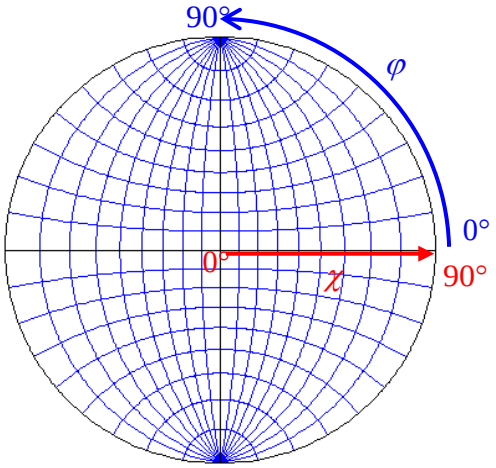


Figure III. 40. Projection stéréographique.

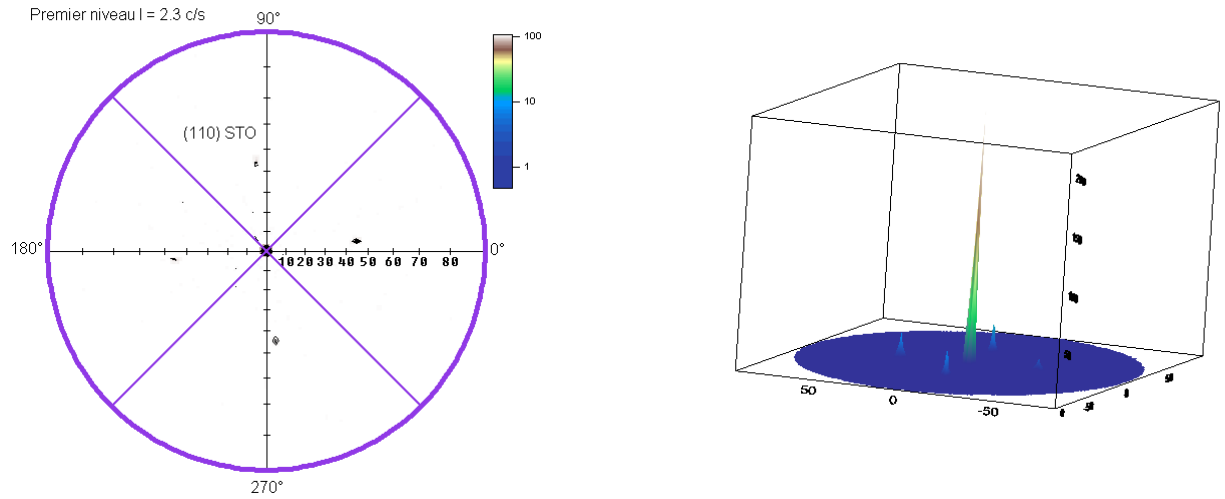


Bn vFigure III. 41. Abaque de Wulff, pas de 10 °

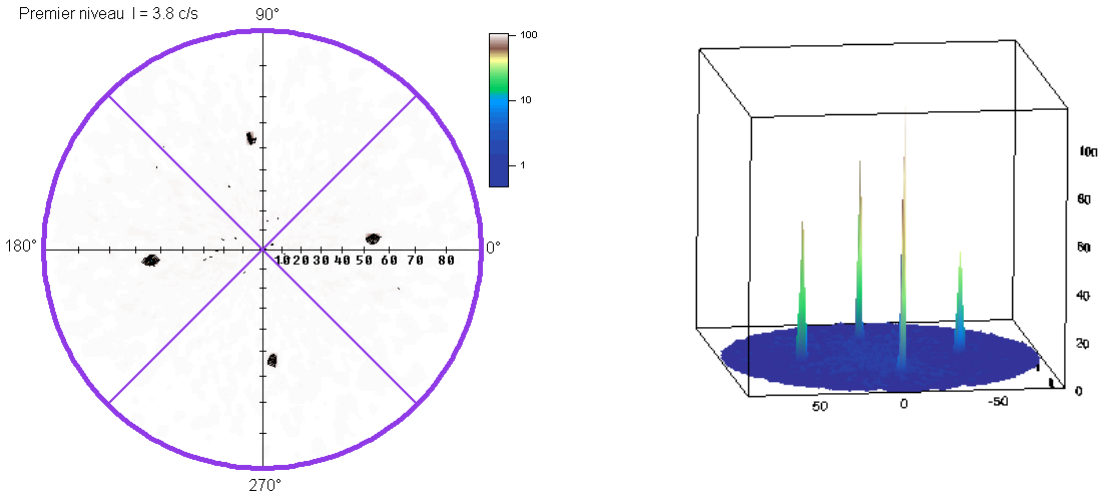
Sur les figures III. 42 et 43. On a tracé les figures de pôles par une simple projection des intensités recueillies pour la famille de plans (200) et (111) d'un film CeO_2/STO recuit sous flux Ar – 5% H_2 à la température de 850°C vitesse de montée 300°C/h. Ces figures de pôles montrent que les films CeO_2 sont texturés biaxialement sur $SrTiO_3$. La figure III. 42 montre au centre une intensité liée aux plans (200) de CeO_2 qui sont parallèles aux plans (100) de $SrTiO_3$. On note quatre tâches supplémentaires à χ = 45° attribuées à la diffraction des plans (110) de $SrTiO_3$ d'angle de Bragg proche de celle de (200) CeO_2. Ces tâches par comparaison à celles des plans (111) de CeO_2 permettent de constater que le réseau de CeO_2 est tourné de 45° par rapport à celui de $SrTiO_3$. La rotation à 45° en φ provient du fait que la maille de la cérine s'adapte à la diagonale de la maille de STO figure III. 44.

L'ensemble de ces figures montent que la phase CeO_2 (cubique) cristallise selon un arrangement cube sur cube du substrat de $SrTiO_3$. Dans certains cas, des dépôts ont été effectués sur des substrats texturés de Ni. Il est utile de comparer la qualité de texture de

l'oxyde de cérium à celle du nickel. Les spectres ω scan du Ni (200) et de CeO_2 (200) montrent que les valeurs des largeurs de raie à mi hauteur (FWHM) sont proches (6 - 8° selon travail de S. Morlens [3]).



Figures III. 42. Figure de pôle (200) du film CeO_2/STO recuit à 850°C, 300°C/h sous Ar – 5% H_2 à droite représentation de la figure de pôle en 3D.



Figures III. 43. Figure de pôle (111) du film CeO_2/STO recuit à 850°C, 300°C/h sous Ar – 5% H_2 à droite représentation de la figure de pôle en 3D.

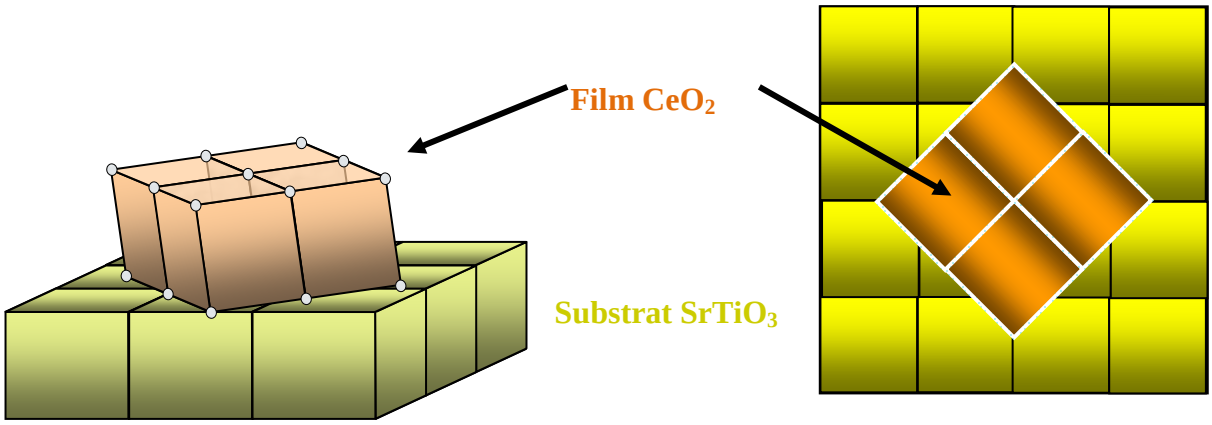


Figure III. 44. Représentation de l'architecture de l'épitaxie du film CeO_2/STO.

III. 4. C. Etude de la structure des couches de $La_2Zr_2O_7$

La détermination de la structure (fluorite ou pyrochlore) des couches $La_2Zr_2O_7$ déposées sur $LaAlO_3$ monocristallin a été réalisée par diffraction de rayons X. les premières études ont été effectué par Z.M. Yu [18] sur les films $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ ont montrés que la structure de LZO est dans une phase fluorine quand le traitement est effectué entre 700 et 900°C. Mais pour des températures plus élevée c'est à dire entre 900°C et 1100°C, la structure de l'oxyde se transforme de la phase fluorine à la phase de pyrochlore. La phase de fluorine est désordonnée et métastable dans cette plage de températures [22].

Dans nos échantillons la détection de la présence de phase pyrochlore dans ces échantillons est faite par l'analyse des diffractogrammes ϕ-scan des réflexions (111) et (313), correspondant respectivement aux distances inter-réticulaires de 6,24 Å et 2,48 Å, réflexions qui sont absentes dans la structure fluorite. Les figures III. 45, 46 et 47 représentent les ϕ-scan (111), (313) et la figure de pôle mesurées respectivement à 2θ = 14.2°/ χ = 54.7°, à 2 θ = 36.2°/ χ = 46.7°. La figure de pôle de (313) montre huit réflexions pour la figure III. 47, ce qui correspond bien au modèle théorique de la structure Fd3m décrit par Sleight [23] et les constations de A. Goyal, M. Paranthaman et al. et T. Caroff et al [24-25]. En effet les réflexions de {331} montrent huit réflexions à l'angle d'inclinaison χ = 46.5° dues à {331} et 4 réflexions à χ = 76.7° dû à (133), ce qui justifie la structure de pyrochlore du film. La raie à 2θ = 33.20° a été pour cette raison indexé comme (400) relative à la phase de pyrochlore. L'existence des ces réflexions prouvent la présence de la structure pyrochlore dans nos couches LZO mais pas nécessairement dans le volume entier, la coexistence des deux phases de LZO est probable.

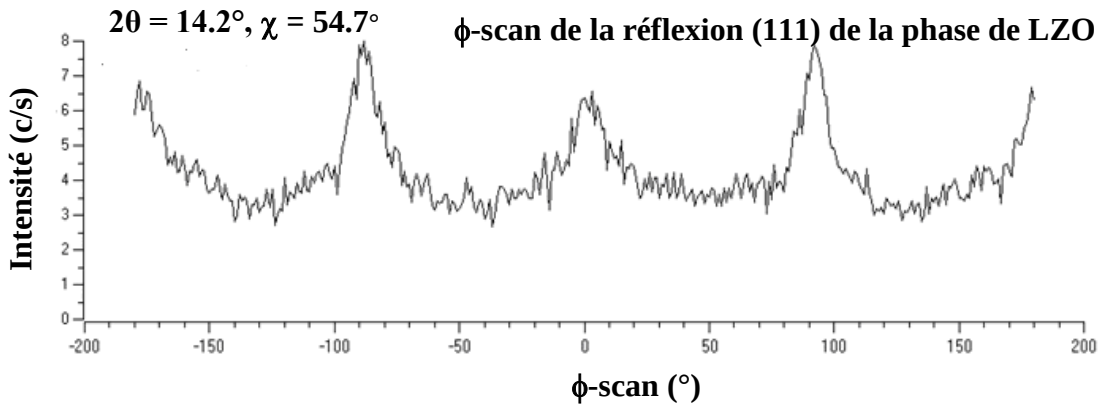


Figure III. 45. ϕ-scan de la réflexion (111) de la phase pyrochlore de LZO/LAO à 2θ =14.2°/χ= 54.7° [25].

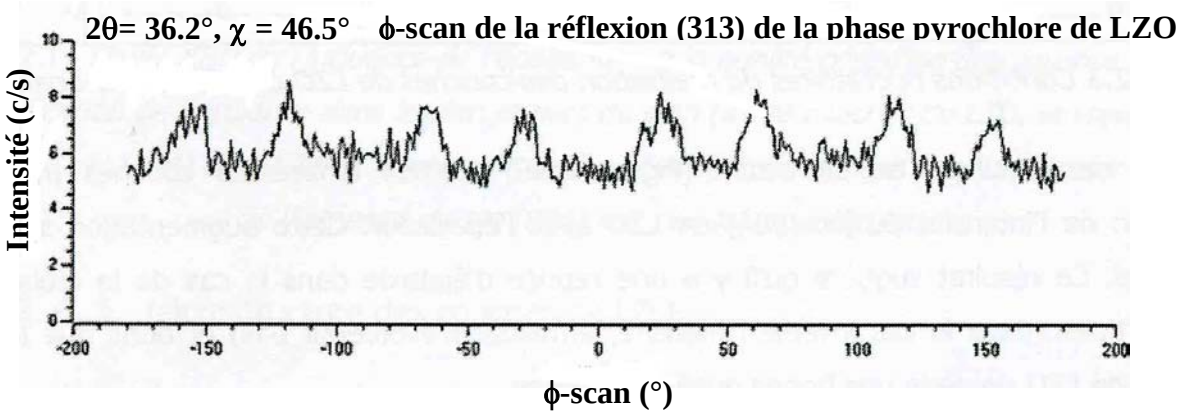


Figure III. 46. ϕ-scan de la réflexion (313) de la phase pyrochlore de LZO/LAO à 2θ =36.2°/χ= 46.5° [25].

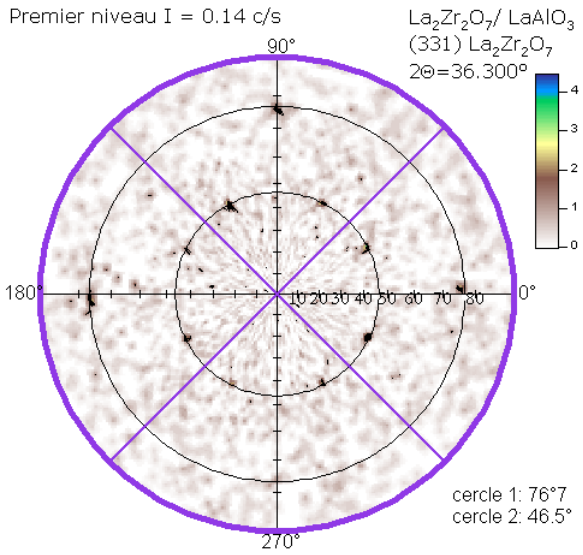


Figure IV.47. Figure de pôle pour la réflexion (313) pour un film $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$.

III. 4. D. Topologie de Surface (AFM, SEM).

La topologie de la surface des oxydes a été étudiée pour ce qui concerne la couche tampon CeO_2 déposé sur le substrat $SrTiO_3$ la rugosité étant un facteur de qualité de la surface du matériau. Une meilleure surface du film permettra à une bonne texture de se développer au-dessus en maintenant l'orientation cristallographique du substrat [26]. L'étude de la rugosité des films déposés a été accomplie par la technique de la microscopie atomique de force (AFM). En effet, cette microscopie en champ proche nous permet d'avoir une résolution suffisante pour caractériser précisément la rugosité. La résolution latérale est de l'ordre de 1 à 5 nm tandis que la résolution verticale est inférieure à 0,1 nm [27]. Le deuxième outil qui sert à voir l'état de surface est la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy). C'est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

III. 4. D. 1. Principe de la microscopie électronique à balayage et de la force atomique.

La technique du MEB est basée sur les travaux de Max Knoll [28]et M. Von Ardenne [29] dans les années 1930, le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les travaux menés au laboratoire de Charles Oatley dans les années 1960 à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement des MEB et ont conduit en 1965 à la première commercialisation par Cambridge Instrument Co. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nm et 20 nm.

La découverte du microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) en 1983, par G. Binning et H. Rohrer [30], a marqué le début de la microscopie à champ proche. Cette microscopie AFM a été inventée par Binning en 1986 [31] qui fait partie de la famille des microscopies à champ proche utilisée pour étudier la surface des matériaux à l'échelle atomique. Cette technique consiste à balayer une surface avec un micro-levier muni d'une pointe à son extrémité libre ; en général, cette pointe mesure quelques microns de longueur et a un diamètre inférieur à 10 nm. La position du levier est ensuite détectée de manière optique : un faisceau Laser est réfléchi à l'extrémité du levier jusqu'à une

photodiode. Lorsque le levier se courbe, la position du faisceau laser change sur la photodiode (figure III. 48). Les forces intervenant entre la pointe et la surface de l'échantillon entraînent la courbure ou la déflection du levier. Ces forces sont majoritairement du type Van der Waals et dépendent de la distance pointe-échantillon.

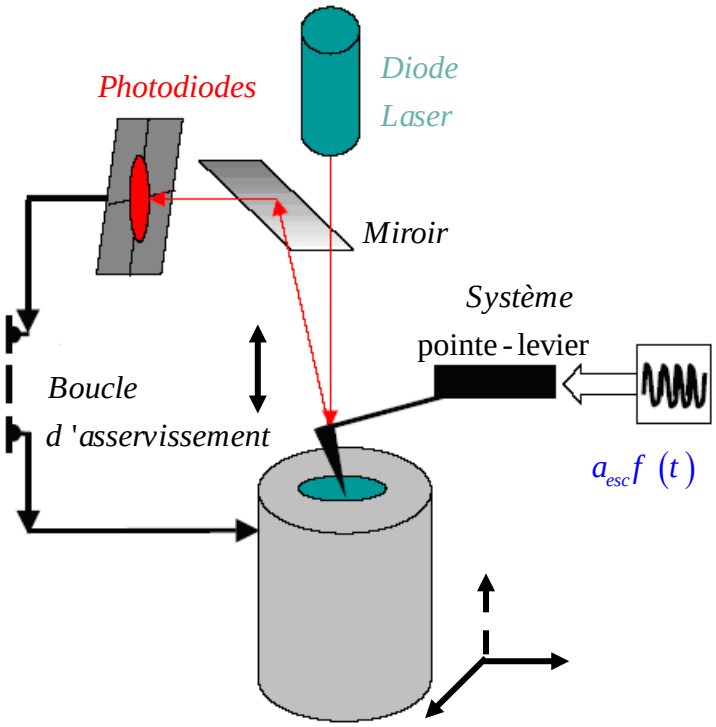


Figure III. 48 : Schéma montrant le principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique

Lorsque la force de Van der Waals est attractive, les atomes de la pointe et de l'échantillon sont en contact, donc la déflection du levier mesure la topographie de l'échantillon. Ce mode de fonctionnement de l'AFM est appelé mode **contact** (mode statique). Dans ce mode, on est directement sensible à la topographie de l'échantillon. Une fois que l'AFM a détecté la déflection du levier, les données topographiques peuvent être obtenues de deux manières :

- soit on maintient la hauteur constante et on mesure un profil de force
- soit on maintient la force constante et on obtient un profil de hauteur.

Ce mode est couramment utilisé pour des surfaces indéformables. En revanche, comme la pointe est en contact physique avec l'échantillon, il peut y avoir détérioration de la surface de l'échantillon dans le cas de surfaces de faible module d'Young. C'est pourquoi, d'autres modes d'utilisation (modes dynamiques) sont utilisés [31].

En mode **non-contact** (ou mode **FM-AFM** pour modulation de fréquence), la distance pointe-échantillon est comprise entre 5 et 10 nm. A cette distance, une faible attraction existe

entre les atomes de la pointe et ceux de l'échantillon car il y a interaction de leurs orbitales électroniques. La phase de l'oscillateur est maintenue constante à $-\pi/2$ ainsi que l'amplitude de l'oscillation. Les signaux mesurés sont les variations de la fréquence de résonance et l'amplitude d'excitation qu'il est nécessaire d'appliquer pour maintenir constante l'amplitude d'oscillation.

Enfin, il existe un troisième mode de fonctionnement en **contact intermittent** (« tapping mode » ou mode **AM-AFM** pour modulation d'amplitude). On fixe alors la fréquence et l'amplitude d'excitation : le levier oscille à la fréquence de résonance avec une amplitude de l'ordre de 100 nm. La pointe touche l'échantillon à chaque oscillation. L'oscillation de la hauteur de la pointe AFM est donnée par la relation : $z(t) = A\cos(\omega t + \varphi)$. Les signaux mesurés sont les variations d'amplitude d'oscillation A et de phase de l'oscillateur φ. Les deux signaux mélangent les interactions conservatives et les pertes d'énergie. Ainsi, la variation d'amplitude résulte des interactions instantanées entre l'oscillateur et l'échantillon mais également de l'amortissement supplémentaire lié à l'interaction puisque la mesure est réalisée à une valeur d'excitation fixée A_{exc}. La phase contient également à la fois les variations d'amplitude et les variations de coefficient d'amortissement.

III. 4. D. 2. Mesure de la rugosité du film CeO_2/STO

Le premier test a été fait sur des couches tampon d'oxyde de cérium, déposées sur des substrats de monocristal de 5mm x de 5mm x 0.2mm (001) – $SrTiO_3$ fournis par Crystec.
Les caractéristiques topographiques sont:

- R_{p-v} c'est la rugosité moyenne arithmétique, ou moyenne arithmétique des hauteurs:

  Ce paramètre "moyen" permet de donner une indication générale

$$R_{p-v} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|z_i - \overline{z}\right|$$

- R_{ms} : la moyenne de la racine carrée de la rugosité, est définie comme la racine carrée de la moyenne quadratique:

$$\mathrm{R_{ms}} = \sqrt{\frac{1}{\mathrm{N}}\sum_{i=1}^{N}\left(z_i - \overline{z}\right)^2}$$

- P-V : maximum de hauteur entre le pic et la vallée.

Sur la figure III. 49 est représentée l'image en 3D de la surface d'un film de $CeO_2/SrTiO_3$ recuit à 850°C (2h) sous flux Ar – 5% H_2 vitesse de montée 300°C/h

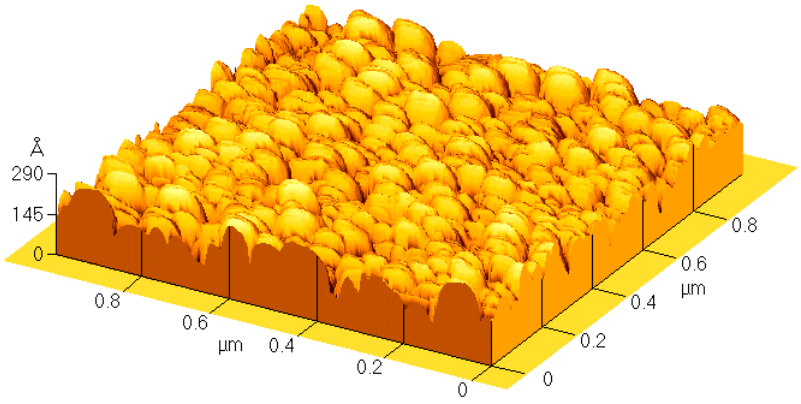


Figure III. 49. Image AFM de la surface $CeO_2/SrTiO_3$.

A fin de mesurer la rugosité de la surface du film nous avons effectué plusieurs profils comme indiqués sur l'image AFM du film $CeO_2/SrTiO_3$ (figure III. 50). Cette analyse nous permet de déterminer la rugosité de la surface du film $CeO_2/SrTiO_3$ recuit à 850°C (2h) sous flux Ar – 5% H_2 vitesse de montée 300°C/h et la taille des grains. Quatre profils sont utilisés pour la caractérisation de la rugosité de la surface du film $CeO_2/SrTiO_3$ (figure III. 50). Ces données sont résumées dans le tableau III. 2 où la rugosité est de l'ordre 3,5 nm et la taille des grains de surface de 50 à 100 nm.

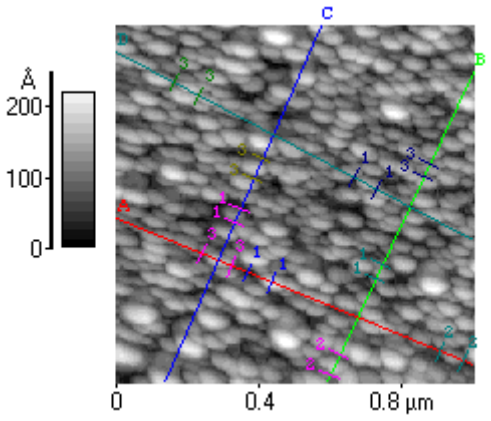


Figure III. 50. Image AFM en 2D du film $CeO_2/SrTiO_3$.

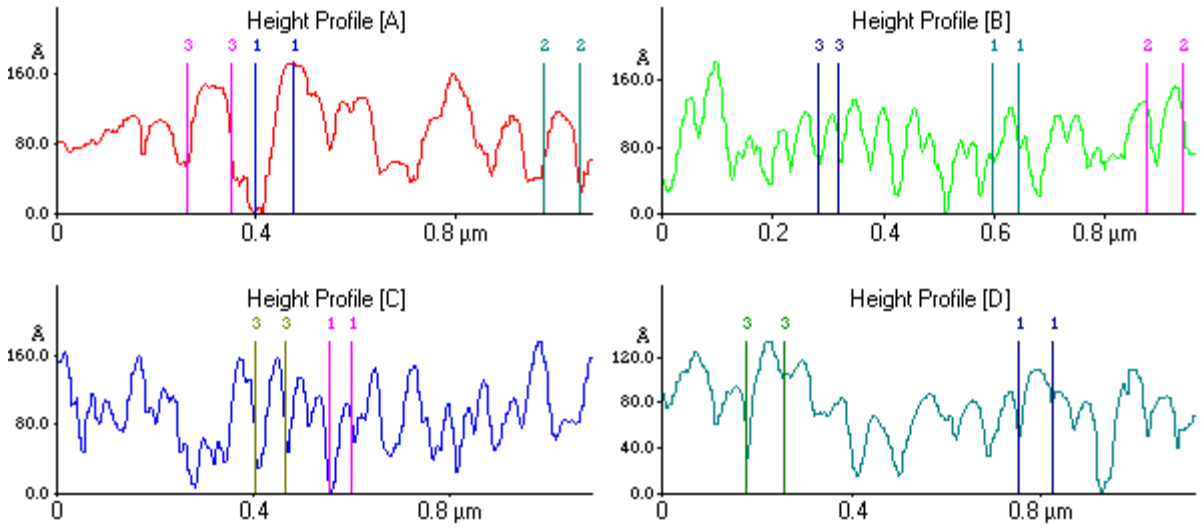


Figure III. 51. Les quatre profils utilisés pour la caractérisation de la rugosité de la surface du film $CeO_2/SrTiO_3$.

Tableau III. 2. Analyse des quatre profils sur la surface du film $CeO_2/SrTiO_3$.

Line	Height	Distance	R_{p-v}	R_{ms}	Ave
[A]	**1: 171 Å** **2: 50.2 Å** **3: 20.2 Å**	**1: 757 Å** **2: 721 Å** **3: 896 Å**	**174 Å**	**39.4 Å**	**32.4 Å**
[B]	**1: 13.3 Å** **2: 31.4 Å** **3: 3.54 Å**	**1: 438 Å** **2: 614 Å** **3: 351 Å**	**181Å**	**34.2Å**	**27.6Å**
[C]	**1: 67.6 Å** **3: 19.6 Å**	**1: 438 Å** **3: 597 Å**	**178 Å**	**38.3 Å**	**30.9 Å**
[D]	**1: 39.5 Å** **3: 75.2 Å**	**1: 754 Å** **2: 808 Å**	**134 Å**	**27.3 Å**	**21.1 Å**

III. D. 3. Observation de la morphologie par MEB

La figure III. 52 représente la micrographie d'une couche $CeO_2/SrTiO_3$ recuit à 850°C (2h) sous flux Ar – 5% H_2, vitesse de montée 300°C/h. On constate que la surface est poreuse avec des grains d'une taille de 50 à 100 nm. Cette porosité peut être attribuée à deux phénomènes : 1) lorsque la taille des grains est le l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche alors la couche devient instable ; 2) le piégeage des gaz engendrés par la décomposition du précurseur. Ce dernier phénomène a été aussi observé par T. Caroff et Al [25] pour les couches $L_2Z_2O_7$.

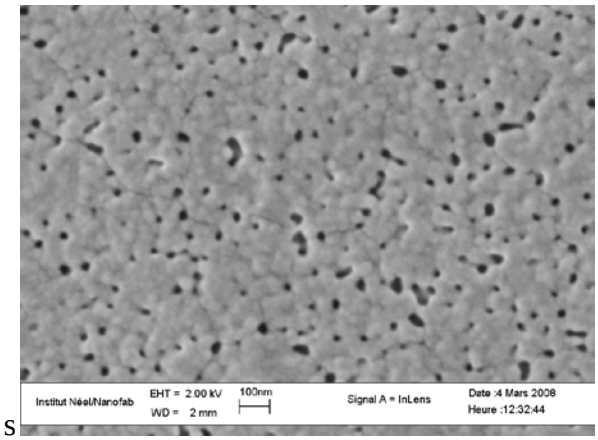


Figure III. 52. Image MEB d'un film CeO_2/STO vue de dessus.

III. 5. Conclusion

Cette partie nous a permis de bien maitriser l'élaboration et l'étude de la solution de précurseurs avec une comparaison de différents précurseurs de Cérium. La température de cristallisation des oxydes CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ est déduite de l'analyse thermogravimétrique des précurseurs. Dans la méthode MOD le processus du Spin Coating a été utilisé pour le dépôt des solutions de précurseurs. Différents montages pour le traitement thermique de nos couches ont été élaborés pour varier la vitesse de montée du recuit et la pression partielle d'oxygène pendant le palier de recuit. La caractérisation cristallographie des films CeO_2 et LZO a été faite par diffraction de rayons X en analysant les balayages θ-2θ, ω-scan, ϕ-scan, et les figures de pôles. L'AFM et MEB nous ont permis de mesurer les épaisseurs et les rugosités et d'observer la morphologie de nos films d'oxydes destinés à l'analyse.

III. 6. Références

[1] Aldrich Library of Infrared Spectra by C. J. Pouchert. (1970), Aldrich Chemical Company, INC.

[2] S. Morlens, L. Ortega, B. Rousseau, S. Phok, J.L. Deschanvre, P. Chaudouet, P. Odier. Materials Science and Engineering B104 (2003) 185–191.

[3] S. Morlens. Thése de doctorat soutenu à l'université Claude Bernard - Lyon 1. 10-05-(2005).

[4] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed. John Wiley, New York, (1986).

[5] M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger. Solid State Ionics 177 (2006) 989–1001

[6] Z.M. Yu P. Odier, L. Ortega, L. Zhou, P.X. Zhang , A. Girard. Materials Science and Engineering B 130 (2006) 126–131.

[7] S. Morlens, Z. M. Yu, N. Marcellin1, E. Jeanneau, D. Luneau, P. Odier."Role Of Carboxylates Precursors In Oxide Thin Films Deposition". Private communication Institute Néel and laboratory CRETA CNRS Grenoble.

[8] K. Knoth, R. Huhne, S. Oswald, S. Kang, T. Aytug, C. Cantoni, K.T. Leonard, E.A. Payzant, H.M. Christen, A. Goyal, X. Li, U. Schoop, T. Kodenkandath, M.W. Rupich, Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) 334.

[9] J. Nair, P. Nair, G.B.M. Doesburg, J.G. Van Ommen, J.R.H. Ross, A. Burgraaf, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2066.

[10] S. Morlens, T. Caroff, Z. M. Yu, D. Luneau, P. Odier. Bruxelles, EUCAS 07 – 19/09. (2007).

[11] R. C. aul, G.ingh, J.S. Ghotra. Indian J. Chem., 11, (1973)294.

[12] V. E. Loginova, L. M. Dvornikova, N. I. Evtushenko, Russ. J. Inorg. Chem., 11, (1971) 1566.

[13] T. Caroff1, S Morlens, A. Abrutis, M. Decroux, P. Chaudouët, L. Porcar, Z. Saltyte, C. Jiménez, P. Odier and F. Weiss. Supercond. Sci. Technol. 21 (2008) 075007.

[14] A. Emslie, F. Bonner, and L. Peck, Journal of Applied Physics, Vol. 29, p. 858 (1958);

[15] D. Meyerhofer, J. APPL. Phys. **49** (1978) 3993).

[16] D. Bornside, C. acosko, and L. Scriven, Journal of Applied Physics, Vol. 66, Dec. (1989), p. 5185.

[17] G.Carcano, M. Ceriani, and F. Soglio, Hybrid Circuits, Vol. 32, Sept. (1993), p. 12.

[18] Z.M. Yu, P. Odier, S. Morlens, P. Chaudouët, M. Bacia, L. Zhou1, P.X. Zhang1,

L.H. Jin[1], C.S. Li[1], P. David[3], O. Fruchart[3], Y.F. Lu[1]Gas speed and additional effects on the crystallisation of $La_2Zr_2O_7$ MOD films (in press).

[19] J.L. Pouchou, F. Pichoir. Microbeam Analysis 1988, ed DE Newbury (San Francisco, C.A. San Francisco Press), p 315-318

[20] M. Zinkevich, D. Djurovic, F.Aldinger. Solid State Ionics 177 (2006) 989–1001.

[21] E.D. Specht, A. Goyal, D.F. Lee, F.A. List, D.M. Kroeger, M. Paranthaman, R.K. Williams, D.K. Christen, Superconductor Science and Technology 11 1998 945-949.

[21] J. W. McCamy, D. H. Lowndes, J. D. Budai, R. A. Zuhr, and X. Zhang, J. Appl. Phys. 73, 7818 (1993).

[22] K. E. Sickafus, R. W. Grimes, J. A. Valdez, A.Cleave, M. Tang, N. Ishimaru, S. M. Corish, C. R. Stanek, B. P. Uberuaga, "Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides", *Nature materials*, **6**, 219 (2007).

[23] A.W. Sleight, Inorg. Chem. (1968) 7 1704.

[24] A. Goyaland, M. Paranthaman, superconductivity for Electric Systems Annual Peer Review Washington, DC – July 25627, (2007).

[25] T. Caroff thèse doctorat soutenu 21-11-2008 INPG grenoble.

[26] J. W. McCamy, D. H. Lowndes, J. D. Budai, R. A. Zuhr, and X. Zhang, J. Appl. Phys. **73**, (1993) 7818.

[27] Digital Instruments - Scanning Probe Microscopy Training Book.

[28] M. Knoll, E. Ruska, « Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik I and II », dans Annalen der Physik, vol. 12, (1932), p. 607-640, 641-661

[29] M. von Ardenne, Das Elektronen-Rastermikroskop, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 108(9-10):553-572, 1938.

[30] G. Binning, H. Rohrer, CH. Gerber, E. Weibel, , Phys. Rev. B, , vol. 50, n°2, (1983)p. 120–123.

[31] G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett., 56, (1986) 930,.

Table des matières

IV. 1. Introduction 140
IV. 2. Traitement thermique de $Ce(EH)_3$/STO sous oxygène 140
IV. 3. Traitement thermique de $Ce(EH)_3$/STO Sous Ar – 5% H_2 141
IV. 3. A. Domaine d'étude 142
IV. 3. B. Traitement thermique simultané (Ar-5%H_2) + O_2 143
IV. 3. C. Traitement thermique sous Argon 147
IV. 3. D. Discussion 148
IV. 4. Rôle de la pression d'oxygène sur la cristallisation de CeO_2 148
IV. 5. Autre oxyde $La_2Zr_2O_7$ 151
IV. 5. A. Traitement thermique de $(La(prop)_3 + Zr(prop)_4)$/LAO sous Ar -5%$H_2$ 151
IV. 5. B. Influence de PO_2 sur la formation des films $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ 153
IV. 6. Effet du taux de montée en température 154
IV. 7. Recuit thermique rapide (RTA) 158
IV. 8. Microstructure et MEB 159
IV. 9. Étude TEM de la cristallisation de la couche LZO 160
IV. 10. Multicouches $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ et YBaCuO/CeO_2/YSZ/IBAD 161
IV. 10. A. Croissance CeO_2 sur LZO/LAO 162
IV. 10. B. Croissance CeO_2 sur YSZ-IBAD puis YBaCuO sur CeO_2/ YSZ-IBAD 163
IV. 11. Conclusion 164
IV. 12. Références 166

IV. 1 Introduction

Dans cette quatrième partie on va s'intéresser aux résultats de notre recherche en étudiant les caractérisations structurales des films minces de CeO_2/ $SrTiO_3$ et $La_2Zr_2O_7$/ $LaAlO_3$ tel que la microstructure, la mosaicité, et la texture. L'atmosphère réductrice est utilisée pendant le traitement thermique de ces couches pour se mettre dans les mêmes conditions de traitement que pour les substrats métalliques. Notre intérêt s'est porté vers les carboxylates car ils produisent des oxydes, même en atmosphère réductrice. L'étude du traitement thermique des films CeO_2/STO nous a permis de délimiter le domaine de formation en température. La réactivité de la couche CeO_2 avec STO est aussi revue. Des traitements thermiques des couches CeO_2/STO ont été réalisés sous différentes atmosphère en augmentant PO_2. On a étudié l'influence du double traitement simultané en passant de l'atmosphère Ar – 5%H_2 à Ar ou O_2 et l'effet de l'oxygène, ainsi que l'effet du taux de montée en température sur la cristallisation de ces films. L'étude de tous ces paramètres nous permet de mieux comprendre le comportement des phénomènes de nucléation et de croissance. On termine ce chapitre par une réalisation de multicouches tel que CeO_2/YSZ-IBAD et YBaCuO/CeO_2/YSZ-IBAD avec une caractérisation des propriétés conductrice de ce dernier cas.

IV. 2. Traitement thermique de $Ce(EH)_3$/STO sous oxygène

Les premiers traitements thermiques des films $Ce(EH)_3/SrTiO_3$ ont été réalisés sous atmosphère oxydante (O_2 pur à 1 bar) pour voir l'effet de l'oxygène sur la microstructure des films CeO_2. Sur la figure IV. I (a) on représente l'analyse par diffraction de rayons X de films élaborés à différentes températures (800, 850, 900, 1000°C). On remarque que le film de cérine cristallise sous atmosphère d'oxygène comme une poudre avec des orientations aléatoires aussi bien en surface (analyses par RX rasants) qu'en volume. Le film de CeO_2 n'est pas épitaxié sur le substrat STO, bien que les paramètres de maille conduisent à un désaccord faible de -2%. Sur la figure IV. I (b) on a représenté les intensités des raies d'une poudre de CeO_2 du fichier JCPDF en fonction des angles de diffraction.

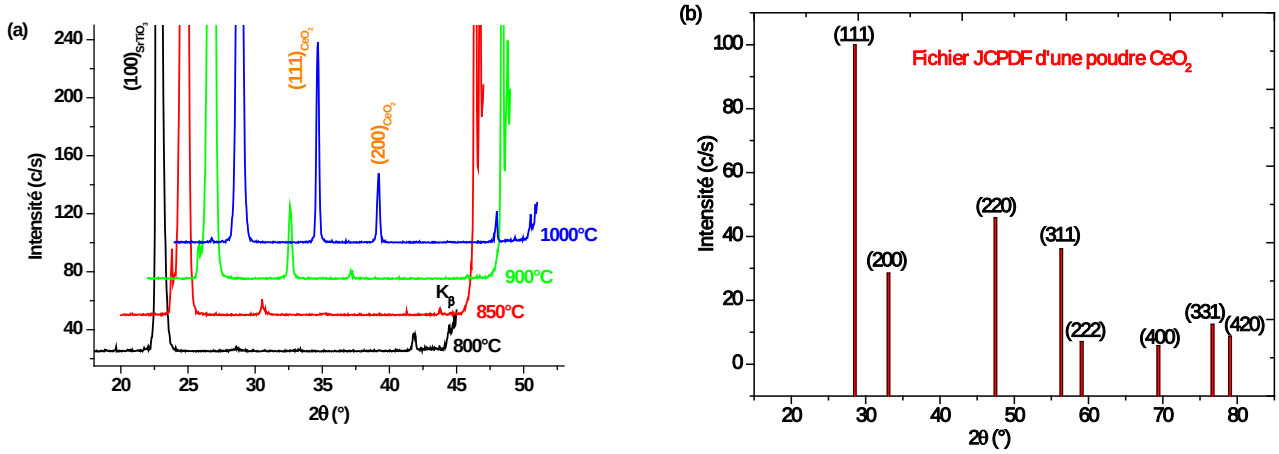


Figure IV. I. (a) Diffractogramme θ-2θ de films CeO_2/STO pour la plage de température (800 – 1000°C) sous O_2. et (b) diagramme de poudre de CeO_2 du fichier JCPDF. (Longueur d'onde λ = 1,5417Å).

IV. 3. Traitement thermique de $Ce(EH)_3$/STO Sous Ar – 5% H_2

Nous avons donc cherché la cristallisation de CeO_2 sur STO sous atmosphère réductrice, conditions requises dans le cas d'un substrat de nickel. En raison de leur structure [1], le carboxylate $(M(RCOO)_n$ où M est le métal et le R la chaîne alkyl et n le degré d'oxydation du métal se composent d'un cation lié au ligand $[RCOO-]$ avec la présence d'oxygène dans la sphère de coordination du cérium. Par conséquent, ce précurseur est en mesure de former un oxyde même en conditions neutres ou réductrices, si la température n'est pas trop élevée pour que les conditions thermodynamiques de la réduction de l'oxyde s'appliquent.

Dans le cas de CeO_2, il existe des composés dérivant de l'oxyde de cérium et déficients en oxygène: ce sont des sur - structures de la cérine noté CeO_{2-x} avec $2<x<1.71$ comme $CeO_{1.71}$, $CeO_{1.67}$, $CeO_{1.66}$ dont les paramètres de maille respectifs sont 6.785, 9.622 et 5.594 Å [1-5]. Le désaccord de maille des sur – structures précédentes avec le substrat STO sont -15,10 %, 21,75 % et 1,27 %. Selon le diagramme de phase (figure II. B 3) des oxydes de cérium, la limite au domaine CeO_{2-x} est atteint pour O/Ce > 1.8, or dans nos conditions de pyrolyses (pression partielle d'oxygène ~10^{-20}, T~ 800-900°C), l'oxyde reste le domaine CeO_{2-x}. L'abaissement très rapide de la température (527K/h) nous permet de figer la phase à haute température.

IV. 3. A. Domaine d'étude

Les premières expériences ont été consacrées à identifier la plage de température pour la synthèse des couches CeO_2 sur substrat monocristallin $SrTiO_3$ sous flux Ar – 5% H_2 (pression 1 bar), c'est-à-dire sous atmosphère réductrice, en utilisant un régime de chauffage à vitesse modéré de 300°C/h suivi d'un palier de 2 heures.

L'analyse de ces films par diffraction de rayons X est montrée sur la (figure IV. 2). A 650°C aucune trace de CeO_2 cristallisé n'a été trouvée, le film de CeO_2 est dans un état amorphe. Le début de la cristallisation se produit à 750°C où un pic de très faible intensité est détecté aux alentours de 32.8° (2θ), raie (200) de CeO_2, indiquant des grains de CeO_2 dont les plans (l00) sont orientés parallèlement à la surface de STO. Ce résultat est en accord avec les travaux effectués par X. Obradors et al [6]. Le pic (200) s'est considérablement développé à 850°C sans d'autres contributions importantes, expliquant une croissance hautement texturée. Mais, l'intensité diffractée du pic (200) à 850 °C est relativement faible ce que nous supposons être lié au traitement sous atmosphère réductrice, phénomène connu par ailleurs sur $La_2Zr_2O_7$ [7]. Cette valeur de l'intensité diffractée augmente énormément lorsqu'on augmente la valeur de la pression partielle d'oxygène (cf. § IV. 3. B). A 950°C la raie (200) a disparu et est replacée par un pic à 29.46° (2θ) correspondant à la formation d'un composé faiblement cristallisé recensé comme $SrCeO_3$. Il est accompagné d'un pic attribué à Ti_4O_7, une forme partiellement réduite de TiO_2 prévu pour être un résidu de la formation de $SrCeO_3$. La quantité de $SrCeO_3$ augmente avec la température et tout le film CeO_2 est converti probablement à 1050°C. Par conséquent, la plage d'étude de la cristallisation de CeO_2 dans nos conditions (flux (Ar - 5% H_2), vitesse de montée 300°C/h, palier 2h et substrat STO, est ~ 750°C - 900°C. Les études suivantes ont été limitées à 850°C.

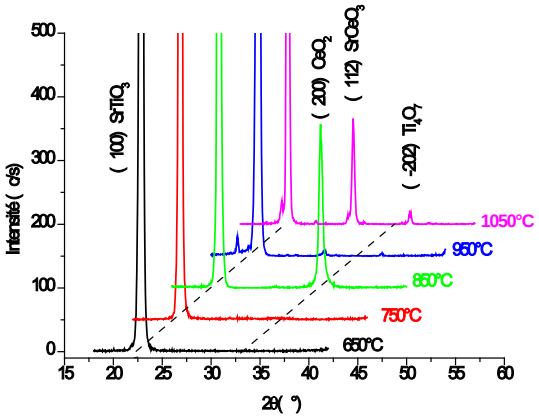


Figure IV. 2. Diffractogrammes des films CeO_2/STO dans la plage de température (650 – 1050°C), cristallisés sous flux d'Ar – 5% H_2.

La mosaicité et les figures de pôles du film de CeO_2/ STO recuit à 850°C sous atmosphère réductrice (Ar – 5%H_2, PO_2 de l'ordre 10^{-20}) avec une vitesse de montée de 300°C/h et un palier de 2 h ont été données dans le chapitre précédent (figures III. 38, III. 40, III. 43 et III. 44). Sur le tableau IV.1 on donne la largeur à mi – hauteur (FWHM) des angles entre grains en dehors du plan (ab) et dans le plan.

Tableau IV. 1. La largeur à mi – hauteur (FWHM) des balayages ω - scan et ϕ - scan d'un film CeO_2 / STO recuit à 850 °C sous Ar – 5%H_2.

ω - scan (°) raie (200)	**ϕ - scan (°) raie (111)**
0,70	0,73

Ces paramètres montrent une excellente adaptation cristallographique sur le substrat monocristallin $SrTiO_3$. Les figures de pôles montrent une rotation de 45° de la maille de CeO_2 par rapport à la maille $SrTiO_3$. La désorientation des grains du film de CeO_2 sur la surface de $SrTiO_3$ est inférieure à 0.70° en dehors du plan et 0,73 dans le plan. Nous notons un faible élargissement de la raie (200) témoignant de grains de dimensions 40 nm dans la direction perpendiculaire à la surface du film correspondant à l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film CeO_2 qui est épitaxié sur STO dans ces conditions

IV. 3. B. Traitement thermique simultané (Ar-5%H_2) + O_2.

Dans cette approche nous voulons comprendre l'influence d'une oxydation sur la croissance des grains de CeO_2 pour les films recuit à 850°C, comportement qu'il faudrait

effectuer sur les substrats de Ni pour consommer le C déposé sous conditions réductrices. Le traitement effectué est un « recuit simultané » où le flux gazeux est modifié à mi traitement en passant de l'Ar – 5% H_2 à l'oxygène pur. Par mesure de PO_2 in – situ, nous avons observé que la pression partielle d'oxygène est augmentée de ~ 10^{-20} à 1. Le profil de température du recuit est illustré sur la figure IV. 3.

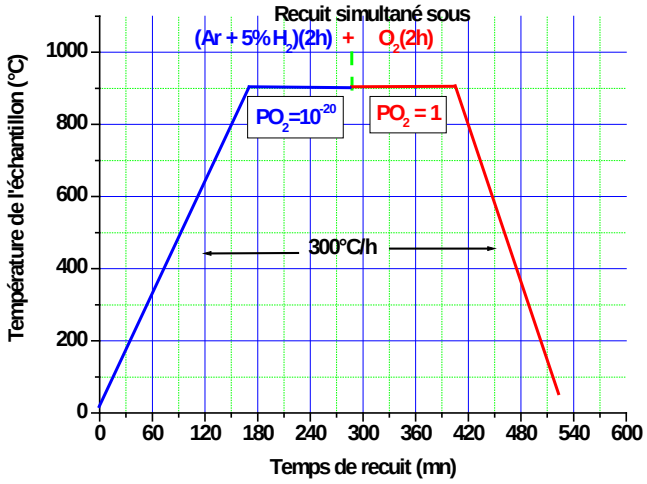


Figure IV. 3. Profil de recuit simultané (Ar-5%H_2) (2h) plus O_2 (2h) par exemple pour un palier de 900°C.

L'analyse des couches CeO_2 / $SrTiO_3$ par diffraction de rayons X a révélé (figure VI. 4) que la cristallisation commence à 750°C comme sous Ar – 5% H_2. Au-delà de 750°C, nous notons une cristallisation fortement texturée (seule la raie (200) est visible) et une forte intensification du pic (200) (multiplie par 4 par rapport au traitement Ar – 5% H_2). L'intensité du pic (200) passe par un maximum à 900°C et chute à 950°C dans le domaine où une interaction avec le substrat avait été notée, bien qu'on observe pas de produit de décomposition comme précédemment. On peu penser que ce produit a commencé à se former de façon transitoire dans la première phase du traitement en produisant une partie amorphe non visible par diffraction.

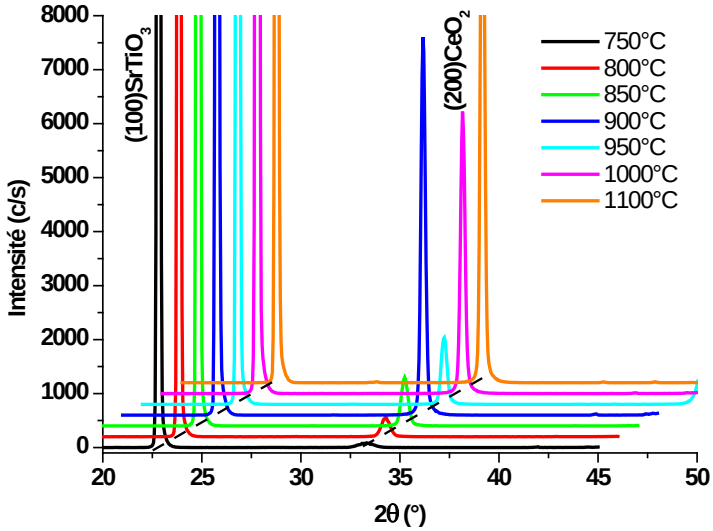


Figure IV. 4. Diffractogrammes *θ-2θ* de films CeO_2/STO dans la plage de température (750 – 1100°C) pour le recuit simultané.

Sur la figure IV. 5 est représentée l'évolution de l'intensité intégrée des pics (111) et (200) après un recuit simultané. La contribution des grains (111) est très réduite, non visible à l'échelle de la figure IV. 4 et elle est quasi absente au-delà de la température 1000°C. La diminution de l'intensité de (200) à 950°C est due à l'interaction du film avec le substrat.

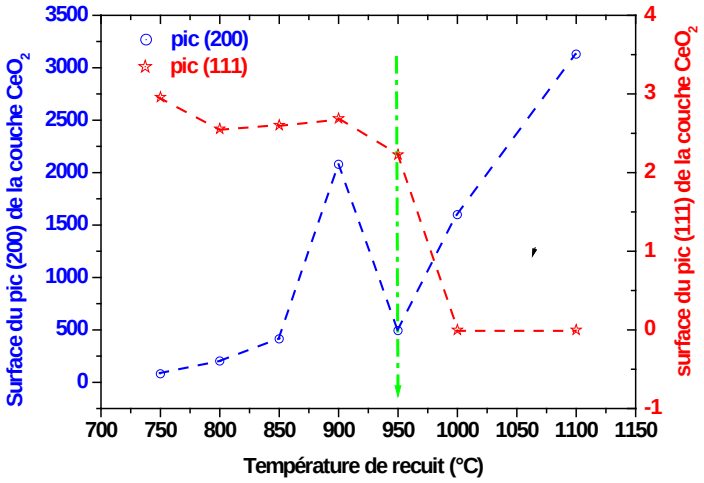


Figure IV. 5. Evolution des intensités intégrées des pics (200) et (111) en fonction de la température de recuit.

Tableau IV. 2. largeur à mi hauteur (FWHM) dans le plan et en dehors du plan en fonction de la température du palier de recuit, traitement simultané.

	750°C	**800°C**	**850°C**	**900°C**	**950°C**	**1000°C**	**1100°C**
ω-scan (°)	0,75	0,89	0,87	0,44	0,93	0,48	0,39
ϕ-scan (°)	1	0,99	0,94	0,72	0,98	0,78	0,45

Le tableau IV. 2 montre l'évolution de la désorientation entre grains en dehors du plan (ω-scan) et dans le plan (ϕ-scan). Nous notons des valeurs plus élevées que pour le traitement simple, sans doute liées à des cristallisations lors de la partie sous oxygène. Cet effet semble s'atténuer vers les plus hautes températures bien que cette tendance soit partiellement occultée vers 950°C où des phases secondaires transitoires se seraient développées.

Ce recuit simultané (Ar-5%H_2) (2h) plus O_2 (2h) provoque en surface du film de CeO_2 un développement de grains de grande taille (~ 500nm) clairement observé par AFM (figure IV. 6) et qui affecte énormément la rugosité du film et ne permettrait pas la transmission de la texture biaxiale à une couche qui serait déposée au dessus. De même cette procédure n'est pas applicable aux substrats métalliques Ni-W et IBAD.

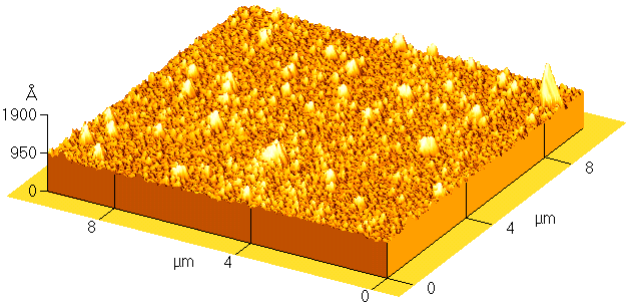


Figure IV. 6. Image AFM de la surface d'un film CeO_2 recuit simultané à 1000°C.

La figure IV. 7. a et b représentent respectivement les diffractogrammes θ-2θ du film CeO_2\STO. (7. a) concerne un recuit simultané à 1000°C (Ar-5% H_2 (2h) + O_2) (2h)) et (7. b) est pour un recuit à 850°C sous Ar-5% H_2 (2h). La diffraction des rayons X a été faite en incidence rasante avec la longueur d'onde du Fer (λ (Fe K_α) = 1,936 Å). Les mesures en DRX sont faites sous des incidences α = 0,2°, 0,3°, 0,5° et 1° qui nous permet de voir la topologie de la surface et de confirmer l'absence de texture en surface après ce type de recuit (7. a). Alors que pour le recuit sous atmosphère réductrice ce phénomène n'est pas observé (7. b).

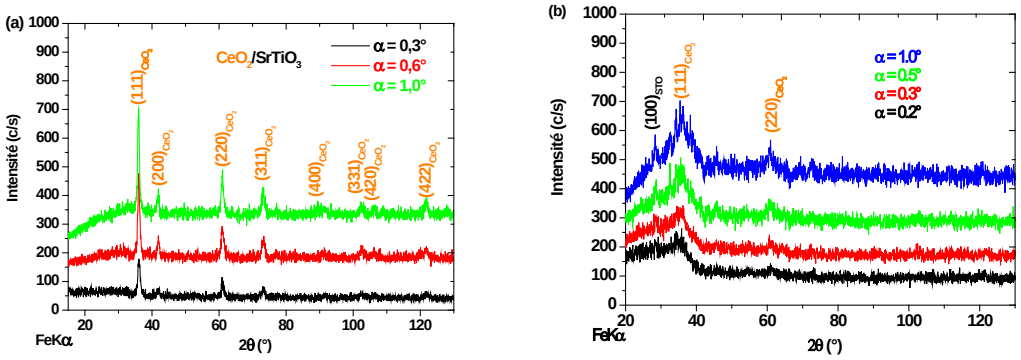


Figure IV. 7. DRX en incidence rasante d'un film CeO_2 (a) après recuit simultané à 1000°C, (b) pour un recuit sous Ar-5% H_2 à 850°C.

IV. 3. C. Traitement thermique sous Argon

Nous avons voulu tester des conditions intermédiaires entre les très basses pressions partielles d'oxygène (~ 10^{-20}) et le traitement oxydant. L'argon pur semblait une solution aisée dans laquelle l'oxygène présent provient des fuites du four. Sous Ar – 5% H_2 toute fuite est immédiatement consommée par la présence d'hydrogène, sous argon, l'oxygène présent sera entrainé par le flux de gaz. Ces conditions pour être simples ne sont pas pour autant bien contrôlées. Dans nos conditions, sous un flux d'argon de 10 l /mn la pression partielle d'oxygène est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4}.

Sur la figure IV. 8. sont représentés les diffractogrammes θ-2θ des films CeO_2/STO dans la plage de température (650 – 1050°C), on remarque un début de cristallisation vers 650°C soit à plus basse température que sous Ar – 5% H_2. A 750°C, la nucléation hétérogène sur l'interface CeO_2/STO domine en provoquant une croissance largement majoritaire des plans (200) mais avec une taille de particules très fine (6,7 nm dans la direction [00l] selon l'analyse du profil de raie par la relation de Scherrer). On note à cette température une contribution de nucléation homogène faible, mais détectable, par la formation de cristallites orientées aléatoirement contribuant à la diffraction des plans (111). A 850°C, les cristallites ont sensiblement grossies (pics plus fins) mais la contribution (111) devient la moitié de celle de (200). La croissance selon (111) probablement en surface à tendance à rattraper (en volume) celle texturée cube/cube, issue de l'interface par nucléation hétérogène épitaxiale vers le substrat. A plus haute température ces diffractions disparaissent en raison probable de la formation de $SrCeO_3$ ou d'une autre phase qui demeure amorphe.

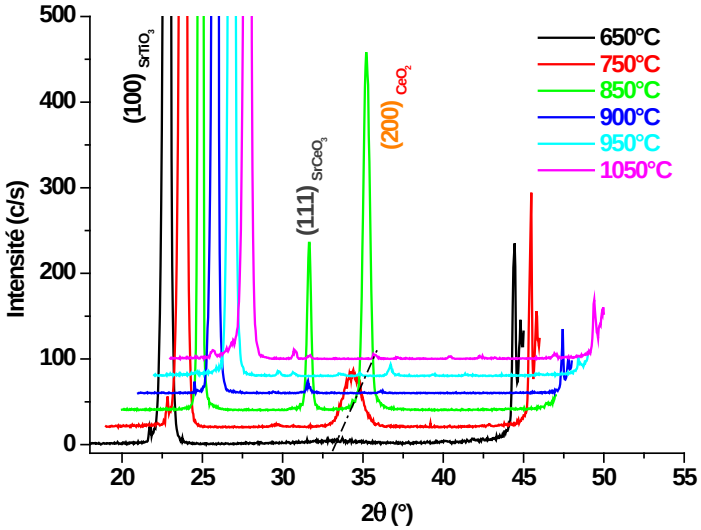


Figure IV. 8. Diffractogrammes θ - 2θ des films CeO_2/STO dans la plage de température (650 – 1050°C), recuit sous argon.

IV. 3. D. Discussion.

Au cours de cette étude on a observé que l'oxyde de cérium CeO_2 cristallise sous oxygène comme une poudre avec des orientations aléatoires. Sous atmosphères réductrices on a constaté que les couches de CeO_2 interagissent avec le substrat STO à partir de 900°C, à 850°C on a obtenu des couches de CeO_2 de bonne épitaxie sur STO, avec des grains de taille 40 nm dont les plans (l00) orientés parallèlement à la surface du substrat. Sous argon ou sous oxygène on a remarqué que la formation des films de CeO_2 est accompagnée par la croissance de plans orientés (111) dont la croissance est plus facile en oxygène que pour l'argon. Pendant le traitement thermique, la forte pression partielle d'oxygène ne favorise pas la nucléation à l'interface Couche/substrat, elle prend naissance au contraire sur la surface et favorise la croissance des plans (111) qui sont les plus stables. Dans la suite on procédera à la nucléation sous une atmosphère réductrice puis à une croissance contrôlée grâce à une oxydation douce obtenue par un contrôle de la pression partielle d'oxygène.

IV. 4. Rôle de la pression d'oxygène sur la cristallisation de CeO_2

Les études précédentes montrent un effet de la pression partielle d'oxygène au cours de la croissance des films CeO_2/STO. Cette pression partielle d'oxygène est mesurée in situ pendant la transformation de cristallisation à l'aide d'une jauge Zircone, possédant une

référence Ir/IrO_2. Nous étudions ici ce phénomène plus en détail et l'appliquerons à un autre oxyde intéressant comme la couche tampon : $La_2Zr_2O_7$.

Sur la figure IV. 9 et 10 on donne l'évolution respectivement des pics (200) et (111) de CeO_2/STO pour un recuit à 950°C, vitesse de montée 300°C/h, palier 2h et sous flux Ar-5%H_2. Ces recuit ont été effectué comme précédemment. Dans ce traitement, la suppression des organiques et la cristallisation sont accomplies dans la même étape de transformation, suivi d'un palier effectué à la température de 950°C. Au cours du palier de cristallisation la pression partielle d'oxygène est augmentée selon le cycle montré dans la figure IV. 11 et selon la procédure décrite au chapitre III. 3. La pression d'oxygène est progressivement modifiée autour de l'échantillon en injectant un mélange Ar – O_2 produit par passage sur un couple Cu / CuO.

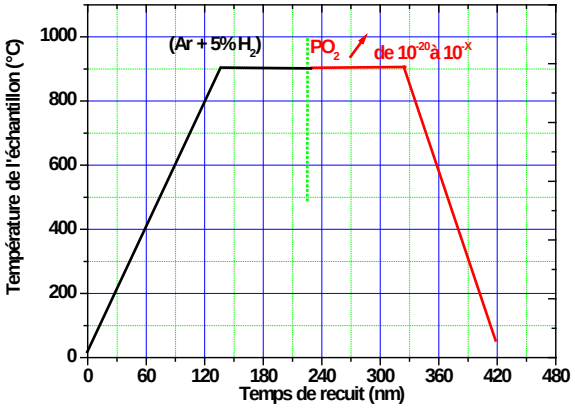


Figure IV. 11. Evolution de la pression partielle d'oxygène au cours d'un traitement thermique d'une couche tampon CeO_2 à 900°C.

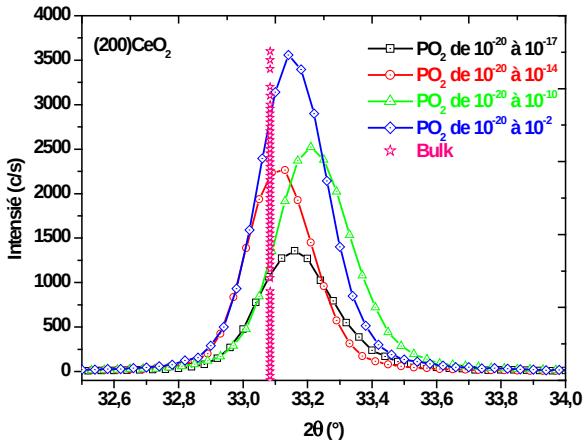


Figure IV. 9. Evolution du pic (200) de CeO_2/STO en fonction de la pression partielle d'oxygène, T = 950°C

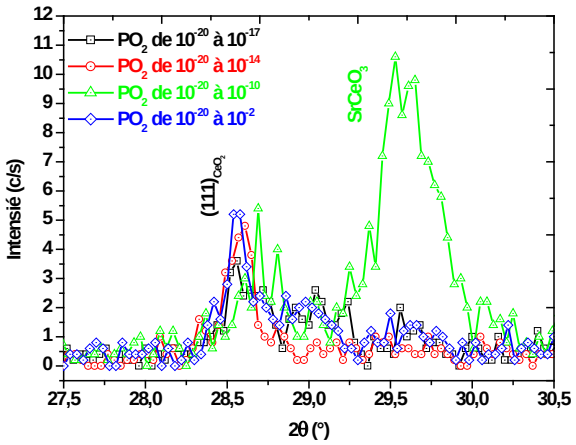


Figure IV. 10. Evolution du pic (111) de CeO_2/STO en fonction de la pression partielle d'oxygène, T = 950°C

Sur la figure IV. 9 on observe une augmentation de l'intensité de la raie (200) de CeO_2 lorsque de la pression partielle d'oxygène augmente, indiquant une amélioration de la texture. On constate que la PO_2 influe sur le phénomène de la croissance en éliminant le C résiduel qui a pour effet de bloquer la croissance de la couche sous atmosphère réductrice ($PO_2 \approx 10^{-20}$).

Sur la figure IV. 10 on montre une très faible formation de cristallites contribuant à la diffraction des plans (111) qui est plus présente dans les traitements thermiques sous oxygène et sous argon avec des intensités de la raie supérieure à 250 c/s. La raie à 2θ =29,57° peut être attribué à la formation du composé $SrCeO_3$ à la température de 950°C qui ne semble se former que dans une certaine gamme de PO_2.

Tableau IV. 3. Paramètres caractéristiques de la texture.

PO_2	**Δω (°)**	**Δφ (°)**	**θ-2θ (°)**	**$I_{(Max)}$**	**$FWHM_{\theta - 2\theta}$ (°)**
10^{-20} à 10^{-17}	0.72	0.77	33.16	1357	0,27
10^{-20} à 10^{-14}	0.58	0.71	33.11	2263	0,24
10^{-20} à 10^{-10}	0.76	0.89	33.22	2523	0,27
10^{-20} à 10^{-2}	0.76	0.73	33.15	3556	0,25

La mosaicité du film (Δω, Δϕ, taille de grain – contrainte) est peu influencée par ce recuit oxydant dans les conditions contrôlées.

Sur la figure IV. 12 est représenté l'évolution de l'intensité maximale des pics (200) de CeO_2 en fonction de la pression partielle d'oxygène traduisant le fait que I_{diff} α Log PO_2 donc proportionnelle à l'activité de l'oxygène ($kTlogPO_2^n$).

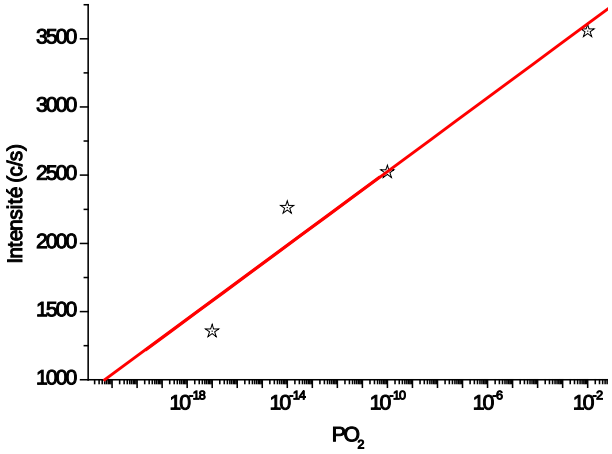


Figure IV. 12. Evolution de l'intensité du pic (200) de CeO_2 en fonction de PO_2, T = 950°C.

La pyrolyse de $Ce(EH)_3$/STO a été effectué sous atmosphère réductrice (Ar – 5%H_2 PO_2~10^{-20}) à la température de 950°C où la vitesse de montée est maintenu à 300°C/h et palier de 2h . Au milieu du palier on a procédé à l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Dans la première étape du procédé de traitement thermique l'atmosphère réductrice est utilisée pour éviter la nucléation au hasard et privilégier la nucléation à l'interface oxyde/substrat. Au cours de la deuxième étape du recuit l'augmentation de PO_2 pendant la croissance de cristallisation contribue à éliminer le C résiduel des joint de grains en le transformant en CO_2 et permet ainsi au phénomène de croissance de suivre son cours, traduit par une augmentation de l'intensité de la raie (200). Il est cohérent de constater que cette croissance est proportionnelle à l'activité de l'oxygène. Ce phénomène provoque une amélioration de la texture des couches CeO_2. Ce phénomène a été observé par Yu et al [7] en variant PO_2 en introduisant de la vapeur d'eau pendant l'étape de croissance pour le recuit de LZO/LAO. De même que les auteurs S. Sathyamurthy et al et Sung-Hun Wee et al [8. 9] ont eu les mêmes constations en appliquant l'humidité pendant tout le procédé du traitement thermique.

IV. 5. Autre oxyde $La_2Zr_2O_7$

IV 5. A. Traitement thermique de $(La(prop)_3 + Zr(prop)_4)$/LAO sous Ar - 5%$H_2$

Nous voulons monter ici que cet effet bénéfique lié au contrôle de PO_2 n'est pas limité à CeO_2 mais s'applique à une autre oxyde d'intérêt : $La_2Zr_2O_7$. Des traitements thermiques de

LZO/LAO ont été accomplis sous Ar – 5%H_2 et O_2 par Yu et al [7]. Afin de poursuivre cette étude on a réalisé des dépôts de la couche (La(prop)$_3$ + Zr(prop)$_4$/$LaAlO_3$ par spin coating comme il a été indiqué dans le paragraphe III. La formation de la couche d'oxyde $La_2Zr_2O_7$/$LaAlO_3$ est obtenue par traitement thermique dans un four tubulaire sous atmosphère réductrice (Ar-5%H_2). Au cours de la quantification de la texture des couches de LZO on remarque que la meilleure texture est obtenue pour des paliers de recuits à 950 °C et au-delà, à fin d'éviter la formation de l'oxydes ZrO_2 ($T_{Formation}$= 650°C) avant l'oxyde La_2O_3 ($T_{Formation}$= 850°C) (voir courbe ATG).

Sur la figure IV. 13 on donne le diffractogramme θ-2θ d'un film $La_2Zr_2O_7$/$LaAlO_3$ recuit à 950°C sous flux Ar -5% H_2, avec une vitesse de montée de 300°C/h et un palier de 2h. La figure est présentée dans une échelle logarithmique afin de mettre l'accent sur la région d'intensité réduite. La raie (222) au voisinage de θ = 28,84° n'est pas visible, car elle ne sort pas du fond continu issus des pieds de raies (100) LAO et (400) LZO de forte intensité. A θ ≈ 42,25° le pic est attribué à une raie k_α (LAO) du W, pollution du Cu par du W. On distingue à peine une raie k_β (LAO) du cuivre. La grande intensité des pics (400) et (800) de LZO indique que le film à seulement une orientation préférentielle montrant une bonne texture de la couche LZO/LAO.

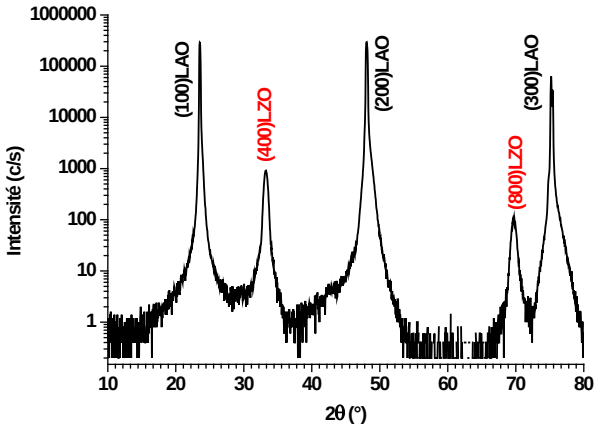


Figure IV. 13. Analyse par diffraction de rayons X d'un film LZO/LAO.

La qualité de la texture de la couche de LZO/LAO a été mesurée par XRD. L'orientation en dehors du plan ω_{FWHM} est déterminée par ω-scan des pics (400), et l'orientation dans le plan Φ_{FWHM} est déterminée par Φ-scan des pics (222). On obtient dans le plan $\Delta\phi_{FWHM}$ = 1,1° et hors plan $\Delta\omega_{FWHM}$ = 0.7° (Tableau IV.4). Cette étude a confirmé que la plupart des grains de LZO ont eu une orientation (100) et que le film de LZO a nuclée avec

une texture biaxiale sur le substrat LAO avec un axe de la maille tourné de 45° par rapport au substrat.

Tableau IV. 4. Largeur à mi – hauteur (FWHM) des balayages ω - scan et ϕ - scan d'un film LZO / LAO recuit à 950 °C sous Ar – 5%H_2.

ω - scan (°) raie (400)	ϕ - scan (°) raie (222)
0,70	1,1

IV. 5. B. Influence de PO_2 sur la formation des films $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$

De la même façon que précédemment, on a effectuée une augmentation de la pression partielle d'oxygène au cours du palier de recuit pour étudier la formation des couches LZO/LAO. De même que les films LZO peuvent être élaborés sous air ou argon, on a voulu reproduire les mêmes conditions si le substrat était un métal Ni–W ou IBAD. Sur la figure IV. 14. sont représentés les différents diffractogrammes θ -2θ montrant ainsi l'évolution de l'intensité du pic (400) de LZO recuit à 950°C sous atmosphère réductrice (Ar – 5%H_2). Les mêmes constations peuvent être faites pour les films LZO que pour les films de CeO_2 où PO_2 joue le rôle d'oxydation du carbone résiduel dans les joint de grains et permettant à une meilleure croissance de la couche et une amélioration de leur texture.

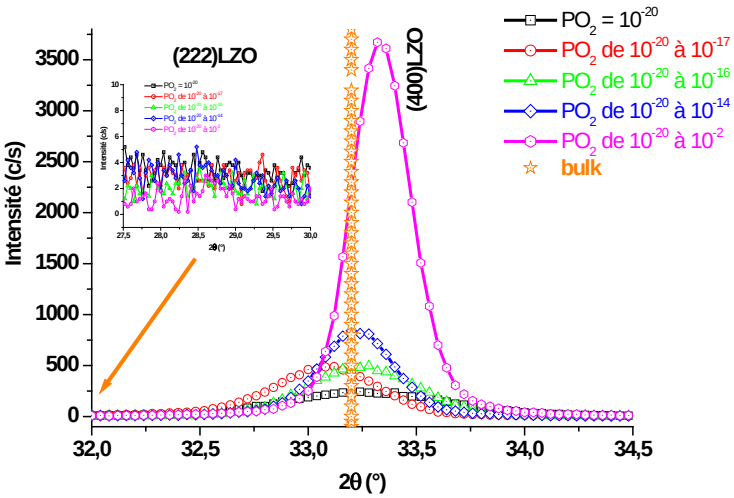


Figure IV. 14. Evolution de l'intensité des pics (222) et (400) de LZO pour différentes PO_2 T = 950°C.

Sur la figure IV. 15 est représenté la variation de l'intensité des pics (400) de $La_2Zr_2O_7$ recuit à 950°C. On remarque que les graphes donnant l'évolution de l'intensité des raies (200) de CeO_2 et (400) de $La_2Zr_2O_7$) en fonction de PO_2 ont la même variation trouvée égale à $kT \log PO_2^{\mu}$, ou μ dépend de l'oxyde et des défauts de non stoechiomètrie.

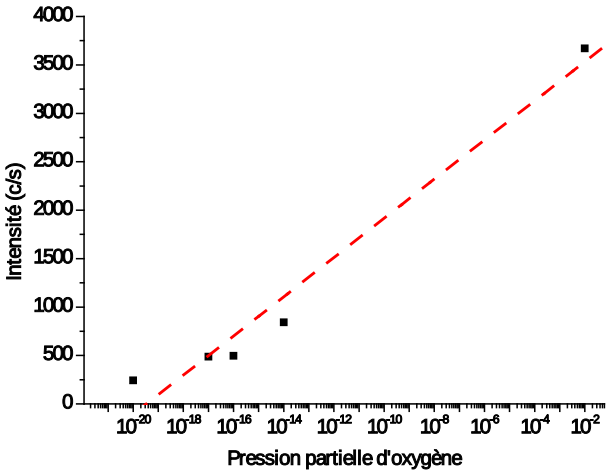


Figure IV. 15. Variation de l'intensité du pic (400) de $La_2Zr_2O_7$ en fonction de PO_2, T = 950°C.

IV. 6. Effet du taux de montée en température

On a effectué une série de recuit de $Ce(EH)_3$/STO sous atmosphère réductrice (Ar-5%H_2) en modifiant les vitesses de montées pour étudier leur effet de la vitesse de montée sur les phénomènes de nucléation et de croissance des films CeO_2/$SrTiO_3$.

Le cycle thermique a été accompli à différentes vitesses de chauffage (100°C/h, 300°C/h, 850°C/h) avec un palier de 2h à 850°C. Le changement du taux de chauffage est attendu modifier la température de nucléation [10-14] pour des raisons cinétiques. La vitesse de chauffage modifie le nombre de nucléus, que l'on a modélisé en intégrant l'équation II. A. 39 donnant le nombre de nucléus en fonction de la température. Ceci est représenté dans la figure IV. 16 en se fixant des valeurs arbitraires de $\boldsymbol{A} = \frac{\boldsymbol{N}_0 \boldsymbol{k}}{\boldsymbol{h}} \exp\left(\frac{\Delta \boldsymbol{S}_n}{\boldsymbol{k}}\right) = 1$ et $\boldsymbol{E}_n = \boldsymbol{a} = 0{,}1\boldsymbol{kT}$ pour les calculs. L'objectif est de se rendre compte qualitativement de l'évolution de ces variations pour différentes vitesses de montées. On remarque que le nombre de nucléus est moins important lorsque le taux de chauffage croit.

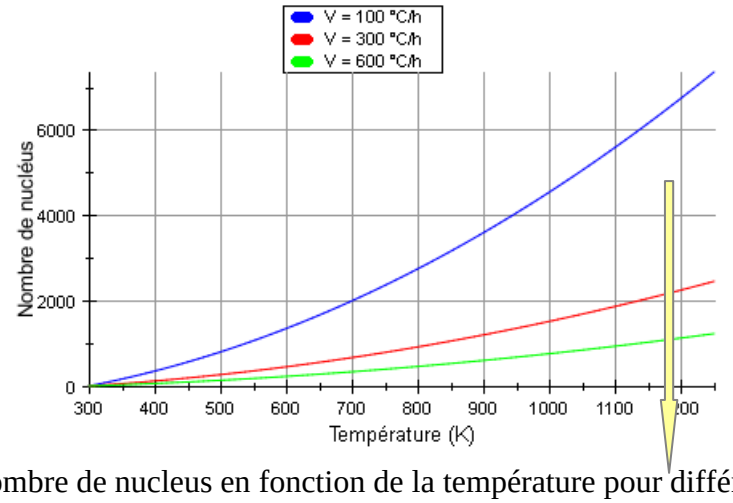


Figure IV. 16. Nombre de nucleus en fonction de la température pour différents taux de monté.

Figure IV. 17 montre une comparaison de l'effet de la vitesse de montée en température. La diminution du nombre de nucléus devrait permettre de renforcer la contribution de la nucléation hétérogène. Bien que le temps du palier de recuit ait été plutôt long, il n'y avait aucun chevauchement dans les traitements thermiques qui laisse comparer l'effet de la vitesse de chauffage en toute sécurité (figure IV. 18). L'augmentation de la vitesse de chauffage a eu un effet sur l'intensité diffractée de la phase de CeO_2. Notez que dans nos conditions expérimentales, seulement les pics (200) sont enregistrés en raison de la croissance épitaxiale sur les surfaces (100) de $SrTiO_3$. La raie (111) de STO apparaissant à 40° (2θ) est une raie parasite due probablement au bord de l'échantillon qui était de petite dimension. Curieusement nous avons remarqué un effet sur le substrat de la procédure de chauffage traduite par une diminution de l'intensité quand la vitesse de chauffage augmente.

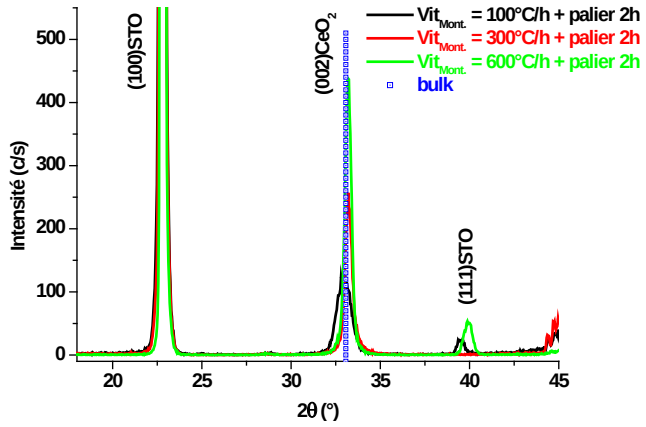


Figure IV. 17. Comparaison des pics (200) de CeO_2 pour différentes vitesses de chauffage jusqu'à 850°C et un palier de 2h.

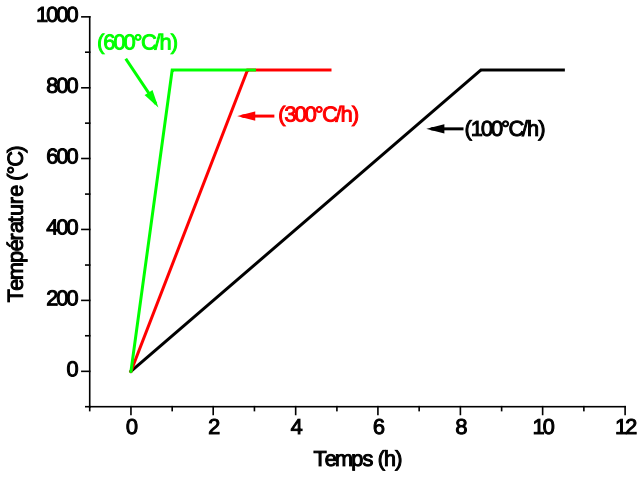


Figure IV. 18. Profil de température pour les vitesses de montées 100°C/h, 300°C/h et 600°C/h.

L'intensité et l'intensité intégrée du pic (200) augmentent continuellement (de 120 c/s à 450 c/s pour l'intensité) (voir Figure IV. 19) quand la vitesse de chauffage est passée de 100°C/h jusqu'à 600°C/h et semble-t-il de façon linéaire avec celle-ci. Les intensités (200) croissantes traduisent une texturation améliorée de CeO_2 attribuable au profil de montée et non au temps de palier choisis identique dans ces trois expériences.

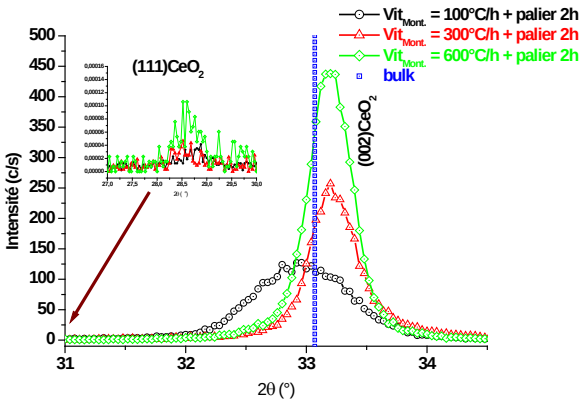


Figure IV. 19. Intensité intégrée des pics (111) et (200) pour différentes vitesses de chauffages.

Sur la figure IV. 20 est représenté l'évolution de l'intensité de la raie (200) de CeO_2 en fonction de la vitesse de montée montrant une variation linéaire.

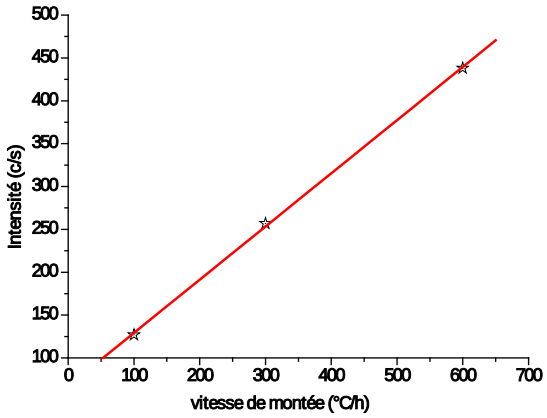


Figure IV. 20. Evolution de l'intensité du pic (200) de CeO_2 en fonction de la vitesse de montée T = 850°C.

L'augmentation de la vitesse de chauffage a plusieurs effets : repousse la nucléation vers les plus hautes températures dans un domaine où le sous refroidissement est réduit rendant la différentiation entre nucléation hétérogène et homogène plus efficace. Par ailleurs l'augmentation de vitesse diminue le nombre de nucléus crées, ce qui va favoriser une taille plus grande [10-14].

L'effet de la vitesse de chauffage sur la contrainte et la taille des grains a été étudié en utilisant le tracé de Williamson-Hall [12-15] mesuré sur les raies (l00) (l = 2, 4, 6). Cette méthode permet de différencier les effets de contrainte de ceux de taille de cristallites. La contrainte sur les plans (200) est petite, de l'ordre de quelques 10^{-3} comparé à ce qui est prévu à partir de l'écart des paramètres de maille qui vaut - 2% ($\Delta d/d$ = - 2%). Ceci montre que le film est relaxé. En augmentant la cadence de chauffage de 100°C/h à 600°C/h on augmente la contrainte de 2 10^{-3} à 6 $10^{-3.}$ Alors un procédé plus rapide mène à une contrainte accrue ce qui est raisonnable. La taille des grains augmente également avec la vitesse de chauffage de 10 nm jusqu'au ~ 30 nm un phénomène non lié au palier de recuit parce que les temps de chauffage intégrés étaient similaires, figure IV. 17.

Tableau IV. 5. Contrainte et taille de grains par tracé de Williamson-Hall pour des films de CeO_2/STO selon différents régimes de chauffage.

Vitesse de chauffage	Contrainte ε	Taille du grain ∅ (nm)
100°C/h	$2\ 10^{-3}$	10
300°C/h	$4\ 10^{-3}$	25
600°C/h	$6\ 10^{-3}$	30

IV. 7. Recuit thermique rapide (RTA)

On a essayé des recuits ultra rapide (fait grâce à la collaboration du LMGP) avec des taux de montée de 1500°C/h (profil flash figure III. 31) et dépassant 3.10^5 °C/h. On a comparé l'intensité du pic (200) de CeO_2 pour deux recuits à la température de 900°C sous flux Ar-5%H_2 (figure IV. 21), et l'autre est un recuit dit recuit flash (profil de recuit figure III. 31). Comme précédemment nous avons noté un affaiblissement de diffraction du substrat, ainsi que son noircissement provoqué par une sous stoechiométrie en oxygène.

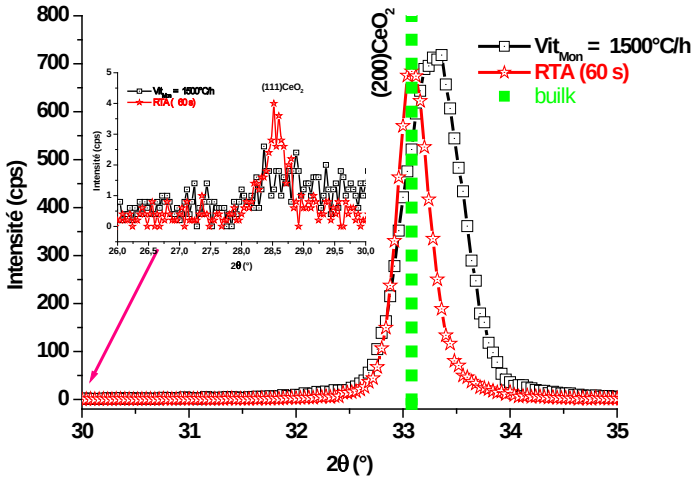


Figure IV. 21. Intensité des pics (111) et (200) de CeO_2 pour deux recuits à T = 900°C : RTA et Flash,.

En premier on constate que ces deux recuits donnent des textures de bonne qualité. L'acuité de la texture reste très élevée (désorientation < 1,5°) même pour des montées extrêmement rapides. L'intensité diffractée du pic (200) pour la montée RTA est comparable à celle d'une montée flash où la température finale est atteinte en quelques minutes. Ces intensités sont aussi comparable à celles obtenues pour des vitesses plus réduites de 800°C/h. Ainsi il semble que la cristallisation ne progresse plus au-delà d'un certain taux de montée.

Ainsi du point de vue de la nucléation il est intéressant, voir préférable, d'augmenter la température très rapidement. Ces données ne concernent que la zone cristalline de

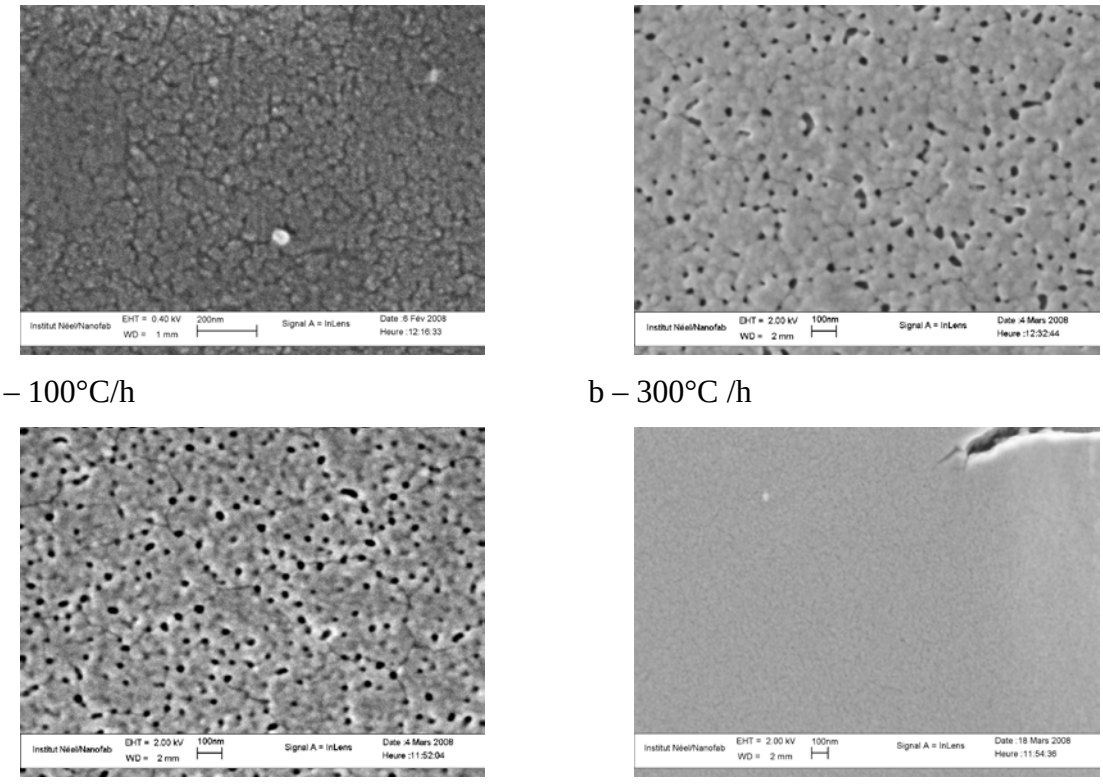
l'échantillon dont la surface peut être restée amorphe ou mal cristallisée si le traitement est très court. Un exemple allant dans ce sens sera donné plus loin.

Tableau IV. 6. Comparaison de la microstructure pour des recuits RTA et Flash.

Recuit	**Δω (°)**	**Δφ (°)**	**θ-2θ(°)**	$I_{(100)STO}$ **(c/s)**
Flash	0.44	0.71	33.36	85338
RTA	1.24	1.26	33.08	25112

IV. 8. Microstructure et MEB

L'analyse de la microstructure a été faite sur les images MEB-FEG des couches CeO_2/STO traités pour différentes montées 100°C/h, 300°C/h, 600°C/h et recuit flash sans et avec palier (2h), toutes les couches ont été traitées thermiquement sous atmosphère réductrice (Ar – 5% H_2) à la température de 850°C (Figure IV. 22).



a – 100°C/h b – 300°C /h

c – 600°C/h d - Flash sans palier

Figure IV. 22. Image de la microstructure de CeO_2/STO par MEB-FEG pour différentes montées (100, 300, 600°C/h) et recuit flash sans palier T = 850°C.

La microstructure est parfois perturbée par l'existence de bulles qui ont éclatées lors de la pyrolyse. Les analyses rapportées faites ici sont faites dans des zones exemptes de ces défauts. La microstructure est composée de grains nanométriques dont la dimension moyenne augmente légèrement au-delà de 100°C/h.

Ces grains sont associés en granules de dimensions beaucoup plus importantes qui pourraient être reliées à des contraintes associées au retrait du film lors de l'élimination des gaz de pyrolyse. Les grains se fondent dans les granules pour des vitesses de montées suffisantes (>300°C/h). On peut émettre l'hypothèse que lors de l'augmentation de la vitesse de chauffage, le nombre de nucléus créé décroit (comme l'inverse de la vitesse de chauffe). S'il y a moins de nucléus on peu supposer que les grains formés vont être plus gros.

Tableau IV. 7. Comparaison de taille de grains et de granules pour différentes vitesses de montées

	100°C/h (palier 2h)	**300°C/h (palier 2h)**	**600°C/h (palier 2h)**	**Flash (sans palier)**	**Flash (avec palier)**
Grains (nm)	33 ± 10	55 ±12	42±9	30-40	50 nm
Granules (nm)	60-150	200-500	240-600	aucun	Non discernables

Le traitement flash a un aspect amorphe. Les granules n'apparaissent que lors du traitement de palier qui permet une cristallisation et la relaxation des contraintes. Lors de montées lentes (100°C/h), les granules n'apparaissent pas car la relaxation des contraintes se fait au fur et a mesure de la lente montée de température.

La diffraction des rayons X permet d'estimer une taille de particule de l'ordre de 40 nm en bon accord avec l'estimation MEB.

Les porosités devraient logiquement associées à l'élimination des gaz de pyrolyse.

IV. 9. Étude TEM de la cristallisation de la couche LZO

On a effectué un traitement thermique RTA sous Ar – 5%H_2 d'une couche $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$. Des observations au microscope à transmission de cette couche LZO ont montrés pour une couche épaisse, et un traitement RTA (figure IV. 23). On constate une zone d'interface épitaxiée et une zone ou LZO est partiellement cristallisé (zones amorphes et nanocristallines). D'où on conclue que le RTA permet une nucléation à l'interface mais pas la croissance en volume jusqu'en surface sauf si on laisse un palier suffisamment long.

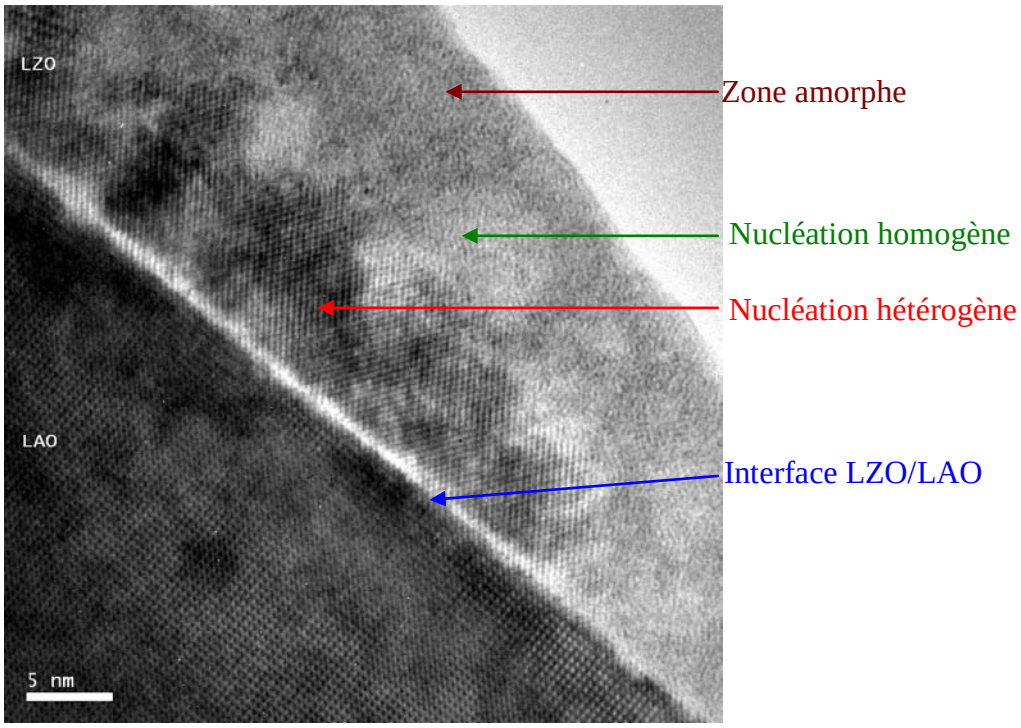


Figure IV. 23. Image TEM de LZO/LAO en coupe transverse pour un recuit RTA.

IV. 10. Multicouches $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ et YBaCuO/CeO_2/YSZ/IBAD

Dans cette partie nous avons utilisé les couches tampons CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ respectivement sur les monocristaux $LaAlO_3$ comme un modèle de système et sur une architecture de coated conductors basées sur YSZ/IBAD par la technique MOD. Cette élaboration a été faite pour réaliser les hétérostructures de type $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ et YBaCuO/CeO_2/YSZ/IBAD. Les issues spécifiques qui sont associées avec les performances de CeO_2 et de $La_2Zr_2O_7$ comme couches tampons sont principalement :

- Le petit désaccord de maille afin de garantir la bonne transmission de la texture par le multicouche.
- La faible rugosité de surface.
- Une bonne aptitude de LZO pour bloquer la diffusion de cation/oxygène.
- La réactivité chimique avec $YBa_2Cu_3O_7$ en formant $BaCeO_3$ est maintenue au minimum [16].

Ce développement des coated conductors est lié à l'architecture plus ou moins complexe de ces couches tampons. Dans la jonction YBCO/CeO_2 l'oxyde de cérium a une structure de type fluorite ou elle est souvent utilisée comme couche de réception pour YBCO

car son paramètre de maille est proche de celui d'YBCO (-0,54% de désaccord de maille). Pour la structure $CeO_2/La_2Zr_2O_7$ les paramètres de maille de LZO et CeO_2 sont très proche $a_{LZO} \approx 2.a_{CeO_2}$ c'est pourquoi il est quasiment impossible de différencier la couche CeO_2 de celle de LZO par diffraction de rayons X avec une anticathode au cuivre car les réflexions se superposent, même pour de relativement grands angles.

IV. 10. A. Croissance CeO_2 sur LZO/LAO

La qualité de la couche tampon LZO recuite à 950°C sous atmosphère réductrice (Ar – 5%H_2) a été évaluée en déposant une couche de CeO_2 pour former l'hétérostructure $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$. L'étude aux rayons X nous a permit de ne constater aucune interaction entre la couche de LZO et celle de CeO_2 développée au-dessus. Seuls les pics (200) sont visibles dans le diffractogramme de θ-2θ figure IV. 24 a et b. La comparaison des intensités diffractées du film de LZO seul et du film hétérostructure montre que CeO_2 est bien cristallisé et probablement en épitaxie sur LZO. La qualité de la texture de cette hétérostructure a été déduite de l'étude de l'orientation hors plan par ω-scan et dans le plan par ϕ-scan. Ces résultats montrent une amélioration très sensible de la qualité de texture pour la couche de CeO_2 (tableau IV.8).

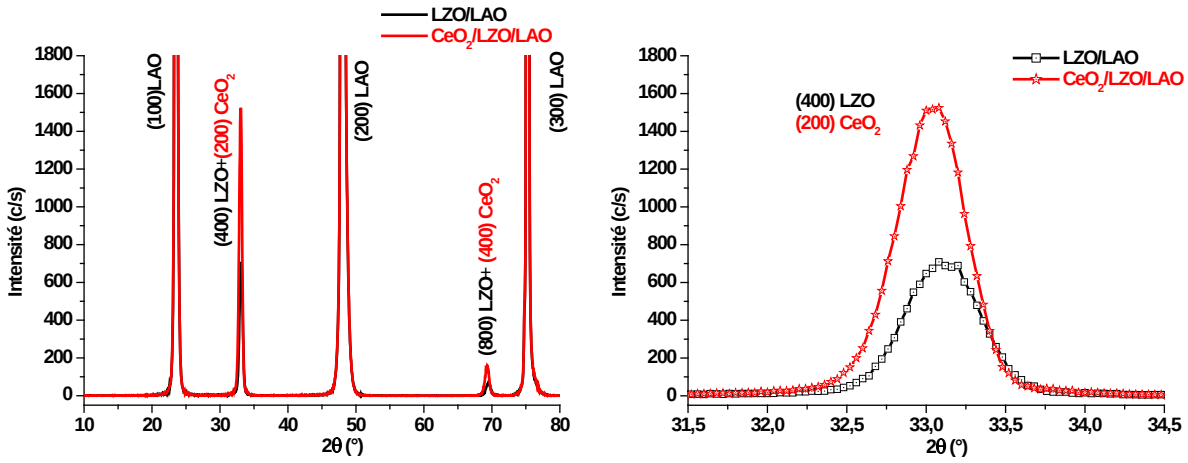


Figure IV. 24 a et b. Diffractogramme θ-2θ d'une hétérostructure type $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$.

Tableau III. 8. Acuité de texture de l'hétérostructure type $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$.

Couche	Δω (°)	Δφ (°)	θ-2θ (°)	$FWHM_{(200)}$	Area	I_{Max} (cps)
LZO/LAO	0.42	0.48	33.16	0.40	352	776
CeO_2/LZO/LAO	0.11	0.18	33,08	0.4	932	1633

La valeur élevée de $FWHM_{(200)}$ pour la couche LZO/LAO est lié au fait que le traitement thermique a été effectué en recuit RTA.

IV. 10. B. Croissance CeO_2 sur YSZ-IBAD puis YBaCuO sur CeO_2/ YSZ-IBAD

Pour quantifier la couche de CeO_2, nous avons effectué un dépôt d'un film de CeO_2 par la méthode MOD utilisant l'éthylhexanoate de cérium comme précurseur sur le substrat métallique YSZ-IBAD, puis sur l'hétérostructure CeO_{2MOD}/YSZ-IBAD ainsi élaboré nous avons déposé une couche YBaCuO par la méthode MOCVD en collaboration avec T. Caroff [17]. La caractérisation des ces deux hétérostructures a porté sur la qualité de la texture par diffraction de rayons X. Seulement les pics d'YSZ (400), de CeO_2 (200) et d'YBCO (00l) sont bien visibles dans le diffractogramme de *θ-2θ*, la figure III. 25. De très petits pics témoignant d'impuretés mineures difficiles à identifier. Aucune interaction majeure avec les différentes couches n'est observée et uniquement YBaCuO pur et bien orienté s'est développé au-dessus du film CeO_2. L'étude de la qualité de la texture montre une amélioration notable de la désorientation hors plan pour YBCO par rapport à YSZ- IBAD (tableau III. 9).

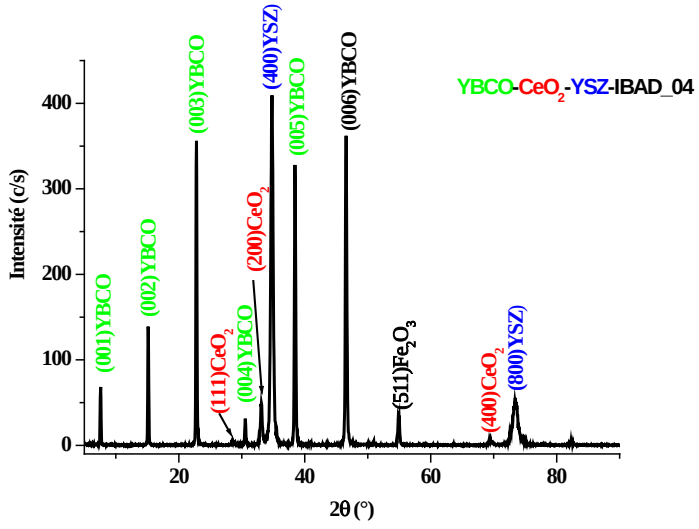


Figure IV. 25. Diffractogramme θ-2θ d'une structure $YBaCuO_{MOCVD}/CeO_{2MOD}$/YSZ-IBAD.

Tableau IV. 9. Acuité de la texture de l'hérostructure $YBaCuO_{MOCVD}/CeO_{2(MOD)}$/YSZ-IBAD.

Couche	Δω (°)	Δφ (°)
YSZ-IBAD	8.37	13.17
CeO_2/YSZ-IBAD	5.69	9.37
YBaCuO/CeO_2/YSZ-IBAD	3.99	Non faite

Les propriétés supraconductrices ont été étudiées sur la simple hétérostructure $YBaCuO_{MOCVD}/CeO_{2(MOD)}$/YSZ-IBAD. Les mesures de la température critique T_c ont été accomplies par susceptibilité alternative (AC). Cette mesure donne l'information sur la température critique mais aussi sur le couplage d'inter - grain (corrélé avec la largeur de la transition ΔTc). Elle montre un T_c proche de 90 K avec une largeur de transition de ΔTc = 2,5 K (figure IV. 26): cette transition indique une oxygénation d'YBCO et un inter - connectivité homogène entre les grains d'YBaCuO.

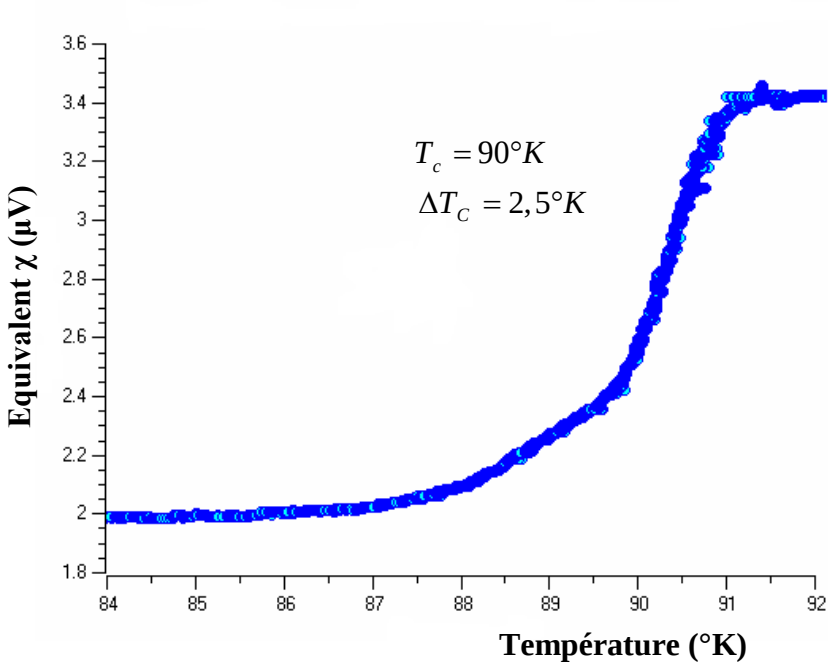


Figure IV. 26. Propriétés supraconductrices de l'architecture $YBaCuO_{MOCVD}/CeO_{2MOD}$/YSZ-IBAD par la technique de la susceptibilité A C.

IV. 11. Conclusion

Dans ce chapitre le traitement thermique de $Ce(EH)_3$/STO sous différentes pression partielles d'oxygène et en modifiant les vitesses de montées au cours du recuit nous a permis

de comprendre les différents phénomènes de nucléation (hétérogène et homogène) et de croissance. Cette élaboration des oxydes CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ sous atmosphère réductrice avec un changement de la PO_2 au cours du palier de recuit nous a offert une meilleure cristallinité et bonne mosaicité de nos couches. Ce processus de traitement thermique avec un bon contrôle de la PO_2 peut être appliqué aux substrats métalliques sans les oxyder.

IV. 12. Références

[1] M. Zinkevich, D. Djurovic, F.Aldinger. Solid State Ionics 177 (2006) 989–1001.

[2] E.A. Kümmerle, G. Heger, J. Solid State Chem. 147 (1999) 485.

[3] J. Zhang, Z.C. Kang, L. Eyring, J. Alloys Compd. 192 (1993) 57.

[4] Z.C. Kang, L. Eyring, J. Alloys Compd. 249 (1997) 206.

[5] E.A. Kümmerle, F. Güthoff, W. Schweika, G. Heger, J. Solid State Chem.

[6] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Mestres, O. Castano, M. Coll, A. Cavallaro1, A. Palau, J. Gàzquez, J CGonzàlez, J Gutiérrez, N Romà, S Ricart, J.M. Moretò1, M.D. Rosseland and G.van Tendeloo. Supercond. Sci. Technol. 17 (2004) 1055–1064.

[7] Z.M. Yu, P. Odier, S. Morlens, P. Chaudouët, M. Bacia, L. Zhou1, P.X. Zhang1, L.H. Jin1, C.S. Li1, P. David3, O. Fruchart3, Y.F. Lu1. Gas speed and additional effects on the crystallisation of $La_2Zr_2O_7$ MOD films in press.

[8] S. Sathyamurthy, K. Kim, T. Aytug, M. Paranthaman. *Chem. Mater.*, **18**, (2006) 5829.

[9] Sung-Hun Wee, A. Goyal, H. Hsu, J. Li, L. Heatherly, K. Kim, T. Aytug, S. Sathyamurthy, M.P. Parnthaman.. *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**(11), (2007) 3529.

[10] J. P Aimé, R. Boisgard, G. Couturier, Microscopie de Force Dynamique. Cours de Nanophysique par sonde locale de Force. 2005. CPMOH Université Bordeaux I

[11] R. W. Schwartz, T. Sheller, R. Waser. C. R. Chimie 7 (2004) 433–461.

[12] A. Cavallaro, F. Sandiumenge, J. Gàzquez, T. Puig, X. Obradors, J. Arbiol, H. Freyhardt. Adv. Funct. Mater., 16, (2006) 1363-1373.

[13] G. K. Williamson, W. H. Hall,. Acta Metall. 1, (1953) 22-31.

[14] Z.M. Yu, P. Odier, L. Ortega, L. Zhoub, P.X. Zhang, A. Girard, Materials Science and Engineering B 130 (2006) 126–131.

[15] J. Bernard, Oxydations des métaux, Gauthier-Villard, Paris, 1964.

[16] Y. A. Boikov, T. Claeson. D. Erts, F. Bridges, Z. Kvitky. Phys. Rev. B 56. (1997) 11312.

[17] T. Caroff, Thèse doctorat présentée le 21-11- 2008 à l'INPG Grenoble

Conclusion générale et perspectives.

Cette recherche rend compte de l'étude des couches tampons texturées bi-axialement CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ qui rentrent dans la constitution des surpaconducteurs déposés à haute température critique (coated conductros) et réalisées par le processus MOD, méthode de chimie douce. Ce travail a été réalisé dans les départements MCMF et MCBT de l'institut Néel CNRS de Grenoble France le cadre d'une cotutelle entre l'université de Université Joseph Fourier de Grenoble et l'université Hadj Lakhdar de Batna Algérie. La première partie de cette recherche a porté sur la mise en solution du précurseur d'éthylhexanoate de cérium, l'étude de son vieillissement et son analyse thermogravimétrique (ATG). Une comparaison de différents précurseurs a été faite pour mieux cerner la stabilité de la solution du précurseur et sa mouillabilité sur le substrat. Différents précurseurs de Cérium ont été étudiés par ATG, ceci nous a permis d'opter pour l'éthylhexanoate de cérium qui offre une transformation en oxyde CeO_2 avec un très faible écart avec la perte calculée selon la formule chimique. L'étude du précurseur $La_2Zr_2O_7$ (LZO) a montré que la décomposition du propionate de Zr $Zr(prop)_4$ va donner plus de résidus carbonés que celle du propionate de La ($La(prop)_3$).

Le dépôt des solutions de précurseurs par spin coating a révélé qu'ils présentent un effet de rebord sur les substrats. La texture biaxiale ($[100]//[110]_{substrat}$ et $[001]//[001]_{substrat}$) des couches tampons CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ est obtenue par des traitements thermiques sous flux d'Ar-5%H_2 ; alors que sous oxygène ou argon le recuit de films de CeO_2 conduit à une croissance polycristalline. En combinant des diffractogrammes de diffraction de rayons X, des images du MEB et d'AFM, on a observé que le traitement thermique sous Ar-5%H_2 suivis d'une étape sous O_2 à la même température, dit « traitement thermique simultané », provoque une croissance de gros grains non orientés $[001]//[001]_{substrat}$ à la surface tout en améliorant sensiblement la cristallinité de la couche. Cet effet ne se manifeste pas dans $La_2Zr_2O_7$ témoignant d'une plus grande stabilité de ce dernier. L'augmentation progressive et contrôlée in-situ de la pression partielle d'oxygène PO_2 au cours du palier de recuit de cristallisation améliore la texture en éliminant le C résiduel qui bloque la croissance. Cette procédure nous a

permit de nucléer sous atmosphère réductrice afin d'éviter la nucléation homogène de caractère non orienté et d'effectuer la croissance dans une atmosphère moins réductrice. L'augmentation de la vitesse de chauffage a pour effet de repousser la nucléation vers les hautes températures où le « sous refroidissement » est réduit ce qui favorise la nucléation hétérogène orientée. On a aussi constaté que l'augmentation de la vitesse de chauffage diminuait le nombre de nucléus crées, ce qui favorise l'obtention de grains de plus grande dimension. Les conditions de traitement thermique des couches tampons CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ étant trouvées, on a élaboré et caractérisé les hétérostructures CeO_{2MOD}/YSZ-IBAD et $YBaCuO_{MOCVD}/CeO_{2(MOD)}$/YSZ-IBAD.

Les perspectives de recherche après cette étude seraient d'améliorer et d'automatiser le dispositif permettent de faire varier PO_2 et de combiner l'effet de la vitesse de chauffage avec celui de la variation de PO_2. Le dépôt de couches tampons de CeO_2 peut encore être optimisé par des effets de dopages. De même, quelques efforts doivent encore être portés pour optimiser le recuit des couches LZO. Enfin, il faudrait étudier l'effet de la vitesse de montée conjugué à la variation de la PO_2 sur la texture des couches tampons sur substrat métalliques.

Annexe

Annexe A

Développement de calcul de la nucléation en régime dynamique

Développement du calcul du nombre de nucleis en fonction de la vitesse de montée dans une nucléation en régime dynamique. Dans ce cas on se ramène an mécanisme précédent (**II. 2. A. 9)** en considérant que l'énergie E_c est une énergie d'activation apparente ayant pour expression:

$$E_c = E_{cj} + \sum_{i=1}^{i=j=1} \Delta H_{ci} \qquad \text{(A.1)}$$

où E_{cj} est l'énergie d'activation vraie de la $j^{ème}$ étape supposée être la plus lente et ΔH_{ci} la variation d'enthalpie de toutes les étapes i précédant l'étape j .

Soit $N(T)$ le nombre de nucleis existant dans l'échantillon à la température T au cours d'un chauffage dynamique. Partageons le volume en $N(T)$ parties égales. Dans chacun de ces petits domaines, la vitesse de nucléation $\left(\frac{dy}{dt}\right)$ est donnée par :

$$\frac{\mathrm{dy}}{dt} = v_c pg(y) exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \qquad \text{(A. 2)}$$

où

- y est la quantité du matériau sol – gel transformé dans le petit domaine.
- v_c la fréquence avec laquelle les particules de la matrice amorphe de subir la transformation.
- p la probabilité pour que la particule ayant l'énergie requise satisfasse aux conditions géométriques nécessaires pour la transformation: p n'est autre que le rapport du nombre de distribution associé à la configuration transitoire W^* à celui qui est relatif à l'état initial W_I

$$p = \frac{W^*}{W_I} \qquad \text{(A. 3)}$$

- $g(y)\exp\left(-\frac{E_c}{kt}\right)$ étant la quantité de matériau qui a une énergie suffisante pour surmonter la barrière de potentiel E_c de nucléation.

D'autre part, la définition de l'entropie, permet d'écrire :

$$S^* = kLnW^* \text{ et} \qquad S_I = kLnW_I \qquad \text{(A.4)}$$

S* étant l'entropie de l'état active, S_I l'entropie de l'état initial ;

D'où $$p = \exp\left(\frac{S^* - S_I}{k}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) \quad \text{(A.5)}$$

La relation (A. 2) devient:

$$\frac{\mathrm{dy}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{v}_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) \mathrm{g}(\mathrm{y}) \exp\left(\frac{-E_c}{kT}\right) \quad \text{(A.6)}$$

En supposant que $\frac{dy}{dt}$ est approximativement le même pour tous les petits domaines, la vitesse de nucléation de l'échantillon sera:

$$\frac{dx}{dt} = N(T)\frac{dy}{dt} \quad \text{(A.7)}$$

x étant la quantité de matériau germé par unité de volume dont la variation est :

$$\frac{dx}{dt} = N(T) v_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) g(y) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \quad \text{(A.8)}$$

Mathématiquement, on peut toujours trouver une fonction f telle que $f(x) = g(y)$ alors $\frac{dx}{dt}$ s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = N(T) C_c f(x) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \quad \text{(A.9)}$$

avec

$$C_c = v_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) \quad \text{(A.10)}$$

Le calcul $\frac{d}{dT}\left(\frac{dx}{dt}\right)$ donne :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{dN(T)}{dT} C_c f(x) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) + N(T) C_c \left(\frac{df}{dx}\right)\left(\frac{dx}{dt}\right)\left(\frac{dt}{dT}\right) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) + \frac{E_c}{kT^2} N(T) C_c f(x) \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \quad \text{(A.11)}$$

D'une part, nous avons: $\frac{dt}{dT} = \frac{1}{v}$

Et d'autre part, en dérivant la relation (II.A.39), nous obtenons:

$$\left(dN(T)\right)/dt = \frac{N_0}{v}\frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) =$$

$$= \frac{N_0}{\nu}\frac{kT}{h}\exp\left(\frac{\Delta S_n}{k}\right)\exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)\frac{\int_{T_a}^{T} t\exp\left(-\frac{E_n}{kt}\right)dt}{\int_{T_a}^{T} t\exp\left(-\frac{E_n}{kt}\right)dt} \qquad \text{(A.12)}$$

ou encore:

$$\frac{dN(T)}{dt} = \frac{N(T)T\exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\int_{T_a}^{T}\tau\exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right)d\tau} \qquad \text{(A.13)}$$

En tenant compte de la relation (II.A.49), on trouve:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{N(T)T\exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\int_{T_a}^{T}\tau\exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right)d\tau}C_c f(x)\exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) +$$
$$+\frac{N(T)^2}{\nu}C_c^2 f'(x)f(x)\left(\exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)\right)^2 + \qquad \text{(A.14)}$$
$$+\frac{E_c}{kT^2}N(T)C_c f(x)\exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)$$

c'est à dire:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dx}{dt}\right) = N(T)C_c f(x)\exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)\left[\frac{T\exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\int_{T_a}^{T}\tau\exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right)d\tau} + \right. \qquad \text{(A.15)}$$
$$\left. +\frac{N(T)}{\nu}C_c f'(x)\exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right)+\frac{E_c}{kT^2}\right]$$

avec $f'(x) = \frac{df(x)}{dx}$

D'après la théorie de J. Borchardt et F. Daniels [33] Chapitre II.

$$dx/dt = (C_p/\Delta H).(d(\Delta T)/dt) + \eta\Delta T \qquad \text{(A .16)}$$

$\Delta T = T - T_a$, ΔH la variation d'enthalpie de la transformation, Cp la capacité calorifique d, η le coefficient caractéristique de l'appareillage.

Lorsque Cp est notablement inférieur à ΔH , on a:

$$\frac{dx}{dt} = \eta \Delta T \tag{A.17}$$

Au sommet du pic de cristallisation *($T = T_c$) ΔT* atteint son maximum, et on aura:

$$\left[\frac{d}{dT}(\Delta T)\right]_{T=T_C} = 0 \Rightarrow \left[\frac{d}{dT}\left(\frac{dx}{dt}\right)\right]_{T=T_C} = 0$$

En reportant cette condition dans l'équation (A.15), on obtient ainsi:

$$\frac{T_c \exp\left(-\frac{E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau} + \frac{N(T_c)}{v} C_c f'(x_c) \exp\left(-\frac{E_c}{kT_c}\right) + \frac{E_c}{kT_c^2} = 0 \tag{A.18}$$

ce qui donne:

$$\frac{E_c v}{kT_c^2} = -N(T_C) C_c f'(x_c) \exp\left(-\frac{E_c}{kT_c}\right) - \frac{vT_c \exp\left(-\frac{E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau} \tag{A.19}$$

ou encore

$$\frac{E_c v}{kT_c^2} = -N(T_C) C_c f'(x_c) \exp\left(-\frac{E_c}{kT_c}\right) \left[1 + \frac{vT_c \exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{N(T_C) C_c f'(x_c) \int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau}\right] \tag{A.20}$$

D'où l'expression la plus générale de $Ln\frac{v}{T_c^2}$

$$Ln\frac{v}{T_c^2} = -\frac{E_c}{kT_c^2} + Ln\left[1 + \frac{vT_c \exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{N(T_c) C_c f'(x_c) \int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau}\right] + \tag{A.21}$$

$$+ Ln\left[\frac{k}{E_c} N(T_C) C_c \left|-f'(x_c)\right|\right]$$

En général le nombre de nucleis $N(T_c)$ au sommet du pic de cristallisation est important et en première approximation, on peut écrire la relation (A.21) sous la forme:

$$Ln\frac{v}{T_c^{\,2}} = -\frac{E_c}{kT_c^{\,2}} + \frac{vT_c \exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{N\left(T_c\right)C_c f\,'\left(x_c\right)\int_{T_a}^{T_c}\tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right)d\tau} + \\ + Ln\left[\frac{k}{E_c}N\left(T_C\right)C_c\left|-f\,'\left(x_c\right)\right|\right] \qquad \text{(A.22)}$$

Hypothèses d'approximation:

a - I1 est raisonnable de supposer que quel que soit le régime de chauffage, le sommet du pic de cristallisation correspond à peu près à la même quantité de matériau transformé, c'est-à-dire $\boldsymbol{x_c}$ est pratiquement indépendant de v et donc $f\,'\left(x_c\right)$ est une constante;

b - Par ailleurs comme le nombre de nucleis est très grand lorsque les vitesses de chauffe sont très grandes, en première approximation, on écrit $N\left(T_c\right) \approx N_M$ constant.

D'autre part, dans le cas où $\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)$ et $\int_{T_a}^{T_c}\tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right)d\tau$ varient lentement avec T , on pose:

$$\frac{\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c}\tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right)d\tau} = A \text{ constant} \qquad \text{(A.23)}$$

La relation (A.22) devient:

$$Ln\frac{v}{T_c^{\,2}} = -\frac{E_c}{kT_c^{\,2}} + \frac{AvT_C}{N_M f\,'\left(x_c\right)C_c}Ln\left[\frac{k}{E_c}N_M C_c\left|-f\,'\left(x_c\right)\right|\right] \qquad \text{(A.24)}$$

On obtient finalement:

$$\mathrm{Ln}(v/T_c^{\,2}) = -(\alpha/T_c) + \beta v T_c + \mathrm{Ln}\gamma \qquad \text{(A. 25)}$$

avec $k\alpha = E_c$

et $$\alpha\gamma = N_M C_c\left|-f\,'\left(x_c\right)\right| \qquad \text{(A.26)}$$

soit, encore, en tenant compte de (A.10):

$$\alpha\gamma = N_M \nu \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right)\left|-f'(x_c)\right| \tag{A.27}$$

et

$$\alpha\left|\beta\right|\lambda = A \tag{A.28}$$

D'après les relations (A.23) et (A.28), le produit $\alpha\left|\beta\right|\lambda$ n'est autre que le facteur

$$\frac{\exp\left(\frac{E_c - E_n}{kT_c}\right)}{\int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau} \tag{A.29}$$

D'après la relation (A.27), on a:

$$\alpha\gamma = N_M \nu_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right)\left|-f'(x_c)\right| \tag{A.30}$$

Supposons que la cinétique de nucléation est du premier ordre, c'est-à-dire $f(x) = x_o - x$, *où* $\boldsymbol{x_o}$ *e*st la quantité de matière l'instant initial par unité de volume. Ceci donne:

$$f'(x_c) = -1 \tag{A.31}$$

$$\alpha\gamma = N_M \nu_c \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) \tag{A.32}$$

D'après la théorie des complexes activés ν_c est égal à kT_c / h.

La grandeur du terme $\alpha\gamma / \nu_c$ est aussi le produit $N_M \exp(\Delta S_c / k)$, où N_M est le nombre total de nucleis. Le terme exponentiel n'est autre que la probabilité géométrique p.

On remarque que l'équation (A.34) fournit un nombre de nucleis inversement proportionnel à la vitesse de chauffage ν :

$$N(T) = \frac{R(T)}{\nu} \tag{A.33}$$

avec

$$N(T) = \frac{N_0 k}{\nu} \exp\left(\frac{\Delta S_c}{k}\right) \int_{T_a}^{T_c} \tau \exp\left(-\frac{E_n}{k\tau}\right) d\tau \tag{A.34}$$

Annexe B

Donnés cristallographiques

Pattern : 00-034-0394 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** High

CeO_2

Cerium Oxide
Also called: ceria, Cerianite-(Ce), syn

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fm-3m (225)

a = 5.41134
Z = 4

Mol. weight = 172.12
Volume [CD] = 158.46
Dx = 7.215

Additional Patterns: See PDF 01-075-0120, 01-075-0151 and 01-075-0390. To replace 00-004-0593. Color: Light gray, yellowish brown. Sample Preparation: This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by Dragoo, Domingues (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress of 28 MPa. Structures: The structure of fluorite was determined by Bragg (1914). Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299(1) K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 20, page 38 (1984)

CAS Number: 1306-38-3

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F16=130(0.0076,16)

Filter : Monochromator crystal
d-sp : Diffractometer

2th	*i*	*h*	*k*	*l*
28.555	100	1	1	1
33.082	30	2	0	0
47.479	52	2	2	0
56.335	42	3	1	1
59.087	8	2	2	2
69.402	8	4	0	0
76.700	14	3	3	1
79.070	8	4	2	0
88.412	14	4	2	2
95.397	11	5	1	1
107.265	4	4	4	0
114.730	13	5	3	1
117.318	6	6	0	0
128.393	9	6	2	0
137.972	6	5	3	3
141.568	5	6	2	2

35-0734

Wavelength= 1.54056

SrTiO3

Strontium Titanium Oxide

Tausonite, syn

Rad.: CuKa1λ.: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 6.22

Ref: Swanson, H., Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 44 (1954)

Sys.: Cubic S.G.: Pm3m (221)

a: 3.9050 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 1 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.118 Dm: SS/FOM: F_{18} = 47(.0182, 21)

Pattern taken at 25 C. Sample from Nat. Lead Co. Spectrographic analysis: <0.01% Al, Ba, Ca, Si; <0.001% Cu, Mg. Perovskite group, loparite subgroup. PSC: cP5. To replace 5-634 and 40-1500. Mwt: 183.52. Volume[CD]: 59.55.

2θ	Int	h	k	l
22.783	12	1	0	0
32.424	100	1	1	0
39.984	30	1	1	1
46.483	50	2	0	0
52.357	3	2	1	0
57.794	40	2	1	1
67.803	25	2	2	0
72.543	1	3	0	0
77.175	15	3	1	0
81.721	5	3	1	1
86.204	8	2	2	2
95.127	16	3	2	1
104.150	3	4	0	0
113.609	10	4	1	1
118.585	3	3	3	1
123.827	10	4	2	0
135.416	6	3	3	2
150.136	9	4	2	2

ICDD © 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

Pattern : 01-073-0444 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

$La_2Zr_2O_7$

Lanthanum Zirconium Oxide

Lattice : Face-centered cubic
S.G. : Fd-3m (227)

a = 10.80800

Z = 8

Mol. weight = 572.25
Volume [CD] = 1262.51
Dx = 6.021
I/Icor = 12.25

ICSD Collection Code: 022229. Calculated Pattern Original Remarks: REM V QUOTED FROM F. BRISSE, PH D THESIS, DALHOUSIE UNIVERSI. REM HALIFAX, N.S., CANADA,1967.. Test from ICSD: No R value given. At least one TF missing. Coordinates, space grp. or unit cell not det.. Minor Warning: No R factor reported/abstracted. No e.s.d. reported/abstracted on the cell dimension. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)
Sleight, A.W., Inorg. Chem., volume 7, page 1704 (1968)

Radiation : CuKα1
Lambda : 1.54060
SS/FOM : F27=1000(0.0005,30)

Filter :
d-sp : Calculated spacings

2th	i	h	k	l
14.182	29	1	1	1
23.259	1	2	2	0
27.346	13	3	1	1
28.587	999	2	2	2
33.128	303	4	0	0
36.198	51	3	3	1
40.871	4	4	2	2
43.473	19	5	1	1
47.553	380	4	4	0
49.877	9	5	3	1
53.585	2	6	2	0
55.726	2	5	3	3
56.427	322	6	2	2
59.179	78	4	4	4
61.192	4	7	1	1
64.463	1	6	4	2
66.384	4	5	5	3
69.524	43	8	0	0
71.377	6	7	3	3
74.422	2	8	2	2
76.228	4	7	5	1
76.827	101	6	6	2
79.207	83	8	4	0
80.980	4	7	5	3
83.915	1	6	6	4
85.669	1	9	3	1
88.583	62	8	4	4

Pattern : 00-031-0022 **Radiation =** 1.540598 **Quality :** Indexed

$LaAlO_3$

Aluminum Lanthanum Oxide

Lattice : Rhombohedral

S.G. : R3m (160)

Mol. weight = 213.89

Volume [CD] = 326.67

a = 5.36400

c = 13.11000

Additional Patterns: To replace 00-009-0072. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
Data collection flag: Ambient.

Mizuno, M. et al., Yogyo Kyokaishi (J. Ceram. Assoc. Jpn.), volume 82, page 631 (1974)

Radiation :

SS/FOM : F17= 22(0.0227,34)

Filter :

d-sp : Not given

2th	i	h	k	l
23.441	80	0	1	2
33.382	100	1	1	0
39.366	3	0	2	1
41.167	45	2	0	2
41.285	40	0	0	6
47.942	60	0	2	4
52.553	3	2	1	1
54.060	20	1	2	2
54.146	11	1	1	6
59.684	30	3	0	0
59.769	30	2	1	4
59.854	13	0	1	8
70.088	14	2	2	0
70.238	19	2	0	8
75.094	8	3	1	2
75.234	6	1	0	10
80.030	16	1	2	8

Résumé:

L'enjeu de cette recherche est l'étude des couches tampons CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ pour supraconducteurs destinés au transport de l'énergie. Nous avons utilisé des méthodes douces et peu onéreuses pour l'élaboration des couches $CeO_2/SrTiO_3$ et $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ tel que la méthode MOD (Metal Organic Deposition) qui s'avère bien adaptée pour la fabrication des couches tampons pour les supraconducteurs déposés (coated conductors).

La comparaison de différents précurseurs de Cérium a été faite dans le but d'obtenir le précurseur adéquat pour le processus MOD. Le spin coating a été utilisé pour faire des dépôts de solution de précurseurs $Ce(EH)_3$ et LZ(propionique) sur différents substrats. Les analyses thermogravimétriques des différents précurseurs ont permit la détermination du mode de décomposition (perte de masse en fonction de la température), d'estimer l'humidité absorbée par les précurseurs, de déterminer la température de cristallisation de l'oxyde et de discuter de la nature mixte ou pas du proprionate de lanthane-zirconium.

L'analyse de microstructure et de la texture des films CeO_2 et $La_2Zr_2O_7$ est faite par diffraction des rayons X (balayages θ-2θ, ω-scan, ϕ-scan et figures de pôles). L'AFM et le MEB ont permis d'étudier la rugosité, la topologie et la morphologie de la surface.

Le traitement thermique des couches tampons $Ce(EH)_3/SrTiO_3$ et $(La(prop)_3+ Zr(prop)_4)/LAO$ sous différentes atmosphères nous a permis de différentier la croissance poly cristalline de la croissance épitaxiale. L'élimination du carbone résiduel dans les joints de grains bloquant la croissance des grains a été réalisée par le contrôle de la pression partielle d'oxygène lors du palier de cristallisation ; cette étape permet d'améliorer la texture des couches tampons. La vitesse de montée en température a une influence sur la nucléation dont l'influence a été étudiée. L'augmentation de la vitesse de montée favorise la nucléation hétérogène et diminue le nombre de nucléus, favorisant la naissance de grains épitaxiés plus gros.

Finalement, on a réalisé des multicouches $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ et $YBaCuO/CeO_2/YSZ/IBAD$ pour valider les différents résultats obtenus.

Mots-clés : MOD, Précurseurs, ATG, ATD, Spin Coating, couches minces, couches tampons, CeO_2, $La_2Zr_2O_7$, Traitement thermique, PO_2 (pression partielle d'oxygène), Microstructure, Texturation biaxiale, AFM, MEB, Multicouches,

---

Summary:

The aim of this research is to study buffer layers made of CeO_2 and $La_2Zr_2O_7$ for high Tc superconductors devoted to energy transportation (coated conductors). We used Metal Organic Decomposition method (MOD) for the synthesis of layers of $CeO_2/SrTiO_3$ and $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$, because it is a soft and economic method well adapted to manufacture buffers layers for coated conductors.

The comparison of various precursors of Cerium was made with the aim of obtaining the adequate precursor for the MOD process. Spin coating was used for depositing precursor solutions of $Ce(EH)_3$ and LZ(propionic) on various substrates. Thermal analyzes of these precursors allowed to determine their decomposition mode (weight loss analysis) according to the temperature, to estimate the quantity of absorbed moisture by the precursors and to determine the temperature of crystallization of the oxide. It was also used to discuss the mixed nature or not of the lanthanum-zirconium proprionate.

The analyses of the microstructure and of the texture of CeO_2 and $La_2Zr_2O_7$ films are established by X-ray diffraction (scans θ-2θ, ω–scan, ϕ-scan and pole figures). AFM and MEB allowed us to study roughness, topology and morphology of the surface.

Heat treatments of the layers of $C(EH)_3/SrTiO_3$ and $(La(prop)_3+ Zr(prop)_4)/LAO$, under various atmospheres enabled us to differentiate the poly-crystalline growth from the epitaxial growth. The elimination of residual carbon in the grain boundaries, blocking the grain growth, was carried out by a control of the partial pressure of oxygen at the stage of crystallization; this step makes possible an improvement of the layers' texture. The heating rate has an influence on the nucleation which was studied. Increasing the heating rate favor the heterogeneous nucleation and decreases the number of nuclei, supporting the growth of larger epitaxial grains.

Finally, we carried out the multi-layers $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ and $YBaCuO/CeO_2/YSZ/IBAD$ to validate the obtained results.

Key words: MOD, Precursors, TGA, DTA, Coating Spin, thin layers, buffers layers, CeO_2, $La_2Zr_2O_7$, Heat treatment, PO2 (partial pressure of the oxygen), Microstructure, Biaxial texture, AFM, SEM, Multi-layer.