



HAL
open science

Croissance et propriétés de pérovskites de type LnVO en couches minces pour le solaire photovoltaïque

Christophe Celindano

► **To cite this version:**

Christophe Celindano. Croissance et propriétés de pérovskites de type LnVO en couches minces pour le solaire photovoltaïque. Chimie. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0220 . tel-03230126

HAL Id: tel-03230126

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03230126>

Submitted on 19 May 2021

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Discipline : **Physique - Milieux denses et matériaux (CNU 28)**

Présentée par

Christophe Celindano

Croissance et propriétés de pérovskites de type LnVO_3 en couches minces pour le solaire photovoltaïque

Thèse soutenue publiquement le 17 décembre 2020 à Nancy, devant le jury composé de :

Jean-Pierre VILCOT	Directeur de recherche CNRS Institut d'Électronique de Micro- électronique et de Nanotechnologie Université Lille1	Rapporteur
Angélique BOUSQUET	Maître de conférences – HDR Institut de Chimie de Clermont-Ferrand Université Clermont Auvergne	Rapporteuse
Sylvie SCHAMM-CHARDON	Directrice de recherche CNRS Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales CNRS	Examinatrice
Claire LE PAVEN	Maître de conférence Institut d'Électronique et des Technologies du numéRique Université de Rennes 1	Examinatrice
Silvère BARRAT	Professeur Institut Jean Lamour Université de Lorraine	Directeur de thèse
Fabien CAPON	Maître de conférence Institut Jean Lamour Université de Lorraine	Co-directeur de thèse
Émile HAYE	Docteur Unité de recherche en analyses par réactions nucléaires	Invité

Institut Jean Lamour
Campus ARTEM
2 allée André Guinier
54011 Nancy

École doctorale C2MP
Maison du doctorat
Campus ARTEM - Mines Nancy
Bâtiment Recherche - BP 14234
4042 Nancy Cedex

Remerciements

Ce manuscrit présente les travaux que j'ai pu effectuer dans le cadre de ma thèse effectuée à l'Institut Jean Lamour depuis septembre 2016, au sein de l'équipe Propriétés Optiques et Electriques des couches Minces pour l'Energie (POEME), plus connue comme *la 202*. J'ai pu apprendre qu'une thèse ne peut avoir lieu sans l'aide de nombreuses personnes, que je tiens ici à remercier.

En premier lieu, je tiens à remercier Patrice MISKA, de m'avoir accordé sa confiance et proposé un stage en deuxième année de Master qui s'est poursuivi par cette thèse. Merci également pour tous les conseils que tu as pu me donner, l'aide que tu m'as apportée, je ne t'oublierai jamais.

Au même titre, je remercie Fabien CAPON, qui en tant que maître de stage puis co-directeur de thèse a toujours su me rassurer et m'a donné la motivation d'aller plus loin.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Silvère BARRAT, d'une part d'avoir accepté de devenir mon directeur de thèse en cours de route puis pour son aide, ses conseils et son investissement.

Un grand merci à Thomas GRIES et Nouari CHAOUI pour leur soutien et leurs conseils, mais également leur investissement dans le cadre du comité de suivi dont ils ont fait partie.

Je tiens à remercier Jean-Pierre VILCOT et Angélique BOUSQUET d'avoir accepté d'être respectivement rapporteur et rapportrice de mes travaux de thèse. Je voudrais aussi remercier Sylvie SCHAMM-CHARDON et Claire LE PAVEN d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examinatrices.

Un grand merci à Émile HAYE, ancien doctorant de l'équipe, pour son investissement, son soutien indéfectible et les conseils qu'il a pu m'apporter durant la thèse. C'est en grande partie à lui, si l'article correspondant aux travaux présentés dans le chapitre 3 a pu voir le jour. Pour ces raisons, je te remercie et suis heureux de t'inviter à participer à ma soutenance de thèse.

Je souhaite également remercier Jean-François PIERSON pour les conseils pertinents qu'il a pu m'apporter, de l'intérêt qu'il porte aux doctorants et pour sa bonne humeur perpétuelle.

Aussi, je tiens à remercier Thierry BELMONTE, directeur de l'Institut Jean Lamour, pour sa disponibilité, son écoute et plus généralement pour l'investissement dont il fait preuve pour améliorer les conditions de travail des stagiaires, doctorants et postdoctorants.

Je remercie également Aurélien DIDELOT, tu es quelqu'un de super que je suis heureux d'avoir rencontré. Je retiendrai toutes les pauses café, repas et les parties de jeux en ligne que nous avons pu faire ensemble.

Merci à David PILLOUD, pour toutes les pauses et discussions que nous avons pu avoir, ta bienveillance, ta disponibilité et ton soutien au cours de cette thèse.

Je remercie également Fahad (Monsieur), pour tout son soutien au cours de ma thèse, je te souhaite le meilleur pour la suite.

Un grand merci à Stéphanie BRUYERE, pour les mesures de microscopie électronique en transmission, son aide et ses précieux conseils. Merci également à David HORWAT pour ses conseils, à Alexandre NOMINE pour les discussions que nous avons pu avoir, sa bonne humeur et ce même à des heures parfois assez tardives. Je remercie plus généralement tous les membres de l'équipe POEME que je n'aurai pas cités.

Je remercie également Emilie GAUDRY, pour la confiance qu'elle m'a accordée dans le cadre de ma mission d'enseignement, notamment pour les travaux dirigés de physique statique et le cours de physique atomique que j'ai pu assurer grâce à elle. Merci également pour les notions de XANES, qui m'ont ensuite permis d'aller plus loin dans les interprétations.

Un grand merci également à Pascal BOULET et Valérie BRIEN avec qui j'ai eu le plaisir de passer de très bons moments sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL. Un merci particulier à Jose AVILA et Maria-Carmen ASENSIO et Stéphane LORCY, qui m'ont été d'une grande aide sur la ligne ANTARES.

Merci toujours à Pascal BOULET, mais aussi à Sébastien DILIBERTO pour leur temps et aide concernant la diffraction des rayons X.

Je voudrais remercier Sylvain LEGALL et Christophe LONGEAUD du Group of Electrical Engineering of Paris (GeePs) pour la réalisation de mesures électriques sous simulateur solaire.

Je souhaiterais également remercier Erwan ANDRE et Cédric CARTERET du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME) pour les simulations et leur aide sur l'interprétation des spectres vibrationnels.

Merci également à Julian LEDIEU et Muriel SICOT, pour le temps passé pour le temps passé à essayer de faire des mesures XPS à basse température et leur bonne humeur.

Je remercie également, Xavier DEVAUX en particulier pour le temps qu'il m'a accordé, suite au déménagement, pour toute l'installation du four utilisé pour les recuits réducteurs, nos discussions et tout ce qu'il a pu m'apprendre sur le plan scientifique.

Aussi, je tenais à remercier Sébastien PETIT-WATELOT, avec qui j'ai pu effectuer quelques séances de travaux pratiques de mécanique, pour les conseils qu'il a pu m'ap-

porter concernant les mesures électriques.

Je remercie également Patrice et Jean-Georges, membres de l'atelier qui m'ont beaucoup aidé au cours de cette thèse.

Pour le temps passé à l'évaporation thermique et sa très bonne formation au wire bonding qui m'ont permis de préparer les échantillons pour les mesures électriques effectuées et pour sa bonne humeur, je remercie Laurent BADIE, membre du CC minalor.

Merci également à Valérie FRANCK et Valérie MADELINE du service administratif et financier sans qui aucun achat nécessaire au bon déroulement de la thèse n'aurait pu avoir lieu. Je tenais également à remercier Martine TAILLEUR et Amandine REITER pour leur aide et investissement sur la partie administrative de mon contrat doctoral.

Un énorme merci aux membres du centre de compétence de Microscopies, Microsondes et Métallographie (CC3M), je pense notamment à Sandrine MATHIEU pour le cours et la formation à l'utilisation d'un microscope électronique à balayage ainsi que pour les images en section transverse. Merci à Sylvie MIGOT-CHOUX pour la préparation des lames minces, à Denis MANGIN pour le temps passé à l'analyse des échantillons, à Christine GENDARME pour son soutien et sa bonne humeur, à Erwan ETIENNE pour son aide en métallographie et enfin à Jaafar GHANBAJA pour son aide ainsi que pour le cours de microscopie électronique en transmission.

Je remercie également pour leur aide et humour Stéphane SUIRE et Luc MOREAU du centre de compétence magnétisme.

Une mention spéciale pour les membres du centre de compétence ERMIONE Francis KOSIOR et Patricio FRANCISCO qui ont toujours su résoudre mes problèmes informatiques. Je remercie également Bernard DUSSOUBS avec qui j'ai eu la chance d'assurer les travaux dirigés de physique statistique.

Un énorme merci à Régis PEIGNIER pour ses connaissances et son aide pour la partie instrumentation, sa disponibilité, pour tous les échanges que nous avons pu avoir et également de m'avoir motivé à me mettre plus sérieusement au sport.

Je tenais à remercier Gérard HENRION, Grégory MARCOS, Stéphane CUYNET, Cédric NOEL, Thierry CZERWIEC, Robert HUGON, Julien MARTIN, Ludovic DE POUQUES, Mohammed BELMAHI et remercie également les membres de l'équipe Plasmas Procédés Surfaces (201) que je n'aurai pas cités.

Je tenais également à remercier les doctorants et postdoctorants de l'équipe 202 : la *Dream Team* cubaine composée d'Alexis, de Claudia et d'Alejandro. Merci également à Nicole, Osama, Daria, Agathe et Christie.

Ces travaux de thèse n'auraient pu avoir lieu sans l'appui scientifique et mental de mes chers collègues de bureau et amis Benjamin GILBERT, Joseph ANTOINE. Je ne saurais dire tout ce qu'il ont pu m'apporter durant cette thèse.

Je n'oublierai pas non plus les personnes extérieures à ces travaux de thèse, que je suis content d'avoir rencontré et que je remercie. Je pense notamment à Kathleen TOUSSAINT, André MEZIN, Pauline VILASI, Maud JULLIEN, Olivier GODARD, David BO-

NINA, Soufiane EL OUALID, Philippe SCHEID, Philippe MASSCHELEIN, Hiba KABBARA, Dora IBRAHIM, Vincent GUIGOZ, Firas ABDEL HAMID, Gaël PIERSON et Arnaud VOIGNIER.

Je remercie également Christine SARTORI pour sa disponibilité, l'écoute et l'attention dont elle a su faire preuve, ainsi que Georges BILLANT et Dominique DALOZ de l'école doctorale Chimie - Mécanique - Matériaux - Physique (C2MP), pour le temps qu'ils m'ont accordé.

Merci également à mes amis cachanais, qui ont toujours été d'un soutien indéfectible, que ce soit pour la thèse, lors de la préparation à l'agrégation, ou de mes études, je pense à Clément B., Jean-Charles, Marceau, Alizée, et ceux que je vois moins fréquemment mais n'oublie pas Grégory, Thomas, Baptiste, Clément D., Benjamin et Quentin.

Je pense aussi à mes amis d'enfance, qui ont pu de près ou de loin m'encourager et parmi lesquels figurent Mathieu, Stéphane, Olivier, David, Julien, Nicolas, Thomas, Marcie et Philippe.

Merci également à toute ma famille et plus particulièrement à mes parents, Michel et Elisabeth, qui m'ont toujours soutenu et que je ne remercierai jamais assez.

Je remercie tout particulièrement ma belle-famille qui aura su me soutenir, tout au long de ces travaux de thèse.

Pour finir, je tenais à dire merci à ma chère compagne, Hélène. Je ne saurai jamais assez te remercier pour ta patience et ton soutien infailible, dans les bons comme dans les mauvais moments. C'est grâce à toi que j'ai pu en arriver là, merci d'être là, pour nous et pour nos filles.

Éloïse, Chiara, je vous remercie d'exister, car grâce à vous et malgré les nuits parfois un peu courtes, vous faites de moi le plus heureux des papas.

Par avance, je remercie tous ceux que j'aurai pu oublier.

*Dans la vie, rien n'est à craindre,
tout est à comprendre.*

Marie Curie.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Étude bibliographique	3
1.1 Solaire photovoltaïque et pérovskites	3
1.1.1 Contexte	3
1.1.2 Principe d'une cellule solaire PV	4
1.1.3 Évolution des cellules PV	10
1.2 Matériaux de type pérovskites	14
1.2.1 Structures aristotype ou hettotype	14
1.2.2 Propriétés physiques des pérovskites	15
1.3 Vanadates de lanthanides LnVO_3	18
1.3.1 Intérêt	18
1.3.2 Voies de synthèse de LaVO_3	19
1.3.3 Propriétés	20
1.3.4 Écart à la stœchiométrie et dopage	21
1.4 Objectifs de ces travaux de thèse	24
2 Techniques expérimentales	25
2.1 Élaboration des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron et recuit externe	25
2.1.1 Présentation de la pulvérisation cathodique	25
2.1.2 Copulvérisation magnétron en régime réactif (mode RPC)	30
2.1.3 Pulvérisation radiofréquence (RF) de matériaux composés	33
2.1.4 Recuits post-dépôts	33
2.2 Caractérisations de laboratoire	34
2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	34
2.2.2 Spectroscopie UV-Visible	37
2.2.3 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)	39
2.2.4 Mesure d'épaisseur par interférométrie optique	40
2.2.5 Microscope électronique à balayage (MEB)	40
2.2.6 Microscope électronique en transmission (MET)	42
2.2.7 Mesures électriques de résistances longitudinales et de constantes de Hall	44
2.2.8 Mesures électriques sous simulateur solaire	45
2.2.9 Analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	46
2.3 Caractérisations par rayonnement synchrotron	47
2.3.1 Rayonnement synchrotron et ligne ANTARES (Synchrotron SOLEIL)	47

2.3.2	Spectroscopie de Photoémission électronique X (XPS)	48
2.3.3	Spectroscopie d'absorption de rayons X au voisinage du front d'absorption (XANES)	50
3	Synthèse et caractérisation du composé $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$	53
3.1	Étude de la copulvérisation cathodique magnétron de vanadium et de lanthane en régime réactif	54
3.1.1	Régimes de pulvérisation	54
3.1.2	Influence de la pression	56
3.1.3	Distances cible-substrat et homogénéité du dépôt	57
3.1.4	Caractéristiques électriques; choix du type de régulation	58
3.2	Élaboration de films $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$	60
3.2.1	Conditions expérimentales de pulvérisation	60
3.2.2	Évolution du rapport atomique La/V	60
3.2.3	Recuit à l'air	61
3.2.4	Recuit sous azote	62
3.2.5	Recuit réducteur sous flux dynamique Ar/H ₂	63
3.3	Morphologie, structure et propriétés des films de $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$	64
3.3.1	Morphologie avant/après le recuit réducteur	64
3.3.2	Identification des phases en présence par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission	65
3.3.3	Évolution du volume de la maille de la phase orthorhombique	67
3.3.4	Évolution de la bande interdite à 1,1 eV en fonction du rapport atomique La/V	68
3.4	Analyse chimique des couches minces obtenues	70
3.4.1	Niveaux de coeur O 1s et V 2p par spectroscopie de photoémission électronique X	70
3.4.2	Spectres vibrationnels par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier	72
3.4.3	Profil élémentaire en profondeur par spectrométrie de masse d'ions secondaires	73
3.4.4	Profil élémentaire par microscopie électronique en transmission	74
3.5	Conclusions	79
4	Effet du lanthanide Ln sur les propriétés électroniques et optiques de LnVO_3	81
4.1	Recherche des conditions de dépôt et élaboration des films des différents LnVO_3	81
4.1.1	Cycles d'hystérésis	81
4.1.2	Conditions expérimentales retenues	84
4.2	Propriétés structurales	84
4.2.1	Identification des phases par DRX et évolution de la maille orthorhombique	84
4.2.2	Morphologie des échantillons	87
4.2.3	Caractérisation structurale par FTIR	89
4.3	Étude spectroscopique des propriétés physiques	94
4.3.1	Spectre d'absorption par spectroscopie UV-Visible en transmission	94

4.3.2	Analyse des niveaux de cœurs par XPS	98
4.3.3	Bandes de valences par XPS	102
4.3.4	Niveaux inoccupés ; bande de conduction par XANES	105
4.3.5	Structure de bandes par combinaison XPS-XANES	111
4.4	Essais de mesures électriques	113
4.4.1	Mesures sous simulateur solaire	113
4.4.2	Mesures magnéto-électriques avec PPMS	115
4.5	Conclusions	119
	Conclusion générale	121
	Bibliographie	125

Introduction générale

De nos jours, l'utilisation de l'énergie fossile pour la production d'électricité est de plus en plus controversée, pour plusieurs raisons comme par exemple l'impact que cela peut avoir sur l'environnement et le fait que les matières premières utilisées ne sont présentes qu'en quantité limitée, s'épuisant de ce fait, au fil des années. Pour pallier ce problème, le recours aux énergies renouvelables est de plus en plus favorisé. Parmi ces dernières, l'énergie solaire permet la production d'électricité (domaine du solaire photovoltaïque) par l'utilisation de panneaux solaires, assemblés à partir de cellules solaires.

Les cellules solaires classiques ont un rendement de conversion énergétique limité. Les photons d'énergie plus faible que celle de la bande interdite du semi-conducteur utilisé ne sont pas absorbés. Les photons d'énergie supérieure au gap perdent leur excès d'énergie sous forme de chaleur. De nombreux concepts ont alors été proposés afin d'accroître les rendements de conversion des cellules comme la réalisation de multi-jonctions ou l'exploitation des porteurs chauds. Une approche particulière consiste à multiplier les paires électron-trou via le phénomène d'ionisation par impact dans le matériau en tentant de rendre ce phénomène plus compétitif que le phénomène de relaxation de phonons. Ceci peut par exemple s'obtenir en utilisant des nanostructures dans lesquelles le taux de relaxation est largement réduit.

Récemment, des isolants de Mott ont été proposés en tant qu'absorbeurs solaires dont la propriété de multiplication de porteurs serait efficace. La pérovskite LaVO_3 (lanthane, vanadium et oxygène) serait à ce titre particulièrement intéressante. En effet, elle possède une bande interdite indirecte de 1,1 eV ainsi qu'un bon coefficient d'absorption, plus important que celui du silicium dans le domaine d'absorption solaire.

Au cours de ce travail de thèse, nous explorerons les propriétés optiques, électroniques et structurales d'orthovanadates de lanthane LaVO_3 puis nous élargissons l'étude à d'autres lanthanides et étudions les composés LnVO_3 (où $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm), en vue d'une future utilisation dans des cellules solaires. Les films de LaVO_3 constituant une bonne base de départ. Après élaboration, les échantillons ont été caractérisés au laboratoire puis sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL.

Dans le premier chapitre, nous présenterons plus en détail, le contexte bibliographique qui a mené à l'étude des pérovskites LnVO_3 pour une potentielle future utilisation dans le solaire photovoltaïque. Après avoir introduit quelques notions et un historique permettant la compréhension du principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques, nous présenterons l'intérêt et quelques propriétés des orthovanadates de lanthanides ainsi qu'un historique de leur étude.

Le deuxième chapitre est quant à lui consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées lors de ces travaux de thèse, à fois pour l'élaboration des différentes pérovskites mais également pour les caractérisations effectuées. De succincts développements théoriques sont présentés lorsque cela est nécessaire.

Le chapitre 3 est consacré à l'élaboration et l'étude des films $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$, obtenus en faisant varier le rapport atomique lanthane sur vanadium. Tout d'abord nous présentons l'étude de la copulvérisation de lanthane et de vanadium, dans le but de trouver les paramètres d'élaboration idéaux puis reportons la réalisation des dépôts obtenus les films après recuit réducteur *ex-situ*. Les films recuits sont ensuite analysés.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la série d'orthovanadates de lanthanides LnVO_3 (où $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm). Pour ces différents systèmes, dont l'élaboration est similaire aux films $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ précédemment obtenus, nous étudions les différences de propriétés structurales, optiques et électroniques, notamment grâce à l'utilisation d'un rayonnement synchrotron.

Étude bibliographique

1.1 Solaire photovoltaïque et pérovskites

1.1.1 Contexte

À la lumière du rôle joué par les combustibles fossiles dans le réchauffement climatique¹ et la demande croissante d'énergie², la production d'électricité doit se faire de manière durable en utilisant des énergies renouvelables telles que l'énergie éolienne, hydraulique, la biomasse, la géothermie et le solaire photovoltaïque (PV). Sur la figure 1.1, issue du site de la International Energy Agency(IEA) [1] et représentant les pourcentages par source associés à la production mondiale d'électricité, il est possible de constater une augmentation importante du pourcentage d'énergie produite par le solaire photovoltaïque.

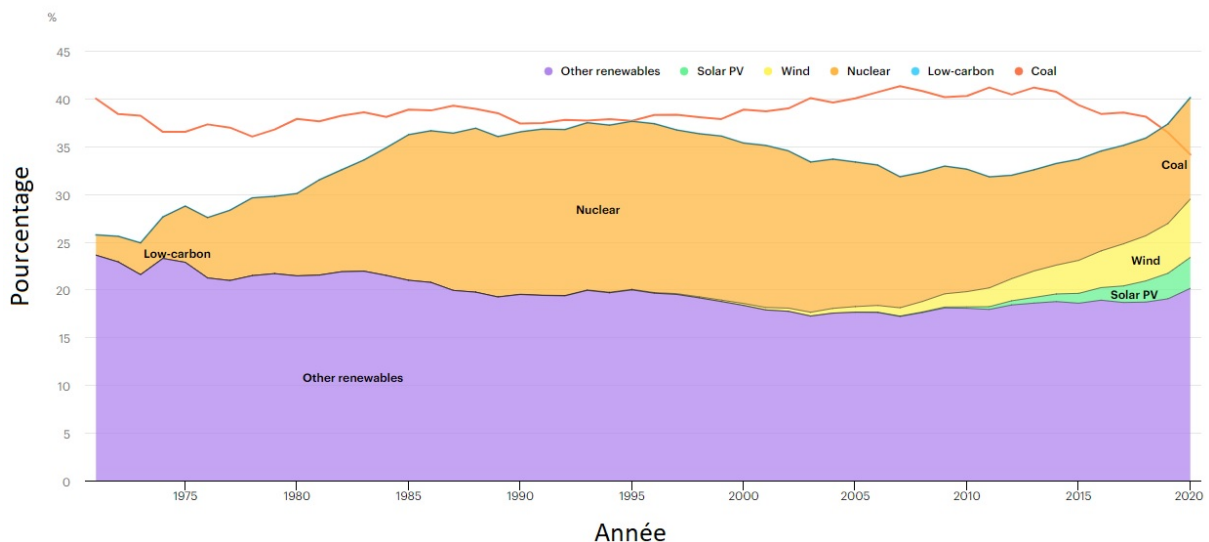


FIGURE 1.1 – Évolution entre 1970 et 2020 de l'énergie électrique mondiale produite par les principales sources [1].

1. La production d'énergie représente deux tiers du gaz à effet de serre produit.

2. La population mondiale est passée de 2,5 à 7,7 milliards de personnes de 1950 à 2020.

sans pour autant que le pourcentage d'énergie produite par les combustibles fossiles ne soit en baisse, en réalité toujours plus d'énergie est produite à partir de ces derniers.

La conversion d'énergie solaire, en particulier d'énergie solaire photovoltaïque représente une des voies les plus intéressantes et pour laquelle, le développement industriel est le plus important actuellement. Bien qu'aujourd'hui le coût du photovoltaïque soit encore important, il a connu une nette diminution au cours de ces dernières années et doit encore continuer en vue de devenir économiquement viable, par rapport aux énergies fossiles .

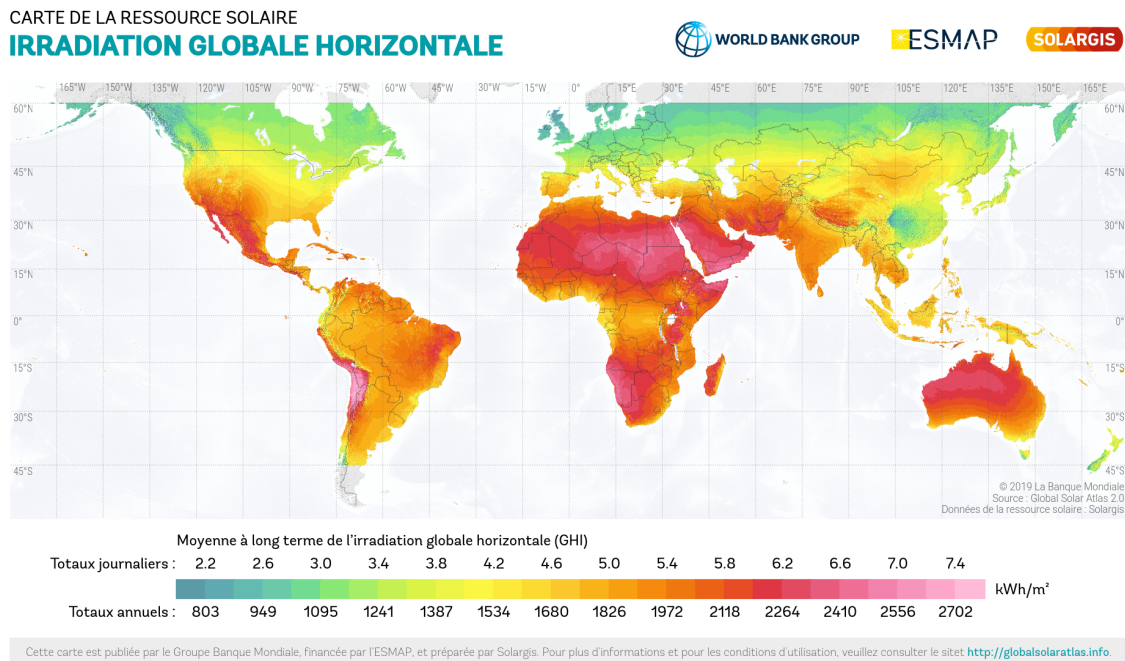


FIGURE 1.2 – Répartition mondiale de l'éclairement solaire reçu au niveau de la surface terrestre [2].

Contrairement aux autres sources d'énergies renouvelables telles que l'eau ou le vent, l'énergie solaire photovoltaïque est, même si elle n'est pas équi-répartie sur Terre, disponible partout sur le globe, comme le montre la figure 1.2 représentant l'éclairement solaire au niveau de la surface terrestre.

1.1.2 Principe d'une cellule solaire PV

Spectre solaire

Le rayonnement électromagnétique émis par le soleil peut, en première approximation, être considéré comme celui qui serait émis par un corps noir qui aurait une température d'environ 5800 K. La figure 1.3 présente l'intensité lumineuse du rayonnement reçu au niveau de la Terre, avant et après traversée de l'atmosphère, que l'on nomme respectivement rayonnement solaire extraterrestre et rayonnement solaire terrestre. Ces deux derniers sont d'intensités différentes pour plusieurs raisons :

- une partie du rayonnement est absorbée par les gaz présents dans l'atmosphère (par notamment l'ozone O_3 , l'oxygène O_2 , l'eau H_2O et le dioxyde de carbone CO_2),

- une autre partie est diffusée par des molécules de gaz dont les tailles sont faibles devant la longueur d'onde du rayonnement (diffusion de Rayleigh) et par des aérosols (poussières, fumées, pollens) dont les tailles sont similaires ou supérieures à la longueur d'onde (diffusion de Mie),
- le rayonnement est en partie réfléchi par la Terre et l'on appelle **albédo**, la fraction du rayonnement total alors réfléchi,
- l'épaisseur de l'atmosphère traversée dépend de l'angle entre le zénith et l'axe Terre-Soleil.

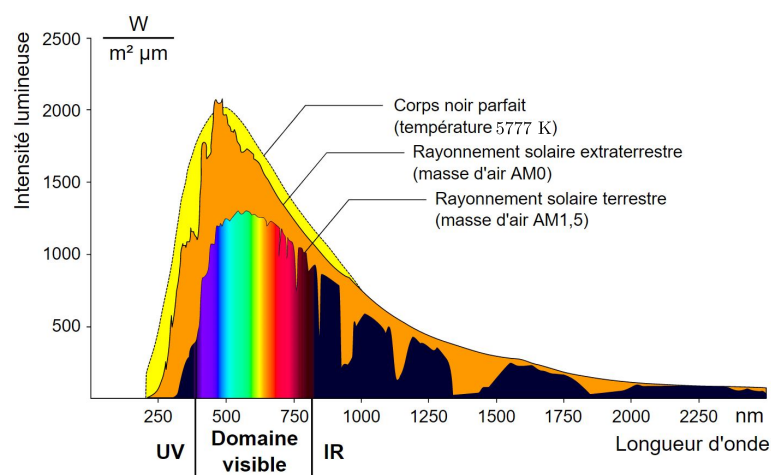


FIGURE 1.3 – Spectre du rayonnement solaire intercepté par la Terre [3].

Afin de tenir compte de la dépendance de l'épaisseur d'air traversée en fonction de l'angle α entre le zénith et l'axe Terre-Soleil, on utilise un coefficient noté AMx (AM : Air Mass) où x représente le rapport entre l'épaisseur d'air effectivement traversée et l'épaisseur réelle de l'atmosphère. Ainsi, $AM0$ est relatif au rayonnement solaire extraterrestre, $AM1$ au rayonnement solaire après traversée verticale de l'atmosphère et $AM1,5$ pour une épaisseur d'air une fois et demie supérieure, obtenue lorsque $\alpha = 41,8^\circ$. Aussi, en photovoltaïque, on utilise comme conditions standard : une température de 25° , une intensité lumineuse de 1000 W.m^2 et un coefficient $AM1,5$.

Structure électronique des semi-conducteurs

Selon la théorie des bandes permettant d'expliquer le comportement d'un corps vis-à-vis de la conduction électrique, il est possible de classer les matériaux en trois grandes catégories, selon les positions relatives de leur bande de valence et de leur bande de conduction, ce qui est représenté sur la figure 1.4. Ces dernières représentent respectivement la dernière bande entièrement occupée par des électrons et la première bande vide ou partiellement occupée, juste au-dessus de la bande de valence. Lorsque le matériau est un conducteur métallique (figure 1.4.a) les deux bandes se chevauchent. Les électrons de la bande de valence peuvent alors être excités vers la bande de conduction et se déplacer librement dans le réseau cristallin. Contrairement aux métaux, pour les isolants et les semi-conducteurs (voir respectivement figures 1.4.c et 1.4.b) les bandes de valence et de

conduction sont séparées par une bande d'énergie interdite appelée plus communément énergie de **gap** E_g . En effet, il est nécessaire qu'un électron situé en haut de la bande de valence soit excité vers la bande de conduction, ceci pouvant avoir lieu lors de l'absorption d'un photon ou plus rarement, grâce à l'agitation thermique si l'énergie correspondante est suffisante. Ce qui distingue les semi-conducteurs des isolants est la valeur de leur énergie de gap (jusqu'à environ 2 eV), plus faible que celle des isolants. Le niveau de Fermi représente l'état le plus haut en énergie que peut occuper un électron, dans un métal à 0 K et sans excitation extérieure. Dans le cas d'un isolant ou semi-conducteur, ce dernier se situe entre la bande de valence et la bande de conduction.

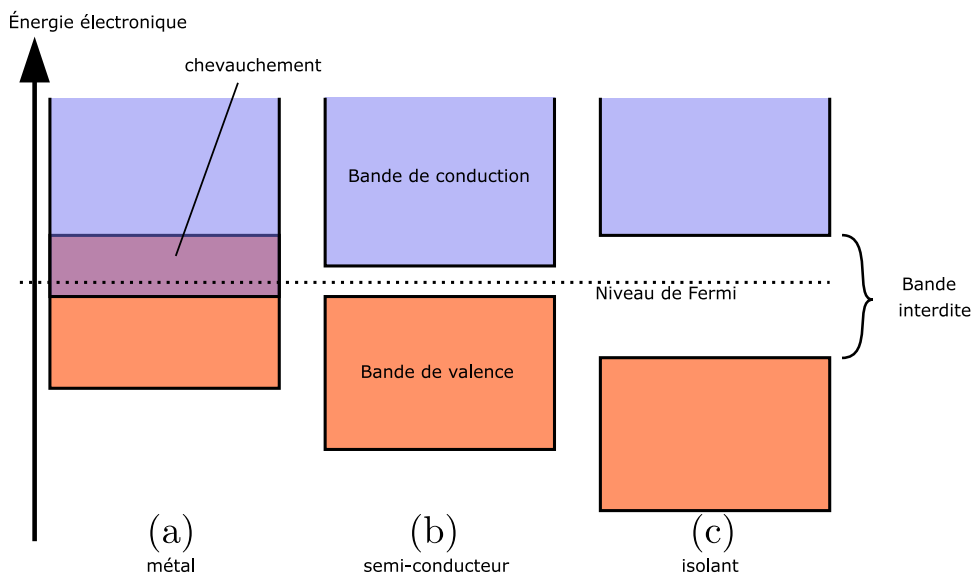


FIGURE 1.4 – Structures de bandes pour (a) un métal (b) un semi-conducteur et (c) un isolant.

Sur la figure 1.5, représentant les bandes de valence et conduction d'un semi-conducteur en fonction de la composante k du vecteur d'onde, deux différents types de gaps sont possibles pour un semi-conducteur. En effet, le gap peut être direct (figure 1.5.a) lorsque l'énergie du photon absorbé correspond exactement à l'énergie de gap, cette absorption entraîne alors la création d'une paire électron-trou³. La bande interdite peut également être indirecte (figure 1.5.b) lorsque l'électron interagit à la fois avec un photon et une vibration du réseau (un phonon) pour créer une paire électron-trou, entraînant de ce fait, une modification de son vecteur d'onde \vec{k} . Ce dernier processus est de ce fait moins probable qu'une transition directe.

3. Conceptuellement, un trou est un porteur de charge positive (opposée à celle de l'électron), qui représente une lacune créée dans la bande de valence lorsqu'un électron est promu vers la bande de conduction.

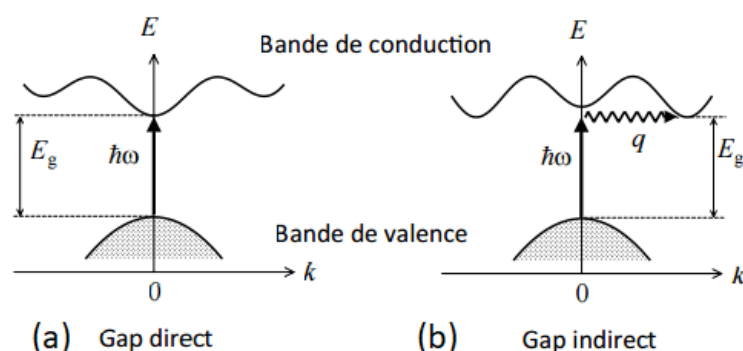


FIGURE 1.5 – Schéma de bandes d'énergie pour un semi-conducteur de (a) gap direct ou de (b) gap indirect [4].

Dans un semi-conducteur que l'on nomme **intrinsèque**, lorsque la température est différente de 0 K, des électrons dont on note la densité n , peuvent être présents dans la bande de conduction suite à l'agitation thermique. Ces électrons ont alors créé des trous dans la bande de valence et leur densité notée p est alors égale celle des électrons. Un semi-conducteur est **extrinsèque** ou **dopé** lorsqu'il y a présence d'impuretés au sein du réseau ou alors que l'on a dopé c'est à dire introduit d'autres atomes capables de céder ou capter des électrons et qui substituent certains atomes initialement présents dans le semi-conducteur. Le dopage peut être de deux types : de type N lorsque la densité d'électrons n devient supérieure à la densité de trous p ou à l'inverse, de type P lorsque la densité de trous p devient supérieure à la densité d'électrons n . Il faut noter que l'introduction d'atomes donneurs d'électrons ou de trous lors du dopage préserve l'électronneutralité du semi-conducteur.

Principe de fonctionnement d'une cellule solaire PV à jonction PN

A la limite entre deux semi-conducteurs respectivement dopés P et N, on obtient ce que l'on appelle une **jonction PN**, qui peut être soit une **homojonction** lorsque les deux semi-conducteurs étaient identiques avant dopages, c'est-à-dire lorsqu'ils étaient intrinsèques, ou alors une **hétérojonction** s'ils étaient de nature différente. Une fois la jonction créée, un gradient de concentration en porteurs de charges majoritaires apparaît pour les électrons dans le semi-conducteur dopé p ou pour les trous pour celui dopé n. Ce gradient entraîne alors une diffusion des électrons vers la zone de type p et des trous vers la zone de type n ; créant dans chaque semi-conducteur une région chargée négativement dans le semi-conducteur de type p, suite au départ des trous et une région chargée positivement dans le semi-conducteur dopé n. On appelle **zone de charge d'espace** (ZCE) ou encore **zone de déplétion**, la réunion de ces deux régions, qui est représentée sur la figure 1.6. La création d'une ZCE entraîne l'apparition d'une différence de potentiel entre les deux régions dopées et donc la création d'un champ électrique \vec{E} , dont l'effet est de s'opposer à la diffusion des électrons et des trous. Un état d'équilibre est atteint lorsque la force électrique et la force de diffusion s'opposent exactement.

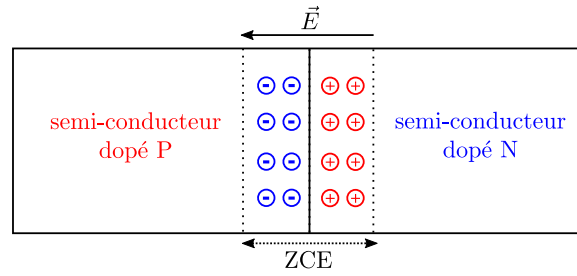


FIGURE 1.6 – Schéma d'une jonction PN à l'équilibre thermodynamique.

L'architecture la plus simple possible pour une cellule solaire PV est réalisée à partir d'un empilement d'un premier matériau conducteur (contact arrière), d'un semi-conducteur de type p, d'un semi-conducteur de type n puis d'un second matériau conducteur (contact avant), ce dernier étant le plus souvent présent sous forme de grille, car il doit permettre le passage du rayonnement. La figure 1.7 présentant le schéma de bandes d'une cellule PV sous éclaircissement et en circuit ouvert, c'est-à-dire lorsqu'aucun courant n'est débité sur un circuit extérieur, permet de comprendre le fonctionnement de la cellule.

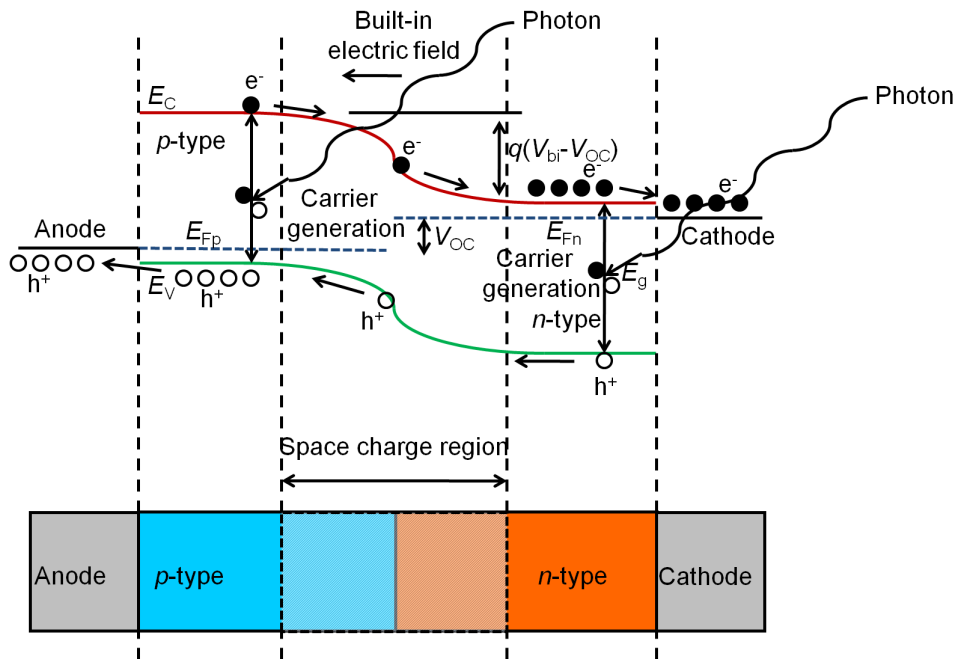


FIGURE 1.7 – Schéma de bandes d'une cellule PV à base de silicium cristallin [5].

Lorsqu'un photon possède une énergie supérieure à l'énergie E_g du gap, il est absorbé et permet dans toute la jonction d'exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi des paires électron-trou. Dans la ZCE, le champ électrique entraîne les électrons provenant de la zone dopée p vers la zone dopée n et inversement des trous de la zone dopée n vers la zone p. Pour que cela ait lieu, il est nécessaire que le temps de vie des porteurs de charge dans leurs états excités respectifs soit suffisant afin d'éviter toute recombinaison des électrons avec les trous. Ensuite, si leurs longueurs

de diffusion sont suffisantes, les électrons et les trous traversent respectivement la zone dopée n en direction de la cathode (contact avant) et la zone p vers l'anode (contact arrière), car dans ces zones, le champ électrique y est quasi-nul. En circuit ouvert, la tension entre l'anode et la cathode notée V_{OC} est égale à la différence d'énergie entre les quasi-niveaux de Fermi du semi-conducteur dopé p et du semi-conducteur dopé n telle que $V_{OC} = E_{Fp} - E_{Fn}$.

Facteurs impactant le rendement d'une cellule

Le rendement quantique η d'un semi-conducteur est défini comme le nombre de paires électron-trou créées par photon incident. Le rendement η_C de la cellule PV est quant à lui la somme des rendements quantiques des trois zones dopée p, dopée n et de la zone de charge d'espace. Le rendement d'une cellule photovoltaïque peut être limité par différents facteurs, parmi lesquels on peut citer sans être exhaustif :

- La mobilité μ des porteurs de charge, en effet, la conductivité électrique varie de manière affine avec la mobilité des porteurs de charge.
- La longueur de diffusion et le temps de vie des porteurs de charge dans l'état excité, qui doivent respectivement être supérieurs à la taille de la jonction PN et à la durée nécessaire à la traversée de la jonction.
- Les photons dont l'énergie est inférieure à l'énergie du gap E_g n'interagissent pas avec la cellule et représente une perte d'énergie. Ceux d'énergie supérieure à l'énergie de gap entraîne l'excitation de modes de vibration du réseau cristallin des semi-conducteurs en plus de la création d'une paire électron-trou. Ceci provoque une augmentation de la température, qui peut nuire à l'efficacité de la cellule.
- L'énergie du ou des gaps du/des semi-conducteur(s) utilisé(s).
- Les coefficients d'absorption des semi-conducteurs utilisés, qui doivent être les plus grands possible.

Pour les cellules classiques, basées sur l'utilisation d'une jonction PN simple, il faut également préciser qu'un rendement théorique maximal existe. En effet, en 1961, Shockley et Queisser ont été les premiers à établir un modèle permettant d'obtenir l'évolution du rendement maximal en fonction de l'énergie de gap [6] représentée sur la figure 1.8. Pour cela ils ont considéré que seule une paire électron-trou était excitée par un photon unique et l'absence de dispositif permettant la concentration de la lumière vers la cellule. Ils ont trouvé un rendement maximal d'environ 33,7 % pour une bande interdite d'énergie égale à 1,34 eV, en supposant une masse atmosphérique AM1,5.

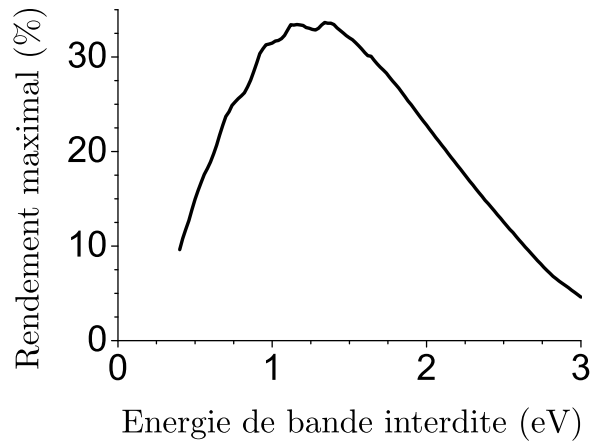


FIGURE 1.8 – Rendement théorique maximal pour une cellule à simple jonction PN [6].

En pratique, un modèle plus réaliste donne une limite théorique plus faible, de 31 %. Il est possible s'affranchir de la limite de Shockley-Queisser, en sachant qu'une deuxième limite à 85 % est imposée par la thermodynamique [7]. Pour ce faire, plusieurs solutions existent et nous en citons ici quelques-unes. Par exemple, il est possible d'utiliser des cellules dites **tandem**, obtenues par empilement de plusieurs jonctions, pour lesquelles les énergies de gap des semi-conducteurs sont judicieusement choisies et complémentaires. Ces cellules sont plus coûteuses et ont longtemps été réservées à une utilisation dans des filières de niche telle que le spatial. L'intensité lumineuse est un paramètre qui intervient dans le calcul de la limite de Shockley-Queisser mais il est possible de modifier cette limite, par concentration de la lumière. Une autre alternative, permettant d'atteindre un rendement maximal théorique de 77,2 % [8] est d'introduire des bandes intermédiaires dans la bande interdite qui permettent à plusieurs photons dont les énergies sont inférieures à celle du gap d'exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Une autre possibilité serait d'utiliser le concept de cellule à porteurs chauds, c'est-à-dire de récupérer les porteurs de charge, avant thermalisation, lorsque leur énergie est la plus grande possible par le biais de contacts électriques sélectifs en énergie [9].

1.1.3 Évolution des cellules PV

La première cellule photovoltaïque utilisant une jonction PN au silicium est présentée par le Bell Lab en 1954 [10]. Le rendement de cette dernière est d'environ 6 % et permet alors d'imaginer le solaire photovoltaïque comme une potentielle source d'énergie. L'intérêt de l'utilisation du silicium dans les cellules solaires PV est son abondance (environ 28 % de la croûte terrestre), malgré un coût de production relativement élevé lorsque l'on cherche à obtenir du silicium monocristallin. La structure actuelle des cellules est présentée sur la figure 1.9, on peut remarquer l'utilisation d'une couche antireflet afin de minimiser la part du flux lumineux réfléchi et d'un contact avant réalisé sous la forme de doigt pour permettre aux photons de pénétrer dans la cellule.

De nos jours, la première génération de cellules solaires à base de silicium monocristallin noté c-Si a permis d'atteindre des rendements de 26,1 % en laboratoire en 2018 [11] et inférieurs à 20 % en industrie. Du silicium multicristallin (m-Si) peut également être utilisé, car il est obtenu pour un coût relativement plus faible par rapport au silicium monocristallin. Le désavantage du silicium multicristallin étant la présence d'impuretés et de joints de grains qui influent fortement sur le rendement. Les progrès actuels visant la neutralisation des défauts ont notamment permis d'atteindre en 2019 un rendement de 23,3 % [12].

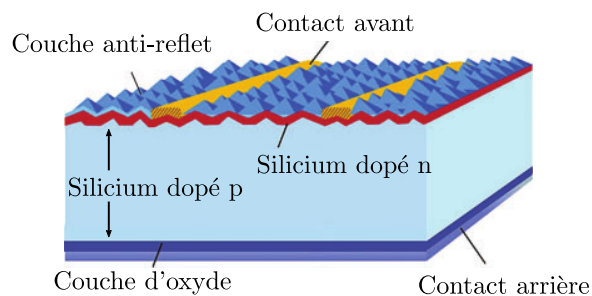


FIGURE 1.9 – Architecture d'une cellule à homojonction de silicium [13].

Depuis une trentaine d'années, une deuxième génération de cellules a vu le jour, basée sur l'utilisation de films minces, plutôt que du massif, de matériaux présentant un fort coefficient d'absorption. La couche active peut être constituée de silicium, mais cette fois à l'état amorphe (a-Si) ou multicristallin (m-Si). Concernant les cellules utilisant du silicium amorphe, de l'hydrogène, permettant une passivation des défauts, est ajouté durant la fabrication et on atteint aujourd'hui un rendement d'environ 14 %. D'autres cellules à base de tellure de cadmium (CdTe) ou encore de cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS) semblent prometteuses, avec des rendements respectifs de 22,1 % [14] en 2016 et de 23,4 % [15] en 2019. D'autre part, des cellules organiques à base de polymères sont étudiées et permettent d'atteindre en 2020, des rendements de 17,3 % [16] pour des cellules à jonction simple. Enfin, des cellules solaires à pigment photosensible (DSSC) aussi appelées cellules de **Grätzel** sont étudiées. Pour ces cellules, la couche active, mésoporeuse, est un électrolyte et généralement basée sur l'utilisation de nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 . Les DSSCs ont atteint un rendement de 12,3 % [17].

En 2009, un nouveau type de cellules solaires à base de pérovskite (PSCs) voit le jour. Les pérovskites alors utilisées sont hybrides, utilisant à la fois des composés organiques et inorganiques comme $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ qui permet d'atteindre un rendement de 3,8% [18]. Ce qui différencie les PSCs des autres filières de cellules solaires est leur rapide évolution. En effet, en 2019, soit 10 ans après la réalisation de la première cellule, le rendement d'une cellule atteint 25,2 % [19]. L'utilisation de pérovskites dans le domaine PV présente plusieurs intérêts :

- un faible coût de 0,08 à 0,17 euros/Watt contrairement aux panneaux classiques utilisant du silicium et qui coûtent en moyenne 0,63 euros/Watt,
- les matériaux de type pérovskites possèdent un fort coefficient d'absorption, permettant ainsi de réduire l'épaisseur des couches actives [20],
- une production industrielle des couches de pérovskites peut être réalisée par dépôt chimique à partir d'un précurseur ou par dépôt physique en phase vapeur [21].

En dépit de leurs qualités les PSCs actuelles présentent des désavantages, tel qu'une faible stabilité ou résistance à l'eau et certaines, comportent des éléments toxiques tels que du plomb, comme $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Dans ces travaux de thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à une famille de pérovskites inorganiques, les orthovanadates de lanthanide et présenterons leur intérêt dans la conception de PSCs dans la partie suivante.

La figure 1.10 présente les évolutions des rendements des différentes technologies de cellules solaires PV, auxquelles s'ajoute une autre catégorie de cellules. Ces dernières, plus coûteuses que pour les autres générations, ont pour but de dépasser le rendement théorique maximal d'une jonction simple, proche de 31 % pour un éclairement de $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ et une masse atmosphérique AM1,5. En effet, comme énoncé dans la partie 1.1.2, des cellules à jonctions multiples sont réalisées, comportant plusieurs couches actives, pour lesquelles les bandes d'énergies interdites sont idéalement situées par rapport au spectre solaire, afin de maximiser la création de paires électron/trou. En 2020, des rendements de 39,2 % et de 47,1 % ont été atteints avec une cellule comportant 6 jonctions, respectivement sans et avec concentration solaire [22], se rapprochant ainsi un peu plus de la limite thermodynamique de 85 %.

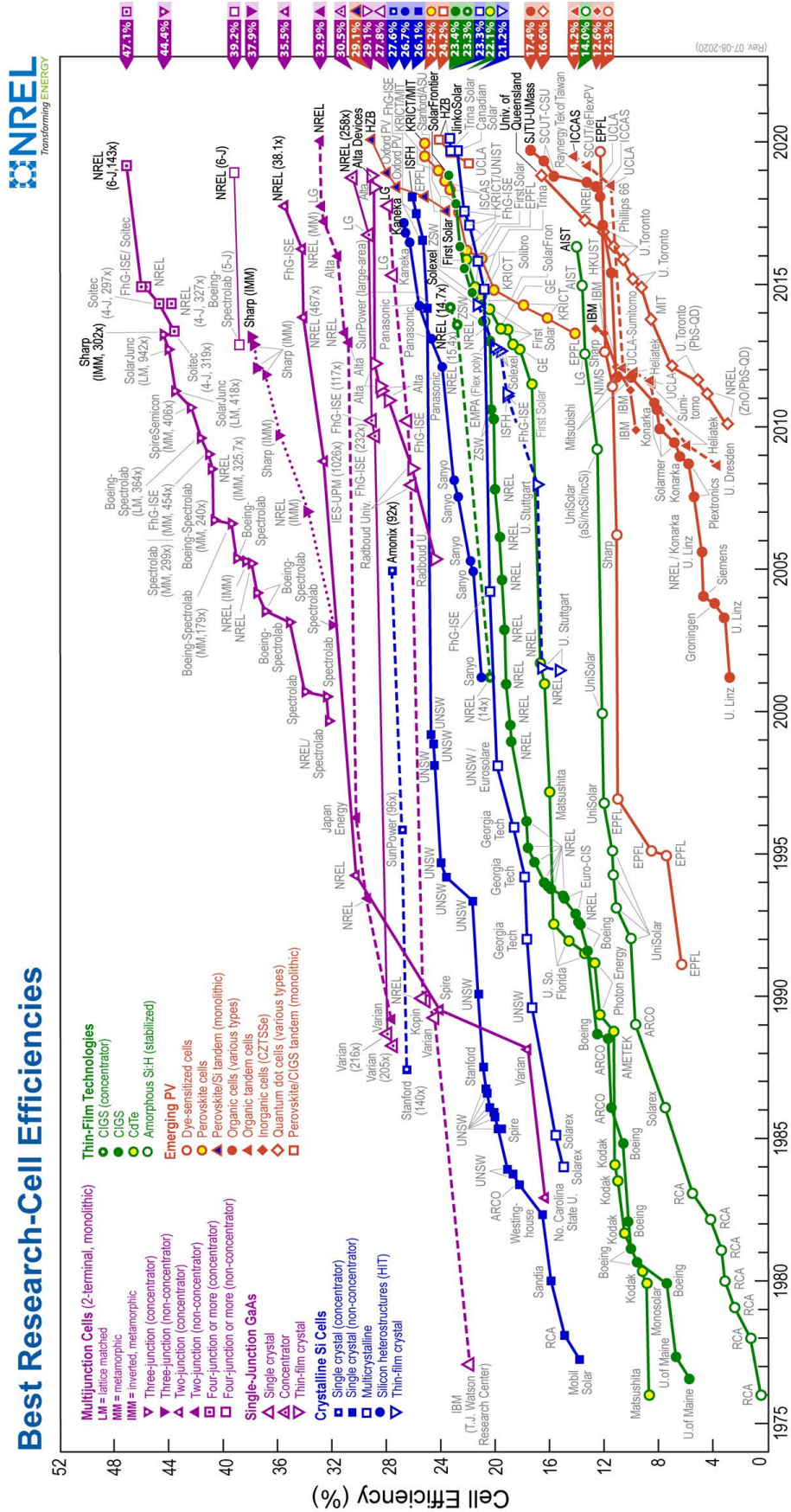


FIGURE 1.10 – Évolution de l'efficacité des cellules solaires photovoltaïques au cours du temps pour les différentes technologies [19].

1.2 Matériaux de type pérovskites

1.2.1 Structures aristotype ou hettotype

Introduction

Initialement, le terme pérovskite désignait le titanate de calcium CaTiO_3 , dont la description a été faite à partir de 1839 par Gustav Rose. Ce dernier, décide d'affecter à cette espèce la dénomination de **pérovskite**, en mémoire du minéralogiste russe Perovski⁴. Le titanate de calcium présente une structure cristallographique cubique $Pm\bar{3}m$ (groupe d'espace 221), que l'on appelle aussi **aristotype** car elle est celle de plus haute symétrie possible. Depuis, la dénomination pérovskite s'étend aux composés possédant une structure du type ABX_3 , où **A** est un cation, généralement occupant le site cuboctaédrique, le cation **B**, généralement plus petit que **A** occupe les sites octaédriques en s'entourant de 6 anions **X** aux extrémités des octaèdres. Parmi les pérovskites présentant une structure aristotype, on prend traditionnellement pour modèle le composé SrTiO_3 dont la maille est représentée sur la figure 1.11.

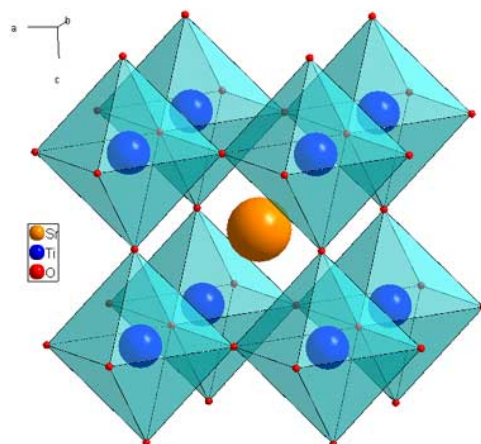


FIGURE 1.11 – Maille élémentaire de SrTiO_3 , de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ [23].

Lorsque les rayons ioniques associés aux différents ions présents ne sont pas idéaux par rapport à ceux menant à la structure aristotype, on observe alors une déformation de la structure au départ cubique comme l'a montré Glazer [24]. La structure est alors qualifiée de structure **hettotype**. La déformation de la structure peut s'expliquer à la fois par une inclinaison des octaèdres BX_6 entre eux, par un déplacement des cations A et B et par la présence d'un effet Jahn-Teller [25]. Ce dernier a notamment lieu lorsque B est l'ion d'un métal de transition possédant cinq orbitales d, qui d'après la théorie du champ de ligands sont séparées en trois orbitales t_{2g} dégénérées (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et deux orbitales e_g dégénérées ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) suite à l'interaction de ces dernières avec le champ de ligands voisins. Les orbitales des ions de métaux de transition n'étant pas remplies, la présence d'un ou de plusieurs électrons célibataires pouvant occuper indifféremment les orbitales dégénérées entraîne une distorsion de la liaison B-X le long d'un des axes cristallographiques ; c'est l'effet Jahn-Teller. Lorsque la dégénérescence fait intervenir les

4. Lev Alexeïevitch Perovski (1792-1856) : minéralogiste et homme d'état russe.

orbitales t_{2g} l'effet est faible devant les autres déformations impliquant les octaèdres alors qu'il peut être significatif lorsqu'il concerne les orbitales e_g .

Facteur de tolérance de Goldschmidt

Lorsque la structure de la pérovskite présente une déformation de sa structure, cette dernière présente alors une baisse de symétrie. Goldschmidt en 1926 [26] introduit un facteur de tolérance quantitatif permettant de classer les différentes pérovskites en fonction de leurs structures, à partir des rayons ioniques des différents ions A, B et X notés respectivement r_A , r_B et r_X . En considérant chaque constituant comme une sphère dure, chaque ion étant en contact lorsque la structure de l'aristotype est vérifiée, on obtient alors la relation :

$$\frac{a}{2} = (r_A + r_X) = \sqrt{2}(r_B + r_X) \quad (1.1)$$

En comparant les deux termes de l'équation 1.1 précédente, on obtient le facteur de tolérance de Goldschmidt noté usuellement t :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.2)$$

Le facteur t n'est toutefois qu'indicatif et n'est pas autosuffisant dans la détermination d'une structure, mais souvent un encadrement de sa valeur permet tout de même d'avoir une idée de la structure adoptée, comme cela est présenté dans le tableau 1.1.

Valeur de t	Structure(s) possible(s)	Explication
> 1	hexagonale	la taille du cation A est trop importante pour que A occupe le site cuboctaédrique.
de 0,9 à 1	cubique	la taille des ions est idéale.
de 0,71 à 0,9	orthorhombique, rhomboédrique	la taille du cation A est trop faible pour occuper totalement le site cuboctaédrique.
< 1	Autres structures	la taille du cation A est similaire au cation B.

TABLE 1.1 – Structures cristallographiques attendues en fonction de la valeur du facteur de Goldschmidt [27].

1.2.2 Propriétés physiques des pérovskites

Propriétés générales

Les matériaux de type pérovskites présentent de nombreuses propriétés physiques intéressantes selon leur composition. Cela peut s'expliquer par une nature chimique quelque peu différente par rapport au composé idéal, résultant par exemple d'un écart à la stoechiométrie en anions et/ou cations, de l'existence de valences multiples des ions ou par une distorsion structurale [28]. Les pérovskites peuvent notamment présenter des propriétés de piézoélectricité et même de ferroélectricité comme par exemple le titanate de

baryum BaTiO_3 . Parmi les différents types de matériaux ferroélectriques, les pérovskites sont même les matériaux les plus économiques [29]. Aussi beaucoup de matériaux présentant une structure de type pérovskite sont multiferroïques, c'est-à-dire qu'ils possèdent à la fois des propriétés de ferroélectricité, de ferromagnétisme et de ferroélasticité [30]. Certaines pérovskites ou matériaux cristallisant dans une structure de type pérovskite tel que l'oxyde de baryum de cuivre et d'yttrium (YBCO) peuvent également devenir supraconducteurs à des températures relativement élevées [31]. Des pérovskites telles que des manganites dopées $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (où R est une terre rare) présentent une magnéto-résistante géante [32]. De même, les pérovskites possèdent de très bonnes propriétés optiques et de photoluminescence [33].

Isolants de Mott

De nombreuses pérovskites sont des systèmes à électrons fortement corrélés de la famille dite des isolants dits de Mott. Ces matériaux peuvent présenter, en fonction de la température, une phase isolante, usuellement à basse température et une phase conductrice à plus haute température. Pour ces isolants, il existe alors une transition métal-isolant (TMO), c'est-à-dire une transition, à une température propre au matériau, pour laquelle le système passe d'un comportement isolant à conducteur.

La première observation de l'existence d'isolants de Mott a lieu en 1937, par de Boer et Verwey [34] lorsqu'ils constataient que l'oxyde de nickel NiO présentait un comportement d'isolant alors que la théorie des bandes apparue de 1928 à 1931 suite aux travaux de Bloch [35] et Wilson [36] prévoyait un comportement métallique. En 1949, Sir Nevil Mott [37] explique ce comportement en l'attribuant à la répulsion Coulombienne existante entre les électrons des orbitales 3d d'atomes du/des métal(aux) de transition voisin(s), comme par exemple le nickel dans l'oxyde NiO . Pour ses travaux, il obtient le prix Nobel de physique en 1977. La description formelle de ces systèmes a été faite par John H. Hubbard en 1963 et 1964 [38,39] qui introduit alors un Hamiltonien permettant une description satisfaisante de la transition entre isolant et conducteur.

En 1985, Zaanen, Sawatzky et Allen [40] présentent les différents types de comportements possibles pour un matériau, selon l'importance relative des énergies d'interaction Coulombienne et d'échange U' et de transfert de charge Δ . U' représente la différence d'énergie entre la configuration $3d_i^n 3d_j^n$ pour laquelle deux atomes du métal de transition situés respectivement sur le site i et j comportent n électrons dans leur bande 3d et la configuration $3d_i^{n+1} 3d_j^{n-1}$ où l'un des atomes précédents a échangé un électron avec le deuxième. Quant au terme Δ , il est relatif à la différence d'énergie entre la configuration $2p^6 3d^n$ et la configuration $2p^5 3d^{n+1}$. Ces deux configurations font à la fois intervenir l'oxygène et le métal de transition, pour la deuxième, un électron issu de l'orbitale 2p de l'oxygène est transféré vers la bande 3d du métal de transition.

Les différents cas possibles sont présentés sur la figure 1.12. Les états 2p de l'oxygène sont représentés sur la partie gauche de chaque diagramme alors que les états 3d du métal le sont sur la partie de droite.

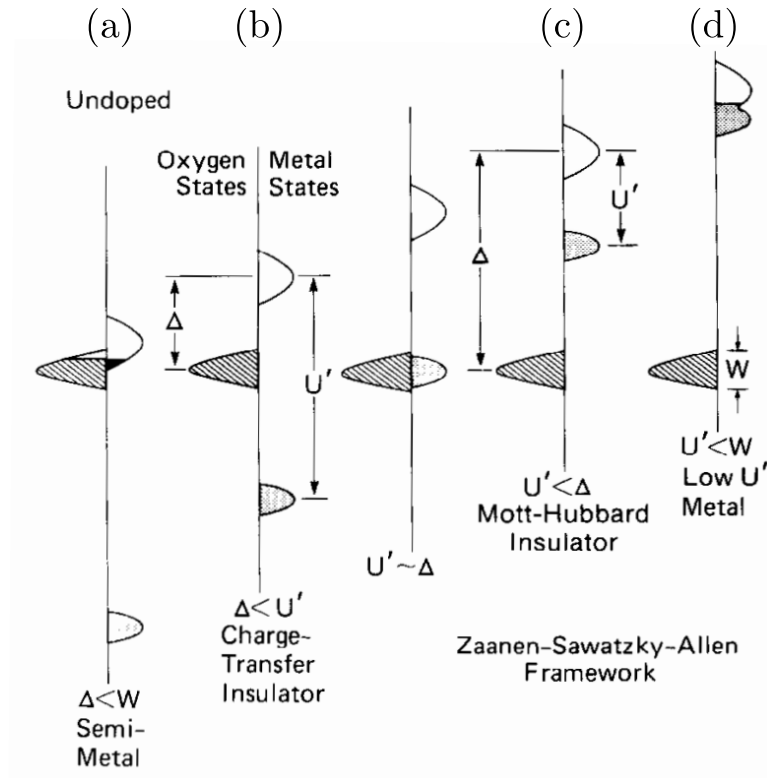


FIGURE 1.12 – Schémas de bandes possibles relatifs aux bandes 2p de l'oxygène et 3d du métal de transition d'après le modèle ZSA [41].

Selon des valeurs de U' , Δ et W qui représente la largeur des différentes bandes, on distingue quatre cas possibles :

- Si $\Delta < U'$ et $\Delta < W$ les bandes 2p de l'oxygène et 3d du métal se recouvrent, le matériau se comporte comme un métal (figure 1.12.a).
- Si $\Delta < U'$ et $\Delta > W$ les bandes 2p de l'oxygène et 3d du métal se séparent, le matériau se comporte comme un isolant dit **isolant à transfert de charge**, pour lequel l'énergie de gap E_g vérifie $E_g \sim \Delta$ (figure 1.12.b).
- Si $U' < \Delta$ et $U' > W$ les bandes 3d du métal sont séparées, le matériau se comporte comme isolant, dit **isolant de Mott**, pour lequel l'énergie de gap E_g vérifie $E_g \sim U'$ (figure 1.12.c).
- Si $U' < \Delta$ et $U' < W$ les bandes 3d du métal se recouvrent, le matériau se comporte alors comme un métal (figure 1.12.d).

Dans le cas d'un isolant à transfert de charge ou d'un isolant de Mott, on appelle bande de Hubbard inférieure (LHB) la dernière bande entièrement occupée et bande de Hubbard supérieure (UHB), la bande suivante, inoccupée. Les matériaux de type pérovskites que nous étudions dans le cadre de la thèse, lorsqu'ils sont isolants, sont de type isolant de Mott.

1.3 Vanadates de lanthanides LnVO_3

1.3.1 Intérêt

Dans le cadre de la thèse, nous avons étudié les vanadates de lanthanide LnVO_3 . Nous allons ici préciser l'intérêt de leur utilisation dans le domaine du solaire photovoltaïque.

Compatibilité avec le spectre solaire

Sur la figure 1.13, la limite de Shockley-Queisser obtenue dans le cas d'une jonction simple est superposée au spectre solaire. De plus, sont représentées en traits verticaux, les énergies de bandes interdites de différents matériaux de type pérovskite. On constate d'après le graphique que l'énergie de bande interdite de l'orthovanadate de lanthane LaVO_3 est idéalement située par rapport à la limite de Shockley-Queisser et par rapport au spectre solaire. En effet, son énergie de gap est d'environ 1,1 eV, valeur obtenue grâce à des mesures de photoconductivité [42, 43] et identique à celle du silicium, massivement utilisé dans les cellules de première génération.

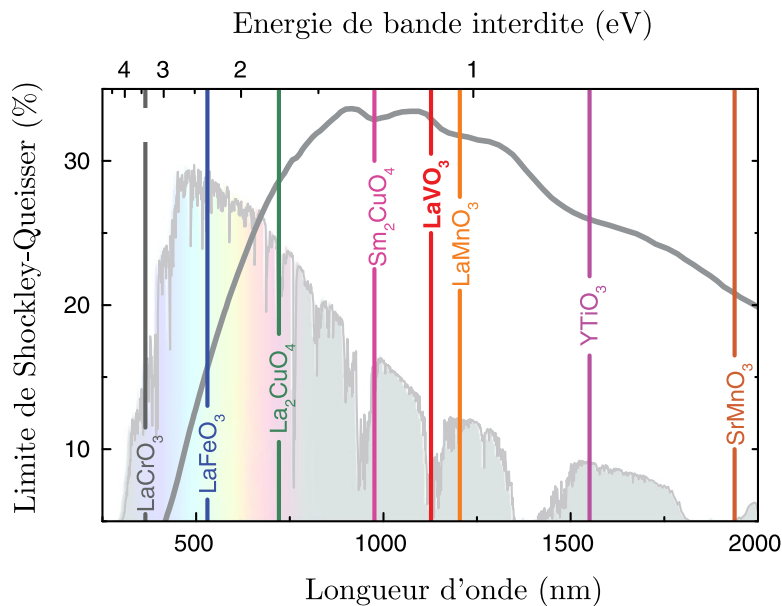


FIGURE 1.13 – Limite de Shockley-Queisser en fonction de l'énergie de bande interdite superposée au spectre solaire [44].

Multiplication des porteurs de charges

Comme les photons d'énergie supérieure à la bande perdent leur excès d'énergie sous forme de chaleur, de nombreux concepts ont été proposés afin d'accroître les rendements de conversion des cellules comme la réalisation de multi-jonctions ou l'exploitation des porteurs chauds. Une approche particulière consiste à multiplier les paires électron-trou *via* le phénomène d'ionisation par impact. Cela arrive lorsqu'un porteur de charge possède une énergie cinétique suffisante, il va alors permettre la création d'une paire électron-trou en cédant à un autre électron par collision, l'énergie nécessaire à l'ionisation de l'atome.

Dans le matériau, il est possible de rendre ce phénomène plus compétitif que le phénomène de relaxation de phonons. Ceci peut par exemple s'obtenir en utilisant des nanostructures dans lesquelles le taux de relaxation est largement réduit.

Dans cette optique, des isolants de Mott dont font partie les orthovanadates de lanthanides, ont été proposés en tant qu'absorbteurs solaires dont la propriété de multiplication de porteurs serait efficace [45]. Le vanadate de lanthane LaVO_3 serait à ce titre particulièrement intéressant. En plus de posséder une énergie de bande interdite indirecte de 1.1 eV, il dispose également d'un bon coefficient d'absorption [46].

1.3.2 Voies de synthèse de LaVO_3

Nous présentons dans le tableau 1.2 les différentes méthodes de synthèse du composé LaVO_3 , premier matériau de la famille des vanadates de lanthanides, étudiés au cours de ces travaux de thèse. Les différentes synthèses peuvent être chimiques, où l'on effectue généralement un mélange d'oxydes de lanthane La_2O_3 et de vanadium V_2O_5 en proportion stœchiométriques sous forme de poudre que l'on recuit dans un mélange gazeux réducteur. Les synthèses sont également effectuées par voie physique, en utilisant l'ablation laser pulsée (PLD) ou l'épitaxie par jet moléculaire (MBE).

Méthode	Année	Auteurs	Traitement Thermique	Forme	Référence
Chimique	1955	Yakel	1000 ° durant 24 h	poudre	[47]
	1957	Kestigian et al.	T_{inconnue} durant 24 h	poudre	[48]
	1966	Rogers et al.	2080 ° et refroidissement -5 °/h avec 85 % Ar et 15 % H_2	poudre	[49]
	1976	Webb et al.	600 °, 4 h avec 95 % Ar et 5 % H_2 et 1200 ° pour 18 h	film mince	[50]
Physique	2000	Choi et al. (PLD)	700 °	film mince	[51]
	2015	Zhang et al. (MBE)	-	film mince	[52]

TABLE 1.2 – Historique succinct de la synthèse de LaVO_3 .

1.3.3 Propriétés

Structure cristalline

Initialement, lors de sa première synthèse en 1955, on considérait que la structure du composé LaVO_3 était cubique [47]. Deux ans plus tard, Geller énonce la possibilité que LaVO_3 puisse en réalité être de structure orthorhombique [53], mais la précision de la diffraction des rayons X classique ne permet pas de trancher. Il faut attendre 1993, pour que Bordet et al. [54], en combinant de la diffraction de rayons X obtenus par rayonnement synchrotron et de la diffraction de neutrons montrent que la structure de LaVO_3 est similaire à celle de la ferrite de gadolinium GdFeO_3 . En effet comme GdFeO_3 , la structure de LaVO_3 s'avère être orthorhombique, de groupe d'espace P_{nma} (62) et de paramètres de maille $a = 5,55548 \text{ \AA}$, $b = 7,84868 \text{ \AA}$ et $c = 5,55349 \text{ \AA}$. De même, lors de ces travaux de thèse, nous étudions d'autres vanadates de lanthanide, dans la série $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$. Ces autres composés vont également présenter une structure orthorhombique, car une perte de symétrie a lieu en raison d'une diminution du rayon ionique de la terre rare, qui a lieu en passant du lanthane au samarium, permettant ainsi une rotation plus importante des octaèdres.

Ordre de spin et ordre orbitalaire

Les vanadates de lanthanides LnVO_3 sont des composés dans lesquels le vanadium est présent sous forme trivalente (V^{3+}). Ces systèmes corrélés dans lesquels, les orbitales t_{2g} de V^{3+} sont partiellement remplies par deux électrons ($3d^2$), présentent deux différents ordres orbitalaires (OO), suivant la température ou suite à une excitation extérieure (par exemple magnétique), et dont la valeur dépend du rayon ionique r_{Ln} de la terre rare. De plus, le changement d'ordre orbitalaire induit une transition de la structure adoptée par le vanadate. En effet, à basse température ($T < T_{\text{OO1}}$), lorsque l'ordre orbitalaire est de type G, la structure de la phase LnVO_3 est monoclinique, alors que lorsque la température augmente ($T > T_{\text{OO1}}$), l'ordre orbitalaire devient de type C et la structure devient orthorhombique [55,56]. Une représentation des deux ordres orbitalaires possibles de type G ou de type C et est présentée sur les figures 1.14.a et b.

Pour ces matériaux, il existe également un ordre de spin, associé pour sa part à l'état magnétique adopté par le vanadate. Les deux ordres que l'on peut trouver sont de type C ou G et sont également représentés sur les figures 1.14.a et b. Suivant la température, une transition de l'ordre de spin et donc de phase magnétique a lieu. En effet comme il est possible de le constater sur la figure 1.14.c, à basse température (lorsque $T < T_{\text{SO1}}$) l'ordre de spin est de type C, puis devient de type G (lorsque $T > T_{\text{SO1}}$). Lors de cette transition, la vanadate passe alors d'un état antiferromagnétique à un état paramagnétique [57].

Il est également possible de remarquer que pour LaVO_3 les deux températures de transitions structurale et magnétique sont très proches, alors que, lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue du lanthane au samarium, les deux températures diffèrent de plus en plus.

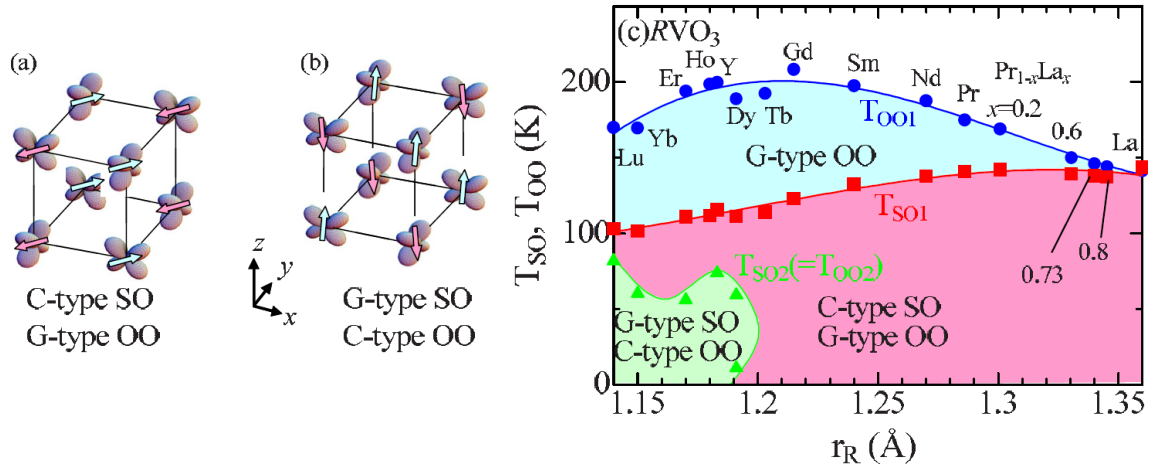


FIGURE 1.14 – (a) Représentation dans la structure de l’ordre de spin de type C avec un ordre orbitalaire de type G (b) ordre de spin G avec un ordre orbitalaire de type C. (c) Diagramme de phases d’ordres de spin/orbital en fonction de la température pour la série LnVO_3 . T_{OO1} et T_{SO1} désignent respectivement les premières températures de transition d’ordre orbital et de spin. Adapté de [58].

1.3.4 Écart à la stœchiométrie et dopage

Depuis le début des années 1970, nous savons que des composés pour lesquels les éléments présents sont de valences mixtes permettent dans certaines conditions d’améliorer les propriétés de transport électronique des solides [59]. À ce titre, le vanadate de lanthane LaVO_3 , connu pour être à température ambiante un semi-conducteur de type p a été étudié. L’obtention de valences mixtes +III et +IV pour le vanadium peut par exemple se faire en dopant le vanadate de lanthane par substitution de l’oxygène par de l’azote, du calcium, du strontium ou alors en jouant sur la stœchiométrie en lanthane ou oxygène.

Dopage par du calcium $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ ou du strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$

En 1963, Reuter et Wollnick mettent en évidence un comportement semi-conducteur pour les vanadates de lanthanides et ce quelle que soit la température [60, 61]. Reuter et Wollnick puis Dougier et al. s’intéressent à l’étude du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$, dont il savent que la structure reste celle de LaVO_3 , au moins jusqu’à $x = 0,4$. En particulier, Dougier et al. mesurent la conductivité électrique des échantillons en fonction de la température, lorsque x varie entre 0 et 0,4.

Les mesures de conductivité sont présentées sur la figure 1.15.a. L’intérêt d’utiliser une échelle semi-logarithmique est qu’elle permet de remonter facilement à l’énergie d’activation, à partir de la connaissance de la température et de la valeur de la pente déterminée. De plus, on constate que la pente finit par s’annuler à partir de $x = 0,2$, soulignant le passage d’un régime de conduction électrique de type semi-conducteur à celui d’un conducteur métallique, pour lequel la conductivité diminue avec la température donc augmente avec l’inverse de la température.

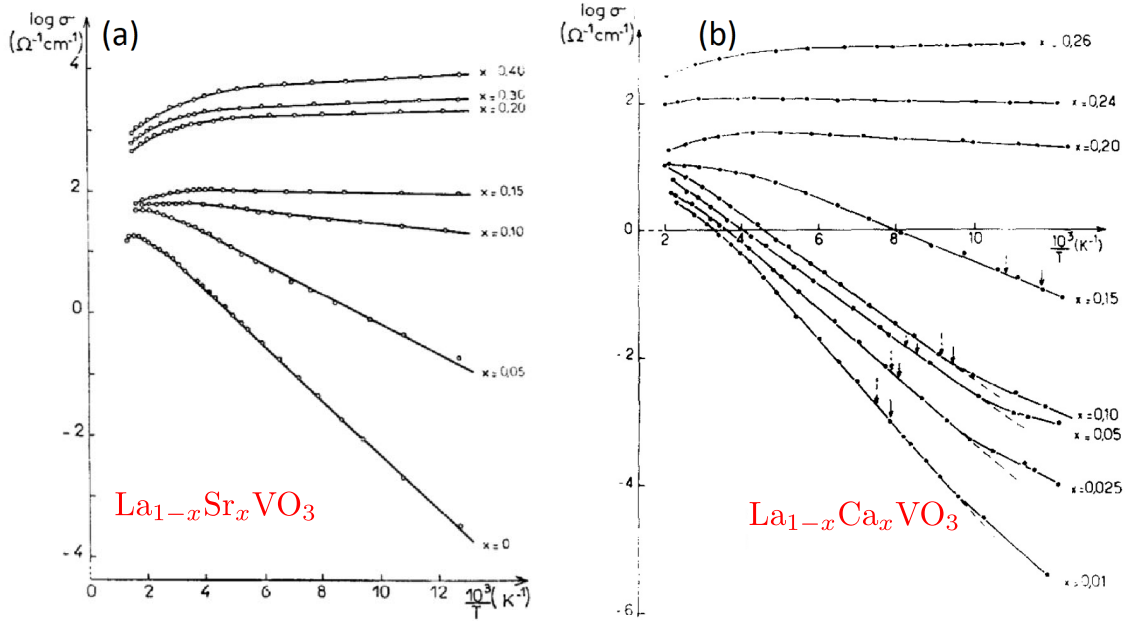


FIGURE 1.15 – Évolution du logarithme de la résistivité ρ des (a) échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ en fonction de la température [61] et des (b) échantillons $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ en fonction de la température [62].

Après le strontium, une substitution du lanthane par du calcium a été réalisée afin d'obtenir le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$. Bien qu'en utilisant du calcium plutôt que du strontium une contraction du réseau et donc une baisse de la conductivité électrique soit attendue, Dougier et al. ont pu mettre en évidence une TMO par des mesures de conductivité, lorsque $x \simeq 0,25$. En effet comme pour dans le cas du strontium, on s'aperçoit que pour cette valeur de x , l'énergie d'activation du système devient nulle et que ce dernier devient alors conducteur, comme on peut le voir sur la figure 1.15.b. De plus, il faut noter que la structure de type pérovskite est conservée, quelque soit $x \in [0,1]$.

Oxynitrides $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$

Lors de l'élaboration d'oxynitrides $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$, il y a substitution de l'ion O^{2-} par un ion N^{3-} entraînant l'apparition de trous supplémentaires dans les orbitales V 3d, et l'on s'attend alors à observer une modification du comportement électronique du système, similaire à celles observées lors du dopage par du calcium ou du strontium. En réalité, l'introduction d'azote n'engendre pas de TMO, car le comportement de la résistivité des échantillons demeure celui d'un oxyde, pour lequel la résistivité décroît avec la température, comparativement au système $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{VO}_3$, qui lui est conducteur [59,63,64], comme représenté sur la figure 1.16. Contrairement au cas où le lanthane est substitué par du strontium ou du calcium, aucune TMO n'est observée lorsque c'est l'oxygène qui est substitué par de l'azote, quelle que soit la valeur de x .

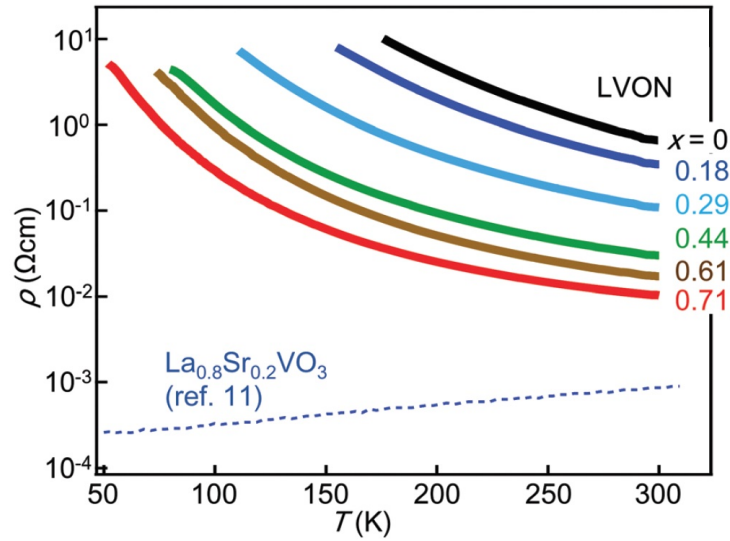


FIGURE 1.16 – Évolution de la résistivité ρ des échantillons $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ en fonction de la température et comparaison avec $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{VO}_3$. [64].

Écart à la stoechiométrie $\text{La}_{1-x}\text{VO}_3$, LaVO_{3-x} et LaV_xO_3

En parallèle du dopage par substitution du lanthane par un alcalino-terreux ou de l'oxygène par de l'azote, il existait une incertitude concernant le maintien et de la stabilité de la structure pérovskite lorsqu'il existe un écart avec la stoechiométrie. De même, depuis des décennies, nous savons qu'un écart à la stoechiométrie peut également permettre d'obtenir des propriétés physiques différentes, notamment électriques [65]. Par exemple, dans le cas de manganites de lanthane, modifier la stoechiométrie permet d'induire un comportement ferromagnétique des échantillons ou encore l'apparition d'une magnétorésistance colossale [66].

Tout cela a tout d'abord motivé l'étude d'une phase $\text{LaVO}_{3-\delta}$ où $\delta = 0,08$, présentant un déficit en oxygène par rapport au composé stoechiométrique. Cette étude ne permet pas de mettre en évidence un changement de structure, ni de comportement magnétique, ni de type de conduction, l'échantillon restant semi-conducteur sur toute la gamme de température étudiée.

Le cas d'un déficit en lanthane a également été envisagé avec les composés $\text{La}_{1-x}\text{VO}_3$ (où $x = 0,08$ ou $x = 0,10$) [67,68]. La structure orthorhombique est conservée malgré une distorsion plus importante lors de la diminution de la quantité de lanthane. En revanche, contrairement à LaVO_3 pour lequel une transition d'ordre magnétique a lieu à 140 K, elle se passe à environ 83 K pour le composé $\text{La}_{0,92}\text{VO}_3$ et n'a plus lieu pour $\text{La}_{0,90}\text{VO}_3$.

Plus récemment, Gharetape et al. se sont intéressés aux composés LaV_xO_3 déficitaires en vanadium (où $x = 1,0$; 0,98; 0,96; 0,94; 0,92), afin d'introduire dans ces derniers, une valence mixte en vanadium (+III et +IV) [69]. Ces derniers observent une augmentation de la résistivité des échantillons avec le déficit en vanadium, mais la structure reste globalement préservée, malgré une légère modification des paramètres de maille.

1.4 Objectifs de ces travaux de thèse

Dans le chapitre 3, nous nous intéressons à l'obtention de la phase LaVO_3 , en utilisant la technique de pulvérisation cathodique magnétron, ce qui nécessitera une étude préalable des conditions expérimentales de synthèse. Il sera possible de réaliser différents composés $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ avec différents rapports atomiques lanthane sur vanadium, en modifiant la puissance appliquée à une des cibles pulvérisées pendant le dépôt.

Les composés présentant un écart à la stœchiométrie tels que précédemment décrits dans la littérature ne présentent que de faibles déficiences en lanthane ou vanadium. Ainsi nous serons en mesure d'étudier l'effet d'un écart à la stœchiométrie sur la microstructure et la structure cristallographique des films.

De plus, en vue d'une utilisation dans le solaire photovoltaïque, il est important de connaître quel est l'effet d'une variation significative du rapport atomique La/V , notamment si de nouvelles phases apparaissent. Si tel est le cas, il paraît nécessaire de connaître la répartition des différentes phases au sein du film et de déterminer une fenêtre de rapport atomique La/V permettant la seule formation de la phase LaVO_3 .

Dans le chapitre 4 et par un procédé d'élaboration similaire à celui utilisé pour les échantillons décrits dans le chapitre 3, nous réalisons la synthèse des composés LnVO_3 , où Ln est un lanthanide ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) afin d'étudier les variations entre les différents orthovanadates de lanthane par rapport au composé LaVO_3 , notamment concernant les propriétés structurales, optiques et électroniques.

Notamment, il apparaît nécessaire d'identifier un éventuel lien entre la taille du rayon ionique de la terre rare, ou le facteur de tolérance de Goldschmidt et la structure cristallographique adoptée par les différents composés. Il est également utile d'étudier la répartition des éléments au sein des films ainsi que les valences simples ou multiples du vanadium et des terres rares (dont certaines peuvent en présenter plusieurs), grâce à des mesures XPS et XANES.

Dans l'éventualité d'une future intégration de ces matériaux dans des cellules solaires photovoltaïques, les structures de bandes des différents orthovanadates de lanthanides seront étudiées, grâce à la combinaison des mesures XANES et XPS.

Techniques expérimentales

2.1 Élaboration des couches minces par pulvérisation cathodique magnétron et recuit externe

2.1.1 Présentation de la pulvérisation cathodique

Matériel utilisé

Dans le cadre de la thèse, toutes les couches ont été déposées sur différents substrats par la technique dite de *pulvérisation cathodique magnétron*, que nous présentons ici. Nous avons pu utiliser cette technique grâce à une enceinte de dépôt d'un volume de 30 litres, montée au laboratoire et visible sur la figure 2.1.b. Dans cette dernière, un vide secondaire est atteignable *via* l'utilisation en série d'une pompe primaire à palettes *TRIVAC D 40 B* et d'une pompe secondaire turbomoléculaire *Leybold TURBOVAC TMP 361*. La pression est contrôlée par l'intermédiaire d'une jauge capacitive *Leybold Vacuum CTR 100 1 torr* d'une précision voisine de 0,5 % dans la gamme $[10^{-2}; 10^2]$ Pa¹, associée à un contrôleur *Leybold Display Two* dans la gamme et par une jauge *Leybold PTR90* d'une précision d'environ 30% dans la gamme $[10^{-6}; 10^4]$ Pa, associée à un contrôleur *Leybold GRAPHIX*. Certains dépôts ont également subi une étape de recuit ultérieur, *via* l'utilisation de fours sous atmosphère ambiante ou atmosphère réductrice contrôlée, ces derniers sont présentés à la fin de cette partie. Pour les dépôts radiofréquence nous avons utilisé un générateur *Cesar RF* pour la pulvérisation des cibles céramiques.

Intérêt et principe

La pulvérisation cathodique magnétron est une technique de dépôt par voie physique (PVD) qui permet à partir d'une phase gazeuse de déposer différents matériaux sous forme de couches minces sur divers substrats (supports). Elle possède des avantages, comme une vitesse de dépôt rapide comparativement aux autres techniques PVD, ainsi que le fait de pouvoir réaliser des dépôts sur de grandes surfaces (jusqu'à plusieurs mètres carrés en industrie) et des inconvénients tels que la difficulté d'obtenir des matériaux monocristallins ainsi qu'un contrôle difficile de la stoechiométrie lors du dépôt.

1. C'est cette jauge qui est utilisée pour mesurer la pression lors des dépôts

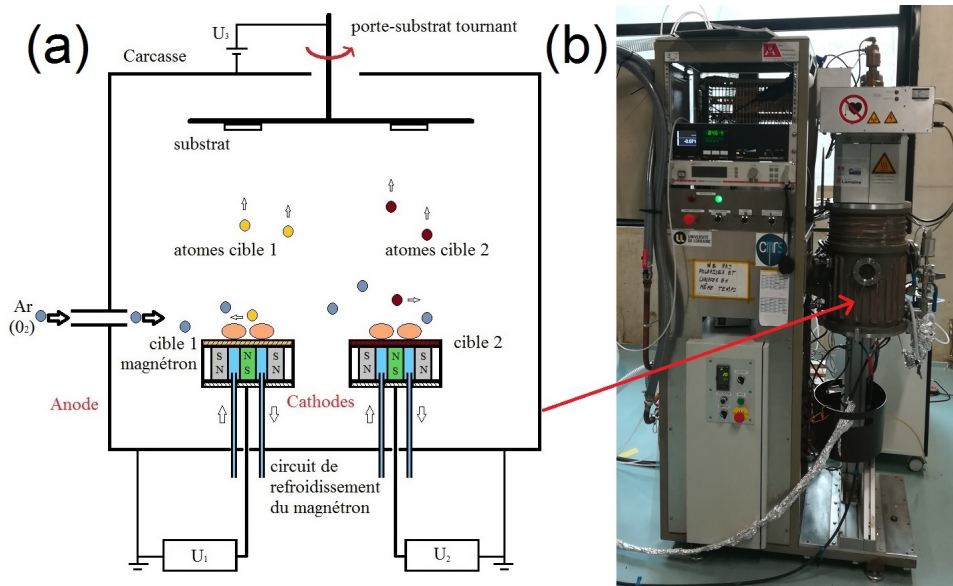


FIGURE 2.1 – (a) Schéma de principe d'une chambre de pulvérisation cathodique magnétron contenant deux cibles différentes. (b) Enceinte utilisée pour les dépôts de films en couche mince par pulvérisation cathodique magnétron.

La pulvérisation cathodique débute par l'ionisation d'un gaz plasmagène² suite à l'application d'une différence de potentiel entre la cible de l'élément que l'on cherche à pulvériser (jouant le rôle de cathode) et les parois de la chambre de dépôt (jouant le rôle d'anode). Ce gaz ionisé est alors composé d'électrons et d'ions positifs de l'élément ou du composé qui sont alors accélérés entre cette cathode et cette anode. Différentes interactions peuvent avoir lieu entre l'ion incident et la cible ; ces dernières étant présentées sur la figure 2.2.a. Tout d'abord l'ion peut redevenir électriquement neutre suite à une recombinaison avec un électron initialement associé à un atome de la cible et être réfléchi par collision. Il peut également avoir trop d'énergie et venir interagir avec les atomes constitutifs de la cible et s'implanter dans cette dernière (implantation ionique). Enfin, ce qui nous intéresse plus particulièrement est que l'ion peut permettre la pulvérisation d'atomes ou de molécules de la cible après collision avec ces dernier(e)s.

Les atomes/molécules pulvérisé(e)s viennent principalement se condenser sur un substrat choisi au préalable, formant ainsi un film mince sur ce dernier. Le substrat est fixé sur un porte-substrat, en rotation (plusieurs tours par seconde) afin d'homogénéiser la composition et l'épaisseur de la couche mince, lorsque l'on pulvérise simultanément plusieurs cibles. Au préalable, les différents substrats utilisés (silicium monocristallin, verre et silice fondue dans notre cas) sont nettoyés, afin d'enlever toute espèce indésirable qui aurait pu être absorbée ou formée par oxydation. Pour ce faire, avant chaque dépôt, les substrats sont dégraissés en utilisant de l'acétone et de l'éthanol puis décapés ioniquement par un plasma réactif radiofréquence.

2. On considère pour l'instant le gaz plasmagène comme chimiquement inerte, mais en toute généralité, il peut être réactif vis-à-vis des éléments chimiques contenues dans les cibles pulvérisées.

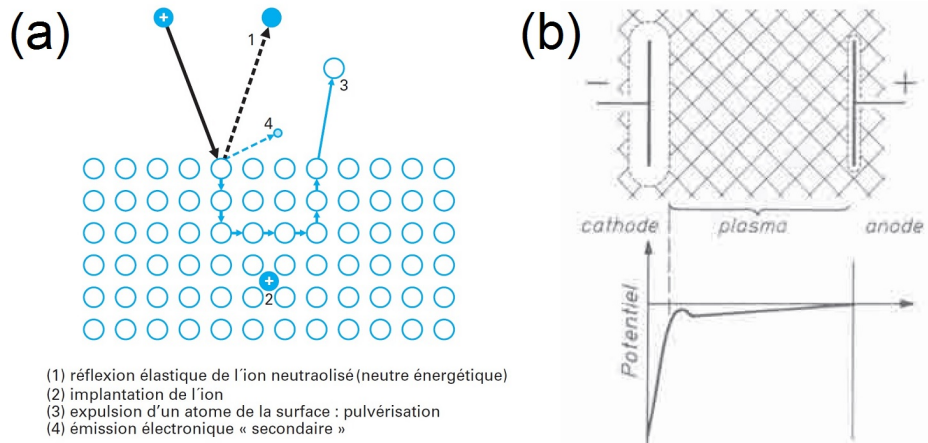


FIGURE 2.2 – (a) Différents mécanismes possibles pour l'ion arrivant sur la cible [70]. (b) Gaine cathodique où a lieu la majorité des ionisations en plasma [71].

Taux de pulvérisation

La grandeur caractéristique du procédé est le *taux de pulvérisation* que l'on note ici Y et qui est défini comme le nombre d'atomes ou molécules pulvérisé(e)s par ion incident. En 1969, Sigmund fût le premier à donner une expression pour le taux de pulvérisation [72] ; en effet grâce à un modèle basé sur un *régime de cascade linéaire* de collisions, il obtient pour des ions arrivant en incidence normale :

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \times \frac{4m_i m_c}{(m_i + m_c)^2} \times \alpha \times \frac{E}{U_S} \quad (2.1)$$

où E est l'énergie de l'ion incident, m_i la masse de l'ion, m_c celle de l'atome ou molécule pulvérisé(e), α une fonction du rapport m_i/m_c et U_S l'énergie de liaison superficielle, que l'on peut assimiler en assez bonne approximation à l'énergie nécessaire à la sublimation de l'élément ou composé considéré.

Gaine cathodique et ajout d'un magnétron

En plus de la pulvérisation d'atomes ou de molécules, les ions arrivant sur la cible provoquent l'éjection d'électrons dits *secondaires*, les électrons *primaires* étant ceux initialement obtenus par l'ionisation du gaz. Ces électrons sont accélérés lorsqu'ils quittent la cible et acquièrent une énergie cinétique suffisante pour permettre d'ioniser à leur tour le gaz présent à proximité de la cathode. Tant que leur énergie cinétique n'est pas suffisante, il existe une zone sombre exempte d'émission lumineuse au voisinage de la cathode (phénomène de *gaine cathodique*).

En suivant l'évolution du potentiel suivant l'axe normal à la cathode, il est possible de constater que l'essentiel de la différence de potentiel appliquée se retrouve entre la cathode et la limite de la gaine cathodique et qu'après le potentiel ne varie quasiment plus (l'allure de son évolution étant présentée sur la figure 2.2.b).

Tous les électrons secondaires ne sont pas mis à profit pour l'ionisation et la plupart, n'interagissent pas avec le gaz dans la gaine et la quittent sans l'ioniser, se dirigeant vers

l'anode. Pour palier ce problème, on utilise des *magnétrons*, qui sont en fait des paires d'aimants que l'on place en dessous de la cible (idéalement amagnétique). Ces derniers permettent de modifier la trajectoire des électrons secondaires (qui vont suivre les lignes de champ magnétique en tournant autour) et ainsi leur éviter de quitter la gaine cathodique. La trajectoire hélicoïdale a pour effet d'augmenter fortement l'ionisation du gaz et donc la pulvérisation qui s'en suit ; la vitesse de dépôt³ augmentant en général d'un facteur 100. Dans notre cas, les cibles utilisées étant cylindriques d'environ 3 mm d'épaisseur, les magnétrons utilisés sont deux aimants concentriques de pôles inversés.

Physique de la pulvérisation

Une fois la pulvérisation initiée, il existe une tension minimale pour le maintien de la pulvérisation appelée **tension de maintien** V_M telle que [73] :

$$V_M = \frac{E_I}{e \times \gamma_e \times \varepsilon_e \times \varepsilon_i \times p} \quad (2.2)$$

où E_I est l'énergie d'ionisation du gaz, e la charge élémentaire, p la probabilité pour un électron secondaire d'ioniser le gaz, γ_e le nombre moyen d'électrons secondaires éjectés par ion incident, ε_e le nombre d'ions créés par électron primaire et ε_i un facteur variant inversement à la probabilité de recombinaison des ions. Il est à noter que p dépend grandement de la présence de magnétron, en effet les électrons secondaires restant beaucoup moins dans la gaine cathodique, p diminue fortement sans magnétron, ce qui a pour conséquence de rendre la pulvérisation plus difficile.

A trop basse pression, la décharge luminescente ainsi que la pulvérisation s'arrêtent. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une diminution de pression se caractérise par une diminution de la densité du gaz et donc de la probabilité d'ionisation p par les électrons. Cette dernière provoque alors une augmentation de la tension de maintien. Lorsque la tension de maintien nécessaire à la pulvérisation excède la tension réelle appliquée entre la cathode et l'anode alors la pulvérisation s'interrompt.

La pulvérisation de la cible, est en toute généralité non isotrope et se fait principalement dans la direction normale à la cible lorsqu'il existe une symétrie de révolution pour l'incidence des ions. La distribution angulaire des atomes ou molécules pulvérisé(e)s dépend principalement de l'énergie des ions et donc de la tension appliquée, qui plus elle est élevée, plus l'émission est resserrée autour de la direction donnée par la normale à la cible. La pression va également impacter la vitesse de dépôt. En effet, au-delà de la pression minimale nécessaire à la pulvérisation, l'augmentation de la pression augmente la densité du gaz en présence, ce qui a pour effet la diminution du libre parcours moyen des espèces pulvérisées et augmente alors le nombre de collisions. En conséquence, de moins en moins d'atomes ou molécules arrivent sur le substrat ; la vitesse de dépôt diminue.

Morphologie des couches minces obtenues

Lors de l'élaboration d'une couche mince par pulvérisation cathodique, plusieurs modes de croissance peuvent être observés. Trois principaux facteurs peuvent impacter la morphologie d'un dépôt, il s'agit de :

3. La vitesse de dépôt est définie comme l'épaisseur de matériau déposée unité de temps sur le substrat.

- l'énergie des espèces pulvérisées,
- la pression dans la chambre,
- la température du substrat.

En effet, si l'on considère une croissance de la surface de la couche en îlots (grains), séparés entre eux par des joints de grains ou des pores, le fait d'augmenter l'énergie des ions donc des atomes/molécules pulvérisé(e)s, augmente leur diffusion en surface et ainsi permet de diminuer la taille des joints de grains ou pores observés.

En augmentant la température du substrat, la diffusion des espèces pulvérisées arrivant sur la surface du substrat est alors également rendue plus efficace, ce qui permet d'observer de la même manière une diminution de la taille des pores ou joints de grains. On peut noter que la température permet également de réduire les contraintes internes dans la couche mince déposée et ainsi d'éviter que le film ne délamine.

Concernant la pression, on peut définir une frontière caractérisée par une pression critique P_C entre une morphologie compacte ($P < P_C$) ou colonnaire ($P > P_C$).

L'effet simultané de la pression et de la température sur la morphologie a été étudié dans le cas de dépôts réalisés en utilisant des gaz plasmagènes inertes par Thornton [74] et est présenté sur la figure 2.3.

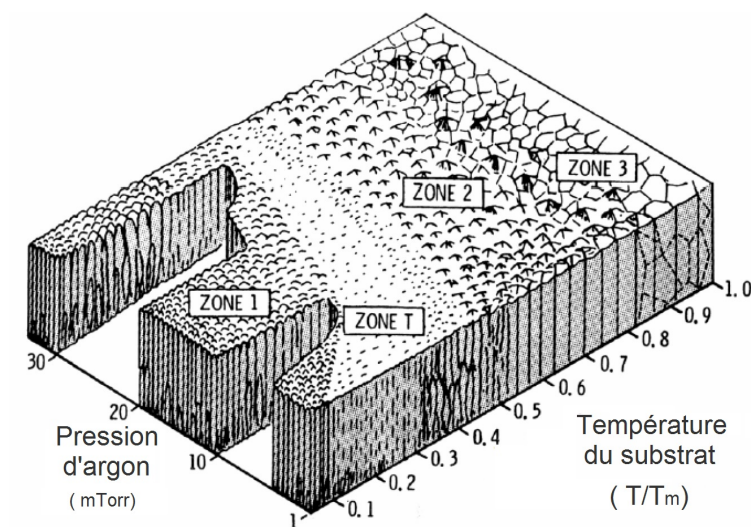


FIGURE 2.3 – Diagramme morphologique de Thornton [74]. Ici T_m est la température de fusion de la couche mince.

Thornton définit principalement quatre zones où :

- Zone 1 : la structure est poreuse,
- Zone T : la structure est intermédiaire entre compacte et colonnaire ; c'est une zone de transition,
- Zone 2 : la structure est colonnaire,
- Zone 3 : la structure est compacte, sous forme de grains.

2.1.2 Copulvérisation magnétron en régime réactif (mode RPC)

Introduction d'un gaz réactif

La technique a été introduite dans le cas d'un gaz plasmagène inerte en mode de régime de pulvérisation élémentaire (RPE), par exemple de l'argon la plupart du temps. Dans la pratique, on peut également utiliser un gaz réactif, on parle alors de mode de régime de pulvérisation composé (RPC) (par exemple O_2 , N_2 , CH_4 ou NH_3) lorsque l'on souhaite pulvériser des composés issus d'une réaction chimique entre les éléments de la cible et le gaz réactif. Cela a pour conséquence de réduire la vitesse de dépôt, car en mode composé une couche de céramique vient se former en surface. Le taux de pulvérisation (nombre d'atome éjecté de la cible/nombre d'ion incident) est plus faible pour la cible qui a réagi en mode RPC. Malgré cela, la pulvérisation en régime réactif permet un meilleur contrôle de la stoechiométrie obtenue, si l'on a connaissance des composés pulvérisés et ce également lorsque l'on utilise simultanément plusieurs éléments. Lors des dépôts réalisés, suivant les cas, nous avons utilisé le mode RPE ou RPC. En mode RPC, on peut noter que l'épaisseur du film après dépôt ne varie pas ou très peu alors qu'il est fréquent qu'un dépôt métallique réalisé avec un gaz inerte s'oxyde une fois sorti de l'enceinte, provoquant un changement radical de l'épaisseur du film.

Choix des générateurs

Pour la pulvérisation cathodique, plusieurs types de générateurs sont utilisés. Ceci étant dû au fait qu'un élément est pulvérisé en utilisant des ions chargés positivement et que tous les éléments ne possèdent pas le même taux de pulvérisation en fonction des ions utilisés. En effet :

- pour les éléments avec un taux de pulvérisation important, les ions incidents sont très peu piégés à la surface de la cible (cathode) et n'empêchent pas la pulvérisation.
- pour les éléments avec un taux de pulvérisation plus faible, les ions chargés positivement vont s'accumuler à la surface de la cible et ainsi créer une fine couche diélectrique, nuisant à la pulvérisation. En effet, lorsque la tension appliquée est supérieure à la tension de claquage de cette couche diélectrique, il y a apparition de microarcs et il y a alors pulvérisation de microgouttelettes sur le substrat, ce qui nuit à la qualité du revêtement obtenu.

Pour pallier ce problème, on peut se servir d'un générateur impulsionnel, utilisant une polarisation négative pour la cathode durant un temps t_{on} où va se réaliser l'accumulation des ions positifs. Dans un second temps la tension appliquée est nulle pendant une durée t_{off} , ce qui permet la recombinaison des ions avec les électrons du plasma et évite ainsi la formation d'une couche diélectrique. Néanmoins, l'utilisation de ce type de générateur diminue pour une durée donnée le temps de pulvérisation, ce qui a pour conséquence la réduction de la vitesse de pulvérisation. Les durées t_{on} et t_{off} ne sont pas choisies au hasard, mais doivent être inférieures à $10 \mu s$, qui est à la fois la durée moyenne d'accumulation des charges à la surface de la cible et la durée nécessaire à la recombinaison de ces charges avec des électrons à proximité de la surface.

Lors de nos dépôts en copulvérisation d'une cible de vanadium et d'une cible de terre rare (La, Ce, Pr, Nd, Sm), nous utilisons une pulvérisation en continu (dite *DC* pour *Direct-Current*) avec un générateur *Advanced Energy MDX 500 W* et impulsionnelle pour

les terres rares plus difficilement pulvérisables et sujets aux micro-arcs. Le générateur impulsif (dit *DC-pulsé*) *Advanced Energy DC Pinnacle plus* est utilisé à une fréquence fixée à 100 kHz avec un $t_{\text{on}} = 6 \mu\text{s}$, $t_{\text{off}} = 4 \mu\text{s}$. On remarque que ces durées sont bien toutes les deux inférieures à 10 μs .

Régimes de pulvérisation

Lorsque l'on cherche à pulvériser une cible dans un gaz réactif ou un mélange gaz inerte/réactif, la première chose à faire et de chercher à savoir ce que l'on pulvérise. Ce qui revient à définir la frontière entre le régime RPC et le régime RPE. En effet, si la quantité de gaz réactif introduit n'est pas suffisante, on dépose alors principalement un film métallique.

Lors des dépôts, le seul gaz réactif que nous avons utilisé est de l'oxygène pouvant amener à la pulvérisation d'espèces dans ces deux régimes de pulvérisation, dont nous avons recherché la frontière pour chaque élément. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la pression partielle d'oxygène⁴ dans l'enceinte en fonction du débit d'oxygène introduit. À titre d'exemple, nous présentons le cas de la pulvérisation simple de vanadium sur la figure 2.4.

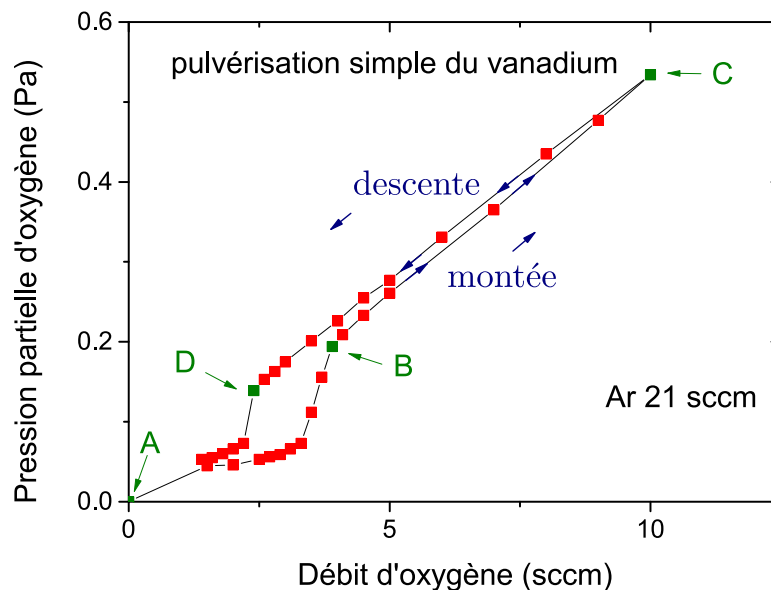


FIGURE 2.4 – Évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit d'oxygène introduit pour la pulvérisation de la cible de vanadium. La courbe obtenue forme un cycle d'hystérésis.

Tout d'abord, sans oxygène, seul du vanadium métallique est pulvérisé (point A). Lorsque l'oxygène est introduit (dans le sens de montée sur la figure), il est adsorbé par *effet getter* sur la surface des parois de l'enceinte ainsi que sur celle de la cible. En plus de l'adsorption à la surface de la cible, des ions oxygène peuvent également s'implanter dans la cible; en considérant l'adsorption et l'implantation, on parle alors

4. La pression partielle d'oxygène étant déduite en soustrayant à la pression totale mesurée, la pression initiale, sans oxygène, qui n'est autre que la pression partielle d'argon.

d'empoisonnement de la cible. Jusqu'au point B, l'empoisonnement de la cible continue, la pulvérisation de vanadium métallique ayant toujours lieu (mode RPE). Après le point B la cible est totalement oxydée en surface et c'est alors un oxyde de vanadium qui est pulvérisé (mode RPC), l'oxygène alors introduit n'étant plus consommé mais servant uniquement à augmenter linéairement (loi de Dalton) la pression partielle d'oxygène comme le montre l'évolution observée jusqu'au point C. Arrivé à ce point, le débit d'oxygène est diminué (sens de la descente sur la figure) jusqu'au point D, où la pulvérisation repasse en mode élémentaire (RPE). On remarque que le débit correspondant à la transition vers le mode RPE au point D est plus faible que celui du point B, ce qui s'explique par le fait que la cible demeure oxydée en surface lors de la descente, diminuant ainsi la quantité d'oxygène nécessaire pour rester en mode RPC. On observe alors un cycle d'hystérésis.

Dans le cas du lanthane, le degré d'oxydation obtenu est +3 ce qui le degré d'oxydation du lanthane dans la pérovskite LaVO_3 . Par contre le cas du vanadium est problématique, en effet, il peut prendre facilement l'état d'oxydation +5 (V_2O_5) ou bien VO_2 +4, ou encore bien d'autres valences, ce dont on s'aperçoit en regardant le diagramme de phase du binaire vanadium-oxygène donné figure 2.5. L'obtention d'un degré d'oxydation +3 est donc plus compliqué que dans la cas du lanthane. Nous discuterons dans les chapitres suivant de l'effet de la pulvérisation simultanée d'une deuxième cible, c'est-à-dire de la copulvérisation sur l'évolution des débits de transitions correspondants aux points B et D figure 2.4.

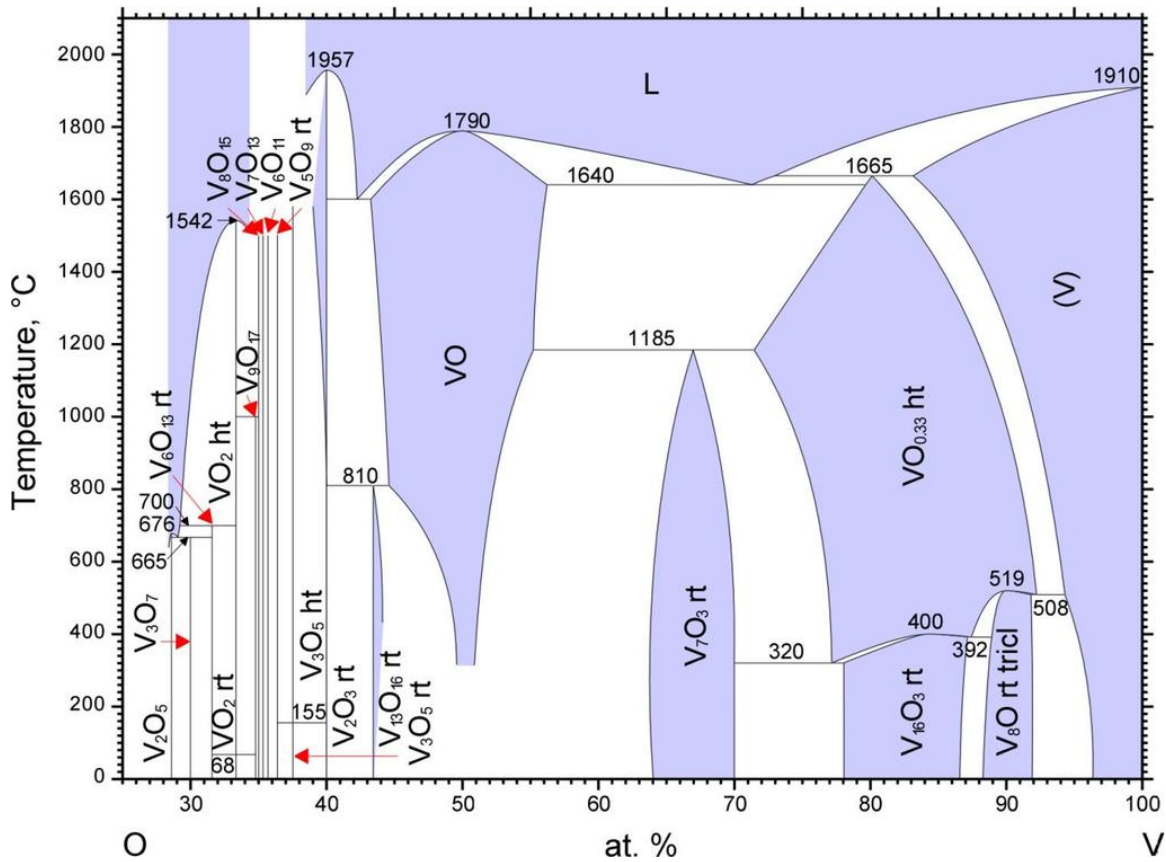


FIGURE 2.5 – Diagramme binaire vanadium-oxygène [75].

2.1.3 Pulvérisation radiofréquence (RF) de matériaux composés

Intérêt et principe

Pour l'élaboration des matériaux de type LaLn_xVO_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ou Sm), nous avons effectué la pulvérisation simultanée de la terre rare Ln et d'une cible céramique de LaVO_4 . La cible céramique étant isolante, même le fait d'utiliser un générateur impulsionnel (DC pulsé) ne permet pas sa pulvérisation.

Pour cela il faut utiliser un générateur radiofréquence (RF) *Advanced Energy Cesar 133* utilisant un signal sinusoïdal d'une fréquence de 13,56 MHz, les électrons étant plus légers que les ions positifs ils sont mis en mouvement plus efficacement que ces derniers et donc beaucoup plus énergétique qu'avec un générateur DC-pulsé (la fréquence étant d'une centaine de kHz). Un condensateur bloqueur de charge permet de maintenir la polarisation de la cible. Les électrons venant neutraliser les charges qui s'accumulent à la surface de la cible. Avec ce type de pulvérisation, c'est pendant l'alternance négative, où les ions sont attirés vers la cible, qu'a lieu la pulvérisation de la cible. Le générateur est associé à une boîte d'accord permettant une adaptation d'impédance entre la cible à pulvériser et le générateur, réduisant au maximum la puissance réfléchiée lors du processus et permettant d'utiliser toute la puissance du générateur pour la pulvérisation.

Procédure de pulvérisation

La pulvérisation se fait en régulation de puissance⁵, mais doit se faire de manière progressive. En effet, dans notre cas nous utilisons une puissance de 150 W, mais l'appliquer subitement à la cible céramique pourrait provoquer un choc thermique et ainsi la casser. Nous avons choisi de pré-chauffer la cible par palier de 25 W maintenus durant une minute, jusqu'à atteindre les 150 W souhaités, tout en plaçant les substrats en dehors de l'axe de pulvérisation de la cible céramique. Il faut noter que la pulvérisation a été réalisée en utilisant uniquement de l'argon, inerte, car l'oxygène nécessaire à la pulvérisation en RPC est « produit » lors de pulvérisation de la cible céramique LaVO_4 . De cette façon, on s'assure de ne pas contaminer la cible pendant la pulvérisation en y introduisant un surplus d'oxygène, ce qui permet ainsi d'obtenir la phase réduite LaVO_3 , sur les films déposés. L'oxygène sert donc à son tour de gaz réactif pour la pulvérisation d'une deuxième cible de lanthanide Ln et la cible céramique LaVO_4 .

2.1.4 Recuits post-dépôts

Les dépôts obtenus étant dans la majorité des cas amorphes, deux types de traitements thermiques (un recuit sous air ambiant ou un recuit sous atmosphère réductrice) ultérieurs à la pulvérisation ont été utilisés pour permettre la cristallisation des matériaux de types pérovskites.

Le recuit sous air ambiant a été effectué durant 5 minutes à 900 °C en utilisant un four à moufle *Barnstead type 47900* (voir figure 2.6.a).

L'autre recuit, de type réducteur, a été réalisé dans un four tubulaire monté au laboratoire (voir figure 2.6.b. composé d'un cylindre en quartz dans lequel est placé un

5. Seul paramètre accessible sur le générateur utilisé.

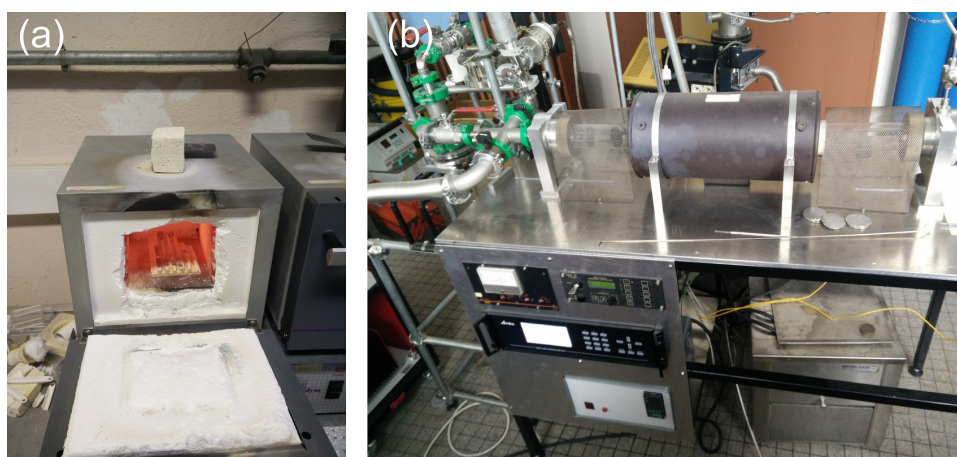


FIGURE 2.6 – (a) Four utilisé pour le recuit à atmosphère ambiante. (b) Four utilisé monté au laboratoire utilisé pour le recuit réducteur.

porte-échantillon nettoyé avec de l'acétone puis de l'éthanol avant chaque recuit et contenant l'échantillon qui doit subir le traitement thermique. Un pompage primaire est réalisé avant chaque recuit, permettant le contrôle dynamique des gaz injectés qui s'en suit. La température du four est mesurée avec un thermocouple de type K et contrôlée grâce à un régulateur de température de la société *Eurotherm* alors que le débit des gaz est suivi avec un contrôleur *MKS Type 647C*. Le recuit a lieu dans une atmosphère gazeuse fixée à 933 torr et composée d'un mélange de gaz Ar/H₂ (90%/10%) de débits respectifs de 900 sccm et 100 sccm, injectés de manière dynamique. Pour le recuit, une température de 900 °C est fixée et atteinte grâce à une rampe en température de 90 minutes, puis fixée pendant 60 minutes, après quoi le chauffage est arrêté, le système mettant entre six et sept heures pour revenir à température ambiante.

2.2 Caractérisations de laboratoire

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Généralités

La diffraction des rayons X est une technique permettant d'identifier les structures cristallographiques présentes au sein d'un échantillon que l'on souhaite analyser. La technique utilise l'interférence de rayons X monochromatiques parallèles provenant de la réflexion de photons X envoyés avec un angle d'incidence θ par rapport à la surface de l'échantillon étudié (voir figure 2.7). Deux formulations permettant d'interpréter l'interférence des rayons réfléchis existent, aboutissant dans les deux cas à une condition pour leur obtention. La première étant celle de W.H. et W.L. Bragg donne les distances interréticulaires d entre plusieurs plans de même familles cristallographiques du réseau direct pour lesquelles on peut observer des interférences pour un angle θ donné, alors que la deuxième formulation due à von Laue concerne elle des vecteurs du réseau réciproque.

La première formulation est la plus couramment utilisée en pratique et celle dont nous

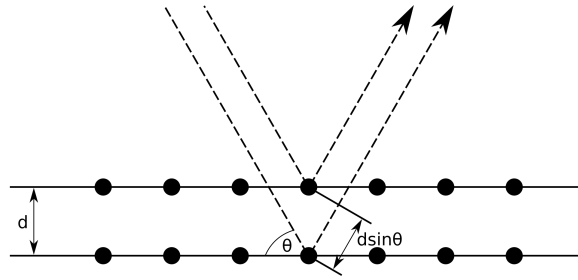


FIGURE 2.7 – Réflexions spéculaires de rayons X par des atomes issus de deux plans interréticulaires voisins [76]. La différence de marche entre les deux rayons réfléchis vaut $2d \sin \theta$ et est un multiple entier de la longueur d'onde λ .

nous servons :

$$2 \times d \times \sin \theta = m \times \lambda \quad (2.3)$$

où d représente la distance interréticulaire, θ l'angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon, λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé et n un entier relatif non nul représentant l'ordre d'interférence.

Dans la pratique, plusieurs configurations expérimentales utilisant la condition de Bragg.

Analyse utilisant la configuration Bragg-Brentano

En configuration de *Bragg-Brentano* également connue sous le nom de configuration $\theta - 2\theta$, on utilise une source fixe de rayons X, dont l'axe de propagation est séparé de la surface de l'échantillon à analyser par un angle θ ainsi qu'un détecteur également placé avec un angle θ par rapport à la surface de l'échantillon (voir figure 2.8). En conséquence, le détecteur est séparé d'un angle 2θ par rapport au rayon non dévié, ce qui explique la dénomination $\theta - 2\theta$. Dans cette configuration, c'est à la fois le support de l'échantillon et le détecteur qui se déplacent, à des vitesses angulaires définies via un script programmable, le détecteur tournant deux fois plus vite que l'échantillon afin de toujours conserver l'angle 2θ par rapport au rayon non dévié. Pour l'analyse structurale de nos échantillons, nous utilisons un diffractomètre *D8 Advance* de la société *Brucker* et après acquisition, les diffractogrammes sont visualisés/analysés par l'intermédiaire du logiciel *DiffracEva*. La source utilisée est la raie $K\alpha_1$ du cuivre⁶ ($CuK\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$).

L'épaisseur des couches minces étudiées se situe pour la plus grande majorité d'entre-elles entre 200 et 300 nm, alors que, pour les matériaux étudiés, la diffraction des rayons X se produit sur des profondeurs de l'ordre de grandeur d'une dizaine de micromètres. En conséquence, les rayons X sondent sur une profondeur bien plus grande que celle de l'épaisseur des films minces et l'intensité relative du diffractogramme obtenu du substrat (majoritairement du silicium orienté $\langle 100 \rangle$ se superposant à celui de la couche est alors très importante, ce qui nuit à la mesure. En réalité on peut s'affranchir de la diffraction du substrat, en décalant légèrement l'angle entre le porte-échantillon et la source, c'est-à-dire que l'on se trouve en configuration $\omega-2\theta$ avec $\omega = \theta \pm \delta$ légèrement différent de θ . Ce qui permet de le faire est qu'en configuration *Bragg-Brentano*, seuls les rayons

6. En notation de Siegbahn.

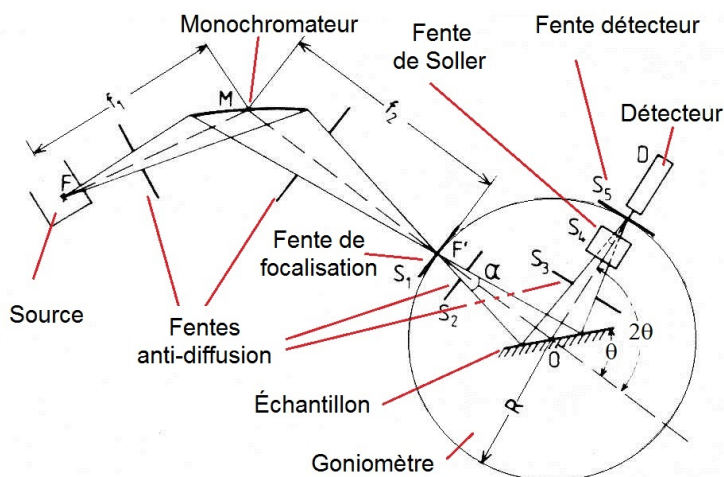


FIGURE 2.8 – Configuration de Bragg-Brentano, dite $\theta - 2\theta$. La source est fixe, seuls le support pour échantillon et le détecteur se déplacent.

issus de la diffraction par des plans parallèles à la surface de l'échantillon sont observés. Ajouter un décalage en angle α a donc pour effet de ne sonder que les plans légèrement inclinés par rapport aux plans cristallographiques du substrat et donc en conséquence ne plus avoir d'influence de ceux du substrat. Cette technique fonctionne dans notre cas car les cristallites⁷ ne sont pas orientées toutes dans la même direction ; l'échantillon est polycristallin et sans orientation préférentielle, on aura donc toujours les informations sur la position des différents pics de diffraction.

Des ajustements des paramètres de maille sont effectués par l'intermédiaire du logiciel en libre accès *Fullprof Suite* ou directement en utilisant le logiciel *DiffraEva*.

Analyse en configuration $\theta - \theta$ et mesure en température

Si l'on souhaite utiliser un four afin de chauffer l'échantillon, l'élévation de température de l'échantillon et du four lui-même provoque leur dilatation et il se produit alors un décalage en hauteur de la surface de l'échantillon. Il n'est alors plus possible d'utiliser la configuration de *Bragg-Brentano* et il devient plus approprié d'utiliser un faisceau parallèle de rayons X. Aussi, à la place de la rotation du porte-échantillon et du détecteur, il faut faire tourner simultanément le détecteur ainsi que la source de rayons X à la même vitesse angulaire, ces dernières étant inclinées à tout instant d'un angle θ par rapport au plan de l'échantillon, c'est ce que l'on appelle configuration $\theta - \theta$.

Pour l'analyse en température dans cette configuration, nous nous servons du diffractomètre *Bruker D8 Discover* utilisant la raie du cobalt de longueur d'onde $CoK\alpha = 1,79025 \text{ \AA}$ comme source et associé à un four *Anton Paar DHS1100* permettant le chauffage d'échantillons de l'ambiante jusqu'à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ et pouvant être utilisé soit sous atmosphère ambiante soit sous un flux gazeux choisi. Afin de s'assurer de minimiser les pertes thermiques et de permettre que la surface de l'échantillon soit à la même température que le substrat, la platine chauffante du four est recouverte d'un dôme en carbone qui est transparent aux rayons X.

7. Zone spatiale de structure cristalline périodique qui diffracte.

Analyse avec berceau d'Euler

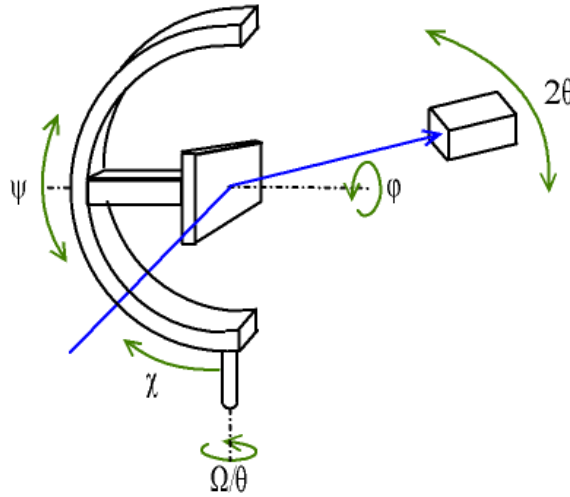


FIGURE 2.9 – Illustration d'un berceau d'Euler. L'échantillon en rotation constante décrite par l'angle φ est analysé en configuration $\theta - \theta$ avec une rotation supplémentaire d'angle χ [77].

Les cristallites présentes dans les couches minces étudiées peuvent présenter une orientation préférentielle, c'est-à-dire une direction de croissance des plans atomiques privilégiée par rapport à d'autres, contrairement à ce que qui est observé lors de la diffraction par des poudres, où toutes les orientations sont observées. S'il existe une orientation préférentielle de croissance, on dit que le matériau est texturé.

La configuration $\theta - \theta$ n'est pas suffisante pour observer l'éventuelle présence d'une orientation préférentielle, car les plans diffractant que l'on analyse sont ceux qui sont parallèles à la surface de l'échantillon, il est nécessaire d'effectuer une rotation supplémentaire d'angle χ (voir figure 2.9) afin de sonder les plans inclinés par rapport à l'échantillon. En observant simultanément les différents diffractogrammes obtenus pour les différents angles χ , une variation de l'intensité relative des pics de diffraction permet de dire si l'échantillon est texturé [78] car dans le cas échéant il n'y pas d'orientation préférentielle. Pour nos mesures nous utilisons également le diffractomètre *Bruker D8 Discover*, lequel possède un berceau d'Euler intégré, permettant la rotation d'angle χ .

2.2.2 Spectroscopie UV-Visible

Mesure du coefficient de transmission en énergie

L'évaluation de la valeur des bandes d'énergie interdites (optiques) peut être réalisée en utilisant la spectroscopie UV-visible en transmission. Pour ce faire, nous avons utilisé un spectromètre *Agilent Varian Cary 5000* à double faisceau (voir figure 2.10). Après avoir effectué la mesure de l'intensité lumineuse sans échantillon ni substrat, puis celle transmise à travers le substrat seul et enfin celle à travers l'échantillon, il est possible d'en déduire

le coefficient de transmission en énergie T_{film} du film, en utilisant l'approximation :

$$T_{film} = \frac{T_{\text{échantillon}}}{\sqrt{T_{\text{substrat}}}} \quad (2.4)$$



FIGURE 2.10 – Spectromètre *Agilent Varian Cary 5000* utilisé pour les mesures de transmission dans l'UV-visible.

Méthode de Tauc et bande d'énergie interdite

De la mesure du coefficient de transmission et en négligeant la très faible réflexion du faisceau incident par l'échantillon, on peut déduire la valeur de l'absorbance A et donc la valeur du coefficient d'absorption α , par la formule :

$$\alpha = \frac{A}{\text{épaisseur}} = -\frac{1}{\text{épaisseur}} \times \ln(T_{\text{film}}) \quad (2.5)$$

Lorsque les matériaux analysés sont semi-conducteurs, on peut écrire $(\alpha h\nu)^{1/r} \approx (E_G - h\nu)$, où $h\nu$ est l'énergie des photons absorbés, E_G représente le gap optique et r est un coefficient qui dépend du type de transition observée et qui donné dans le tableau 2.1. Par interpolation linéaire, on peut ainsi obtenir une estimation de la valeur du gap optique d'un matériau. On appelle cette procédure, méthode de Tauc [79].

Valeur de r	type de transition
1/2	directe autorisée
3/2	directe interdite
2	indirecte autorisée
3	indirecte interdite

TABLE 2.1 – Valeurs de r possibles pour la tracé de Tauc.

2.2.3 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

Mesure des spectres

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique qui permet par exemple le dosage d'un composé présent en solution (loi de Beer-Lambert), d'obtenir la formulation d'un composé ou encore, ce qui nous intéresse dans nos travaux, de remonter aux modes vibrationnels caractéristiques de la structure cristallographique du matériau, après acquisition du spectre vibrationnel par absorption.

Pour effectuer la mesure d'un spectre vibrationnel, nous utilisons un spectromètre à transformée de Fourier *Bruker Vertex 70V FTIR* (figure 2.11). Dans le spectromètre, le vide est effectuée sous pompage primaire (avec un vide inférieur à 10 Pa) afin de s'affranchir des spectres vibrationnels de l'eau et du dioxyde de carbone. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (TF) présente l'avantage d'utiliser directement une source polychromatique comparativement à la méthode conventionnelle où l'on fait varier la longueur d'onde, souvent en utilisant un élément dispersif. La technique repose sur les interférences par division d'amplitude *via* l'utilisation d'un interféromètre de Michelson, en configuration dite *lame d'air*, où les deux miroirs qui le composent sont perpendiculaires au faisceau incident.

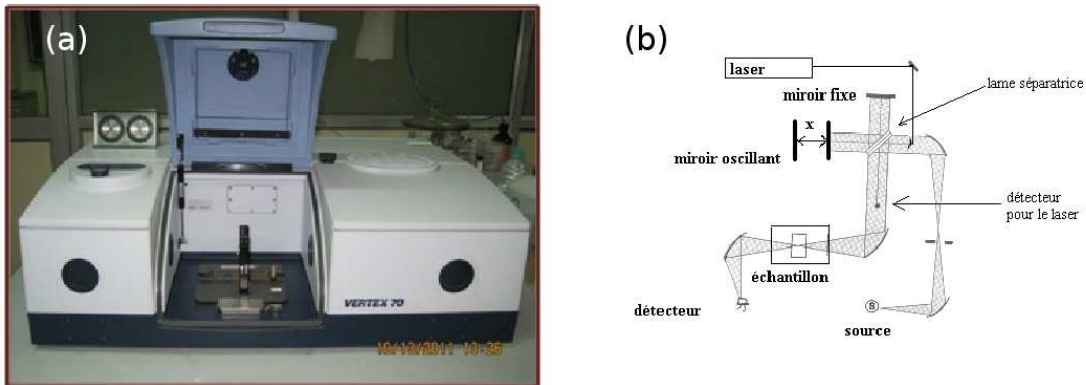


FIGURE 2.11 – (a) Spectromètre à transformée de Fourier *Bruker Vertex 70V FTIR* [80]; (b) Schéma présentant le fonctionnement du spectromètre [81].

Deux sources de lumière sont utilisées; une source polychromatique servant à exciter les différents modes de vibration du matériau (la longueur d'onde étant comprise entre 2 et 200 μm) ainsi qu'un laser He-Ne ($\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8 \text{ nm}$), servant de référence et permettant de connaître précisément le déplacement d d'un des miroirs, en mesurant l'intensité I_{laser} de la figure d'interférence. Par exemple, lorsque l'intensité est maximale, ce qui correspond à la mesure d'une frange brillante, on trouve :

$$\lambda_{\text{He-Ne}} = \frac{\delta}{p} = \frac{2 \times n \times d}{p} \quad (2.6)$$

où δ représente la différence de marche, p l'ordre d'interférence et n l'indice optique du milieu où est fait la mesure (l'atmosphère ambiante ou raréfiée).

En parallèle de la mesure de I_{laser} , un autre détecteur du spectromètre mesure l'intensité $I(\delta)$ résultant des différents systèmes d'interférences dus à la source polychromatique

et dont l'expression se note :

$$I(\delta) = \int_0^\infty I_0(\sigma) [1 + \cos(2\pi\sigma\delta)] d\sigma = I_{\text{constante}}(\delta) + I_{\text{variable}}(\delta) \quad (2.7)$$

$$\text{avec } I_{\text{variable}}(\delta) = \int_0^\infty I_0(\sigma) \cos(2\pi\sigma\delta) d\sigma \quad (2.8)$$

La partie constante étant soustraite de l'interférogramme final, il ne reste plus que la partie variable $I_{\text{variable}}(\delta)$, qui d'après l'expression 2.8 n'est ni plus ni moins que la transformée de Fourier de $I_0(\sigma)$, qui est l'intensité du spectre vibrationnel recherché. Cette dernière s'obtient alors après transformée de Fourier inverse de $I_{\text{variable}}(\delta)$:

$$\text{avec } I_0(\sigma) = \int_0^\infty I_{\text{variable}}(\delta) \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta \quad (2.9)$$

En pratique, la transformée de Fourier est effectuée numériquement et est donc discrète.

Simulations et calcul des spectres

La simulation des spectres vibrationnels des différentes pérovskites ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME, Nancy), grâce au code de calcul **ab-initio** CRYSTAL 14 basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec Erwan André et Cédric Carteret du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME, Nancy). Les calculs ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle hybride PBE₀ du fait de la bonne description des pérovskites obtenue [82] et un jeu de fonctions de base de qualité triple τ [83].

2.2.4 Mesure d'épaisseur par interférométrie optique

Afin d'évaluer l'épaisseur des films obtenus en couche minces nous avons utilisé un dispositif de mesure de surface 3D *smartWLI-extended* de la société *gbs* (voir figure 2.12.a), qui permet par analyse d'interférences en lumière blanche de reconstruire la surface d'une couche mince et également d'obtenir son épaisseur. Sur la figure 2.12.b la mesure d'un échantillon de lanthane-vanadium-oxygène brut de dépôt est présentée. Lors de chaque dépôt ne nécessitant pas de chauffage, les substrats sont fixés en utilisant du kapton, ce qui a pour effet de masquer une partie du substrat. Sur cette zone, il n'y a pas de dépôt et on peut apercevoir (voir figure 2.12.b) une *marche*. Cette dernière nous permet par comparaison avec la hauteur du film, de déduire l'épaisseur de ce dernier. La technique est en réalité limitée, car tous les substrats ne permettent pas de visualiser des interférences et donc d'évaluer l'épaisseur d'un film ; en effet il faut que le substrat soit suffisamment réfléchissant et dans notre cas nous utilisons des substrats de silicium polis.

2.2.5 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le pouvoir de résolution des microscopes optiques est vite limité par la diffraction, en effet, le détail le plus petit observable étant de l'ordre de $\lambda/2$, dans le visible la taille maximale d'un objet visible serait de 200 nm, pour s'en affranchir, on pourrait penser à

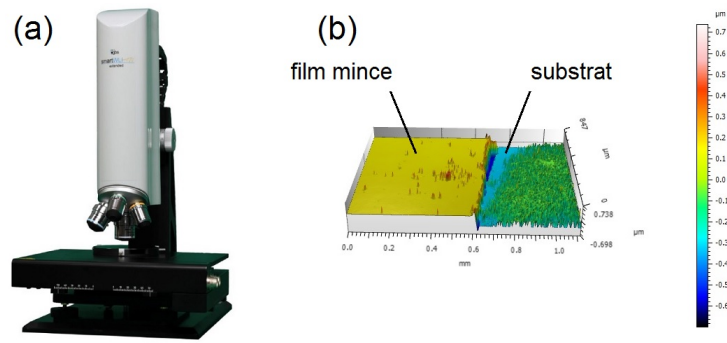


FIGURE 2.12 – (a) Appareil de mesure de surface 3D *smartWLI-extended*. (b) Reconstitution d'un film mince de La,V,O brut de dépôt.

utiliser des rayons X par exemple. En réalité, pour balayer un échantillon à analyser, on utilise dans un microscope à balayage électronique, un faisceau d'électrons, focalisé par des lentilles électromagnétiques, qui permettent une focalisation du faisceau facile, précise et rapide par rapport à des photons, non chargés, voire schéma 2.13.

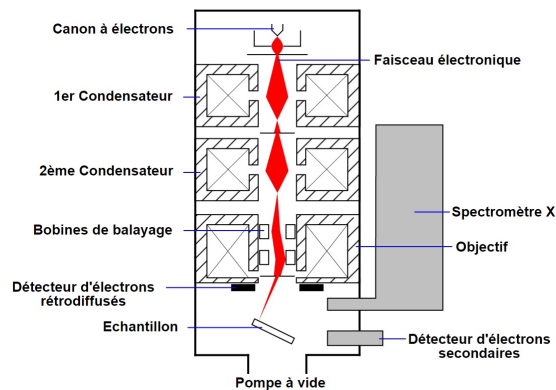


FIGURE 2.13 – Vue en coupe de la colonne d'un microscope électronique à balayage.

En arrivant sur l'échantillon, les électrons du faisceau incident subissent des interactions élastiques (rétrodiffusion)⁸ ou inélastiques et dont les dernières sont associées à l'éjection d'électrons secondaires, d'électrons Auger ou encore de photons X caractéristiques d'une transition électronique au sein d'atomes de l'échantillon.

L'interaction électron-matière a lieu dans un certain volume, à partir de la surface de l'échantillon, que l'on appelle en raison de sa forme "poire d'interaction", ici représentée figure 2.14. On distingue sur la figure le rayonnement de fond continu ou de freinage, provoqué par le ralentissement des électrons du faisceau primaire suite à leur interaction avec ceux de la cible.

On dispose généralement dans un MEB, trois détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons 'X'.

8. Après un certain nombre de diffusions, l'électron primaire ressort de l'échantillon en ayant ou pas perdu un peu d'énergie car il y a création de phonons ou perte pour un déplacement atomique.

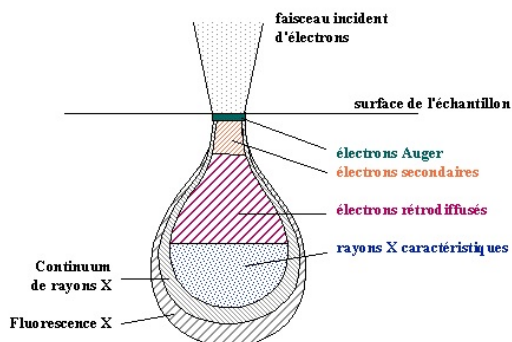


FIGURE 2.14 – Poire d’interaction électronique.

Pour évaluer la stoechiométrie d’un échantillon, c’est le détecteur de photons X qui est utilisé, car on peut séparer photons X caractéristiques et ceux issus du rayonnement continu et ainsi, remonter aux transitions électroniques caractéristiques des différents éléments. Ensuite ces photons sont discriminés suivant leur énergie par Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) avec une résolution de 127 eV grâce à un détecteur photoélectronique.

Pour nos mesures, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage *FEG XL30*.

2.2.6 Microscope électronique en transmission (MET)

Présentation

Afin d’identifier, de repérer les différentes phases présentes et d’obtenir la répartition des éléments au sein des couches minces élaborées, des lames minces d’environ 50 nm d’épaisseur (voir figure 2.15.a) sont réalisées grâce à un microscope électronique à balayage *FEI HELIOS NanoLab 600i* équipé d’un faisceau d’ions focalisés (FIB) qui permet la découpe des échantillons en lames minces. Une fois ces dernières réalisées, nous avons eu recours à la microscopie électronique en transmission (MET). Pour se faire, un microscope *ACCEL ARM 200F* de la société *Jeol* (voir figure 2.15.b) associé, notamment, à un filtre en énergie *GATAN GIF Quantum ER* a été utilisé. Ce microscope a permis l’analyse des échantillons en utilisant un faisceau d’électrons, obtenus via un canon à émission de champ froid permettant une dispersion en énergie de 0,3 eV puis accélérés par une tension de 200 kV.

Deux différents modes d’observation sont possibles avec le microscope, le mode haute-résolution (HRTEM) où le faisceau incident est parallèle lorsqu’il arrive sur l’échantillon ou le mode balayage (STEM) où le faisceau est convergent et focalisé sur l’échantillon; ces deux derniers permettant d’obtenir des informations différentes.

Mode HRTEM

Le mode TEM permet alternativement d’acquérir des images avec une résolution latérale allant jusqu’à 0,12 nm ou d’observer la figure de diffraction d’un échantillon en modifiant la focalisation d’une lentille intermédiaire. La figure de diffraction est obtenue

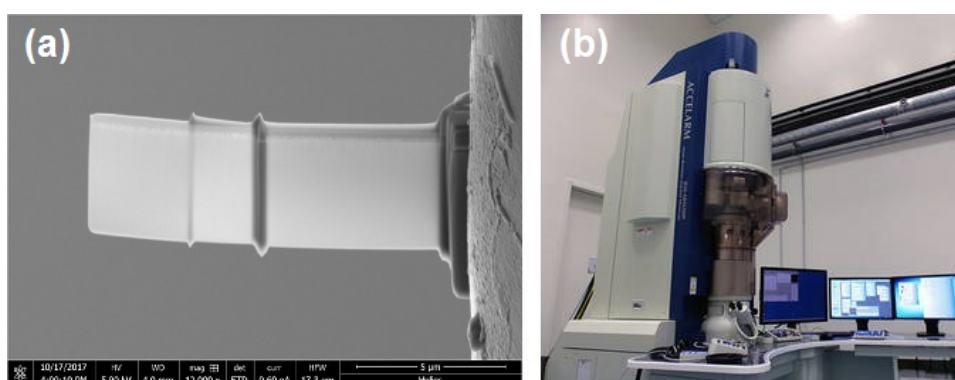


FIGURE 2.15 – (a) Lamelle de LaVO_3 obtenue par la technique FIB. (b) Microscope électronique en transmission *ACCEL ARM 200F Jeol* utilisé pour l'analyse des couches minces.

en sélectionnant une zone de l'échantillon (diffraction d'aire sélectionnée). De même il est possible d'obtenir des images haute résolution des échantillons étudiés.

Mode STEM

Le mode de microscopie en transmission par balayage permet une focalisation sur l'échantillon avec une taille de faisceau inférieure à 0,1 nm. Le mode STEM permet d'acquérir simultanément plusieurs signaux donnant différentes informations sur l'échantillon. Après interaction avec l'échantillon, les électrons du faisceau incident seront diffusés selon différents angles par rapport à l'axe optique du microscope. Les électrons collectés proche de l'axe optique permettront d'obtenir une image surtout sensible aux éléments légers. Dans cette image appelée Bright Field (BF), les éléments légers apparaîtront en clair sur un fond sombre. Les électrons diffusés aux grands angles sont récoltés (image HAADF – High Angle Annular Dark Field) et permettent de faire de l'imagerie chimique puisque l'intensité et donc le contraste sur cette image est proportionnel au numéro atomique des éléments ($\propto Z^{1,7}$). Dans ce cas, les éléments lourds apparaîtront en clair sur fond sombre. L'apport du mode STEM (faisceau convergent) par rapport au mode TEM, pour lequel le faisceau est parallèle, est principalement de pouvoir localiser très précisément (sonde de taille sub-nanométrique) d'où proviennent les électrons récoltés après interaction avec l'échantillon. Ainsi, la collecte par le spectromètre GATAN Quantum ER des électrons ayant subi une diffusion inélastique (c'est-à-dire ceux ayant permis d'exciter des niveaux de coeurs des éléments en présence) permet d'obtenir des informations chimiques sur les atomes rencontrés. Cette technique s'appelle la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). L'EELS associé au mode STEM permet de localiser à l'échelle nanométrique des éléments chimiques dans les échantillons analysés. L'EELS a été choisie pour cette étude du fait de sa très grande résolution en énergie. En effet, ici, la résolution était de 0,6 eV au lieu de 125 eV pour l'EDS. L'EELS a donc permis de séparer clairement le seuil K de l'azote (≈ 400 eV), les seuils L du vanadium (≈ 520 eV) et le seuil K de l'oxygène (≈ 532 eV). Lors de nos travaux, des spectres-images (un spectre EELS pour chaque pixel de l'image) ont été acquis avec un pas d'analyse de 2 nm et un temps d'acquisition de 0,5 s/pixel afin d'éviter la dégradation de l'échantillon lors du passage du faisceau d'électrons.

2.2.7 Mesures électriques de résistances longitudinales et de constantes de Hall

Système de mesure des propriétés physiques (PPMS)

Pour les mesures électriques, nous avons utilisé un PPMS 7T de la société *Quantum Design* (voir figure 2.16.a) permettant d'effectuer des mesures électriques sous refroidissement (jusqu'à environ 10 K) par de l'hélium liquide et également d'appliquer un champ magnétique modifiable (jusqu'à 7T) à l'échantillon, et ce sous plusieurs incidences possibles.

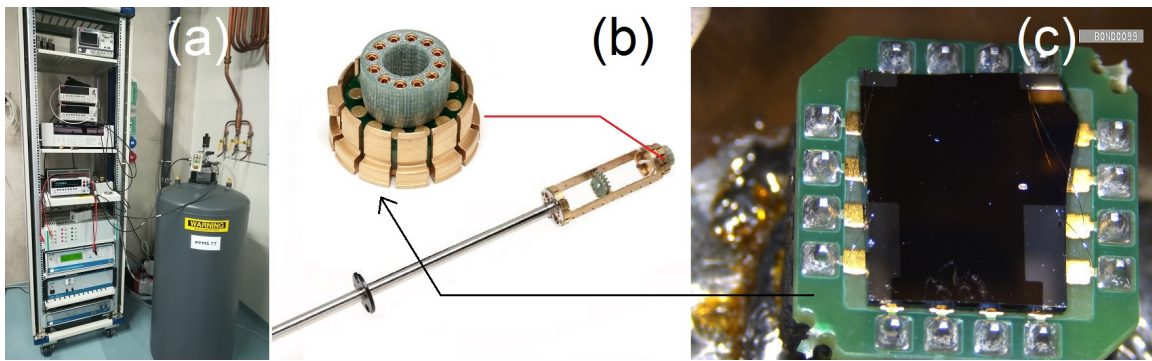


FIGURE 2.16 – (a) *Quantum Design PPMS 7T* (b) Extrêmité de la canne à échantillon (c) Échantillon monté sur puce après dépôt d'électrodes en argent et soudure de fil d'aluminium.

Avant toute mesure, l'échantillon est préparé grâce à un dépôt d'électrodes métalliques (en argent) par évaporation thermique puis collé sur une puce intégrant les connectiques nécessaires pour les mesures effectuées avec le PPMS et enfin des microsoudures par ultrasons sont réalisées afin de relier ces connectiques et les électrodes déposées avec des fils d'aluminium.

Mesure de la résistance longitudinale

La canne porte-échantillon, placée dans le PPMS (voire figure 2.16.b) est reliée à un sourcemètre de tension/courant *Keithley 2400*, ce qui permet d'obtenir une mesure de la résistance électrique de la couche mince d'épaisseur d de l'échantillon, en s'affranchissant de la résistance du substrat, lorsque celle-ci est beaucoup plus importante que celle du film analysé.

Pour ce faire plusieurs méthodes sont possibles, mais dans notre cas, nous utilisons la méthode dite de *Van Der Pauw* [84] qui consiste, pour une résistance longitudinale, à injecter un courant ou appliquer une tension entre deux électrodes déposées sur la couche mince et à mesurer une tension ou respectivement un courant entre deux électrodes qui sont parallèles aux deux premières (voir figure 2.17.a).

Lorsque l'on forme un carré avec les électrodes et que la conduction électrique est isotrope, une seule mesure est nécessaire et l'on peut déduire la résistivité ρ_{couche} de la

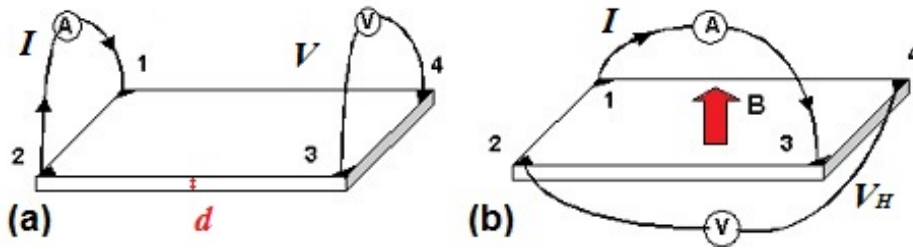


FIGURE 2.17 – (a) Configuration de Van Der Pauw pour la mesure d'une résistance longitudinale. (b) Configuration de Van Der Pauw pour la mesure d'une résistance de Hall [85].

couche d'épaisseur d en utilisant la formule :

$$\rho_{couche} = \frac{\pi d}{\ln 2} \times R_{mesurée} = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \frac{U}{I} \quad (2.10)$$

Mesure de la constante de Hall

Par application d'un champ magnétique statique B créée par une bobine supraconductrice, modifiable et orientable par rapport à la couche, on peut effectuer des mesures de constantes de Hall. Néanmoins, la géométrie précédente n'est plus satisfaisante et il est nécessaire d'effectuer des mesures croisées (voir figure 2.17.b). En effet, la tension de Hall V_H étant perpendiculaire au courant injecté I , cette configuration est la seule possible. On peut déduire d'une mesure de la tension V_H la constante de Hall R_H par la relation :

$$R_H = V_H \times \frac{d}{I \times B} \quad (2.11)$$

D'autre part, dans un semi conducteur, la constante de Hall étant également égale à $R_H = 1/nq - 1/pq$ où n et p sont les densités d'électrons (resp. de trous) et q la charge élémentaire, le signe de R_H permet de déduire le type de porteur majoritaire dans la couche étudiée.

2.2.8 Mesures électriques sous simulateur solaire

Les caractéristiques courant-tension en conditions d'obscurité ou d'éclairement ont été effectuées grâce à simulateur solaire de type AM1.5G⁹ (dont le spectre standard est donné figure 2.18.b) composé d'une source *Research Oriel à arc 200-500W* utilisant une lampe à Arc au Xénon *300W Newport* associée à un filtre de masse atmosphérique global AM 1.5G de la marque Newport également. La polarisation de l'échantillon et la mesure du courant circulant dans l'échantillon sont réalisées grâce à potentiostat/galvanostat *Biologic SP-150*. L'éclairage de l'échantillon est réalisé sous incidence normale (montage figure 2.18.a)

9. Le spectre du rayonnement émis par un simulateur AM1.5G s'approche du spectre obtenu lorsque le rayonnement solaire traverse une masse d'air d'une épaisseur d'une fois et demi celle de l'atmosphère et tient compte de la partie reréfléchiée vers la surface de la terre par l'atmosphère.

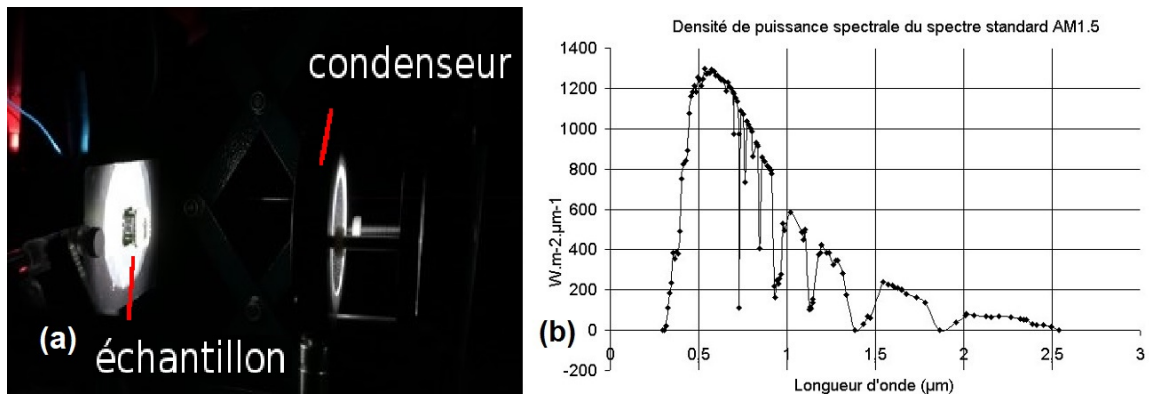


FIGURE 2.18 – (a) Montage utilisé pour la mesure de photocourant, la source (en amont) n’y est pas représentée. (b) Densité spectrale de puissance d’un simulateur solaire AM1.5.

2.2.9 Analyse par spectrométrie de masse d’ions secondaires (SIMS)

On utilise la spectrométrie de masse d’ions secondaires lorsque l’on souhaite obtenir un profil de concentration élémentaire en profondeur d’un échantillon à partir de sa surface. La technique repose sur l’utilisation d’un faisceau primaire d’ions mono ou diatomiques (par exemple O_2^+ , Cs^+ , Ga^+ ou Bi^+) ou alors plus généralement d’amas d’ions polyatomiques produits par une source primaire (parmi lesquels on peut citer SF_5^+ , Bi_3^+ ou encore C_{60}^+). Dans notre étude, nous utilisons un spectromètre *CAMECA IMS 7F* (figure 2.19) utilisant des ions Cs^+ produits par la sublimation d’une source de chromate de césium $CrCs_2O_4$ et accélérés sous une tension de 5 kV permettant de balayer une surface de $100 \mu m$ par $100 \mu m$ de l’échantillon.

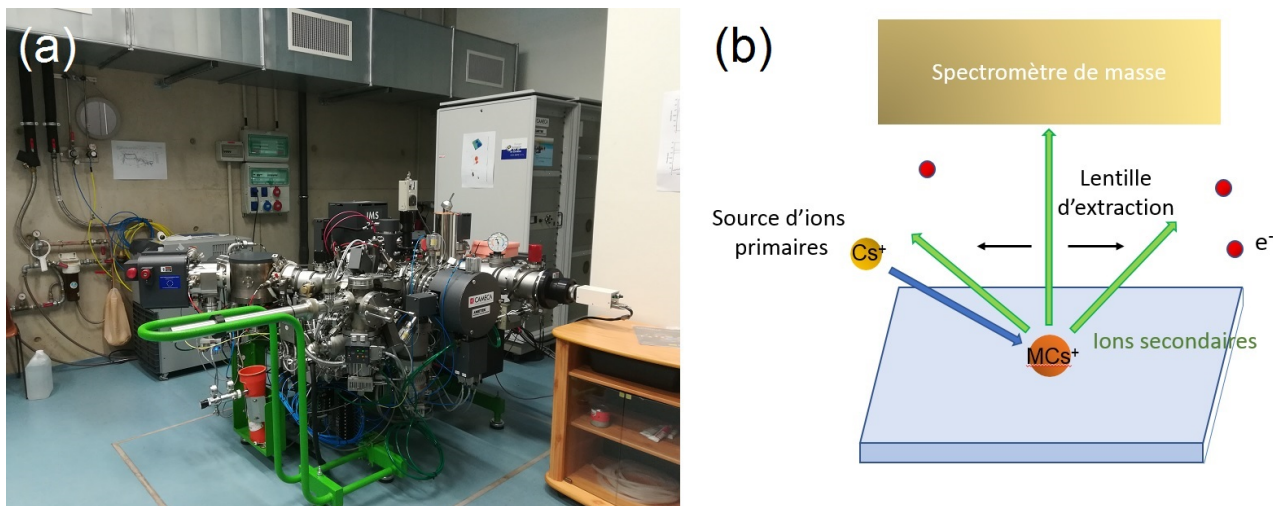


FIGURE 2.19 – (a) Spectromètre *CAMECA IMS 7F* utilisé. (b) Schéma représentant le principe du spectromètre.

Lorsque les ions primaires positifs arrivent sur la surface de l’échantillon qui est polari-

sée positivement afin de freiner les ions, il se produit une cascade de collisions provoquant la pulvérisation d'atomes, d'ions, l'éjection d'électrons, l'émission de photon ainsi que l'implantation des ions primaires, sur quelques couches atomiques. Dans le cas de faisceau d'ions Cs^+ , l'échantillon analysé est pulvérisé avec une vitesse d'érosion d'environ 0,5 nm/s. Les ions secondaires MCs^+ pulvérisés sont composés de césium et d'un isotope de l'élément M dont on souhaite obtenir le profil de concentration. Ces derniers sont analysés par un spectromètre de masse pouvant mesurer des ions de 1 à 400 unités de masse atomique. On obtient alors de manière semi-quantitative, la répartition en éléments au sein de l'échantillon. Un schéma explicatif du dispositif est donné figure 2.19.b.

2.3 Caractérisations par rayonnement synchrotron

2.3.1 Rayonnement synchrotron et ligne ANTARES (Synchrotron SOLEIL)

Le rayonnement dit *synchrotron* est produit lors de l'accélération de particules chargées légères telles que des électrons ou des positrons, qui rayonnent alors de l'énergie. L'intérêt de cette source de lumière, comparativement à toute source que l'on pourrait utiliser en laboratoire, réside dans l'intensité lumineuse du faisceau produit, qui est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de sources classiques.



FIGURE 2.20 – (a) Principe de fonctionnement du synchrotron SOLEIL. (b) Ligne de lumière ANTARES du synchrotron SOLEIL.

Pour ce faire, des électrons sont tout d'abord émis par un canon à électrons puis pré-accélérés linéairement dans le *LINAC* (voir la bulle 1 figure 2.20.a). Ils sont ensuite injectés dans un second accélérateur nommé *BOOSTER* (bulle 2 figure 2.20.a) jusqu'à une énergie d'environ 2,75 GeV. Ce dernier joue également le rôle de réservoir d'électrons, qui sont alors en attente d'être injectés dans ce que l'on appelle l'anneau de stockage (bulle 3 figure 2.20.a), qui possède un diamètre d'une centaine de mètres. Les électrons, alors regroupés par paquet, voient leur trajectoire déviée par des dispositifs magnétiques (onduleurs et *wigglers*, bulle 4 figure 2.20.a), afin d'obtenir un faisceau circulaire d'électrons. Les électrons étant accélérés, ils rayonnent et perdent de l'énergie, on utilise alors des cavités radiofréquence (bulle 5 figure 2.20.a) afin de les réaccélérer et de leur faire retrouver

une énergie proche de leur énergie en sortie de BOOSTER. Ensuite d'autres onduleurs et wigglers (bulle 6 figure 2.20.a) sont utilisés pour dévier magnétiquement les électrons et les faire rayonner dans la direction des *lignes de lumières* (bulle 7 figure 2.20.a) où le rayonnement dit *blanc*, qui est de large gamme spectrale est alors récupéré puis réduit à un faisceau monochromatique ou polychromatique moins large par un dispositif optique adéquat présent sur chaque ligne optique. Le faisceau optique d'intensité élevée est alors utilisé dans différentes expériences et sur les différentes lignes de lumière.

Dans notre cas après dépôt d'un projet, nous avons pu utiliser la ligne *ANTARES* (figure 2.20.b) du synchrotron *SOLEIL* (plateau de Saclay, France) qui délivre un faisceau optique allant de 20 à 1000 eV.

2.3.2 Spectroscopie de Photoémission électronique X (XPS)

La spectroscopie de photoémission électronique X (XPS) est une technique utilisée lorsque l'on souhaite obtenir une analyse chimique quantitative d'un échantillon, mais limitée à sa surface (analyse sur une dizaine de nanomètres). La technique est basée sur *l'effet photoélectrique* qui consiste en l'arrachement d'un électron d'un matériau soumis à un rayonnement lumineux. Une explication en est donnée par Albert Einstein en 1905 et qui lui vaut le prix Nobel de Physique en 1921. Il justifie la détection d'électron ayant lieu lorsque l'énergie des photons incidents qui interagissent avec le matériau est au moins égale à la valeur du travail d'extraction W_{mat} de ce dernier.

La technique de photoémission électronique va plus loin, en permettant, toujours grâce à un faisceau électromagnétique, d'extraire des électrons issus des niveaux de coeurs (XPS) ou de valence avec des photons d'énergies situées dans ultraviolet, et donc plus faibles en énergie, par spectroscopie de photoémission électronique UV (UPS). Les photons issus ici du rayonnement synchrotron permettent l'ionisation des différents éléments contenus dans l'échantillon à analyser et les électrons proches de la surface émis sont récupérés par un analyseur (voir figure 2.21.a) puis séparés en énergie et déviés vers un détecteur, qui permet d'obtenir un spectre en énergie cinétique correspondant aux espèces présentes. La relation entre l'énergie cinétique $E_{cinétique}$ mesurée des électrons et l'énergie de liaison $E_{liaison}$ du niveau de coeur correspondant est :

$$E_{cinétique} = h\nu - E_{liaison} - W_{détecteur} \quad (2.12)$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents et $W_{détecteur}$ le travail d'extraction du détecteur. Afin de s'affranchir du travail de sortie de l'analyseur et d'un éventuel décalage en énergie provenant de l'optique en amont sur la ligne permettant de sélectionner une énergie souhaitée, nous avons au préalable recalé le zéro en énergie sur le niveau de Fermi d'un métal de référence, ici nous avons choisi une couche d'or pour le faire (voir figure 2.21.b). La température n'étant pas nulle, le comportement de l'intensité mesurée sur le détecteur dérive de la statistique de Fermi-Dirac :

$$I_{mesurée} = I_0 + \frac{I_1}{1 + e^{\beta(E-E_F)}} \quad (2.13)$$

Mesures en XPS

Lorsque l'on travaille avec des énergies de plusieurs centaines d'électronvolts, on sonde les états de coeurs et il est possible d'obtenir une semi-quantification des éléments, en

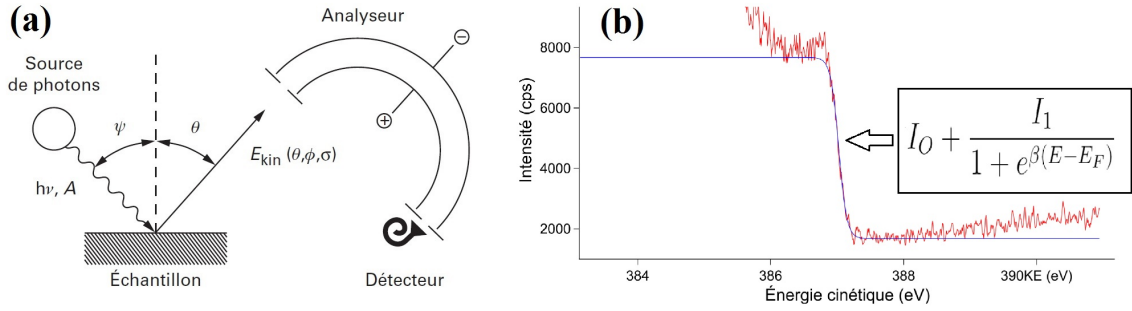


FIGURE 2.21 – (a) Schéma détaillant la configuration utilisée pour la spectroscopie de photoémission électronique. (b) Obtention du travail de sortie de l'analyseur à partir du niveau de Fermi d'un échantillon d'or pur.

comparant les aires S_i sous les différents pics correspondants pour chaque niveau de coeur d'un élément (i) donné et en tenant compte des différentes sections efficaces de photo-ionisation, par exemple :

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{S_A(n_A, l_A) \times \sigma_B(n_B, l_B)}{S_B(n_B, l_B) \times \sigma_A(n_A, l_A)} \quad (2.14)$$

où c_i est concentration atomique d'un élément i , n et l sont les nombres quantiques principal et secondaire associés au niveau de coeur considéré et σ la section efficace de photo-ionisation correspondante.

De même il est possible de d'ajuster les pics pour chaque élément afin d'obtenir l'évolution des différentes contributions ou degrés d'oxydation, dans différents échantillons, comme par exemple dans le cas du vanadium et de l'oxygène contenus dans un échantillon de LaVO_3 (voir figure 2.22.a).

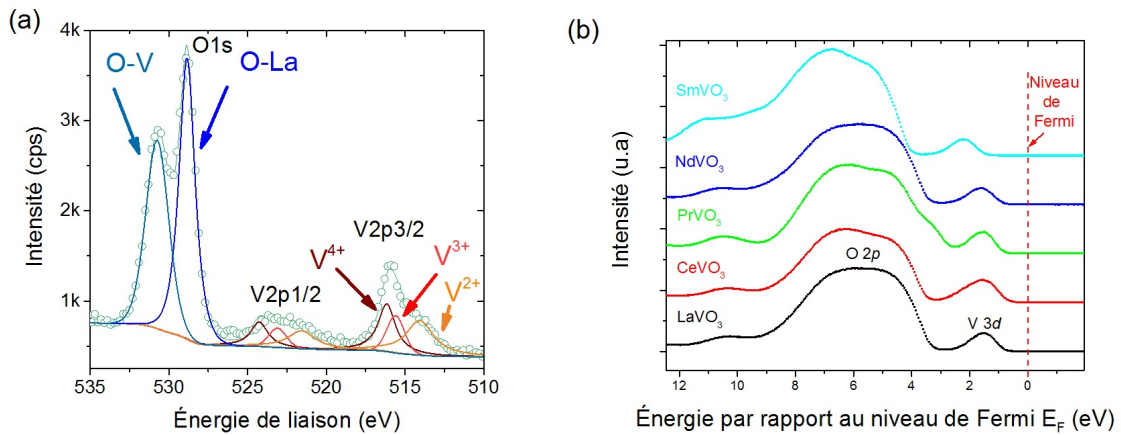


FIGURE 2.22 – (a) Exemple d'ajustement utilisée en XPS pour la quantification du ratio vanadium-oxygène à partir des niveaux de coeurs O1s et V2p pour un échantillon de LaVO_3 . (b) Bandes de valence obtenues en UPS pour différents échantillons LnVO_3 (où Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm) .

Mesures en UPS

Si l'on souhaite sonder les bandes de valence d'un matériau, le spectre obtenu avec une énergie telle qu'utilisée en XPS (plusieurs centaines d'eV) se révèle faible en intensité et il devient nécessaire de se placer à plus faible énergie (inférieure à 100 eV dans notre cas soit vers le domaine ultraviolet) afin d'augmenter la section efficace de photo-ionisation. Cela a pour effet d'augmenter l'intensité des spectres. Un exemple de spectres UPS est donné dans le cas de différents lanthanides de vanadates LnVO_3 (où $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) sur la figure 2.22.b.

2.3.3 Spectroscopie d'absorption de rayons X au voisinage du front d'absorption (XANES)

La technique de spectroscopie d'absorption de rayons X au voisinage du front d'absorption est une technique basée sur l'interaction lumière-matière qui consiste à étudier l'absorption d'un faisceau de rayons X. Ce processus d'absorption donne notamment lieu à l'éjection d'électrons et à de la fluorescence, qui sont analysés par le biais de différents détecteurs d'électrons (courant traversant l'échantillon ou électrons réémis), on parle de Total Electron Yield (TEY); ou de photons (par fluorescence). La comparaison des différents signaux permet de vérifier que la structure électronique et la symétrie soient la même aussi bien à la surface de l'échantillon que dans son volume.

Pour obtenir le spectre d'absorption, il est nécessaire de réaliser un balayage en énergie avec un faisceau de rayons X monochromatiques issus du rayonnement synchrotron. La technique permet de sonder les différents niveaux de coeur d'un élément présent dans l'échantillon, en récupérant par exemple des électrons qui en proviennent, après leur émission.

Sur la figure 2.23.a, on peut voir un exemple de spectre d'absorption que l'on peut obtenir pour un niveau de coeur 1s (seuil K). On constate l'existence d'un seuil d'absorption au delà duquel il y a émission d'un photo-électron, de libre parcours moyen élevé, qui peut subir des diffusions multiples par les éléments présents avant d'être détecté, et ce jusqu'à une certaine énergie limite qui définit la fin de la région XANES. Cette dernière est suivie par la région de spectroscopie d'absorption X étendue de structure fine (EXAFS) où désormais le photo-électron possède un libre parcours moyen plus faible et subit alors des diffusions simples. En conséquence la région XANES est celle qui donne le plus d'informations sur la symétrie locale autour de l'atome absorbeur. La région XANES est d'une part sensible à la symétrie autour de l'atome qui absorbe le rayonnement mais également à sa structure électronique. Pour avoir un effet moindre de la symétrie et se focaliser sur l'effet de la structure électronique, il est possible de sonder des seuils $L_{2,3}$, car ces derniers sont moins sensibles à la symétrie locale. La valence d'un élément possédant un spectre caractéristique, il est possible de la déterminer en comparant le spectre expérimental mesurés avec des spectres d'oxydes de ce même élément, de valence définie (voir figure 2.23.b pour le cas du vanadium).

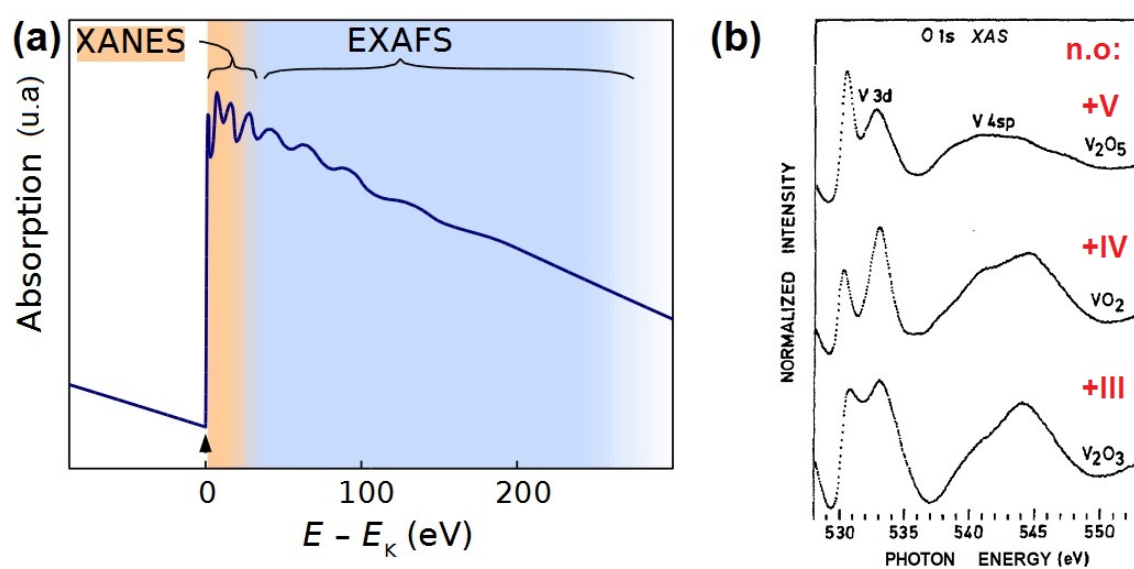


FIGURE 2.23 – (a) Exemple de spectre obtenu par spectroscopie d’absorption, on distingue les deux zones d’absorptions distinctes; les régions XANES et EXAFS [86], E_K représentant l’énergie du niveau 1s considéré. (b) Différents spectres XANES des éléments vanadium (seuils $L_{2,3}$) et oxygène (seuil K) obtenus pour différents nombres d’oxydations (n.o). [87].

Synthèse et caractérisation du composé $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$

Introduction

Afin d'obtenir le matériau LaVO_3 , nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'obtention de la pérovskite LaVO_3 par pulvérisation cathodique magnétron en régime réactif suivie d'un recuit extérieur. Ce matériau de type pérovskite et plus particulièrement des films de $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$, non stœchiométriques, ont déjà été étudiés pour le solaire photovoltaïque [52, 88].

Dans une telle approche, les auteurs ont étudié des échantillons de vanadate de lanthane non stœchiométriques $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$, en faisant varier le rapport atomique La/V entre les différentes synthèses. Cependant, la plupart des études existantes et traitant de la surstoéchiométrie en lanthane se limitent à des films contenant un faible excès de lanthane. L'effet de la variation du rapport atomique La/V sur une large plage pour LaVO_3 reste ainsi une question ouverte.

En règle générale, les films de vanadate de lanthane sont déposés par ablation laser pulsé (PLD), par MBE, par dépôt de couches minces atomiques (ALD) ou encore synthétisés en utilisant des réactions à partir de poudres d'oxydes de lanthane et de vanadium [51, 89–93]. Ces processus de croissance sont limités en termes de surface de dépôt. *A contrario*, grâce à la technique de pulvérisation cathodique, nous utilisons une méthode alternative pour la synthèse de couches minces de LaVO_3 , qui permet de s'affranchir de cette limite avec une augmentation de la vitesse de dépôt.

La synthèse utilisée est basée sur un procédé en deux étapes avec 1) dépôt d'un film mince de La,V,O par copulvérisation cathodique magnétron et 2) recuit *ex situ*. Un tel processus étant alors plus facilement adaptable pour des traitements de grandes surfaces, requis pour de nombreuses applications industrielles.

Le travail effectué a pour but d'étendre les connaissances actuelles sur la croissance de LaVO_3 à l'aide d'une technique de dépôt originale pour ce type de matériau. Nous chercherons en particulier à déterminer la fenêtre d'élaboration de LaVO_3 où aucune formation de phases supplémentaires n'est observée. *In fine* ce matériau présente un intérêt pour le solaire photovoltaïque. Des films minces de différents ratios atomiques La/V (de 0,52 à 1,68) ont été synthétisés, en adaptant les paramètres électriques de pulvérisation, puis analysés.

3.1 Étude de la copulvérisation cathodique magnétron de vanadium et de lanthane en régime réactif

Avant de réaliser tout dépôt de films de vanadate de lanthane, nous avons dû rechercher les paramètres de dépôts d'après les critères choisis, à savoir obtenir des rapports atomiques La/V entre approximativement 0,5 et 1,5. Pour ce faire, nous sommes partis d'un débit total gazeux inférieur à 30 sccm¹, ce qui est idéal pour obtenir une pression située entre 0,5 et 7 Pa. Cette pression est obtenue à l'aide d'une vanne de laminage. Une puissance intermédiaire de 75 W sous forme de signal créneau (DC-pulsé) de fréquence 100 kHz et de rapport cyclique de 60 % est appliquée à la cible de lanthane². Concernant la cible de vanadium, c'est une puissance continue (DC) de 260W qui lui a été appliquée afin d'obtenir un mélange stœchiométrique lanthane/vanadium après évaluation par EDS. La cible de lanthane, plus difficilement pulvérisable que le vanadium est tout d'abord placée à 5,5 cm du porte-substrat et celle de vanadium à 7 cm.

Il est également nécessaire de déterminer d'autres paramètres tel que le débit minimum d'oxygène en régime réactif nécessaire à l'obtention du régime de pulvérisation composé, l'influence de la pression sur ce débit, l'effet de la distance cible-substrat sur l'épaisseur de l'homogénéité du dépôt, et le type de régulation électrique à utiliser.

3.1.1 Régimes de pulvérisation

Dans la partie 2.1.2 nous avons discuté de l'existence de deux régimes de pulvérisations en fonction du débit d'oxygène introduit lors de la pulvérisation ; à savoir le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) ou composé (RPC).

Des mesures de cycles d'hystérésis ont été effectuées en appliquant un courant constant aux cibles de lanthane et de vanadium, séparément en pulvérisation simple puis ensemble lors de la copulvérisation. L'évolution de la pression partielle d'oxygène ou des tensions résultantes en fonctions du débit d'oxygène introduit sont représentées sur la figure 3.1. Lorsque l'on compare l'évolution de la pression partielle ou des tensions appliquées aux cibles de lanthane ou de vanadium (voir figure 3.1.a, 3.1.b et 3.1.e), on s'aperçoit que lors de l'augmentation du débit d'oxygène (sccm) la transition vers le régime RPC a lieu pour un débit plus faible pour le lanthane (point A) que pour le vanadium (point B). Cela traduit une plus forte réactivité du lanthane vis-à-vis de l'oxygène que du vanadium. Lors

1. Nous utilisons 21 sccm d'argon pour 0 à 9 sccm d'oxygène.

2. Les durées t_{on} et t_{off} sont inférieures à 10 μs (voir 2.1.2).

de la copulvérisation, la transition vers le régime RPC a lieu (point C) lorsque la cible de l'élément le moins réactif est complètement oxydée en surface et s'agissant du vanadium, on constate effectivement que l'allure de la pression partielle d'oxygène en copulvérisation est fortement similaire à celle du vanadium en pulvérisation simple (figure 3.1.b et 3.1.c).

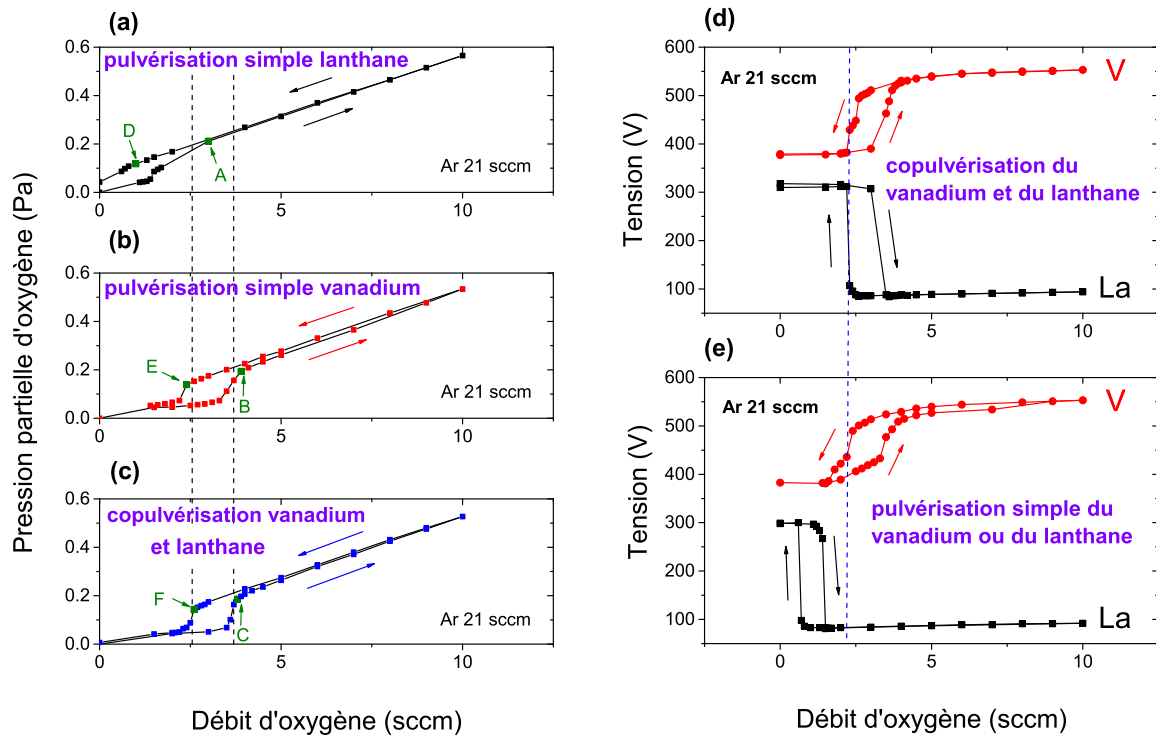


FIGURE 3.1 – Évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit d'oxygène dans le cas de la (a) pulvérisation simple de lanthane, (b) pulvérisation simple de vanadium, (c) copulvérisation de lanthane et de vanadium. Tensions appliquées aux cibles de vanadium et de lanthane en fonction du débit d'oxygène dans le cas de la (d) copulvérisation, (e) pulvérisation simple de vanadium ou de lanthane.

Si l'on s'intéresse à l'évolution des tensions appliquées à courant fixé (voir figure 3.1.d et 3.1.e), on constate lors de l'augmentation du débit d'oxygène, une augmentation ou une diminution, respectivement dans le cas du vanadium ou du lanthane lors du passage en RPC. Ceci peut s'expliquer par une diminution ou une augmentation du nombre moyen d'électrons secondaires éjectés par ion incident γ_E et ainsi une augmentation ou diminution de la tension, qui lui est inversement proportionnelle (voir équation 2.2).

La transition vers le mode RPC (ou RPE en diminuant le débit) se fait simultanément pour la pression partielle d'oxygène et les tensions appliquées aux cibles (voir figure 3.2).

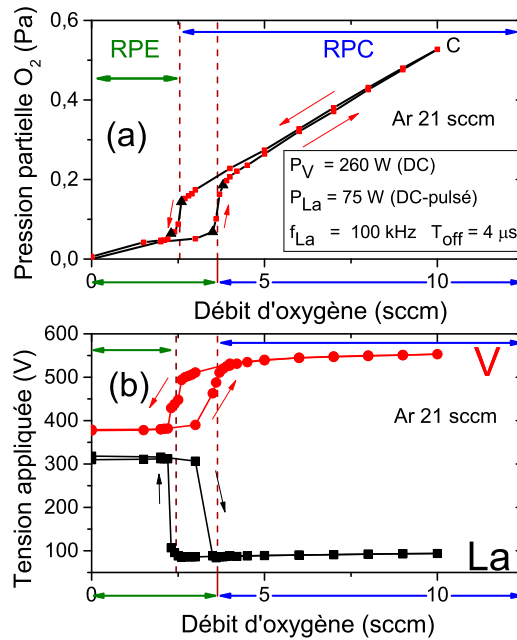


FIGURE 3.2 – Comparaison de l'évolution de la copulvérisation pour (a) la pression partielle et (b) les tensions appliquées aux deux cibles en fonction du débit d'oxygène.

3.1.2 Influence de la pression

Après avoir constaté que le vanadium était "l'élément limitant" pour la copulvérisation (voir figure 3.1), nous avons examiné l'effet de la pression sur le cycle d'hystérésis. Pour ce faire, différentes pressions sont obtenues en modifiant le débit d'argon injecté, tout en gardant le débit d'oxygène inchangé. Sur la figure 3.3 où l'on a représenté plusieurs hystérèses correspondant à l'évolution de la pression partielle d'oxygène pour différentes pressions de dépôt possibles, obtenues en modifiant uniquement le débit d'argon, nous nous sommes aperçus que cette dernière semble similaire dans les différents cas. Néanmoins, nous pouvons tout de même noter que le débit D_{aller} nécessaire pour atteindre le RPC en augmentant le débit d'oxygène introduit semble légèrement augmenter avec la pression totale alors que le débit D_{retour} pour repasser en mode RPE ne varie pas lorsque l'on diminue le débit d'oxygène.

L'augmentation de D_{aller} avec la pression peut s'expliquer par le fait que pour un nombre d'atomes/ions arrivant sur les cibles par unité de surface donnée, il y a plus d'atomes/ions d'argon que d'oxygène pour une pression supérieure, étant donné que seul le débit d'argon augmente, rendant l'empoisonnement de la cible plus compliqué qu'à pression plus faible.

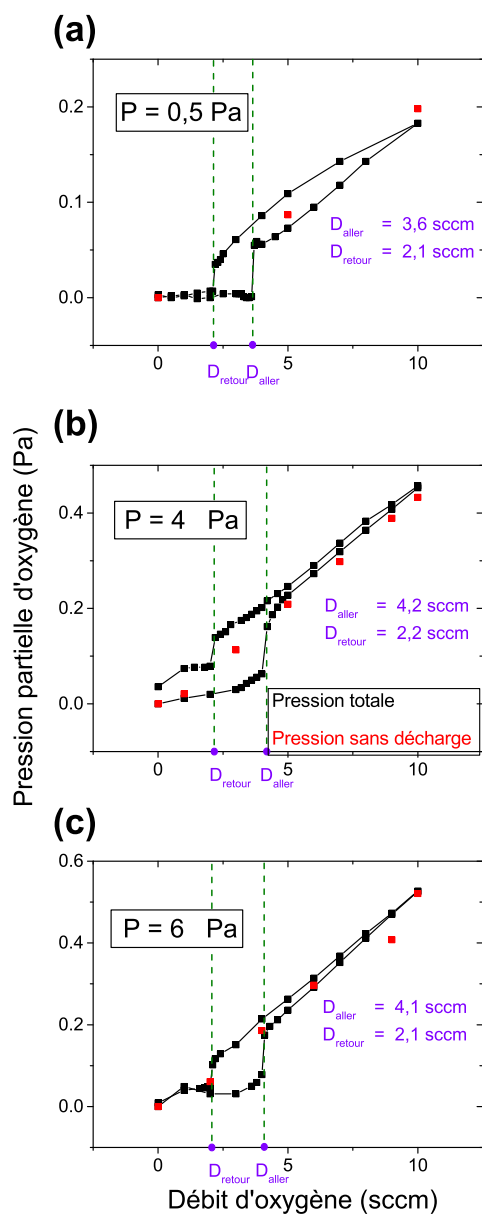


FIGURE 3.3 – Évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit d'oxygène avec une pression fixée en régime réactif (pour 7 sccm d'oxygène) de (a) 0,5 Pa, (b) 4 Pa et (c) 6 Pa.

3.1.3 Distances cible-substrat et homogénéité du dépôt

Outre la pression utilisée, la distance entre chaque cible et le porte-substrat est un paramètre important, car elle permet de faire varier la vitesse de dépôt et la surface sur laquelle on peut considérer un dépôt comme étant homogène à la fois en composition chimique et en épaisseur. Comme on peut le voir pour deux dépôts en copulvérisation d'une durée d'une heure à partir de la cible de lanthane, pour différentes positions sur le substrat par rapport à l'axe de la cible de lanthane sur la figure 3.4, conformément à la distribution spatiale du lanthane lors de la pulvérisation, l'épaisseur du film déposé

diminue avec la distance cible-porte-substrats. Le fait d'éloigner le substrat diminue localement l'épaisseur moyenne du film mais sans modification globale de la distribution spatiale et de l'hétérogénéité du film déposé, pour la pulvérisation de cible de lanthane. Le diamètre de notre cible étant de 5 cm, on s'efforce de ne pas diminuer la distance de tir en dessous de ce diamètre. Pour la suite, la cible de lanthane a été placée à 5,5 cm du porte-substrats afin d'augmenter un peu plus la vitesse de dépôt sans nuire à l'homogénéité du film déposé.

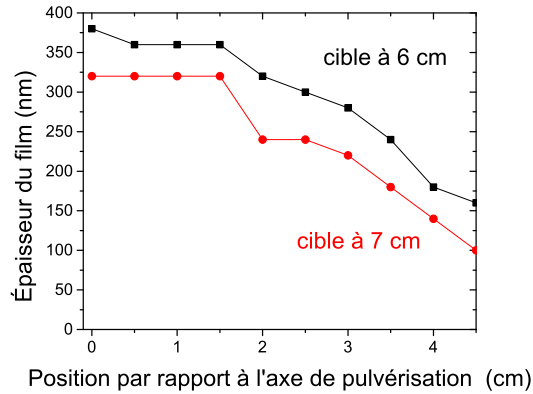


FIGURE 3.4 – Évolution de l'épaisseur du film déposé avec la position par rapport à l'axe de dépôt maximal, pour des distances cible de lanthane à porte-substrats de 6 cm (en noir) ou de 7 cm (en rouge) et une distance inchangée de 7 cm pour la cible de vanadium.

3.1.4 Caractéristiques électriques ; choix du type de régulation

Le dépôt peut être régulé en tension, en courant, ou en puissance, et pour déterminer quel type de régulation était le plus judicieux, nous avons étudié les courbes caractéristiques tension-courant et puissance-courant. Les paramètres expérimentaux choisis sont ceux donnés au début de 3.1, à savoir que l'on utilise ici un mélange Ar/O_2 (21/7 sccm), une pression totale de 1,5 Pa ainsi qu'une alimentation continue pour la cible de vanadium et pulsée pour celle de lanthane.

Les résultats expérimentaux sont donnés sur la figure 3.5. Pour le vanadium, l'évolution de la tension ou de la puissance en fonction du courant est similaire (figure 3.5.a et 3.5.c) concernant le cas de la pulvérisation simple ou de la copulvérisation (avec I_{La} fixé à 0,8 A). Pour le lanthane (figure 3.5.b et 3.5.d) la pulvérisation simple de la cible n'est pas possible pour un courant d'intensité inférieure à I_{La} à environ 0,4 A alors qu'elle l'est en régime de copulvérisation (avec I_{V} fixé à 0,4 A) et ce même pour des courants très faibles. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le cas de la copulvérisation, le plasma demeure amorcé pour la cible de vanadium, voisine de la cible de lanthane, des électrons secondaires émis par la cible de vanadium pouvant atteindre et ioniser le gaz à proximité de la cible de lanthane, compensant ainsi le plus faible courant appliqué. Le saut observé sur les deux figures étant caractéristique d'un défaut de linéarité du générateur lui-même.

Les grandeurs à comparer pour choisir le paramètre optimal à réguler sont les différents écarts relatifs $\Delta V/V$, $\Delta P/P$ et $\Delta I/I$, où l'on utilise pour calculer les variations Δ de la

3.1. Étude de la copulvérisation cathodique magnétron de vanadium et de lanthane en régime réactif

grandeur suivant et précédant la valeur d'un paramètre donné, tel que représenté sur la figure 3.5.c pour un couple (I, P) donné. Le paramètre à réguler est celui d'écart relatif le plus élevé, pour que les autres paramètres fluctuent le moins possible. Par exemple, on voit clairement sur la figure 3.5.b qu'une forte variation de courant, au voisinage de 0,8 A ne fait que très peu fluctuer la tension alors qu'une augmentation de tension fait fortement chuter le courant. Dans ce cas précis il vaut mieux privilégier une régulation de courant plutôt que de tension, ce qui est également le cas pour la cible de vanadium, même si cela est moins visible. En comparant les écarts relatifs en puissance ou courant, on s'aperçoit qu'ils sont similaires, ainsi il apparaît équivalent de réguler en courant ou en puissance. Ces deux types de régulation ont été testés et il est apparu que le plus intéressant en termes de répétabilité est le cas de la régulation de puissance, qui a donc été choisie pour l'élaboration des films $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$.

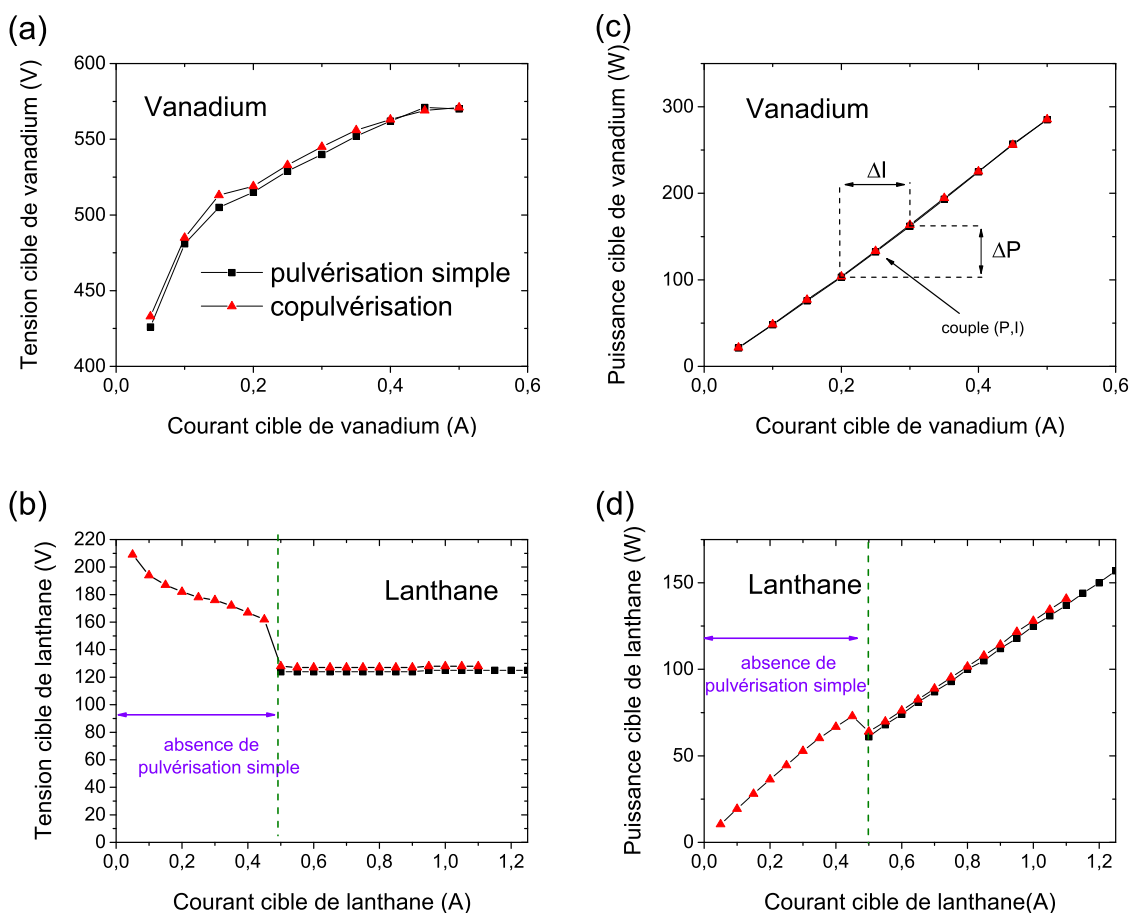


FIGURE 3.5 – Tension appliquée en fonction du courant appliquée à la cible de (a) vanadium ou de (b) lanthane. Puissance appliquée en fonction du courant appliquée à la cible de (c) vanadium ou de (d) lanthane. En noir est représenté le cas de la pulvérisation simple et en rouge celui de la copulvérisation.

3.2 Élaboration de films $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$

3.2.1 Conditions expérimentales de pulvérisation

Les paramètres retenus pour l'élaboration sont donnés dans le tableau 3.1. La pression de travail ne doit ni être trop élevée, car la vitesse de dépôt serait trop faible, ni trop basse, car le maintien du plasma dépend de la probabilité d'ionisation du gaz par un électron secondaire (voir équation 2.2). Nous avons également constaté à basse pression (0,5 Pa), l'apparition de cloques dans le film qui proviennent de la combinaison des contraintes de compression dans le film et de la faible adhérence film/substrat. En conséquence, nous avons choisi de fixer la pression à 1,5 Pa, ce qui nous permet d'obtenir des films sans défauts, avec une vitesse de dépôt d'environ 200 nm.h^{-1} .

Paramètre	valeur	unité
Débit Ar	21	sccm
Débit O ₂	7	sccm
Pression totale de travail	1.5	Pa
P _V (DC)	200 à 300	W
Distance cible de vanadium porte-substrats	7	cm
P _{La} (DC-pulsé)	75	W
f _{La}	100	kHz
Toff _{La}	4	μs
Distance cible de lanthane porte-substrats	5.5	cm
Température des substrats	≈ 60	°C

TABLE 3.1 – Paramètres utilisés pour l'élaboration des films La,V,O.

Afin de faire varier le rapport atomique La/V dans les films, le choix a été fait de modifier la puissance appliquée à la cible de vanadium, car contrairement à celle du lanthane, la caractéristique tension-courant du vanadium ne présente pas de discontinuité (voir figure 3.5).

3.2.2 Évolution du rapport atomique La/V

La modification de la puissance appliquée à la cible de vanadium entre 200 et 300 W, nous permet d'obtenir des films de rapport atomique La/V situés respectivement entre 1,68 et 0,52 et dont une composition chimique semi-quantitative nous est donnée par EDS. On peut visualiser l'évolution du ratio La/V avec la puissance appliquée sur le figure 3.6 que nous avons séparé en deux régions, l'une étant celle où les films sont plus riches en lanthane, l'autre en vanadium. Une puissance appliquée proche de 260 W sur la cible de vanadium permet d'obtenir un film de composition stœchiométrique en lanthane et vanadium.

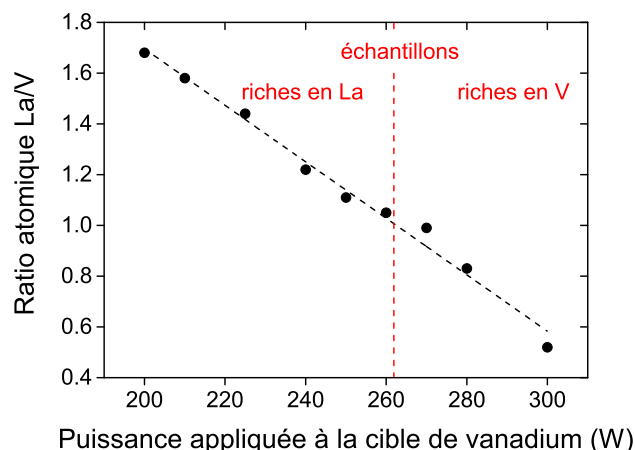


FIGURE 3.6 – Évolution du rapport atomique La/V évalué par EDS en fonction de la puissance appliquée à la cible de vanadium.

3.2.3 Recuit à l'air

L'analyse des films bruts de dépôt par diffraction des rayons X est représentée sur la figure 3.7, elle montre que les films obtenus sont amorphes. En effet, dans le cas d'oxydes tels que les perovskites, la cristallisation nécessite une activation thermique importante, obtenue par le biais d'un recuit. Un essai de recuit *ex situ* sous atmosphère ambiante dans le four à mouffles présenté en 2.1.4 a ensuite été réalisé. Ce recuit rapide, a eu lieu durant 5 minutes à une température de 900 °C pour les différents échantillons, de différents rapports atomiques La/V. On obtient des films cristallisés de LaVO_4 (voir figure 3.7) où le vanadium présente un degré d'oxydation +V. Dans notre cas, nous cherchons à obtenir LaVO_3 , *i.e.* un degré d'oxydation +III pour le vanadium que ce recuit ne permet pas d'obtenir, la quantité d'oxygène alors présente dans l'air étant trop élevée.

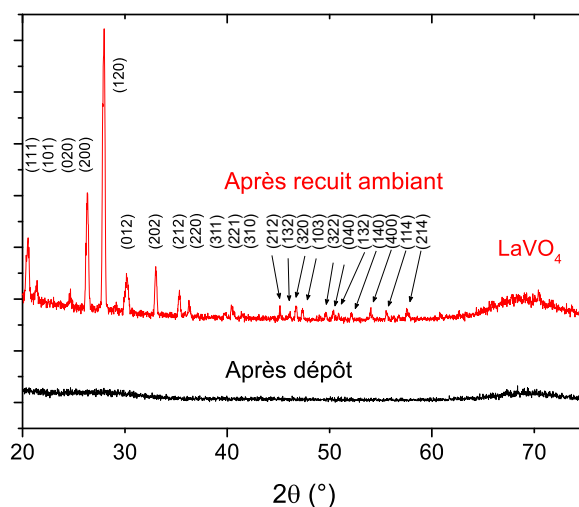


FIGURE 3.7 – Diffractogrammes avant/après recuit à l'air d'un échantillon

3.2.4 Recuit sous azote

Afin de limiter l'apport d'oxygène lors du traitement thermique, nous avons ensuite effectué un recuit sous azote avec un suivi par diffraction des rayons X en utilisant le four *DHS1100* placé dans le diffractomètre *D8 Discover*, tous les deux introduits en 2.2.1. Avant d'initier le chauffage d'un échantillon de rapport La/V proche de 1, une surpression d'azote est injectée dans le four, permettant de chasser l'air initialement présent. L'échantillon est chauffé de 100 à 900 °C par pas de 50 °C. La rampe de température est d'environ 8 °C.s⁻¹ et à chaque pas, l'échantillon est stabilisé en température pendant 3 minutes puis l'acquisition d'un diffractogramme est effectuée durant 20 minutes sur une plage angulaire restreinte allant de 20 à 40 °.

Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure 3.8. Le pic situé à un angle d'environ 34 ° correspond à la diffraction par le dôme en carbone du four et celui proche de 38 ° correspond potentiellement à un oxyde de vanadium, que nous n'avons pu identifier. Les diffractogrammes sont similaires jusqu'à une température de 500 °C, où un pic apparaît à environ 23 °, attribuable à un ou plusieurs oxydes de vanadium V_xO_y , que l'on ne peut identifier avec certitude. En parallèle, on remarque la croissance de deux autres pics entre 31 et 33 °, correspondant à la phase LaVO_4 . À partir de 650 °C, le pic correspondant à/aux oxyde(s) de vanadium décroît fortement, contrairement aux pics entre 31 et 33 °, dont l'aire sous la courbe augmente fortement. On peut traduire cela par le fait que le/les oxyde(s) de vanadium disparaît(ssent) au profit de la phase LaVO_4 .

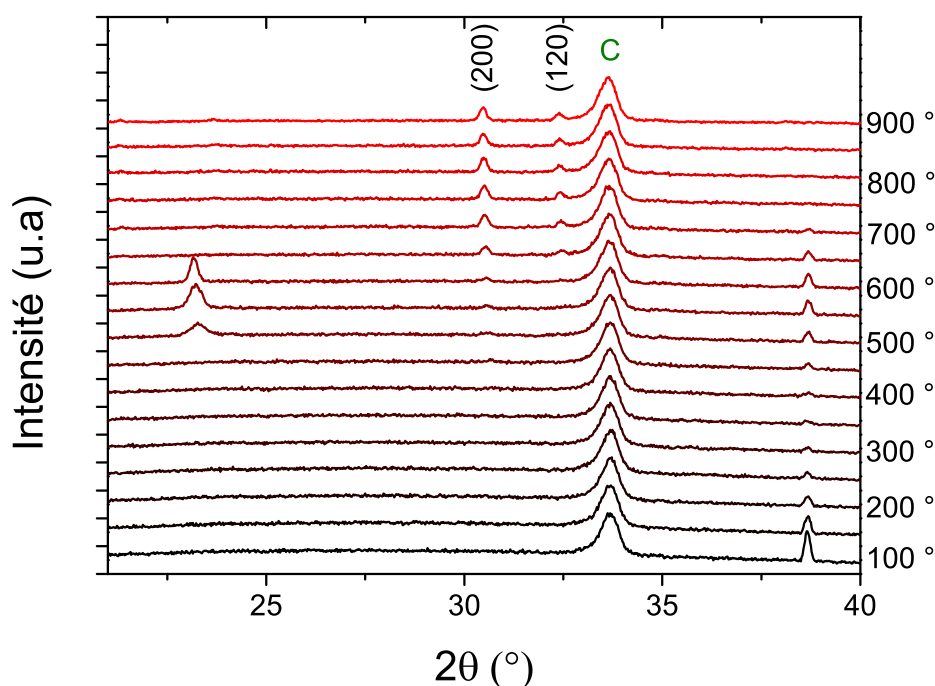


FIGURE 3.8 – Évolution avec la température du diffractogramme d'un échantillon de La,V,O avec un ratio La/V proche de 1.

Malgré tout, dans le cas du recuit effectué, le film est toujours suroxydé et l'on comprend que supprimer l'apport d'oxygène n'est pas suffisant ; il est donc nécessaire d'effectuer un recuit dans des conditions réductrices, afin d'espérer obtenir la phase LaVO_3 .

3.2.5 Recuit réducteur sous flux dynamique Ar/H_2

Un recuit réducteur dynamique sous pompage permet d'empêcher la présence d'oxygène ambiant, comme pour le recuit sous azote mais aussi d'éliminer celui libéré lors du dépôt. Ceci a pour effet de favoriser la cristallisation d'un composé où le vanadium présenterait un degré d'oxydation +III. Tout d'abord un essai de cristallisation avec suivi par diffraction de rayons X a été effectué, comme précédemment dans le cas du recuit sous azote.

Recherche de la température de cristallisation

Pour l'essai, un mélange Ar/H_2 dans les proportions 90/10 % est introduit en flux gazeux après avoir réalisé un pompage primaire et la pression est fixée légèrement en dessous de la pression atmosphérique. Après un suivi rapide par DRX, comme attendu, nous avons pu constater la formation de la phase LaVO_3 au-delà de 700° . Ensuite, une étude plus fine a été réalisée, afin de déterminer la température de cristallisation, entre 27 et 800°C . Dans cette gamme, nous avons augmenté la température par pas de 7°C avec stabilisation d'une minute puis fait l'acquisition de diffractogrammes durant deux minutes entre 14 et 17° , afin de suivre le pic principal (121) de la phase LaVO_3 . Les différents diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure 3.9.a, dont nous avons pu extraire et tracer l'évolution de l'aire sous la courbe du pic (121) correspondant à LaVO_3 en fonction de la température sur la figure 3.9.b, normalisée par rapport au premier recuit d'essai. On remarque la présence d'un saut important correspondant à une augmentation de l'aire du pic qui atteint un palier où l'aire ne semble plus évoluer, signifiant la fin de la cristallisation que l'on peut raisonnablement situer aux alentours de 722° , fixant ainsi une température minimale de cristallisation.

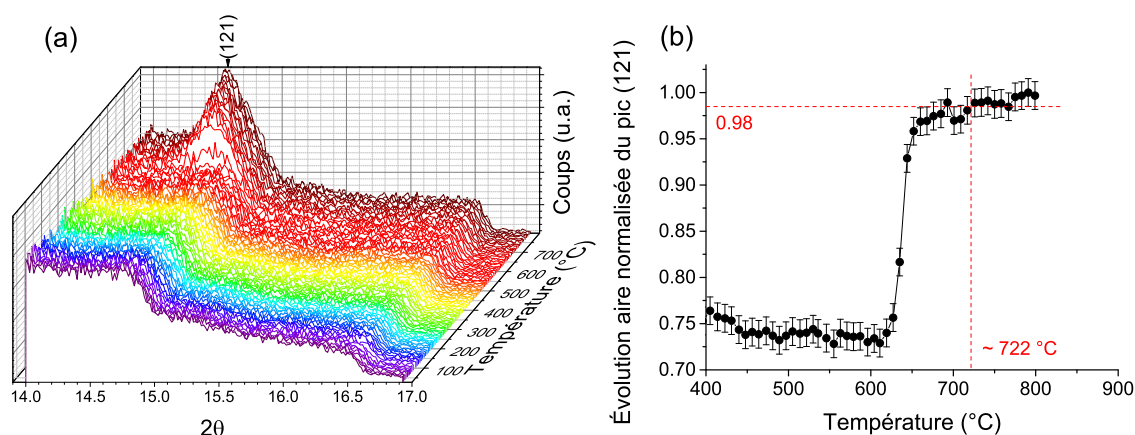


FIGURE 3.9 – (a) Diffractogrammes en fonction de la température d'un échantillon de $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ avec un rapport La/V proche de 1, lors du recuit réducteur. (b) Évolution de l'aire sous le pic (121) de la phase LaVO_3 en fonction de la courbe et détermination de la température nécessaire à la cristallisation.

Recuit réducteur utilisé

Les recuits ont été effectués grâce au four décrit en 2.1.4, qui présente l'avantage de pouvoir traiter simultanément plusieurs échantillons, sous pompage primaire et en utilisant un mélange gazeux Ar/H_2 injecté en flux dynamique de 900/100 sccm. La pression totale est réglée à 933 hPa *via* une vanne commandée et une rampe de température est utilisée pour le recuit. La température évolue de l'ambiante jusqu'à 900 ° durant une heure et demie, puis fixée pendant une heure à 900 °. À la fin du recuit, la vanne de régulation est fermée (toujours à 933 hPa) puis l'injection des gaz interrompue pour un retour naturel à température ambiante, réalisé en environ 7 heures. Sur la figure 3.10, on visualise le diffractogramme obtenu après le recuit réducteur, traduisant la formation de la phase LaVO_3 comparativement aux diffractogrammes obtenus bruts de dépôt (structure amorphe) ou encore après recuit ambiant (formation de LaVO_4).

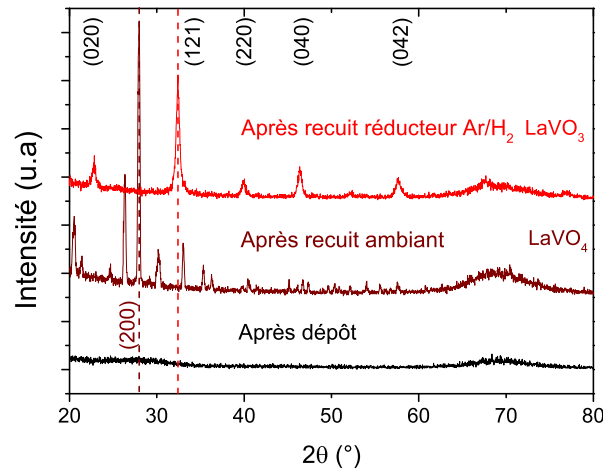


FIGURE 3.10 – Diffractogrammes avant/après recuit ambiant ou réducteur d'un échantillon de rapport La/V proche de 1.

3.3 Morphologie, structure et propriétés des films de $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$

3.3.1 Morphologie avant/après le recuit réducteur

Pour tous les échantillons, des micrographies en coupes transverses au MEB ont été effectuées avant et après recuit réducteur (voir figure 3.11). Elles montrent une modification morphologique, en partant d'une structure plutôt dense pour l'échantillon brut de dépôt (voir figure 3.11.a) à poreuse, après recuit réducteur (voir figure 3.11.b) et ce même avec une réduction d'épaisseur de près de vingt pour cent. Cette diminution de densité, ou autrement dit, l'augmentation de la porosité peut être expliquée par la perte d'oxygène au cours du recuit.

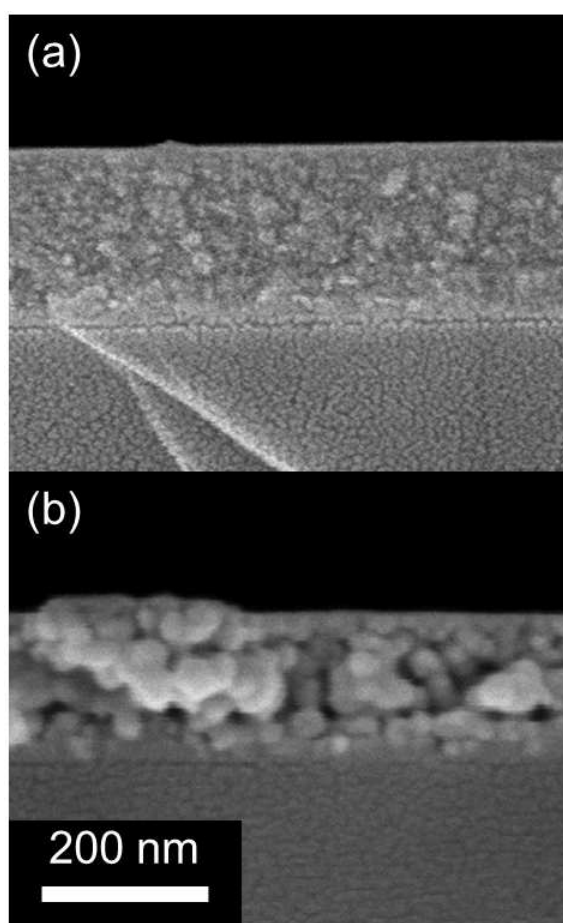


FIGURE 3.11 – Morphologie de couche observée avec le mode haute-résolution au MEB en coupe transverse avec une distance de travail de 5 mm, pour une tension d’accélération de 3 kV et un grossissement de 200 k. Le rapport La/V est d’environ 1,68 pour l’échantillon analysé. La micrographie montre une coupe transverse du film (a) brut de dépôt et (b) après le recuit réducteur.

3.3.2 Identification des phases en présence par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission

La figure 3.12 représente les diffractogrammes des échantillons de rapport La/V différents obtenus après l’étape de recuit réducteur. Tous les films présentent la structure orthorhombique LaVO_3 [68] de groupe d’espace Pnma (62). Au-delà de la valeur $\text{La}/\text{V} = 1,22$, une phase cristallisée La_2O_3 [94] apparaît en plus de LaVO_3 , mise en évidence par les deux pics situés à $28,7$ et $31,2^\circ$, qui sont indiquées par des curseur oranges sur la figure.

Les diffractogrammes sur la figure 3.12 révèlent la présence de la structure cubique La_2O_3 lorsque que le rapport atomique La/V est supérieur à 1,22. Ceci nous a conduit à utiliser la MET, afin de localiser les différents éléments et d’identifier les structures cristallographiques présentes. Ceci a été réalisé, en utilisant respectivement des transformées de Fourier rapides (FFT) des images HRTEM ou même des mesures de distances interréticulaires, concernant trois différentes lames minces produites par FIB.

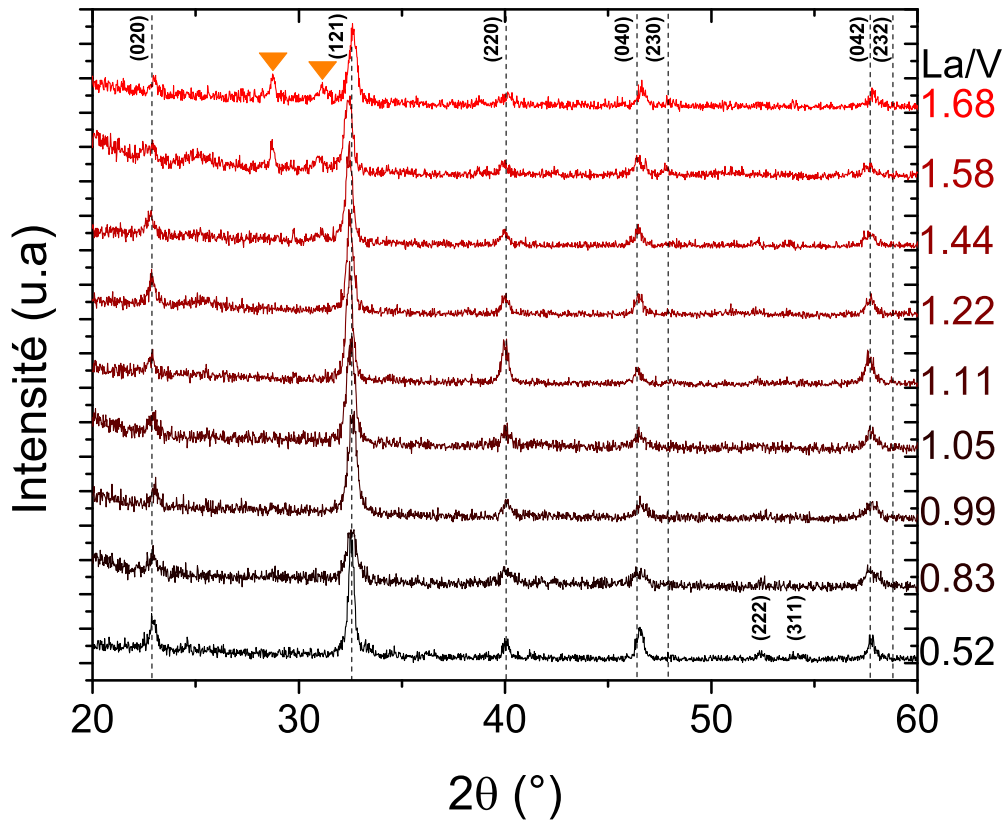


FIGURE 3.12 – Diffractogrammes X en géométrie 2θ des échantillons élaborés pour différents rapports atomiques La/V . Deux nouveaux pics apparaissent avec les échantillons plus riches en lanthane (voir les deux triangles orange) qui peuvent être attribués à la structure cubique de La_2O_3 .

La première lame a été obtenue à partir du film déposé sur silicium puis recuit, le plus riche en vanadium avec un ratio La/V de 0,52, la deuxième de l'échantillon de rapport $\text{La}/\text{V} = 0,99$ soit le plus proche du mélange stœchiométrique et la troisième de l'échantillon de rapport $\text{La}/\text{V} = 1,68$. Sur la figure 3.13 concernant l'échantillon le plus riche en lanthane de rapport $\text{La}/\text{V} = 1,68$, nous présentons un exemple d'identification de phase par mesure de distance entre plans cristallins successifs. Comme nous pouvons le voir, pour les deux zones analysées, il y a présence de la phase cubique La_2O_3 [94] qui recouvre la phase LaVO_3 au niveau de la surface de l'échantillon sur laquelle a été déposé du carbone puis du platine pour le procédé FIB. De même, pour cet échantillon on constate uniquement la présence de la phase La_2O_3 à l'interface avec le substrat de silicium, bien que non identifié, il est alors envisageable qu'il puisse également exister un silicate de lanthane (par exemple La_2SiO_5 ou $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). On peut en conclure que pour l'échantillon $\text{La}/\text{V} = 1,68$, la phase LaVO_3 s'entoure de l'oxyde La_2O_3 . Contrairement à cet échantillon, pour les cas $\text{La}/\text{V} = 0,52$ et $\text{La}/\text{V} = 0,99$ seule la phase LaVO_3 est observée.

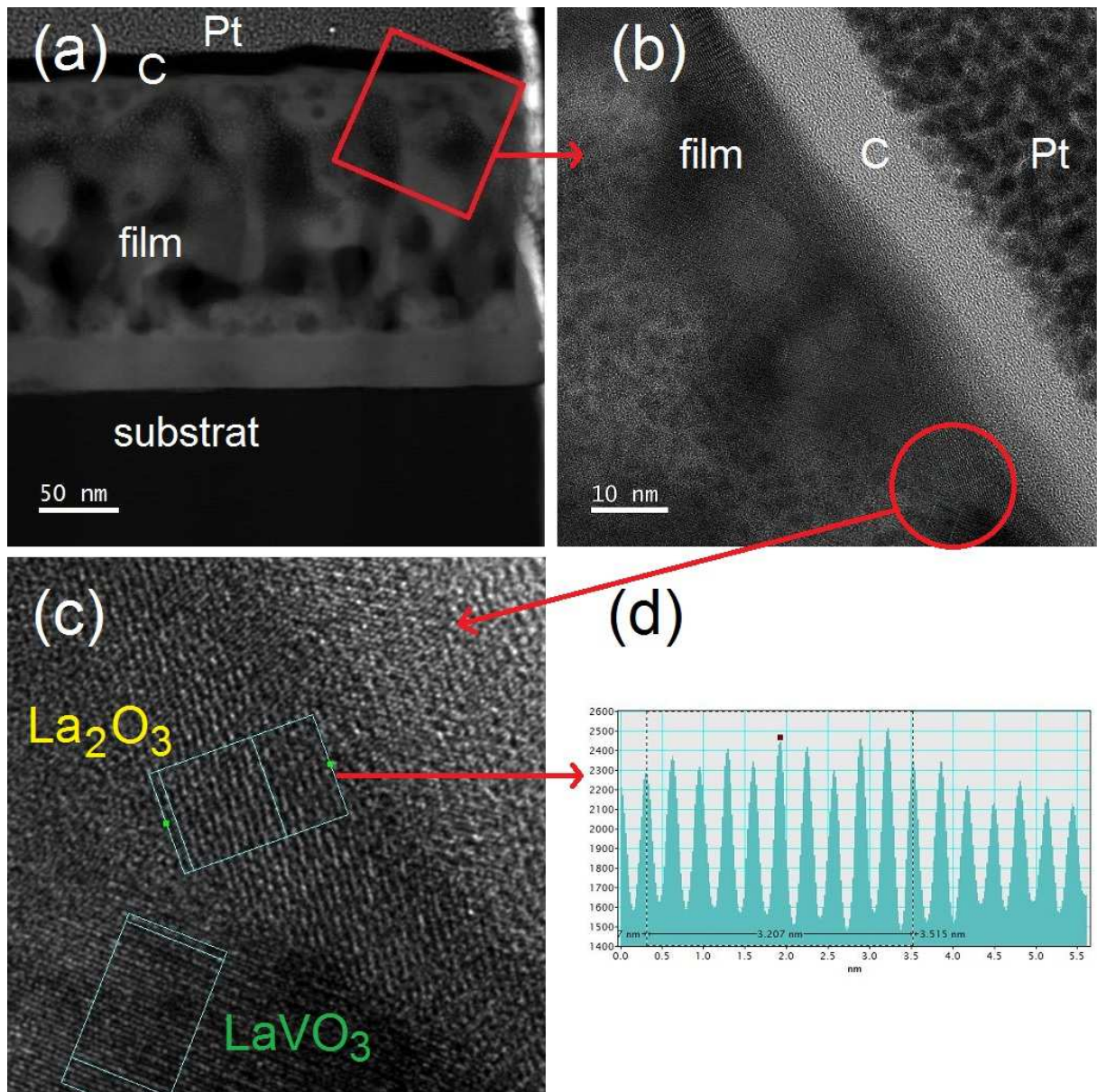


FIGURE 3.13 – (a) Micrographie de l'échantillon $\text{La}/\text{V} = 1,68$ vue par microscopie électronique en transmission. (b) Sélection d'une zone de la surface de l'échantillon. (c) Vue agrandie à la surface de l'échantillon. (d) Détermination des distances entre plans inter-réticulaires.

3.3.3 Évolution du volume de la maille de la phase orthorhombique

Afin de voir l'effet de la variation du rapport La/V sur la structure orthorhombique LaVO_3 , des ajustements de paramètres de maille ont été effectués *via* le logiciel libre Fullprof Suite. La figure 3.14 présente l'évolution du volume de la maille avec le rapport La/V obtenu après affinement (variant de 233 à 241 \AA^3 avec une incertitude estimée à 4 \AA^3). Avec la synthèse en deux étapes utilisée, le volume de la maille ne semble pas

augmenter contrairement à des films obtenus par épitaxie par jet moléculaire [88] où le paramètre normal à la surface de l'échantillon diminue lorsque le rapport La/V diffère de 1. Dans notre cas, cela signifie que tout le lanthane en excès introduit dans les échantillons plus riches en lanthane n'est pas incorporé dans la phase LaVO_3 mais dans la phase La_2O_3 . De plus, la valeur moyenne du volume de la maille est de $(240 \pm 4) \text{ \AA}^3$, soit proche de la valeur de 242 \AA^3 , calculée avec les paramètres de maille trouvés par Bordet et al. [54].

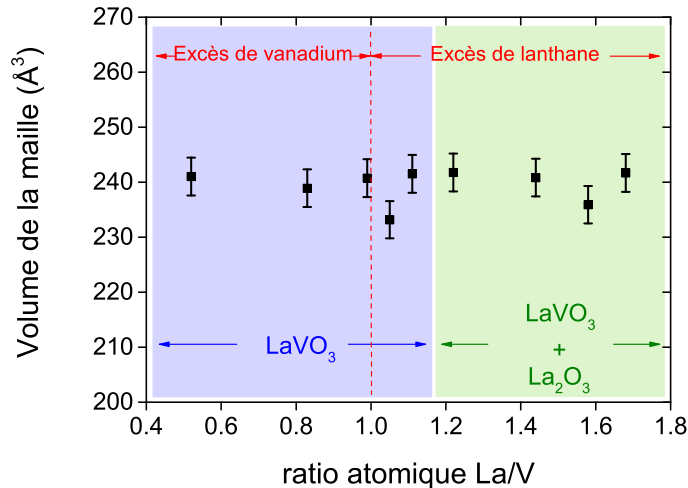


FIGURE 3.14 – Évolution du volume de la maille orthorhombique avec le ratio La/V .

3.3.4 Évolution de la bande interdite à 1,1 eV en fonction du rapport atomique La/V

Une des principales propriétés de LaVO_3 est sa transition indirecte autorisée d'énergie 1,1 eV, fortement intéressante pour la conversion photoélectrique vis-à-vis du spectre solaire. Nous avons pu déterminer indirectement la valeur de ce gap optique en utilisant la spectroscopie d'absorption UV/visible puis en appliquant la méthode de Tauc vue en 2.2.2 ou encore à partir de la dérivée du coefficient d'absorption. Concernant la méthode de Tauc, les courbes obtenues sont cohérentes et concordent avec les résultats précédemment obtenus dans le cadre de films de LaVO_3 réalisés par ALD [44] (voir figure 3.15).

Les résultats des énergies de transition obtenus *via* la méthode de Tauc sont répertoriés dans le tableau 3.2 et l'on peut voir dans le cas d'un rapport de $\text{La}/\text{V} = 0,83$ que la valeur trouvée, voisine de 0,5 eV est assez éloignée de 1,1 eV par rapport aux autres échantillons. La méthode de Tauc fait intervenir les épaisseurs des différents films, mesurées à partir de micrographies au MEB ce qui limite la précision des résultats lorsque l'on trace les courbes $(\alpha h\nu)^{1/r}$ et peut ainsi impacter la valeur différente obtenue, car l'incertitude relative sur l'épaisseur peut attendre 10 %. On peut également justifier cette faible valeur par la présence d'une autre phase (par exemple un ou des oxydes de vanadium) pour le cas $\text{La}/\text{V} = 0,83$ modifiant de ce fait l'absorption, même si la diffraction des rayons X n'a pas permis d'identifier une autre phase que LaVO_3 pour cet échantillon.

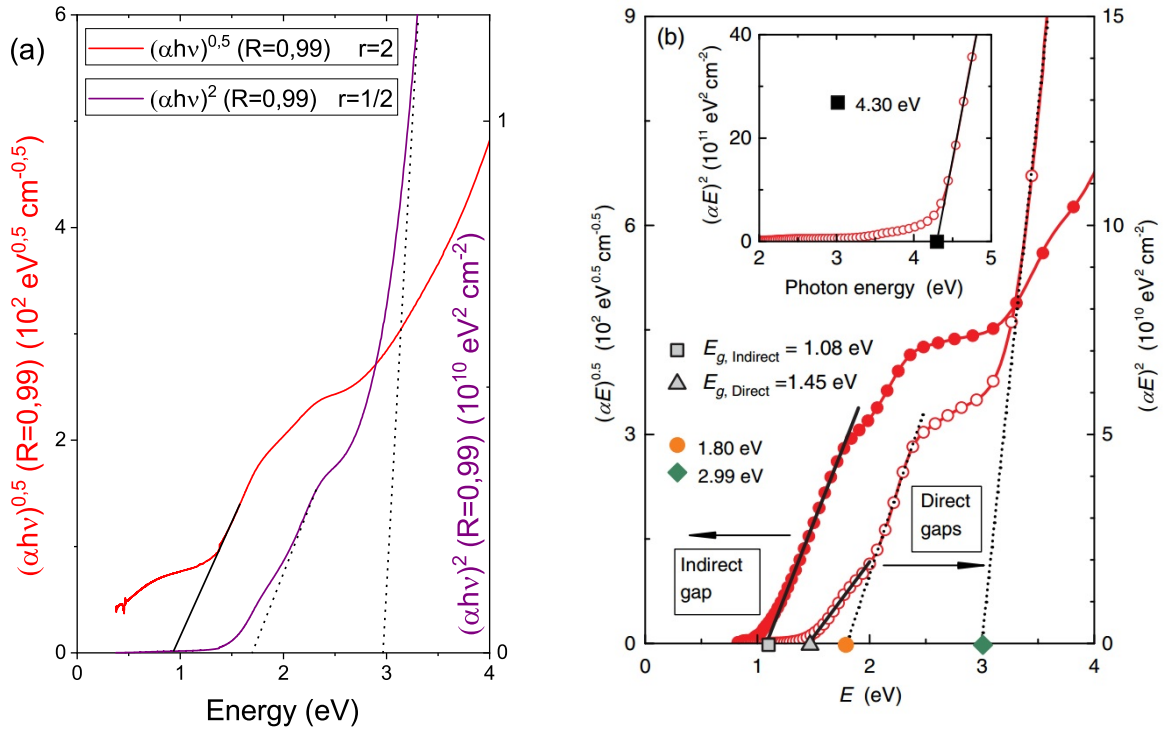


FIGURE 3.15 – Comparaison de (a) nos résultats concernant les courbes de Tauc pour $n = 2$ et $n = 1/2$ pour $\text{La}/\text{V} = 0,99$ avec (b) ceux de Wang et al. [44].

Pour pallier cette limite que présente la méthode de Tauc, il est également possible d'obtenir le gap optique par dérivation du coefficient d'absorption. Sur la figure 3.16.b, on constate que la dérivée obtenue varie rapidement, il est alors nécessaire d'utiliser un filtrage par transformée de Fourier (en rouge), la valeur du gap étant obtenue lors du changement de signe marqué de la dérivée (la ligne bleue représentant le zéro). Sur l'exemple donné sur la figure, il a lieu pour une énergie de 1,06 eV. Cette méthode se révèle plus précise que la méthode de Tauc classique, car elle ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon. Les résultats sont également donnés dans le tableau 3.2.

D'après les valeurs obtenues en appliquant la méthode de la dérivée, le gap optique ne semble pas varier, ce qui concorde avec le fait que le volume de maille orthorhombique et donc la structure LaVO_3 ne semblent pas varier au sein des échantillons de ratios La/V différents. Il faut noter que l'échantillon de rapport atomique La/V proche de 0,52 n'a pas pu être analysé, car l'intensité lumineuse transmise à travers ce dernier s'est avérée trop peu intense.

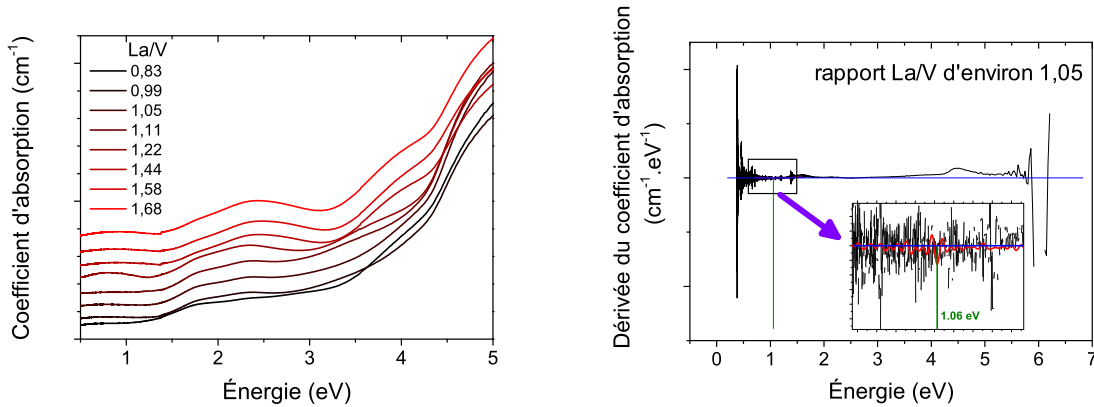


FIGURE 3.16 – (a) Évolution du coefficient d’absorption en fonction de l’énergie avec le rapport atomique La/V. (b) Détermination de la valeur de la bande interdite au voisinage de 1,1 eV, par utilisation de la dérivée du coefficient d’absorption.

Rapport La/V	méthode de Tauc (eV)	méthode de la dérivée (eV)
0,83	$0,51 \pm 0,2$	$1,05 \pm 0,1$
0,99	$0,95 \pm 0,2$	$1,02 \pm 0,1$
1,05	$1,01 \pm 0,2$	$1,06 \pm 0,1$
1,11	$1,07 \pm 0,2$	$1,06 \pm 0,1$
1,22	$0,99 \pm 0,2$	$1,09 \pm 0,1$
1,44	$1,07 \pm 0,2$	$1,16 \pm 0,1$
1,58	$1,11 \pm 0,2$	$1,10 \pm 0,1$
1,68	$0,96 \pm 0,2$	$1,07 \pm 0,1$

TABLE 3.2 – Valeurs expérimentales du gap optique à 1,1 eV pour les différents échantillons.

3.4 Analyse chimique des couches minces obtenues

3.4.1 Niveaux de coeur O 1s et V 2p par spectroscopie de photoémission électronique X

En vue d’avoir plus d’informations sur la composition chimique des films, des spectres XPS ont été enregistrés entre 510 et 535 eV, permettant ainsi d’obtenir l’évolution des niveaux de coeurs O 1s et V 2p pour les échantillons de différents rapports La/V et sont reportés sur la figure 3.17.a. Comme les niveaux O 1s et V 2p sont proches, ils ont été enregistrés et ajustés avec un même fond continu, comme suggéré par Biesinger [95]. L’ajustement des pics est représenté sur la figure 3.17.c : le signal O 1s présente deux contributions, centrées à 528,8 et 530,7 eV, correspondant respectivement aux liaisons O-La et O-V. Le signal V 2p présente deux larges pics correspondants aux deux nombres quantiques de moments cinétiques 3/2 et 1/2, avec une différence d’énergie entre les deux de 7,5 eV. Plusieurs contributions doivent être utilisées pour déterminer les différents états d’oxydation du vanadium possibles, comme indiqué précédemment [44, 96]. Trois

contributions ont été utilisées pour l'ajustement du pic V 2p^{3/2}, centrées à 514,1, 515,6 et 516,2 eV et respectivement associés aux états d'oxydation + II, + III et + IV du vanadium. Lorsque le rapport La/V augmente, deux effets majeurs se produisent. Premièrement, la contribution de liaison O-V s'annule (voir la figure 3.17.a) en raison d'une plus faible concentration de vanadium à la surface et l'effet est prédominant à partir d'un rapport de 1,22. Contrairement aux travaux antérieurs traitant de LaVO₃ élaboré par PLD [44, 97, 98], la contribution de la liaison O-V au niveau O 1s par rapport à celle de O-La semble plus élevée pour un mélange stoechiométrique, ce qui pourrait s'expliquer par la présence possible d'oxyde(s) de vanadium VO_x, au moins à la surface des échantillons les plus riches en vanadium. Deuxièmement, on observe un décalage de 528,8 à 529,4 eV de la contribution O-La pour des rapports supérieurs à 1,22 (Figure 3.17.a et 3.17.b). Ce déplacement intervient simultanément avec l'apparition de la phase La₂O₃ lorsque le rapport La/V dépasse 1,22, qui a été mis en évidence grâce aux mesures de DRX. Ceci signifie que le décalage de la contribution O-La peut être attribué à l'apparition de La₂O₃ et non pas à une possible variation de la coordinence La-O dans la phase LaVO₃. Le signal correspondant à la phase pérovskite est donc décalé de 0,6 eV par rapport à l'oxyde La₂O₃.

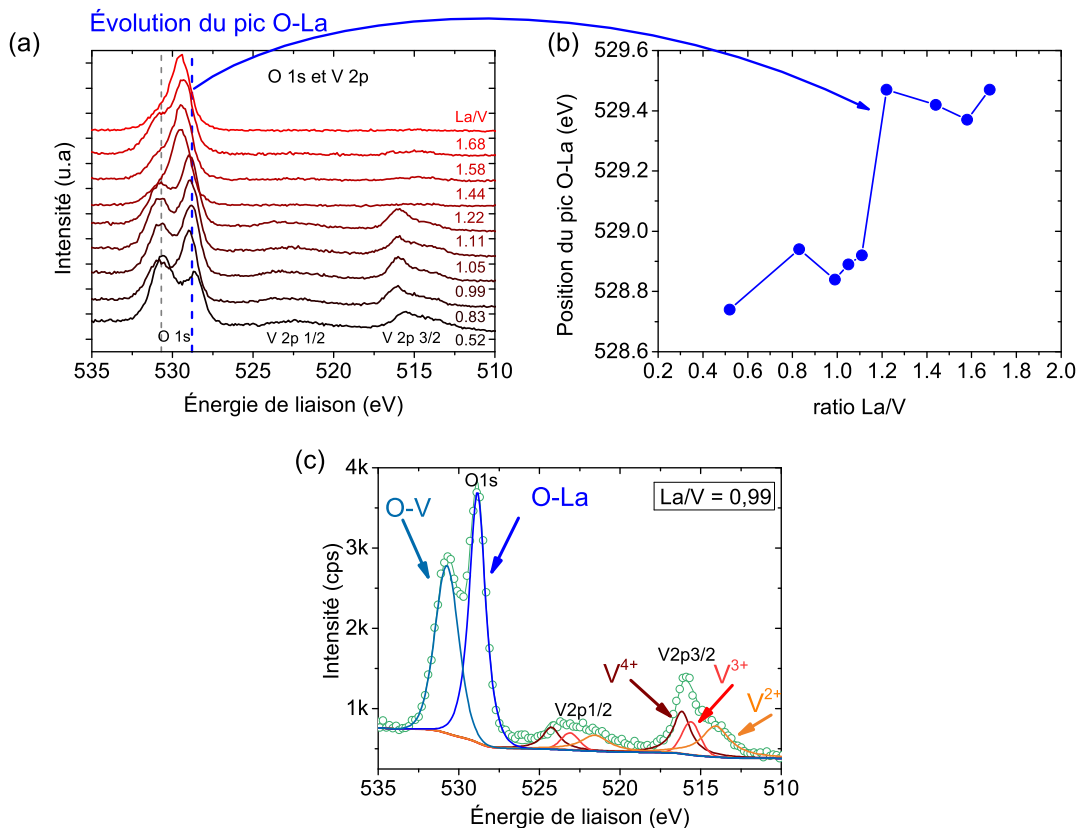


FIGURE 3.17 – (a) Spectres XPS des niveaux de coeurs O 1s et V 2p pour les échantillons de différents rapports La/V. (b) Évolution de la contribution O-La du niveau O 1s. (c) Ajustement utilisé pour la détermination des six contributions du niveau V2p et des deux contributions de O 1s.

L'évolution du signal La 3d pour les différents rapports La/V est représentée sur la figure 3.18.a. Le signal présente un doublet en raison de la séparation du niveau La 3d en deux contributions 5/2 et 3/2, correspondant aux deux nombres quantiques des moments cinétiques possibles. Ensuite, un second dédoublement des précédentes contributions est observé, pouvant être attribué au transfert de charge interatomique entre le niveau O 2p et le niveau La 4f [99, 100]. Le décalage en énergie entre ces deux sous-contributions (pic principal et satellite) dépend largement de l'environnement atomique et peut varier entre 3,37 et 4,27 eV [101], tandis que la position centrale moyenne des doublets n'est que légèrement affectée [102]. Le tracé de la différence d'énergie ΔE entre la contribution principale de La 3d_{5/2}, centrée à 833,6eV, et son satellite est représenté à la figure 3.18.b. L'évolution confirme l'observation précédente liée à l'apparition de la phase La_2O_3 , l'écart en énergie chutant de 3,71 à 3,57 eV lorsque le rapport atomique atteint 1,22 et plus.

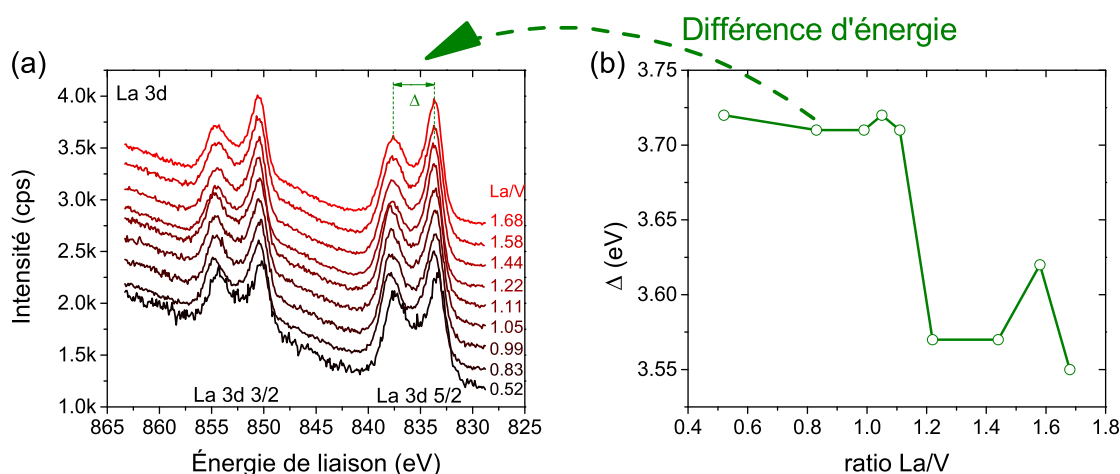


FIGURE 3.18 – (a) Spectres XPS du niveau de coeur La 3d pour les échantillons de différents ratios La/V. (b) Évolution du décalage entre les deux pics au voisinage de 835 eV.

3.4.2 Spectres vibrationnels par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

Une étude des propriétés vibrationnelles par spectroscopie infrarouge FTIR a été réalisée (voir figure 3.19). Trois pics principaux sont visibles à $17,9 \mu\text{m}$ (559 cm^{-1}), $27,9 \mu\text{m}$ (358 cm^{-1}) et $59,9 \mu\text{m}$ (166 cm^{-1}) et sont attribués aux trois modes de vibration de la structure de type pérovskite. A savoir respectivement un mode concernant l'élongation de la liaison V-O (*stretching*), un mode de flexion V-O-V (*bending*) et un mode de vibration de La par rapport au réseau V-O (*translation*) [103]. On constate que ces modes de vibrations ne sont pas affectés par les variations de stœchiométrie, ce qui se justifie par le fait que la structure de la phase LaVO_3 n'a pas évolué. Cependant, la modification du rapport La/V conduit à l'apparition d'un pic à $11,13 \mu\text{m}$ (885 cm^{-1}) attribué à un mode de vibration La-O-Si [104] et suggère une structure différente à l'interface avec le

substrat de silicium. À l'inverse, une légère contribution à $20,5 \mu\text{m}$ (487 cm^{-1}) apparaît pour le ratio $\text{La}/\text{V} = 0,52$ et peut être attribuée à un/des oxyde(s) de vanadium. Les spectres FTIR confirment donc les analyses XPS et DRX avec une formation de LaVO_3 sans phases supplémentaires pour un rapport La / V à partir d'un rapport minimal La/V se situant entre $0,52$ et $0,83$ et allant jusqu'à un rapport de $1,22$.

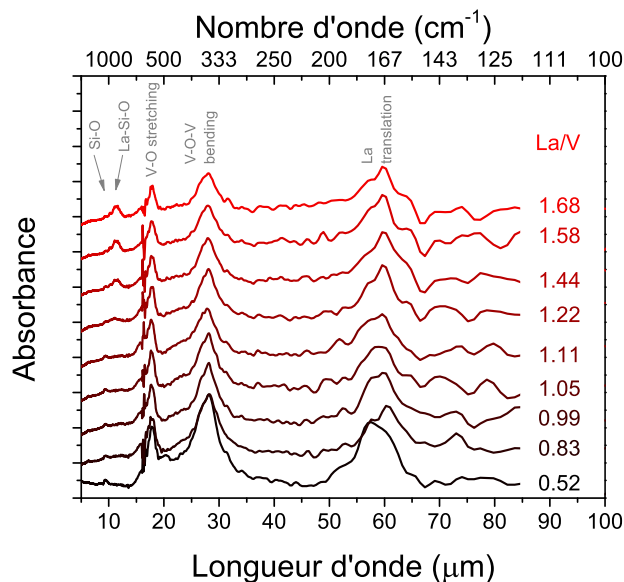


FIGURE 3.19 – Absorbance des films $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ avec différents rapports La/V .

3.4.3 Profil élémentaire en profondeur par spectrométrie de masse d'ions secondaires

Jusqu'à maintenant, nous avons pu constater la présence d'oxyde(s) de vanadium, bien que non identifiés, dans le cas d'échantillons plus riches en vanadium que le mélange stoechiométrique ou *a contrario* la présence de la phase La_2O_3 aux interfaces dans le cas de films plus riches en lanthane. Néanmoins nous n'avons pas encore d'informations sur la distribution élémentaire en épaisseur. Pour en obtenir, des profils élémentaires dans le cas du film le plus riche en lanthane de rapport $\text{La}/\text{V} = 1,68$ ont été mesurés par SIMS pour l'échantillon avant et après recuit et ces derniers sont présentés sur la figure 3.20.

La figure 3.20.a présente le profil élémentaire de l'échantillon $\text{La}/\text{V} = 1,68$ brut de dépôt et l'on s'aperçoit que l'on peut y distinguer quatre zones distinctes. Dans la première, se situant à la surface de l'échantillon, il y a uniquement présence d'oxygène, très probablement en raison d'oxydation de surface. Dans la zone II, du vanadium, du lanthane et de l'oxygène sont présents de manière homogène jusqu'à la zone III, correspondant à l'interface avec le substrat de silicium et ainsi à la zone de début de dépôt. Dans cette zone, on constate des excès et des variations pour le vanadium, l'oxygène et le lanthane. De même ce dernier semble être présent plus profondément que les autres éléments, formant potentiellement des liaisons avec le substrat en silicium.

Sur la figure 3.20.b présentant le profil après recuit réducteur de l'échantillon, on remarque à la surface (zone I) l'absence de vanadium, la présence simultanée d'oxygène,

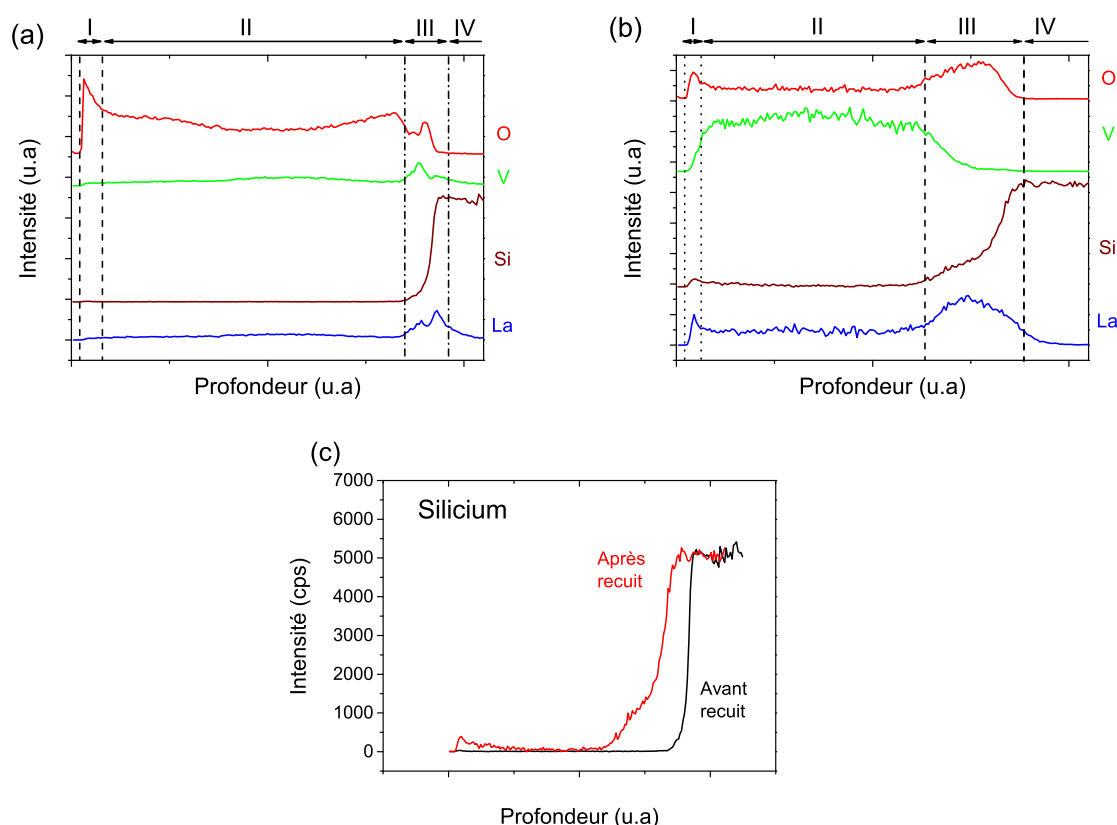


FIGURE 3.20 – Profils élémentaires sur l'échantillon de ratio La/V de 1,68 (a) avant recuit et (b) après recuit. (c) Comparaison du profil du silicium, avant/après recuit.

de lanthane et plus étonnement de silicium. Cette présence simultanée concorde avec l'observation d'une liaison La-O-Si par FTIR (voir figure 3.19). De même l'observation de lanthane et d'oxygène sans vanadium en surface va de pair avec l'identification par MET de la phase La_2O_3 à la surface. Dans la zone II le silicium semble très peu présent, voire absent, à l'inverse de l'oxygène, du lanthane et du vanadium, présents de manière homogène. Pareillement à la surface, le vanadium est absent de l'interface avec le silicium (zone III) qui semble être de taille relativement plus importante qu'avant le recuit, ce dont on peut s'apercevoir sur la figure 3.20.c où les deux profils du silicium avant/après recuit sont représentés. Cette zone III, de taille plus conséquente (environ 6 à 7 fois) que la zone I justifie l'observation de la phase La_2O_3 qui a été faite par DRX. Encore une fois la présence de liaisons La-O-Si y est fortement probable.

3.4.4 Profil élémentaire par microscopie électronique en transmission

Les techniques d'analyse précédemment utilisées concernant l'analyse chimique des échantillons, bien que concordantes dans leurs conclusions ne permettent pas ou peu précisément la localisation des différents éléments chimiques en présence. Pour pallier ce problème, nous avons choisi d'utiliser l'analyse chimique par MET, en particulier pour l'échantillon le plus riche en lanthane de rapport $\text{La}/\text{V} = 1,68$.

EDS

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la cartographie élémentaire sur une micrographie en coupe transverse pour l'échantillon de rapport $\text{La}/\text{V} = 1,68$, après recuit, que nous avons pu obtenir par analyse EDS (voir figure 3.21).

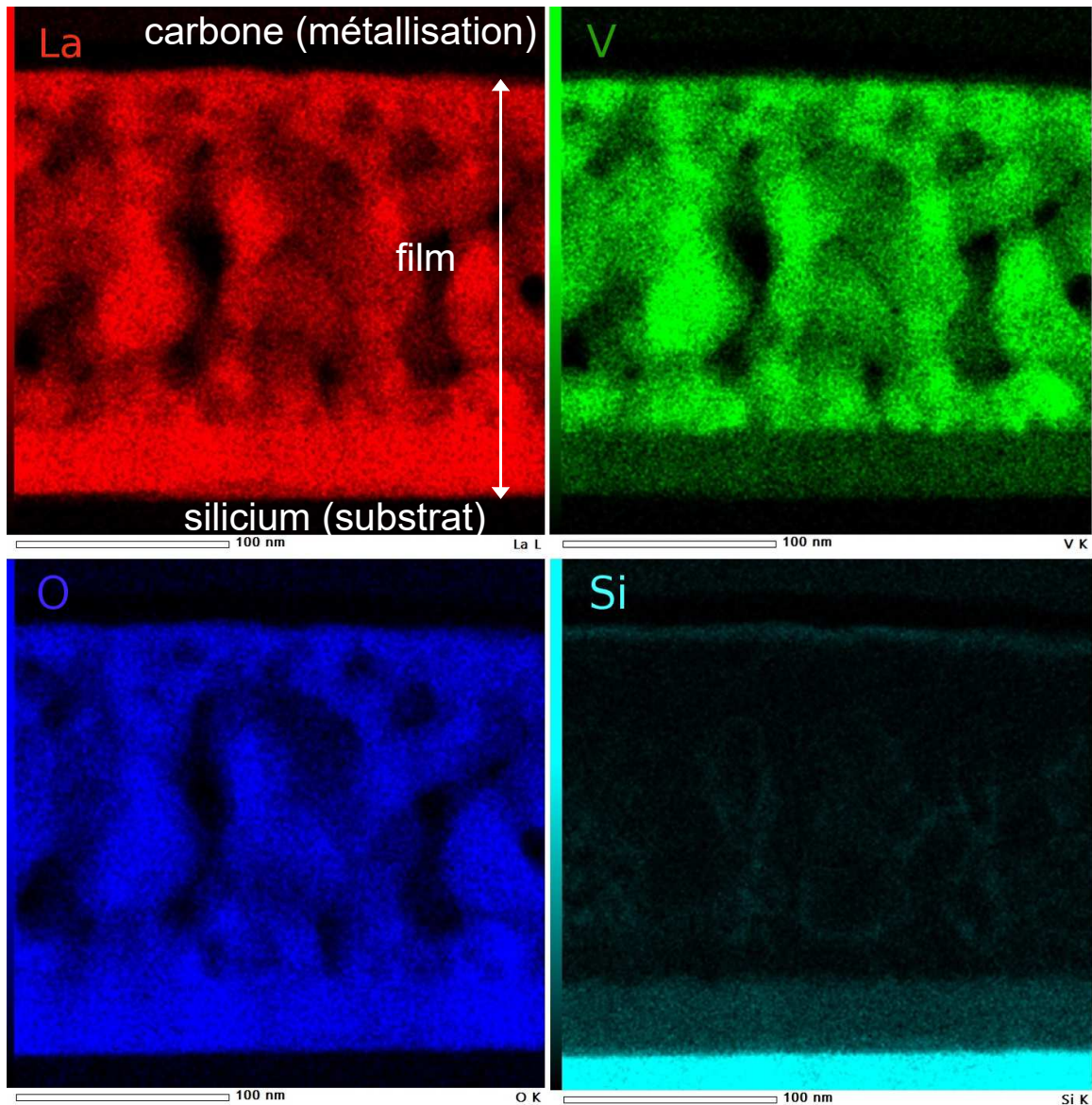


FIGURE 3.21 – Cartographies en éléments par EDS réalisées sur l'échantillon le plus riche en lanthane de rapport $\text{La}/\text{V} = 1,68$.

Sur la figure 3.21, nous pouvons constater la présence simultanée de lanthane et d'oxygène sur toute l'épaisseur du film, ce qui n'est pas le cas pour le vanadium pour lequel l'intensité détectée est visiblement très faible au niveau des interfaces. Aussi, bien que très faible, on peut noter la présence de silicium dans le film sur une trentaine de nanomètres à partir de l'interface avec le substrat et également à partir de la surface de l'échantillon sur moins de 10 nm, comme observé par SIMS (voir figure 3.20.b). De même, on constate

une porosité élevée dans la zone centrale de l'échantillon contenant à la fois du lanthane, du vanadium et de l'oxygène.

Pour plus de clarté, nous avons également mesuré l'intensité de chaque élément suivant l'épaisseur sur la figure 3.22, où l'on s'aperçoit que les tendances suivies sont bien les mêmes que celles observées par SIMS et que décrites pour les cartographies EDS (voir figure 3.21).

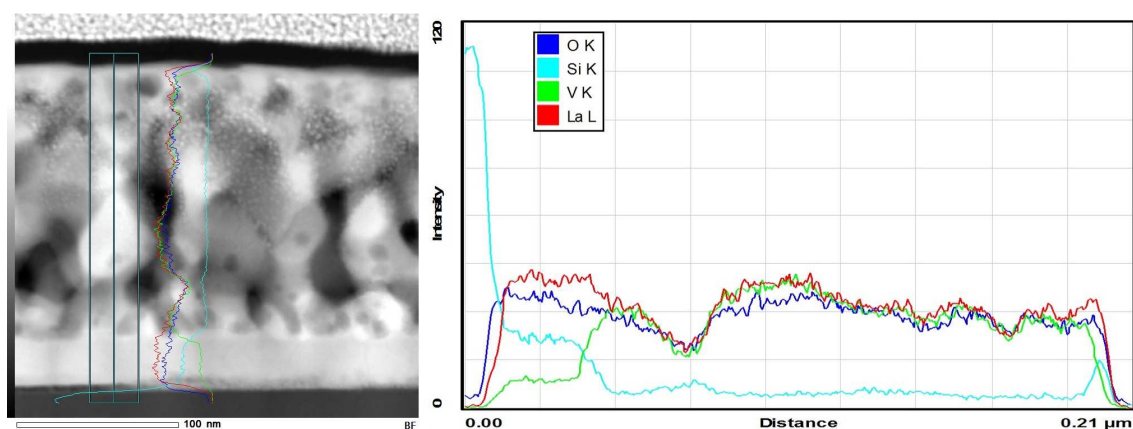


FIGURE 3.22 – Cartographie des éléments par EDS du film de ratio $\text{La}/\text{V} = 1,68$.

EELS

En vue d'acquérir des spectres EELS, plusieurs clichés ont été acquis en mode STEM avec le détecteur annulaire champ sombre à grand angle (HAADF), et ce pour trois échantillons de ratios $\text{La}/\text{V} = 0,52, 0,99$ ou $1,68$. Les figures 3.23 représentent trois des images en coupe obtenues avec les détecteurs HAADF et révèlent tout d'abord la présence des éléments carbone et platine, tous deux utilisés pour la préparation des lames par FIB. Entre le film de lanthane, de vanadium et d'oxygène et le substrat de silicium, nous observons une fine couche correspondant à de la silice, *i.e.* à l'oxyde de silicium natif.

En plus des régions représentées, des cartes élémentaires de lanthane et de vanadium construites respectivement à partir des distributions caractéristiques correspondantes $M_{4,5}$ et $L_{2,3}$, respectivement. L'acquisition d'un spectre EELS est réalisée tous les 2 nm, permettant de construire les cartes élémentaires. Ces dernières sont représentées en couleurs différentes et leur intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément, qui dépend de l'aire intégrée sous le pic associé à la distribution caractéristique correspondante et issue des spectres de perte d'énergie.

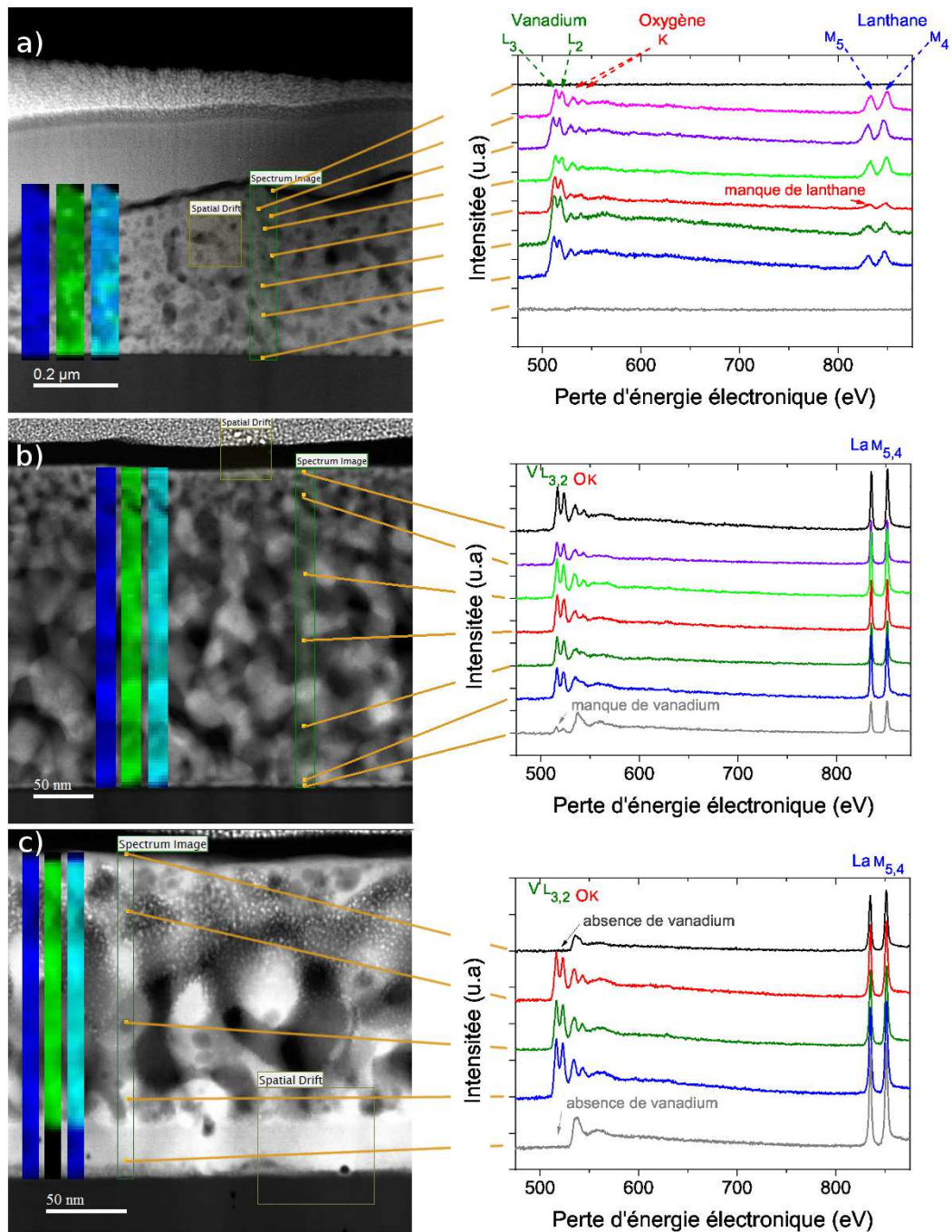


FIGURE 3.23 – Images HAADF des échantillons (a) $\text{La}/\text{V} = 0,52$, (b) $\text{La}/\text{V} = 0,99$ et (c) $\text{La}/\text{V} = 1,68$. Pour la zone sélectionnée, un spectre EELS a été mesuré tous les 2 nm et des cartes élémentaires de lanthane et de vanadium en ont été déduites. Sur ces dernières, plus la brillance est élevée, plus l'élément est présent. La dérive spatiale (*Spatial drift*) est utilisée pour la correction de tout déplacement de l'échantillon dû aux vibrations pendant la mesure.

La carte de gauche (en bleu dans les figures 3.23.a, 3.23.b et 3.23.c) est associée au lanthane, celle du milieu au vanadium et celle de droite représente la résultante des

deux premières. Cette dernière semble être d'intensité homogène sur toute l'épaisseur pour l'échantillon de rapport La/V proche de 0,52 (figure 3.23.a), ce qui signifie que le vanadium et le lanthane sont présents dans toute la couche mince. Néanmoins, l'un des spectres EELS représentés à droite de la figure met clairement en évidence une région où il y a moins de lanthane que les autres. Dans le cas d'un échantillon dont le rapport $\text{La}/\text{V} = 0,99$ (voir la figure 3.23.b), la cartographie résultante à droite est d'intensité presque constante, à l'exception de l'interface film-substrat où l'on constate un manque de vanadium, ce qui est notamment confirmé par le spectre EELS du bas, à droite de la même figure. Cette lacune de vanadium est observée sur une épaisseur inférieure à 3 nm (sur une épaisseur totale du film proche de 260 nm). Toutefois, pour l'échantillon riche en La avec un rapport proche de 1,68 et une épaisseur totale de la couche mince proche de 192 nm, la cartographie totale (représentée sur la figure 3.23.c) met en évidence un manque de vanadium au niveau des deux interfaces et non plus uniquement à l'interface film-substrat.

Ce défaut de vanadium s'étend jusqu'à environ 6 nm d'épaisseur en partant de la surface et jusqu'à 35 nm de l'interface couche-substrat, ce qui représente près de 20 pour cent de l'épaisseur totale du film et pourrait être une localisation potentielle pour la formation de la phase La_2O_3 précédemment identifiée en 3.3.2.

Nous avons également pu constater la présence de silicium par acquisition du spectre EELS au voisinage du seuil K du silicium, aux alentours de 1850 eV. Sa localisation concorde bien avec les mesures EDS et SIMS, à savoir à la surface de l'échantillon et également à l'interface film-substrat, après la fine couche de silice native, simultanément présent avec le lanthane et l'oxygène.

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord étudié la pulvérisation cathodique magnétron du système lanthane/vanadium, qu'elle soit simple ou simultanée. Cette étude a démarré avec l'évolution de la pression partielle d'oxygène ou des tensions appliquées aux deux cibles en fonction du débit de ce même oxygène introduit. De même que pour le chapitre 2 dans la section 2.1.2, nous avons pu constater que cette évolution suit un cycle d'hystérésis et qu'il existe un débit minimal d'oxygène pour permettre la pulvérisation en RPC. De plus, ce débit est régit par la cible de vanadium, même en copulvérisation, cette dernière étant plus difficilement empoisonnable que celle de lanthane. Nous avons ensuite regardé l'effet de la pression totale sur l'évolution de la pression partielle d'oxygène et constaté que le débit minimal D_{aller} pour passer en RPC augmente avec la pression totale lors du dépôt. Par ailleurs, les distances entre les différentes cibles et le porte-substrat jouent également un rôle important sur l'homogénéité et la vitesse des dépôts. Enfin, avant de réaliser des films de La,V,O, nous avons déterminé que la puissance était pour ce travail, le paramètre électrique le plus intéressant à réguler pour la copulvérisation, bien qu'une régulation en courant est également envisageable.

Après avoir énuméré les valeurs des paramètres de dépôt utilisés, nous avons présenté l'effet de la variation de la puissance appliquée à la cible de vanadium sur l'évolution des rapports atomiques La/V et ainsi, la façon dont les films $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ de rapports différents allant d'environ 0,52 à 1,68 ont pu être réalisés. L'analyse par DRX ne permettant pas d'observer la phase LaVO_3 attendue sur les échantillons bruts de dépôt, des recuits ambiants, sous azote ou réducteur utilisant un flux Ar/H_2 ont été réalisés permettant alors d'obtenir LaVO_3 (dans le cas des recuits réducteurs), avec une évaluation de la température minimale nécessaire à la cristallisation d'environ 722 °C.

La morphologie et la structure cristallographique ont été étudiées plus en profondeur, en particulier dans le cas des films $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ obtenus après recuit réducteur et nous avons notamment constaté une augmentation de la porosité après recuit, attribuable à une diminution de la quantité d'oxygène présent dans les films. D'autre part, nous avons constaté par DRX puis MET, l'apparition d'une phase supplémentaire La_2O_3 pour les échantillons les plus riches en lanthane et ce à partir d'un rapport $\text{La}/\text{V} = 1,22$. Un ajustement des paramètres de la maille orthorhombique de LaVO_3 n'a pas montré d'évolution significative, notamment concernant le volume de la maille, signifiant que le lanthane excédentaire se retrouve intégralement dans la phase La_2O_3 . De plus, avec la méthode d'élaboration utilisée, la bande interdite caractéristique de LaVO_3 et fortement utile pour le solaire photovoltaïque près de 1,1 eV ne semble pas évoluer avec le rapport La/V , comme l'ont montré les mesures de spectroscopie UV/visible et les déterminations de ce gap optique pour les différents échantillons qui en résultent. Ceci s'interprète par le fait que la structure cristallographique LaVO_3 demeure inchangée avec le rapport La/V , n'induisant alors pas de modification notable de la structure électronique de cette même phase.

Enfin, l'analyse chimique des couches minces obtenues nous a permis d'obtenir la répartition en éléments. Lorsque que le rapport atomique La/V augmente, on remarque tout d'abord par XPS une diminution des contributions du vanadium jusqu'à extinction au niveau de la surface des échantillons. Cette absence de vanadium au niveau de la surface des échantillons les plus riches en lanthane après recuit a également été mise en évidence par les autres techniques comme la SIMS, la MET (par EDS et EELS). De plus nous avons

constaté d'après les analyses effectuées par EELS, que le vanadium commence à disparaître de l'interface avec le substrat en silicium à partir d'un rapport La/V proche du mélange stoechiométrique. Cette observation a été effectuée conjointement à l'identification de la phase La_2O_3 par la mesure des distances interréticulaires par MET à la surface du film et à l'interface avec le substrat, alors interprétable par l'absence de vanadium. Plus étonnement, dans le cas de l'échantillon le plus riche en lanthane où $\text{La}/\text{V} = 1,68$ après recuit, nous avons pu mettre en évidence par FTIR, SIMS et MET la présence de silicium issu du substrat à la surface de l'échantillon et sur un trentaine de nanomètres après la silice native, simultanément au lanthane et à l'oxygène, ce qui vient conforter l'observation d'une bande vibrationnelle correspondant à une liaison La-O-Si qui a été réalisée par FTIR.

Pour conclure la procédure d'élaboration des films $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ utilisée permet dans tous les cas l'obtention de la phase LaVO_3 dans l'intervalle de rapports atomiques La/V allant de 0,52 à 1,68. De plus il y a uniquement présence de cette phase pour des rapports atomiques minimaux situés entre 0,52 et 0,83 (en raison de la présence d'oxyde(s) de vanadium dans le cas $\text{La}/\text{V} = 0,52$ que l'on ne détecte plus à 0,83) et maximaux de 1,22, à partir duquel la phase La_2O_3 apparaît autour de LaVO_3 . *A contrario*, le défaut de la méthode est qu'elle ne permet pas de faire varier la structure cristallographique ni de modifier la structure électronique du matériau, intéressante pour le solaire photovoltaïque.

Les travaux effectués ont menés à la publication d'un article en septembre 2019 [105].

Effet du lanthanide Ln sur les propriétés électroniques et optiques de LnVO_3

Introduction

Dans le chapitre 3, l'enrichissement ou l'appauvrissement des échantillons $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ en lanthane est obtenu en faisant varier le rapport atomique La/V lors de la pulvérisation. Cela n'a pas permis de modifier la structure cristallographique ou électronique de la phase LaVO_3 des échantillons. De ce fait, et afin d'obtenir des structures électroniques différentes de la phase LaVO_3 , puis de les comparer à cette dernière, les lanthanides de vanadates LnVO_3 (où Ln = La, Pr, Ce, Nd, Sm) ont été envisagés.

Lors de sa thèse E. Haye a observé des différences de propriétés structurales, électriques, et vibrationnelles lorsque la taille de la terre rare diminue, en passant du lanthane au samarium pour les ferrites LnFeO_3 [106]. Concernant les vanadates LnVO_3 , il existe des études portant notamment sur la température de transition structurale ou magnétique en fonction de la terre rare [68, 107–109] ou encore de l'évolution des paramètres de maille orthorhombique avec la terre rare en fonction du rayon de Shannon [110–112]. Toutefois, la comparaison entre l'évolution structurale et électronique en fonction de la taille de la terre rare (*i.e* du rayon ionique de Shannon ou du facteur de tolérance de Goldschmidt), en utilisant la DRX et la spectroscopie n'a pas encore été effectuée.

Dans cette étude, les lanthanides de vanadates LnVO_3 ont été synthétisés par le même procédé que celui utilisé précédemment ; à savoir par un dépôt réalisé par pulvérisation cathodique magnétron suivi d'un recuit réducteur extérieur.

4.1 Recherche des conditions de dépôt et élaboration des films des différents LnVO_3

4.1.1 Cycles d'hystérésis

Contrairement aux mesures effectuées dans le cas du système La,V,O étudiées en 3.1.1, le choix a été fait d'utiliser une régulation en courant sur la cible de lanthanide plutôt qu'une régulation en puissance. Dans la section 3.1.4 dans le cas du lanthane, il a été

constaté que la régulation en courant est équivalente à la régulation en puissance (les écarts relatifs en courant et puissances étant similaires), mais dans les faits nous avons constaté que la régulation en courant permet d'adapter plus facilement le courant à utiliser pour les différentes terres rares afin de conserver un rapport atomique Ln/V proche de 1. L'intensité du courant entre la cible et les parois du réacteur a été fixée à 0,2 A pour le cérium, le praséodyme, le néodyme et le samarium et à 0,75 A pour la cible de lanthane qui se pulvérise moins bien que les autres lanthanides [113]. Ces cibles ont été pulvérisées en utilisant une alimentation en DC-pulsé, avec une fréquence $f = 100$ kHz et un t_{off} de $4 \mu\text{s}$ (avec $T = 10 \mu\text{s}$). Concernant la cible de vanadium, la cible a été pulvérisée grâce à une alimentation à courant continu d'intensité $I_V = 0,47$ A. La pression de travail a été fixée à 1,5 Pa comme dans pour $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ dans la section 3.1.1, pour un débit $D_{Ar} = 30$ sccm d'argon et $D_{O_2} = 10$ sccm d'oxygène. La distance entre la cible de lanthanide utilisée et le porte-substrat est de 5,5 cm alors que la cible de vanadium a été placée à 7 cm.

Pour ces paramètres initiaux, le régime de pulvérisation obtenu est de type composé comme dans le cas des dépôts antérieurs de LaVO_3 , les débits d'oxygène permettant le basculement entre RPE et RPC ont été recherchés grâce à des mesures de cycles d'hystérésis. Ces dernières, sont représentées sur la figure 4.1.a, représentant l'évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit d'oxygène dans le cas de la copulvérisation de vanadium avec alternativement du lanthane, du cérium, du praséodyme, du néodyme ou du samarium.

L'évolution de la pression partielle d'oxygène avec le débit d'oxygène introduit durant la copulvérisation de vanadium et d'un lanthanide dans l'enceinte est similaire pour le praséodyme, le néodyme, le samarium et le cérium. On retrouve le comportement différent pour le lanthane, qui possède un cycle d'hystérésis dont l'aire est doublée par rapport aux autres terres rares. Pour essayer de comprendre cette différence, les évolutions des tensions appliquées aux cibles de lanthanides à courant fixé en fonction du débit d'oxygène introduit ont été comparées (voir figure 4.1).b afin de voir s'il existe une différence comportementale, notamment dans le cas du cérium par rapport aux autres lanthanides.

L'évolution de la tension est présentée sur la figure suivante (figure 4.1.b). En général, la tension augmente légèrement avec l'introduction d'oxygène en régime métallique, car la cible se recouvre alors partiellement d'oxyde par chimisorption, réduisant de ce fait la surface uniquement métallique restante, ce qui provoque l'augmentation de la tension à courant fixé [114]. Dès lors que la surface de la cible est recouverte d'oxyde, la tension diminue, ce qui peut se justifier par l'augmentation du coefficient d'émission d'électrons secondaires, en passant du métal, à l'oxyde [115], observé pour les lanthanides. Ultérieurement, la tension continue d'augmenter avec le débit d'oxygène introduit, ce qui peut s'interpréter par la formation de l'ion O_2^- qui se produit par consommation des électrons du plasma, conduisant alors à une augmentation son impédance et donc de la tension nécessaire à son maintien [116]. Dans le sens retour, la surface étant toujours oxydée, le débit d'oxygène nécessaire au maintien du RPC est plus faible qu'auparavant et la transition vers le RPE a donc lieu pour un débit d'oxygène plus faible que dans le sens aller. L'augmentation de la tension observée en RPE par rapport au sens aller pour le cérium, le praséodyme et le néodyme peut se justifier par l'apparition d'un potentiel flottant au niveau des parois (anode) suite au dépôt d'oxyde prolongé du mode de RPC qui provoque l'augmentation du potentiel du plasma et donc de la tension [117].

L'évolution de la tension appliquée à la cible de cérium est similaire à celle trouvée en

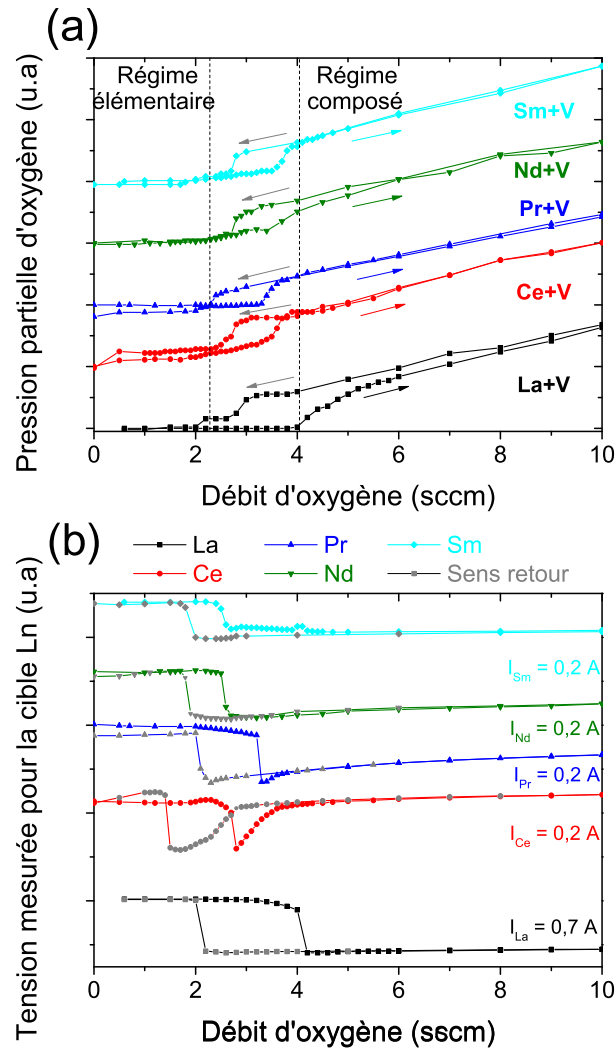


FIGURE 4.1 – Évolution de (a) la pression partielle d’oxygène en fonction du débit d’oxygène, (b) la tension mesurée pour la cible de lanthanide, dans le cas de la copulvérisation de vanadium et d’alternativement de lanthane, de praséodyme, de néodyme et de samarium. Le sens retour a été représenté en couleur grise.

pulvérisation simple (non représentée) et celle de la littérature [118, 119]. Cette évolution (et dans une moindre mesure celle de la cible de praséodyme) se différencie des autres terres rares par l’allure de la tension après la transition RPE \rightarrow RPC. En effet, cette dernière augmente de manière significative comparativement aux autres lanthanides. La différence entre le cérium et le praséodyme avec les autres est que ces éléments possèdent un degré d’oxydation supplémentaire et peuvent être de valence +III ou +IV. L’allure étant similaire au niveau de la transition vers RPC pour les différentes terres rares, nous formulons l’hypothèse de la formation puis de la pulvérisation de l’oxyde Ln_2O_3 en premier lieu. Ensuite, dans le cas du cérium et du praséodyme l’oxyde LnO_2 se formerait à son tour puis serait pulvérisé, en parallèle de l’oxyde Ln_2O_3 , ceci étant plus marqué dans le cas du cérium.

De plus concernant la cible de cérium, la tension présente une augmentation soudaine avant d’atteindre le RPC, qui provient probablement de la formation initiale de sous-oxydes suite à la pulvérisation de l’oxygène simultanément à l’empoisonnement de la cible. Ces derniers possèdent potentiellement un coefficient d’émission d’électrons secondaires plus faible que dans le cas du cérium métallique, ce qui justifierait l’augmentation de la tension, comme observée dans le cas de SiO_x (avec $x < 2$) par Wittmaack lors de la pulvérisation de silicium [120].

Finalement, l’évolution en copulvérisation de la pression ou de la tension en fonction du débit d’oxygène introduit montre que le RPC est atteint pour tous les lanthanides, pour un débit d’oxygène avoisinant les 6 sccm. En conséquence le choix d’un débit de 10 sccm d’oxygène est justifié pour une pulvérisation d’oxyde de lanthanide.

4.1.2 Conditions expérimentales retenues

Les paramètres utilisés pour la synthèse par pulvérisation cathodique magnétron puis pour le recuit réducteur des différents LnVO_3 choisis à partir de l’étude de la partie 4.1.1 et des dépôts précédents de $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ (partie 3.2.5) sont donnés dans le tableau 4.1.

Paramètre	valeur	unité
Dépôt par pulvérisation		
Débit Ar	30	sccm
Débit O_2	10	sccm
Pression totale de travail	1,5	Pa
P_V (DC)	0,47	A
Distance cible de vanadium porte-substrats	7	cm
I_{La} (DC-pulsé)	0,7	A
$I_{Ce,Pr,Nd,Sm}$ (DC-pulsé)	0,2	A
f_{Ln}	100	kHz
t_{offLn}	4	μs
Distance cible de lanthanide porte-substrats	5,5	cm
Température des substrats (dépôt)	$\simeq 60$	$^\circ\text{C}$
Recuit réducteur		
Température du recuit réducteur (rampe en température de 200 à 900 $^\circ\text{C}$ en 1 h 30, maintien durant 1 h puis retour naturel à T_{amb})	900	$^\circ\text{C}$
Flux Ar/ H_2 utilisé	900/100	sccm
Pression lors du recuit	933	hPa

TABLE 4.1 – Paramètres utilisés pour l’élaboration des échantillons LnVO_3 .

4.2 Propriétés structurales

4.2.1 Identification des phases par DRX et évolution de la maille orthorhombique

Les films LnVO_3 déposés sur silicium et sur silice fondue ont été analysés par DRX (voir figure 4.2 pour ceux déposés sur silice fondue) après avoir subi le recuit réducteur précédemment décrit (tableau 4.1) en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre. Tout d'abord, on constate la présence d'une contribution très large, centrée vers 21° et qui provient de la diffraction par le substrat amorphe de silice fondue. Pour tous les échantillons mesurés, il est possible d'observer la phase pérovskite LnVO_3 de structure cristalline orthorhombique attendue. De plus, lorsque l'on passe du lanthane, qui est la terre rare de rayon ionique le plus élevé de la série, au samarium, de rayon ionique et de facteur de Goldschmidt les plus faibles de notre série de lanthanides, une diminution de la symétrie cristalline est mise en évidence.

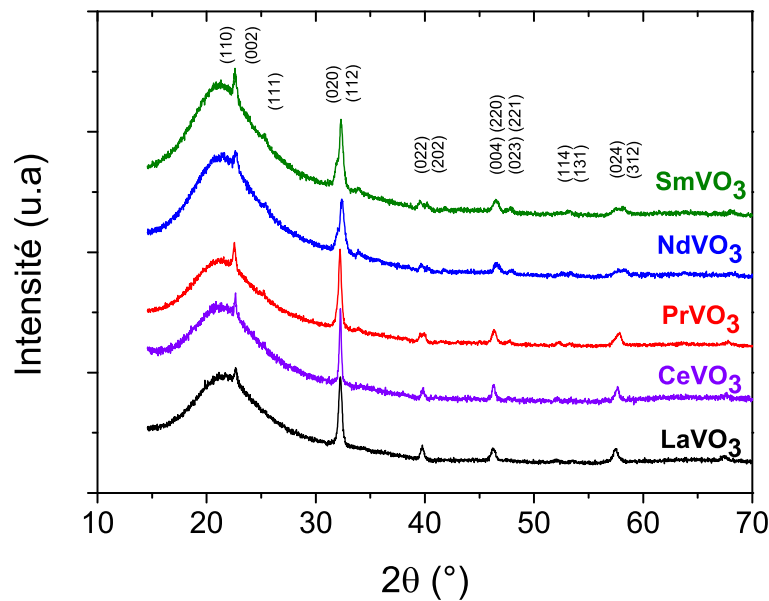


FIGURE 4.2 – Comparaison des diffractogrammes obtenus par DRX pour les différents LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) déposés sur silice fondue.

En effet, les principaux pics observés dans les cas de LaVO_3 et CeVO_3 sont peu séparés, notamment les pics les plus intenses (020) et (112) au voisinage de 32° , la structure cristallographique de ce dernier est en conséquence proche d'une structure cubique et concorde avec les facteurs de tolérance de Goldschmidt calculés (d'environ 0,94 pour LaVO_3 et 0,93 pour CeVO_3) et donc proches de 1, qui est la valeur trouvée pour la structure cubique, de l'aristotype. Du praséodyme au samarium, la séparation des pics met en évidence que la structure orthorhombique s'écarte de plus en plus du cas cubique avec la diminution de la taille de l'ion. Cet effet peut s'expliquer par la distorsion des octaèdres VO_6 au sein de la structure, induite par une baisse de la gêne stérique ressentie par ces derniers et qui découle de la diminution du rayon ionique [111].

Un affinement manuel des différents paramètres de mailles en utilisant le groupe d'espace $Pnma$ (62) a été effectué avec le logiciel *DiffraCeva* et les évolutions correspondantes sont présentées sur la figure 4.3. Avec la diminution de la taille de la terre rare, les paramètres de mailles b et c diminuent, tandis que le paramètre a augmente et cette

évolution des paramètres de maille est similaire à celle observée dans d'autres travaux antérieurs [110–112].

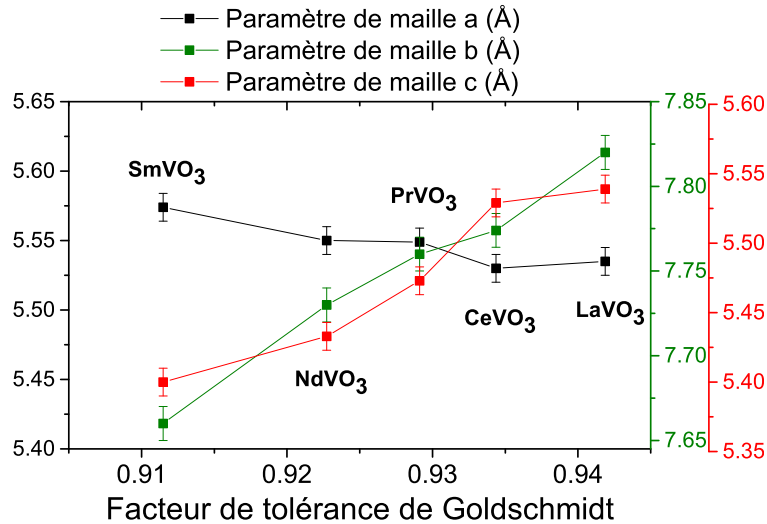


FIGURE 4.3 – Évolution des différents paramètres de maille avec le facteur de tolérance de Goldschmidt.

La figure 4.4 présente la variation du volume de la maille de la structure orthorhombique en fonction du facteur de tolérance de Goldschmidt.

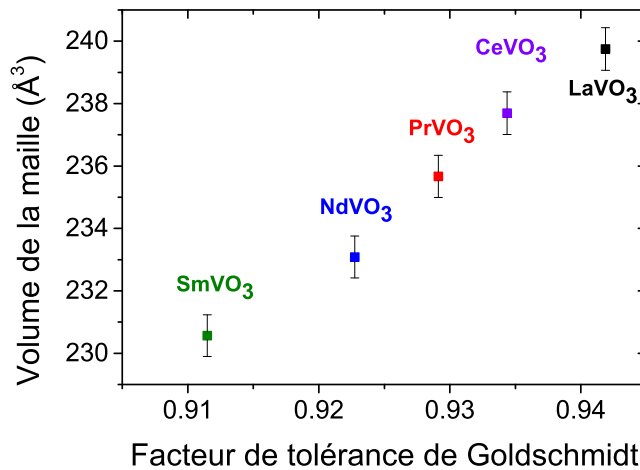


FIGURE 4.4 – Évolution du volume de la maille orthorhombique avec le facteur de tolérance de Goldschmidt.

Ce dernier diminue avec le rayon ionique ou encore avec le facteur de Goldschmidt, ce qui concorde avec l'explication donnée précédemment concernant la distorsion des octaèdres suite à la baisse de la gêne stérique ressentie par les octaèdres VO_6 en passant de LaVO_3 à SmVO_3 . Cette diminution, peut trouver son origine à la fois du fait que

les liaisons Ln-O doivent alors devenir plus courtes, provoquant ainsi une diminution du volume et également par une modification de la taille des octaédres.

4.2.2 Morphologie des échantillons

Micrographies en section transverse au MEB et épaisseurs des échantillons

Les échantillons de LnVO_3 précédemment obtenus ont été clivés puis observés en section transverse au MEB et les micrographies associées sont représentées sur la figure 4.5.

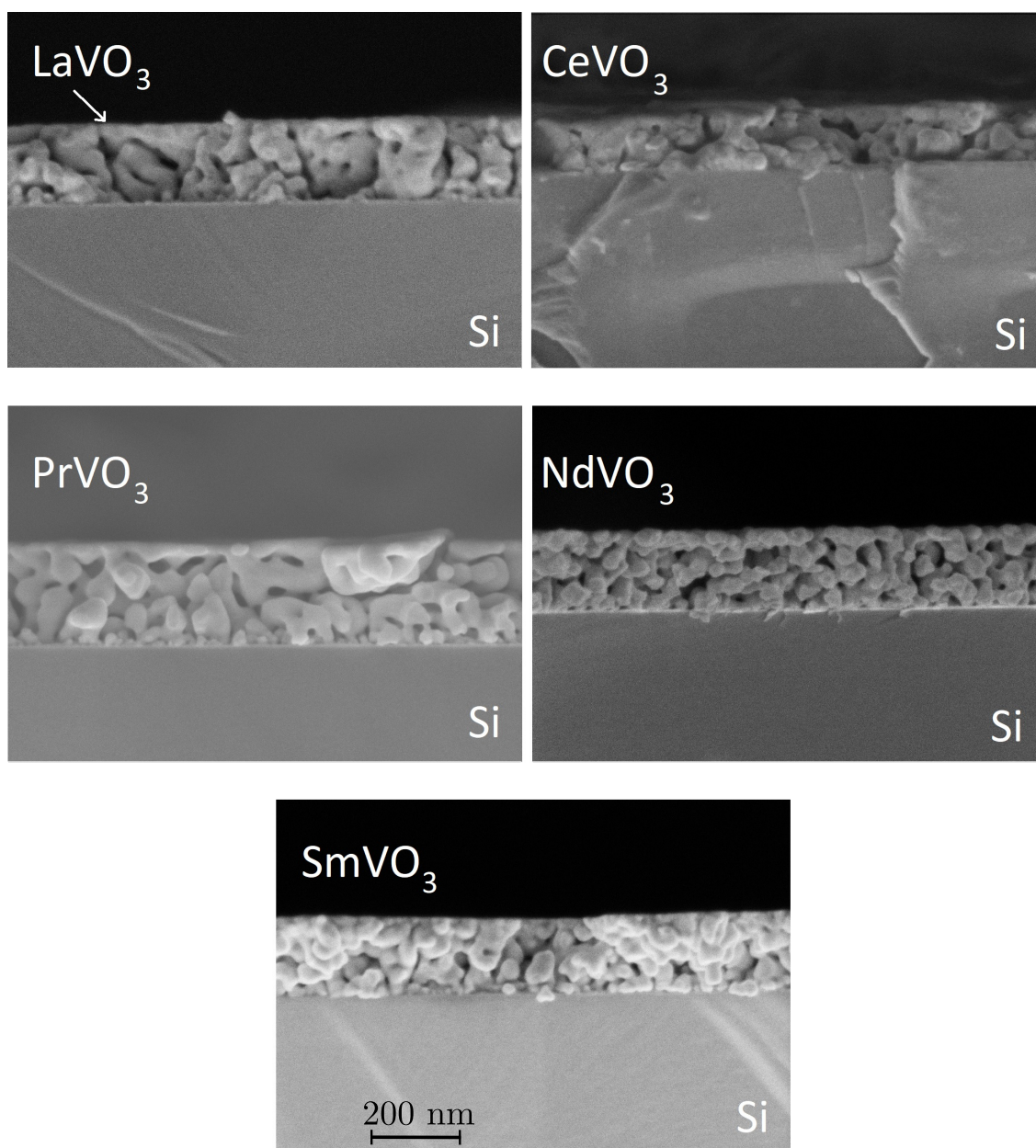


FIGURE 4.5 – Micrographies en section transverse pour les différents échantillons LnVO_3 (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) avec un grandissement de 100 000 fois.

Les échantillons présentent une porosité marquée, ce qui était déjà le cas pour les échantillons $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ produits par régulation en puissance dans la section 3.3.1.

Grâce aux micrographies sur figure 4.5, les épaisseurs des couches minces obtenues ont pu être évaluées avec une erreur d'environ 10 nm. Ces dernières ont également été évaluées par profilométrie optique, dont la précision est plus faible. Les mesures correspondantes sont présentées dans le tableau 4.2.

Échantillon	Épaisseur MEB (nm)	Épaisseur profilométrie optique (nm)
LaVO_3	186 ± 10	165 ± 20
CeVO_3	134 ± 10	133 ± 20
PrVO_3	235 ± 10	205 ± 20
NdVO_3	183 ± 10	174 ± 20
SmVO_3	176 ± 10	170 ± 20

TABLE 4.2 – Épaisseurs déterminées par MEB ou profilométrie optique pour les différents échantillons LnVO_3 .

Répartition des éléments par SIMS

Des profils élémentaires ont été réalisés par SIMS pour les différents films déposés sur silicium afin de connaître la répartition des éléments en fonction de l'épaisseur et ces derniers sont représentés sur la figure 4.6. On constate la présence de trois zones distinctes : une première concernant le film à partir de l'interface (zone I), une zone de transition entre le film et le substrat (zone II) puis une dernière zone comportant le substrat (zone III). La répartition du vanadium et des lanthanides semble similaire dans la zone I, sans que l'un ne soit en excès par rapport à l'autre.

Au contraire dans la zone de transition, pour le lanthane, le praséodyme, le néodyme ou le samarium (voir figures 4.6.a, 4.6.c, 4.6.d et 4.6.e), la concentration du lanthanide semble augmenter, au plus proche du substrat, comme cela avait été observé dans le chapitre précédent, dans le cas du lanthane pour LaVO_3 et attribué à la formation d'une couche d'oxyde de lanthanide. Au contraire, la quantité de vanadium, semble diminuer, même si cela est légèrement différent pour LaVO_3 où elle semble même augmenter. Ceci peut provenir d'un léger excès en vanadium par rapport au mélange stœchiométrique, ce que la précision de l'EDS utilisée sur des couches minces ne permet pas de mesurer et entraînerait la présence d'oxydes de vanadium dans la zone de transition.

Aussi, l'évolution de la concentration en cérium pour le film de CeVO_3 (voir figure 4.6.b) est légèrement différente des autres terres rares, car elle semble ne pas varier entre le film et la zone de transition. Une hypothèse qui pourrait expliquer ce comportement serait une suroxydation possible du cérium qui pourrait avoir lieu dans toute l'épaisseur de l'échantillon.

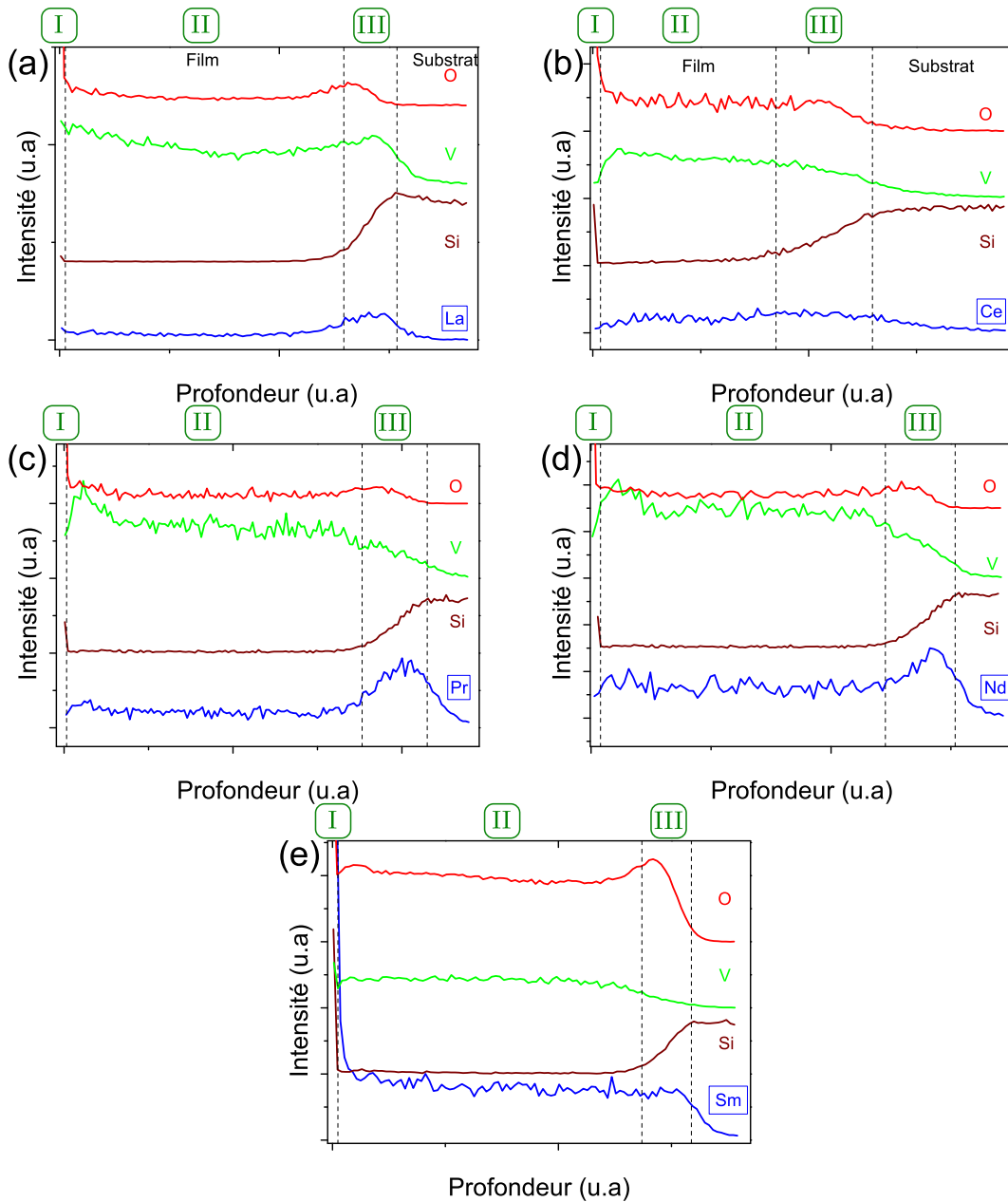


FIGURE 4.6 – Profils élémentaires en profondeur obtenus par SIMS pour les différents LnVO₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm). Entre les lignes pointillées se situe la zone de transition entre le film et le substrat.

4.2.3 Caractérisation structurale par FTIR

Des spectres vibrationnels d'absorption ont été obtenus par spectroscopie IR sur un domaine allant du lointain au moyen infrarouge, afin d'obtenir des informations sur l'effet de la taille de la terre rare sur la déformation des octaèdres entraînant une modification des liaisons V-O ainsi que sur les positions relatives des octaèdres V-O-V les uns par rapport aux autres dans la structure pérovskite. Des simulations ont ensuite été réalisées via l'utilisation du code périodique CRYSTAL 14 basé sur la théorie de la fonctionnelle

de la densité (DFT) avec Erwan André et Cédric Carteret du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME, Nancy). Les calculs ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle hybride PBE_0 et un jeu de fonctions de base de qualité triple τ [83].

L'état du spin du vanadium au sein de la structure est obligatoirement un état haut-spin, les orbitales e_g du vanadium sont alors vacantes (voir figure 4.7). L'état d'oxydation minimal observé étant +III, la structure électronique de valence résultante est alors $3d^2$ avec deux électrons au maximum occupant les orbitales t_{2g} du vanadium. En conséquence, seul l'ordre de spin (SO) entre les différents atomes de vanadium occupant les sites cuboctaédriques a été modifié lors des simulations. Deux types de distributions de spins possibles ont été envisagés pour les atomes de vanadium présents : un arrangement ferromagnétique (FM) où tous les atomes portent un spin de 1 et sont parallèles entre eux et une configuration antiferromagnétique dite de type C (C-AFM) où les spins des atomes sont égaux à 1, mais de sens opposés d'un plan atomique de vanadium à l'autre.

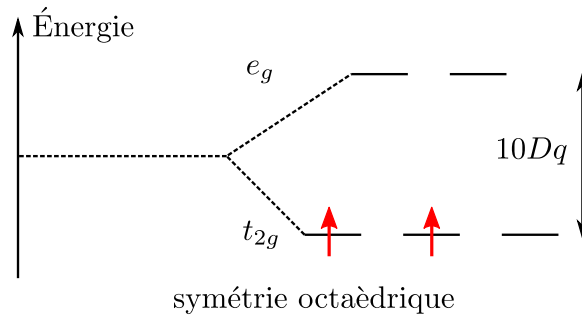


FIGURE 4.7 – Diagramme d'énergie de l'ion V^{3+} (configuration $3d^2$), en symétrie octaédrique.

Dans le cas d'une structure pérovskite cubique comme CaTiO_3 , le spectre d'absorption calculé met en évidence la présence de trois modes de vibrations distincts, comme le montre le spectre simulé figure 4.8.

En effet, la structure de CaTiO_3 , cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (221) [122] possède trois modes optiques T_{1u} actifs en infrarouge et un mode acoustique T_{1u} [123] dont l'observation en infrarouge peut être exclue. Il s'agit respectivement d'un mode de vibration interne de la terre rare Ln dans la cage cuboctaédrique par rapport aux atomes d'oxygène environnants, impactant les liaisons Ln-O ($111,5 \text{ cm}^{-1}$), d'un mode de déformation des liaisons V-O-V ($265,7 \text{ cm}^{-1}$), plus communément appelé mode de *bending* et d'un mode d'élongation des liaisons V-O (644 cm^{-1}), que l'on appelle aussi mode de *stretching*.

Lorsque la structure cristallographique présente une diminution de symétrie, le nombre de modes actifs en infrarouge augmente, car les différentes directions cristallographiques ne sont alors plus équivalentes. Sur la figure 4.8, le spectre simulé de SmVO_3 est représenté en vert et nous pouvons constater la présence de vingt-cinq modes comparativement à CaTiO_3 , qui n'en présente que trois. Ce nombre de modes se justifie, car avec le groupe d'espace $Pnma$ (62) de SmVO_3 , le dénombrement des modes en ne prenant en compte que les sites atomiques occupés (4b : un atome de vanadium, 4c : un atome de lanthane et un atome d'oxygène et 8d : un atome d'oxygène) donne effectivement vingt-cinq modes différents ($9B_{1u}+7B_{2u}+9B_{3u}$).

Sur la figure 4.9, trois des principaux modes actifs en infrarouge simulés pour SmVO_3

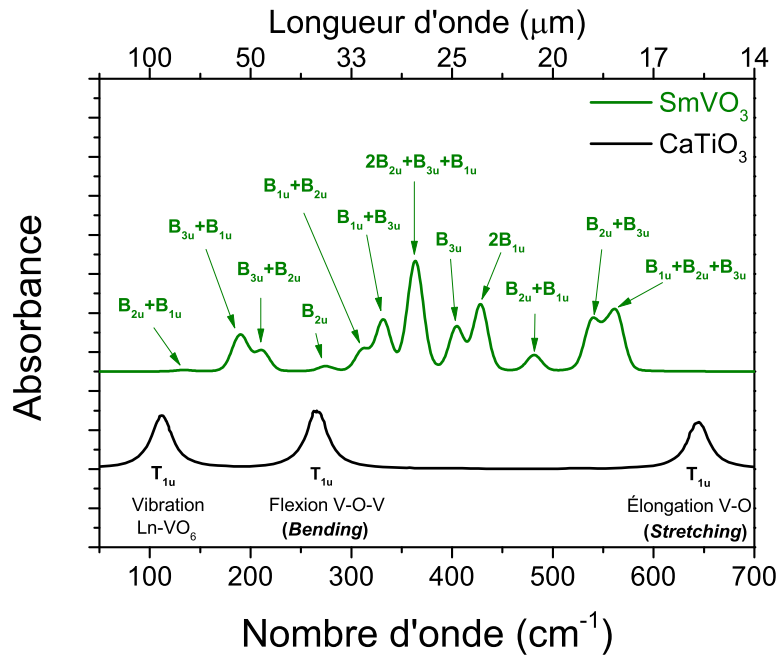


FIGURE 4.8 – Comparaison entre le spectre vibrationnel de SmVO_3 simulé en supposant un ordre de spin ferromagnétique et celui de CaTiO_3 [121].

ont été représentés. Il s'agit (a) d'un mode de vibration des octaèdres VO_6 par rapport à la terre rare, principalement dans le plan (a,c) (B_{1u}), (b) de modes de déformation O-V-O des octaèdres se combinant pour donner un mode (B_{2u}) de déformation des chaînes d'octaèdres, également dans le plan (a,c) et (c) d'un mode (B_{2u}) d'élongation des liaisons V-O, encore une fois essentiellement dans le plan (a,c) .

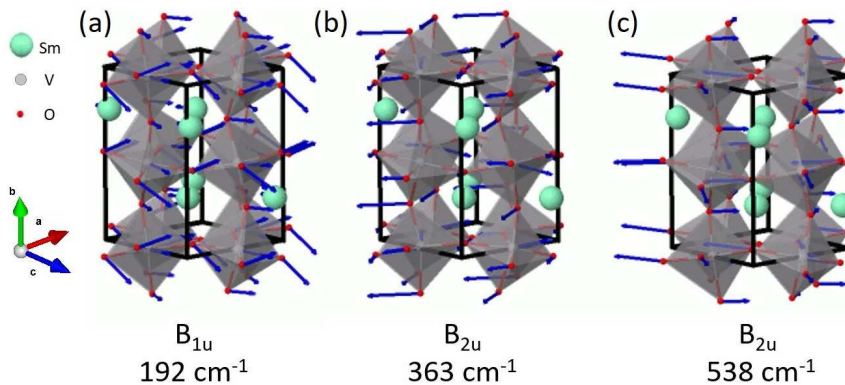


FIGURE 4.9 – Exemples de modes de vibration simulés. Mode principal de (a) vibration de type B_{1u} , (b) *bending* de type B_{2u} et (c) *stretching* de type B_{2u} .

Les spectres obtenus expérimentalement (voir figure 4.10.a) présentent une augmentation du nombre de bandes avec la diminution de la taille rare, soit avec la diminution du facteur de tolérance de Goldschmidt. Cette augmentation était attendue, car la structure cristallographique s'écarte alors de plus en plus de celle de LaVO_3 (qui est proche d'une structure cubique, bien qu'orthorhombique [54]). Ce point avait déjà été mis en évidence lors de la présentation des diffratogrammes obtenus par DRX qui montraient la séparation

des pics de diffraction, en raison de la perte de symétrie lors de la diminution avec la taille de la terre rare.

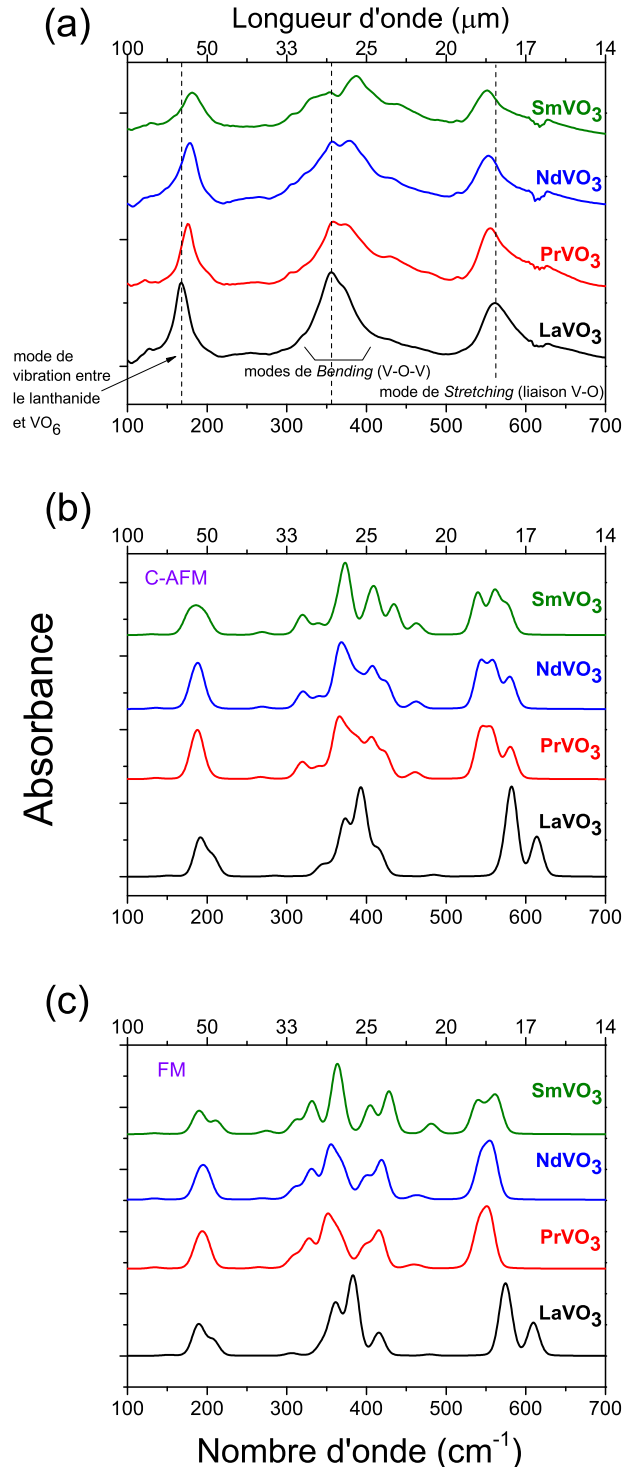


FIGURE 4.10 – Spectres d’absorption pour les différents échantillons LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) (a) obtenus expérimentalement par FTIR, (b) simulés pour un ordre de spin C-AFM, (c) simulés pour un ordre de spin FM.

Lorsque l'on compare les spectres d'absorption expérimentaux aux spectres simulés en considérant un ordre de spin de type C-AFM (figure 4.10.b) ou FM (figure 4.10.c), nous pouvons constater que le nombre de bandes observées est inférieur au nombre de modes théoriquement observables. Ceci peut s'expliquer par une largeur expérimentale des bandes, plus grande que par simulation, d'une part par le fait que les systèmes obtenus sont en réalité polycristallins et par le fait que la mesure soit effectuée à température ambiante et non à 0 K. D'autre part la faible cristallinité et l'orientation préférentielle des grains observée (voir l'exemple dans le cas de LaVO_3 , partie 3.3.2) peut expliquer que certains modes soient exaltés et d'autres atténués par rapport à la simulation. Les spectres simulés en utilisant une modélisation antiferromagnétique de type C-AFM (qui par ailleurs est l'ordre de spin expérimentalement observé de 5 K à environ 140 K [58]) sont ceux qui décrivent le mieux les spectres expérimentaux.

Les modes de vibration (vers 160 cm^{-1}) sont ceux qui sont les moins bien simulés en raison des faibles interactions qu'ils mettent en jeu. Dans la série de composés, la position de ce mode évolue progressivement (de 168 à 181 cm^{-1}). Deux facteurs peuvent expliquer ce phénomène : la force de l'interaction entre la terre rare et les atomes d'oxygène dans la cage cuboctaédrique (qui est inversement proportionnelle à la distance entre les atomes d'oxygène des octaèdres et la terre rare concernée), mais également la masse de la terre rare occupant le site cuboctaédrique. Entre le lanthane et le samarium, relativement, le nombre de masse varie peu, en effet il passe respectivement de 139 à 152 dans le cas du samarium, pour les isotopes les plus abondants, il présente alors une différence relative inférieure à 10 % par rapport au lanthane. Le décalage vers les plus hauts nombres d'onde observé (voir figure 4.11) pour ces modes de vibration peut alors s'expliquer essentiellement par une diminution de l'interaction entre la terre rare et la cage cuboctaédrique lorsque l'on passe du Lanthane au Samarium.

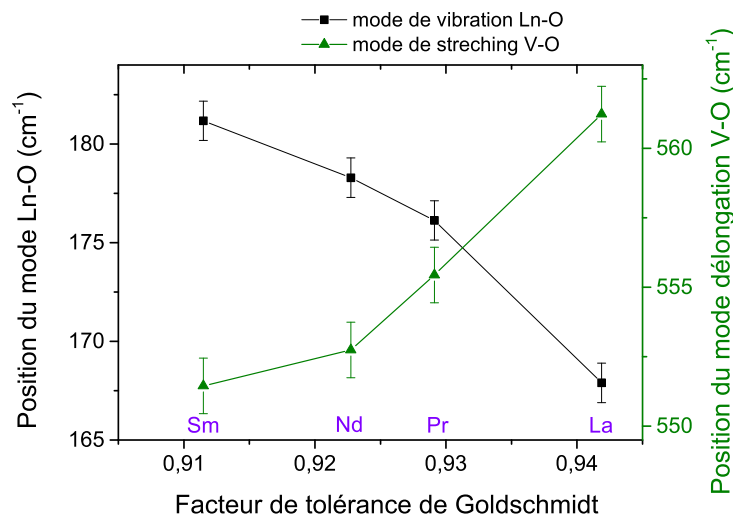


FIGURE 4.11 – Évolution des positions du mode de vibration entre la terre rare Ln dans la cage cuboctaédrique et les atomes d'oxygène et du mode d'élongation des liaisons V-O.

Cette interaction peut être suivie *via* l'augmentation de la distance Ln-O lors de la vibration Ln- VO_6 . Cette augmentation vient principalement du mode B_{1u} (vers 192 cm^{-1}),

correspondant principalement à une interaction Ln-O plus forte en raison de la diminution de la taille du rayon ionique de la terre rare, ou de manière équivalente ici, du facteur de Goldschmidt.

Concernant les modes de bending V-O-V, l'interprétation est plus difficile, mais on voit que globalement ces modes sont décalés vers les plus hauts nombres d'onde (donc plus hautes énergies), ce qui peut s'interpréter par l'augmentation de la barrière de potentiel (en raison de la taille de la terre rare qui diminue) correspondant à la variation de l'angle V-O-V entre les octaèdres le long des chaînes. La position du mode majoritaire de stretching (voir figure 4.11) quant à elle diminue avec la réduction de taille de la terre rare, ce qui est cohérent avec les simulations, car une augmentation de la longueur des liaisons V-O, bien que minime, est observée (voir tableau 4.3). Contrairement aux simulations, seul un mode est clairement visible, la séparation des modes (résultant possiblement de l'effet Jahn-Teller) est trop faible pour être observée expérimentalement, comme pour les ferrites LnFeO_3 et *a contrario* des cobaltites LnCoO_3 (où Ln = La, Pr, Nd, Sm) [103].

Paramètre		LaVO_3	PrVO_3	NdVO_3	SmVO_3	Référence(s)
a (Å)	littérature	5,559	5,571	5,577	5,601	[107], [124], [124], [125]
	expérimental	5,54	5,55	5,55	5,57	
	C-AFM	5,460	5,483	5,486	5,492	
	FM	5,456	5,570	5,575	5,592	
b (Å)	littérature	7,864	7,773	7,430	7,685	
	expérimental	7,82	7,76	7,73	7,66	
	C-AFM	7,872	7,861	7,855	7,806	
	FM	7,883	7,776	7,771	7,707	
c (Å)	littérature	5,559	5,484	5,452	5,396	
	expérimental	5,54	5,47	5,43	5,40	
	C-AFM	5,575	5,515	5,511	5,454	
	FM	5,580	5,508	5,503	5,438	
$\widehat{V-O-V}$	simulation	160°	155°	156°	152°	
$d(V-O)_{min}$ (Å)	simulation	1,97	1,99	1,99	1,99	
$d(V-O)_{max}$ (Å)	simulation	2,00	2,01	2,01	2,01	

TABLE 4.3 – Paramètres des mailles, de distorsion angulaire ou de distances V-O de la littérature, simulés ou expérimentaux des spectres d'absorption.

4.3 Étude spectroscopique des propriétés physiques

4.3.1 Spectre d'absorption par spectroscopie UV-Visible en transmission

Les coefficients d'absorption α des différents LnVO_3 dans la gamme spectrale 200-3300 nm soit environ de 0 à 6 eV (UV-visible) ont été déduits de mesures de l'intensité transmise en fonction de la longueur d'onde et sont représentés sur la figure 4.12.

Les évolutions de α pour LaVO_3 , NdVO_3 et SmVO_3 sont similaires alors que celles de CeVO_3 et PrVO_3 semblent différentes vers 4,5 eV. À cette énergie, l'absorption des

photons permet la transition (de type transfert de charge) du niveau 0 2p de l'oxygène vers le niveau Ln 4f du lanthanide, comme cela est notamment connu dans le cas de l'oxyde de cérium CeO_2 [126] et qui pourrait expliquer la différence de comportement observée par rapport aux autres lanthanides.

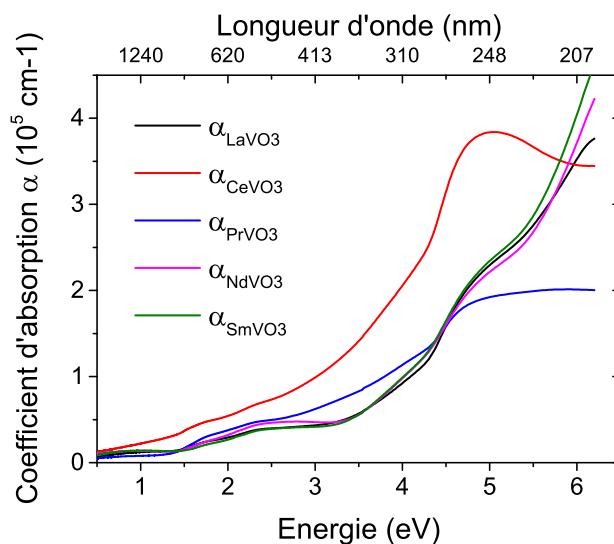


FIGURE 4.12 – Évolution des coefficients d'absorption pour les différents LnVO_3

Suite au comportement particulier du cérium, sur la figure 4.13, nous comparons l'évolution du coefficient d'absorption obtenu dans le cas de l'échantillon contenant le cérium, avec les coefficients d'absorption de CeVO_3 [127] ou de CeO_2 [128].

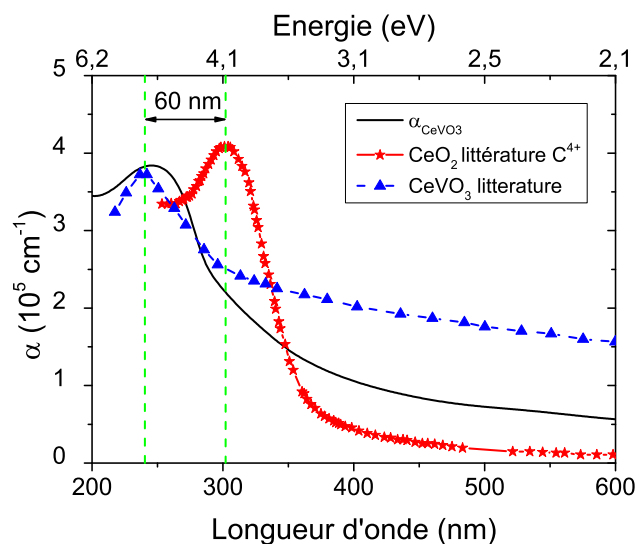


FIGURE 4.13 – Coefficients d'absorption expérimental de l'échantillon Ce,V,O , de CeVO_3 [127] et de l'oxyde CeO_2 [128] où le degré d'oxydation du cérium est de +IV .

Le cérium peut présenter un degré d'oxydation +IV en perdant son électron 4 f, la question s'est posée de savoir si son état d'oxydation était majoritairement +III. En

comparant le spectre expérimental de CeVO_3 avec ceux de la littérature (voir figure 4.13), il est possible de dire que le spectre expérimental obtenu correspond bien à CeVO_3 , mettant ainsi en évidence que l'état +III du cérium est ici majoritaire.

Afin de comparer les différents maxima du coefficient d'absorption pour les différents échantillons, les valeurs obtenues ont été comparées à celles issues d'une simulation du coefficient d'absorption optique, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par Wang et al. [44]. Les résultats de cette simulation sont représentés sur la figure 4.14.a qui présente les différentes évolutions du coefficient d'absorption en tenant compte des différentes polarisations possibles de l'onde incidente lors des mesures.

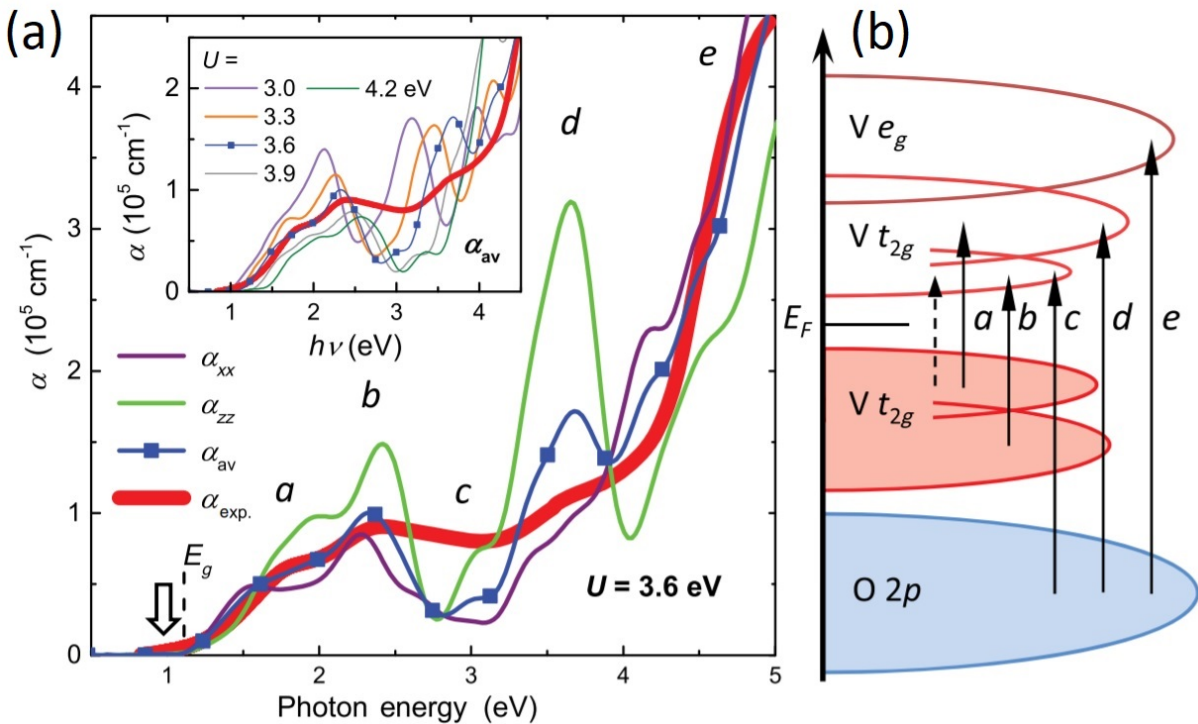


FIGURE 4.14 – (a) Coefficients d'absorptions α_{xx} et α_{zz} respectivement pour une polarisation suivant le plan de l'échantillon ou perpendiculairement à ce dernier, α_{av} pour une polarisation moyenne et α_{exp} , le coefficient expérimentalement trouvé par Wang et al. pour LaVO_3 . (b) Diagramme de bandes illustratif pour LaVO_3 [44].

En effet, l'onde incidente dernière peut être polarisée dans le plan d'incidence ou encore perpendiculairement à celui-ci ; définissant ainsi les coefficients α_{xx} (équivalent à α_{yy}) et α_{zz} . Afin de tenir compte de ces différentes directions possibles, l'auteur introduit un coefficient moyen $\alpha_{av} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$, qui est celui utilisé pour comparer les valeurs des pics d'absorption obtenus par simulation à celles obtenues expérimentalement.

On constate que le coefficient moyen présente cinq pics d'absorption dans l'intervalle $[0; 6]$ eV, dont les positions et transitions électroniques associées (représentées figure 4.12.b) sont répertoriées dans le tableau 4.4.

Sur les spectres expérimentaux des différents LnVO_3 (voir figure 4.15), il est possible de retrouver les pics obtenus par simulation excepté le pic (e) situé à 3,02 eV et correspondant à la transition d'un électron d'une bande O 2p vers une bande V t_{2g} , que l'on n'arrive pas

à distinguer expérimentalement. Dans la série LnVO_3 , le pic (d) correspondant à l'énergie nécessaire pour observer une transition entre la bande O 2p et la bande vide V t_{2g} semble se déplacer, bien que faiblement, vers les hautes énergies.

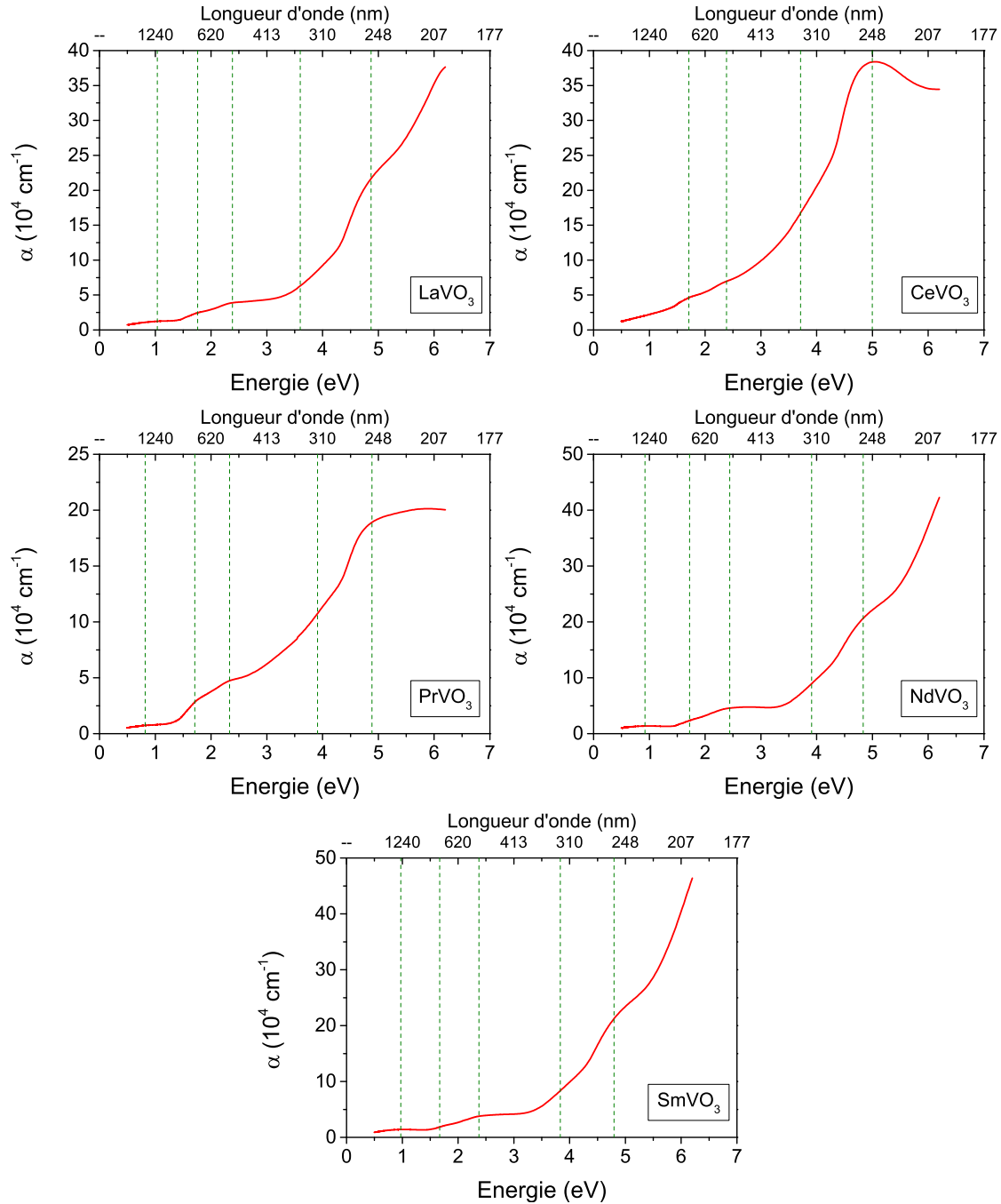


FIGURE 4.15 – Coefficients d'absorptions expérimentaux obtenus pour les différents LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

La recherche des bandes optiques par la méthode de Tauc, en particulier de la bande correspondant à la transition indirecte autorisée proche de 1,1 eV dans le cas de LaVO_3 [42, 43] a été effectué, mais s'avère imprécise et ne permet pas de déterminer une variation

suivant les différents lanthanides.

Les mesures des différents coefficients d'absorption de la série LnVO_3 , dont les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 4.4, ont tout de même permis de confirmer le caractère isolant de type Mott-Hubbard pour les différentes pérovskites étudiées par comparaison avec les valeurs des pics d'absorption trouvées pour LaVO_3 .

Pic	Transition	α_{av} [44]	LaVO_3	CeVO_3	PrVO_3	NdVO_3	SmVO_3
(a)	$\text{V } t_{2g} \rightarrow \text{V } t_{2g}$	1,78 eV	$1,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
(b)	$\text{V } t_{2g} \rightarrow \text{V } t_{2g}$	2,37 eV	$2,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
(c)	$\text{O } 2p \rightarrow \text{V } t_{2g}$	3,02 eV					
(d)	$\text{O } 2p \rightarrow \text{V } t_{2g}$	3,67 eV	$3,6 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$
(e)	$\text{O } 2p \rightarrow \text{V } e_g$	5,13 eV	$4,9 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$

TABLE 4.4 – Positions des pics (en eV) du coefficient d'absorption simulé α_{av} et des coefficients d'absorption des différents échantillons LnVO_3 (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm).

4.3.2 Analyse des niveaux de cœurs par XPS

Les niveaux des cœurs O 1s, V 2p et Ln 4d (où Ln = Ce, Pr, Nd et Sm) ont été analysés par spectroscopie de photoémission sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL, dans le but d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation du vanadium et du lanthane pour les différents LnVO_3 . L'échantillon LaVO_3 n'a pu être analysé en raison du temps restreint sur la ligne. L'origine des spectres a été fixée par la recherche du niveau de Fermi d'un échantillon d'or de référence, pour chaque énergie d'analyse utilisée.

Au préalable, les différents échantillons ont subi un léger décapage ionique durant 90 min sous un flux d'argon ionisé par application d'une différence de potentiel de 1 kV, afin de s'affranchir de la présence d'oxydes résiduels de surface, sans altérer la couche. Sur la figure 4.16, les spectres de photoémission des niveaux de cœurs O 1s et V 2p sont présentés avant et après ce décapage dans le cas de l'échantillon CeVO_3 .

Concernant le niveau O 1s de l'oxygène, après décapage, l'intensité du pic de gauche (vers 533 eV) correspondant à un oxyde de carbone ou d'hydrogène est très fortement réduite comparativement à la contribution O-V de droite (531 eV) qui est plus importante qu'avant le décapage. En examinant les différentes contributions relatives au niveau $2p_{3/2}$ du vanadium, on constate que lors du décapage, le vanadium est réduit, comme le montre la diminution de la contribution de gauche (518 eV), correspondant à l'état d'oxydation +V, dans lequel le vanadium est suroxydé, en raison de la présence potentielle d'une faible quantité d'oxyde V_2O_5 en surface. Le vanadium présente alors les états d'oxydation +IV (vers 516.5 eV) et +III (vers 516 eV) comme c'est le cas pour les échantillons $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ étudiés dans le chapitre précédent et sont alors suffisamment décapés. Un décapage plus poussé réduirait peut-être encore l'état d'oxydation du vanadium, mais pourrait nuire à l'intégrité du film et n'a donc pas été effectué.

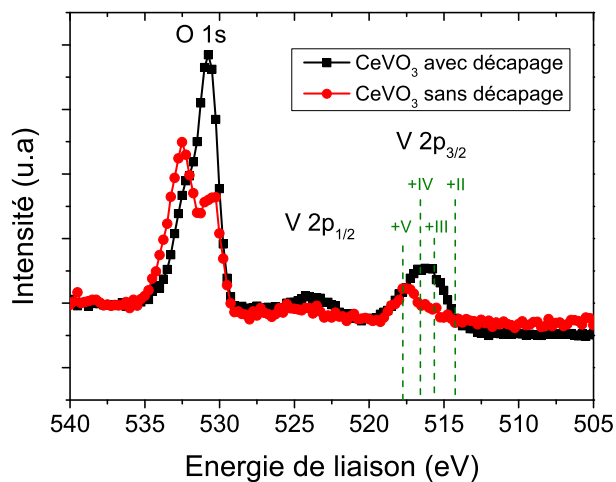


FIGURE 4.16 – Niveaux de cœurs O 1s et V 2p avant/après décapage observé à partir d'un balayage par XPS.

Après le décapage, les niveaux de cœurs des différents échantillons de la série LnVO_3 ont été étudiés et les spectres de photoémission obtenus sont représentés sur la figure 4.17.

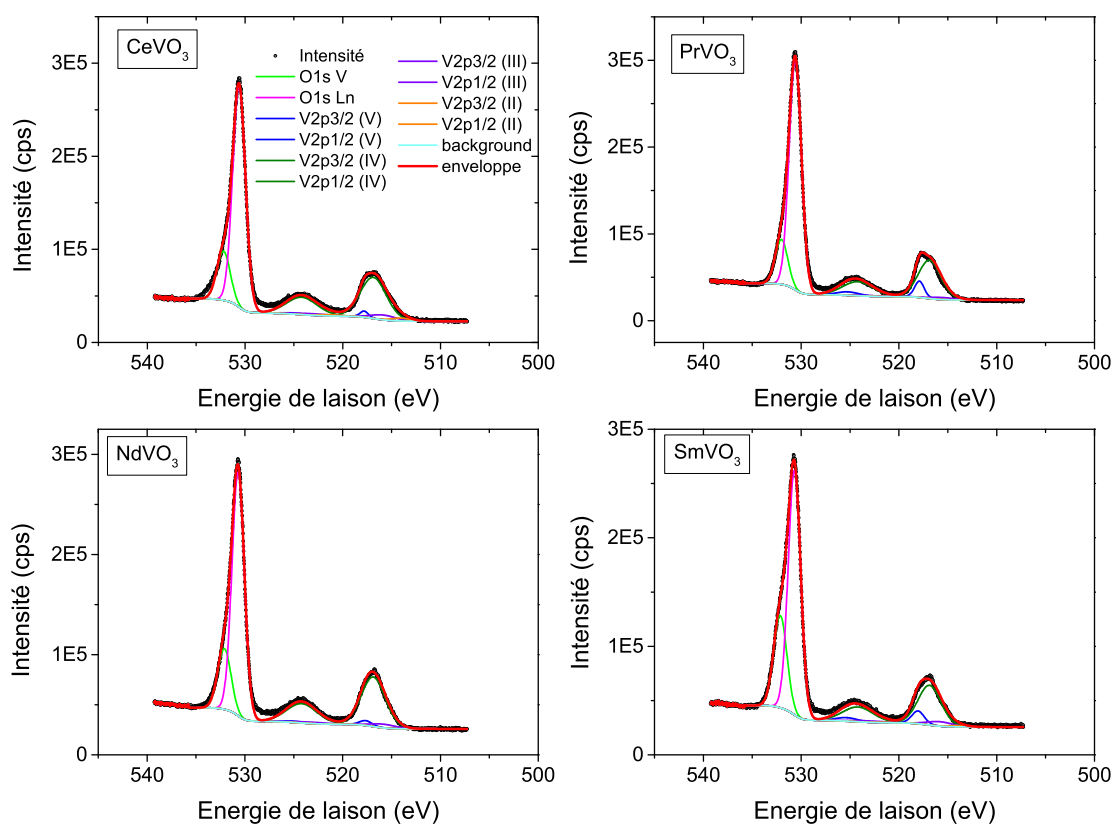


FIGURE 4.17 – Spectres XPS des niveaux de cœurs O 1s et V 2p pour les différents LnVO_3 (Ln= Ce, Pr, Nd, Sm).

Suite aux mesures des spectres expérimentaux, des ajustements permettant d'évaluer le pourcentage de chaque contribution au niveau V 2p ont été effectués et sont présentés dans le tableau 4.5. Dans le cas des échantillons PrVO_3 et SmVO_3 , la contribution du degré +V est manifestement plus importante que pour les autres échantillons et peut s'expliquer par une suroxydation superficielle des échantillons visiblement plus importante que pour les échantillons de CeVO_3 et de NdVO_3 . Par ailleurs, la contribution +II du vanadium est la plus importante pour l'échantillon CeVO_3 , ce qui peut s'expliquer par une suroxydation possible du cérium, passant ainsi d'un degré +III à +IV, provoquant de ce fait une réduction partielle du vanadium présent dans le film.

Échantillon/Pic et valence	V 2p _{3/2} (+V)	V 2p _{3/2} (+IV)	V 2p _{3/2} (+III)	V 2p _{3/2} (+II)
CeVO_3	0,0 %	82,7 %	9,1 %	4,2 %
PrVO_3	14,7 %	80,1 %	4,8 %	0,4 %
NdVO_3	4,6 %	88,5 %	6,9 %	0,0 %
SmVO_3	13,4 %	75,5 %	9,2 %	1,9 %

TABLE 4.5 – Contributions à l'aire totale du spectre des différents degrés d'oxydation du vanadium obtenues pour les échantillons LnVO_3 .

Finalement, moins de 10 % de l'état d'oxydation prévu, à savoir +III est présent après décapage et par conséquent, la surface de la pérovskite est très sensible à l'oxydation, de par la présence du vanadium. La forme des spectres XPS des niveaux 4d obtenus provient principalement de l'interaction d'échange qui existe entre les niveaux 4d et 4f des lanthanides plutôt que du couplage spin-orbite [129].

La figure 4.18 présente les différents niveaux de cœur Ln 4d de la série LnVO_3 (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm).

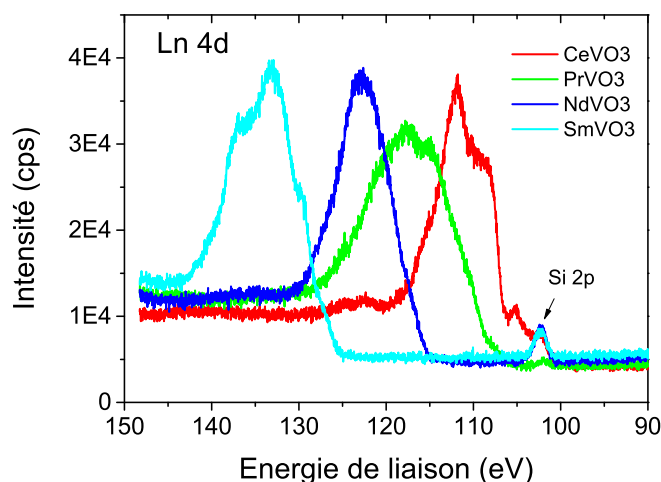


FIGURE 4.18 – Spectres XPS des niveaux de cœurs Ln 4d pour les différents LnVO_3 (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm).

La forme des spectres XPS des niveaux 4d obtenus provient principalement de l'interaction d'échange qui existe entre les niveaux 4d et 4f des lanthanides plutôt que du couplage spin-orbite [129]. Les configurations électroniques des différents lanthanides n'étant pas identiques, cette interaction peut expliquer des différences entre les spectres obtenus, notamment celui correspondant au niveau 4d du néodyme de l'échantillon NdVO₃, qui ne semble présenter qu'un seul pic, contrairement aux autres terres rares. Pour tous les échantillons, on peut remarquer la présence d'un pic correspondant au niveau 2p du silicium vers 102 eV. On peut expliquer le fait que du silicium soit détecté par la présence de zones délamainées de tailles micrométriques au sein du film, qui ont pu apparaître lors du décapage ionique effectué avant l'analyse.

Les différents spectres XPS des niveaux 4d des différents lanthanides ont été comparés aux spectres des différents oxydes de lanthanides respectifs issus de la littérature sur la figure 4.19.

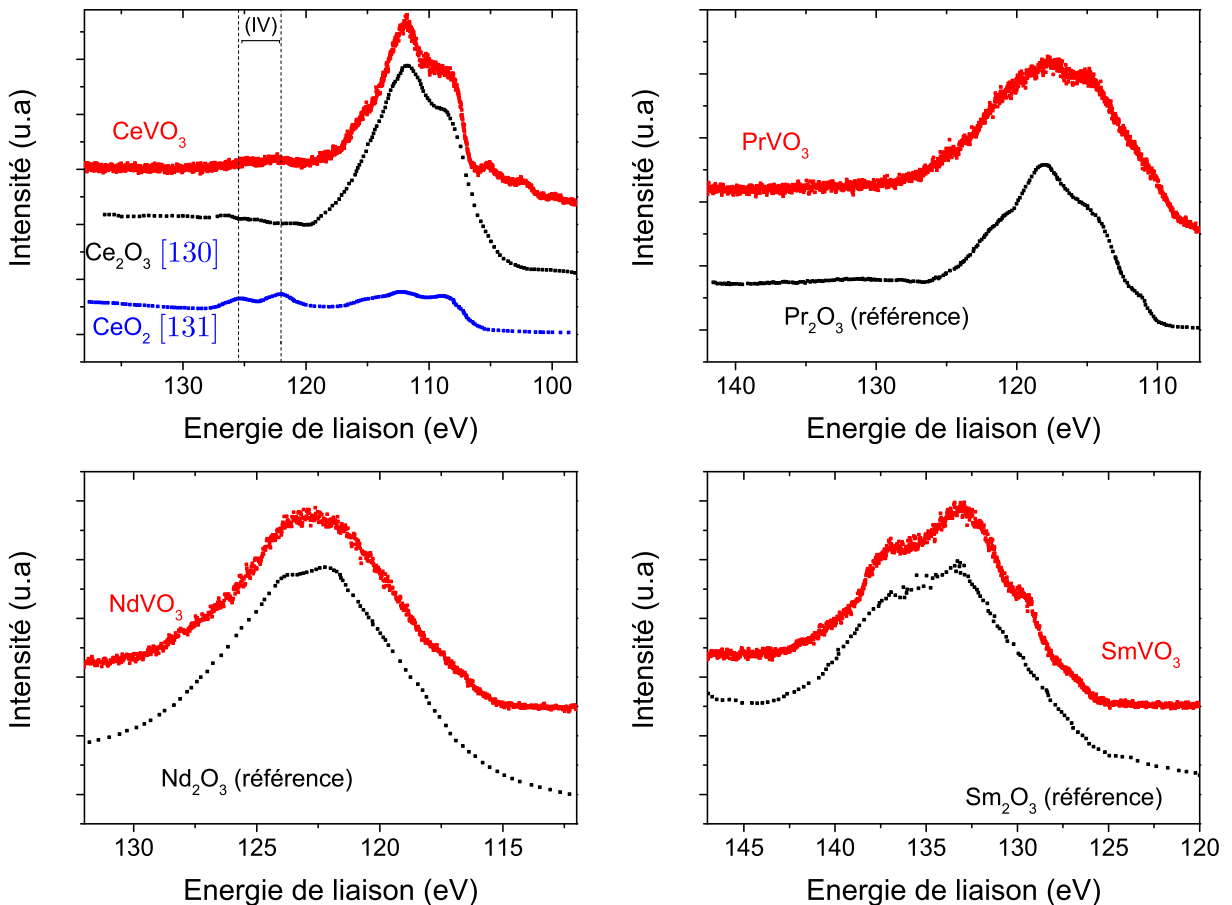


FIGURE 4.19 – Comparaison des spectres XPS des niveaux de cœurs Ln 4d expérimentaux avec ceux des différents oxydes de lanthanides pour les échantillons LnVO₃ contenant (a) du cérium, (b) du praséodyme, (c) du néodyme et (d) du samarium.

Le spectre XPS de l'échantillon contenant du cérium (figure 4.19.a) présente différents pics que l'on retrouve à la fois dans le spectre de référence de Ce₂O₃ [130] où le cérium est de valence +III et dans celui de CeO₂ [131] où le degré d'oxydation du cérium est de +IV. Ainsi on peut dire que le cérium présente deux degrés d'oxydation (+III et +IV)

dans le film CeVO_3 , comme déjà constaté grâce au spectre UV-visible et du spectre XPS du niveau de cœur V 2p (contribution +II du vanadium) de l'échantillon.

Contrairement au cas du cérium, qui peut présenter un degré d'oxydation +IV et d'après la correspondance entre les spectres obtenus pour les échantillons PrVO_3 (figure 4.19.b), NdVO_3 (figure 4.19.c), SmVO_3 (figure 4.19.d) et ceux des oxydes respectifs Pr_2O_3 [132], NdVO_3 [133] et SmVO_3 [134], il est possible de constater que le néodyme, le samarium et également le praséodyme sont uniquement trivalents, bien qu'un état d'oxydation de +IV existe pour ce dernier.

4.3.3 Bandes de valences par XPS

Les spectres de bandes de valences des différents échantillons de la série LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) ont été obtenus par XPS sur la ligne ANTARES et sont représentés sur la figure 4.20. Pour ce faire, un faisceau de photons d'énergie égale à 100 eV a été utilisé et le zéro en énergie a été fixé en utilisant la position du niveau de Fermi d'une couche d'or de référence.

En premier lieu, les spectres mettent en évidence le caractère isolant des différents échantillons c'est-à-dire l'absence de signal au voisinage du niveau de Fermi, contrairement à ce qui est observé pour un matériau conducteur. Dans des travaux précédents concernant des vanadates de lanthane ou de calcium [135, 136], il a été montré que la partie du spectre allant de 0,5 à 3 eV correspond à la bande 3d du vanadium alors que la région allant de 3 à 9 eV est dominée par la contribution de la bande 2p de l'oxygène.

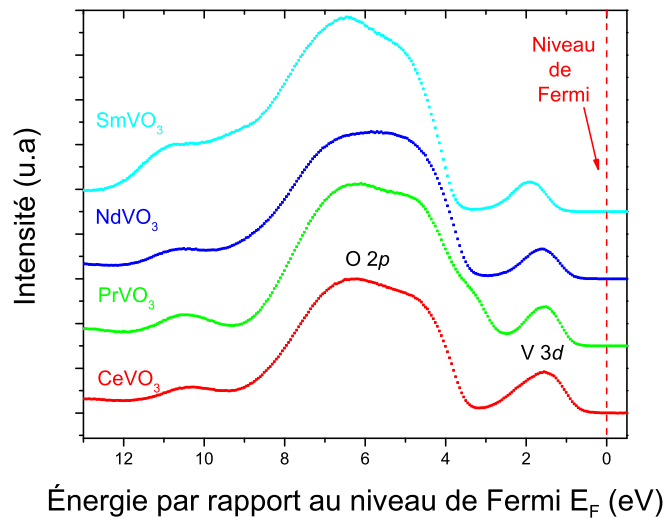


FIGURE 4.20 – Spectres XPS expérimental des bandes de valences pour les différents LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

Sur la figure 4.21, un ajustement des spectres expérimentaux en différentes contributions a été effectué afin d'analyser les différents spectres, en utilisant des fonctions gaussiennes. La bande 3d du vanadium et en particulier son élargissement pour des échantillons de vanadates de lanthane dopés au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ ont été étudiés par Egdel et al. [137] qui observent l'apparition d'une transition métal-isolant (TMO), en particulier

d'isolant vers métal pour un dopage suffisant ainsi qu'un élargissement de la bande. En revanche, lorsqu'il n'y pas de strontium, une seule contribution que nous nommerons A suffit pour décrire la bande V 3d correspondant à la bande basse de Hubbard (LHB) dans le modèle de Hubbard. Pour cette dernière, une largeur à mi-hauteur de 1 eV a été utilisée.

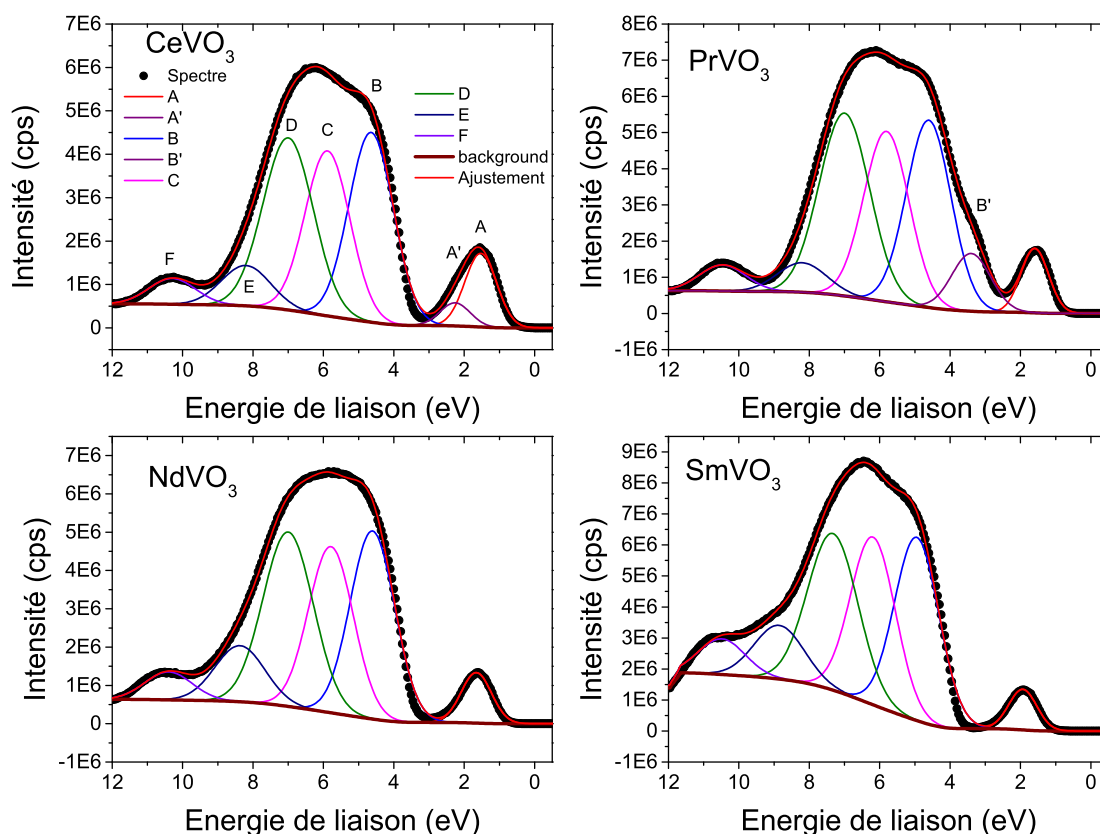


FIGURE 4.21 – Spectres XPS des bandes de valences pour les différents LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

L'énergie à laquelle est centrée la contribution A semble augmenter en passant du cérium au samarium, soit avec la diminution du rayon ionique de la terre rare. Nous attribuons cet effet à l'augmentation de la répulsion Coulombienne U ayant lieu à la suite de la diminution du volume de la maille LnVO_3 , l'évolution de l'énergie de la contribution étant représentée en fonction de facteur de Goldschmidt des différentes terres rares sur la figure 4.22. Dans le cas du cérium, il est possible de constater un élargissement de la bande V 3d que l'on impute à la valence multiple du vanadium, de valence +III et +IV dans le cas de l'échantillon contenant du cérium, comme précédemment observé avec la spectroscopie UV-visible et l'étude par XPS du niveau Ce 4d. Pour en tenir compte, une contribution supplémentaire nommée A' a été introduite dans le cas de CeVO_3 . Cette dernière est centrée sur 2,3 eV et possède une largeur à mi-hauteur de 1 eV.

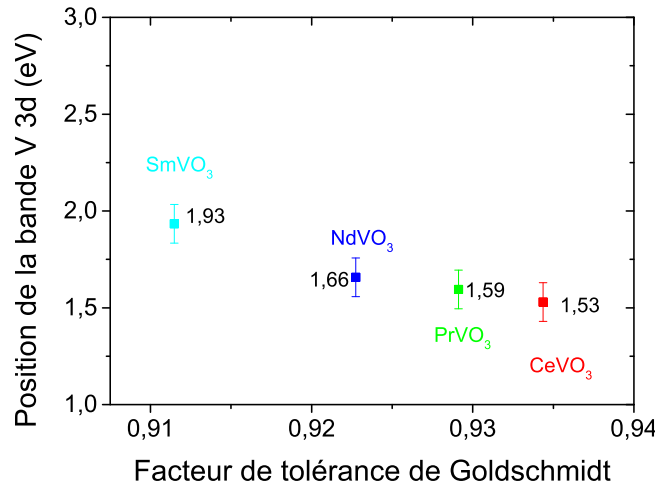


FIGURE 4.22 – Évolution de la position de la bande de valence V 3d en fonction du facteur de Goldschmidt.

Concernant la bande 2p de l'oxygène, plusieurs contributions ont été utilisées. Tout d'abord, la contribution B est attribuée au caractère non liant du niveau O 2p alors que la contribution d est affectée à l'hybridation entre les orbitales 3d du vanadium et 2p de l'oxygène [135]. La contribution D peut être imputée à une configuration d'écrantage de Mott-Hubbard $3d^2\bar{D}$ (où \bar{D} indique une lacune d'électron dans le niveau V 3d du vanadium plus proche voisin) alors que la contribution E quant à elle concerne l'hybridation entre les orbitales Ln p et O 2p [138]. La contribution F est attribuée à un pic satellite du vanadium [139]. Contrairement à la bande 3d du vanadium, les énergies de liaisons associées aux différentes contributions de la bande O 2p ne semblent pas évoluer de manière significative avec la modification de la terre rare. Il faut noter la présence d'un épaulement supplémentaire, représenté par une contribution noté B' dans le cas de PrVO_3 .

Les positions et largeurs des différentes contributions obtenues sont données dans le tableau 4.6. Lorsque la taille de la terre rare diminue, on constate un déplacement vers les hautes énergies pour la bande V 3d par rapport au niveau de Fermi et donc un caractère isolant d'autant plus marqué.

Échantillon/Position de la contribution (eV)	A	A'	B	B'	C	D	E	F
CeVO_3	1,5	2,3	4,6		5,9	7	8,2	10,3
PrVO_3	1,6		4,6	3,4	5,8	7	8,2	10,5
NdVO_3	1,7		4,6		5,8	7	8,4	10,4
SmVO_3	1,9		4,9		6,2	7,3	8,8	10,5

 TABLE 4.6 – Énergies de liaison associées aux différentes contributions après ajustement des spectres de bandes de valences expérimentaux pour les échantillons LnVO_3 .

4.3.4 Niveaux inoccupés ; bande de conduction par XANES

Les niveaux d'énergie vacants des différents échantillons ont pu être analysés en utilisant la spectroscopie d'absorption X sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL, au voisinage des seuils L_3 et L_2 du vanadium, qui sont d'énergies différentes en raison du couplage spin-orbite. Ces transitions sont représentées sur la figure 4.23 et s'agit respectivement de transition entre les états de cœur V $2p_{3/2}$ (au voisinage de 512,1 eV [140]) ou V $2p_{1/2}$ (519,8 eV) vers les états V 3d inoccupés du vanadium. Ainsi, on passe d'un état $2p^63d^n$ à un état $2p^63d^{n+1}$. Le seuil K de l'oxygène a également été sondé simultanément en raison de sa proximité avec les seuils $L_{2,3}$ du vanadium et correspond pour sa part à la transition du niveau O 1s vers l'état O 2p, hybridé avec les états V 3d du vanadium. Pour les mesures, différents détecteurs ont été utilisés et nous présenterons ici les mesures effectuées en TEY qui sont plus sensibles aux éléments présents en surface que celles obtenues par fluorescence.

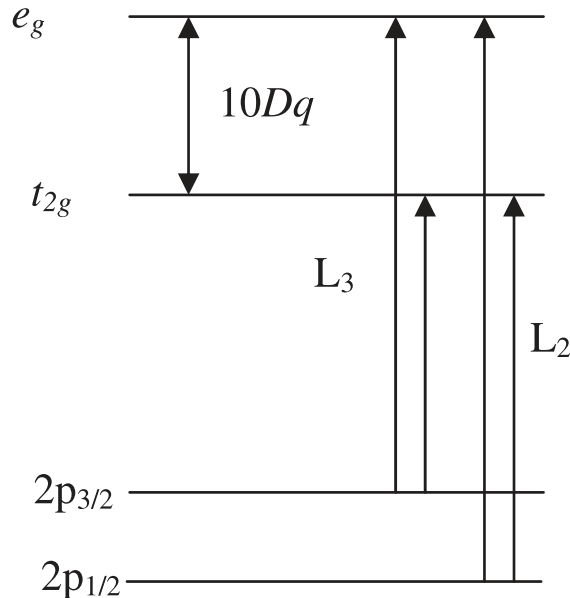


FIGURE 4.23 – Représentation schématique des transitions correspondant aux bandes d'absorption L_2 et L_3 .

Sur la figure 4.24 nous comparons les spectres d'absorption aux seuils V $L_{2,3}$ obtenus pour les échantillons $CeVO_3$ et $NdVO_3$ avec les oxydes de références V_2O_3 (V^{3+}) et VO_2 (V^{4+}) issus de [141], où le vanadium présente respectivement une valence de +III et +IV. D'après les résultats, il est possible de confirmer que le vanadium contenu dans les échantillons est multivalent (de valence +III et +IV) pour $NdVO_3$, conformément à l'étude des niveaux de cœurs V 2p et O 1s précédemment effectuée, car, son spectre possède des pics communs avec à la fois V_2O_3 (V^{3+}) vers 516 eV et VO_2 (V^{4+}) vers 517 eV respectivement pour le seuil L_3 et vers 524 eV et 523,6 eV respectivement pour le seuil L_2 . Cet effet est moins marqué pour l'échantillon contenant la phase $CeVO_3$, dont le spectre est très similaire à l'oxyde V_2O_3 (V^{3+}), comme attendu.

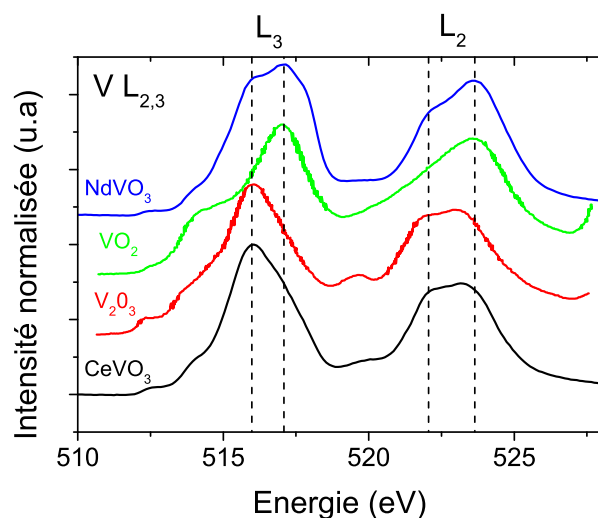


FIGURE 4.24 – Comparaison des spectres XANES expérimentaux de CeVO_3 et NdVO_3 avec les spectres de référence des oxydes V_2O_3 (V^{3+}) et VO_2 (V^{4+}) issus de [141] aux seuils $\text{L}_{2,3}$ du vanadium.

Les différents spectres XANES expérimentaux normalisés aux seuils $\text{L}_{3,2}$ du vanadium et K de l'oxygène sont présentés sur la figure 4.25. Comme déjà constaté pour CeVO_3 et NdVO_3 , on remarque que le vanadium est de valence mixte, et ce, plus particulièrement pour les échantillons contenant les phases NdVO_3 et SmVO_3 . Pour avoir une estimation des différentes contributions liées aux degrés d'oxydation +III, +IV et +V du vanadium, nous avons effectué une simulation à l'aide du programme CTM4XAS (Charge Transfer Multiplet for X-ray Absorption Spectroscopy) développé par Stavitski et de Groot [142] et basé sur la théorie des multiplets et sur le code initialement développé par Theo Thole.

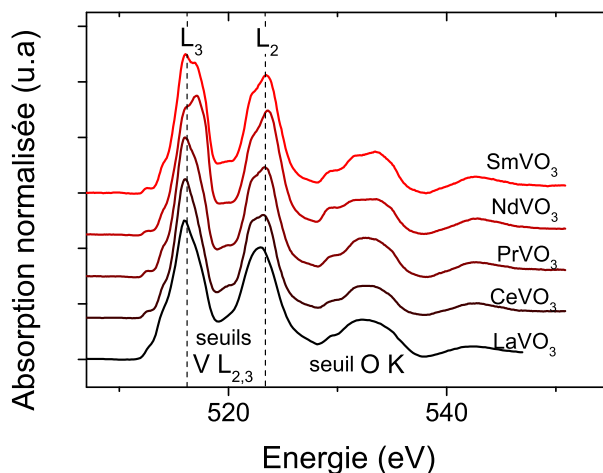


FIGURE 4.25 – Spectres XANES expérimentaux aux seuils $\text{V L}_{2,3}$ et O K de la série LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) normalisés.

Nous avons cherché à simuler les spectres XANES au seuil $L_{2,3}$ du vanadium des ions V^{3+} , V^{5+} et V^{5+} en modifiant différents paramètres électroniques afin d'obtenir la meilleure correspondance avec les spectres expérimentaux possible. Pour cette simulation nous avons utilisé le spectre de $CeVO_3$ qui présente la structure la plus proche de l'oxyde V_2O_3 où le nombre d'oxydation du vanadium est de +III et avons commencé par simuler le spectre de V^{3+} pour lequel on considère une symétrie orthorhombique Oh, en utilisant une approche basée sur la théorie du champ de ligands et sur les états multiplets et le transfert de charge.

Pour le calcul avec transfert de charge, on fait interagir deux configurations possibles pour l'état initial et l'état final. Il s'agit ici des configurations $2p^63d^2$ et $2p^63d^3\underline{L}$ (où un électron est cédé à l'orbitale d du vanadium par le ligand L noté \underline{L} car il présente alors une lacune d'un électron) pour l'état initial et des configurations $2p^53d^3$ et $2p^53d^4\underline{L}$ pour l'état final. La forme des spectres XANES aux seuils dépend de plusieurs paramètres, dont notamment :

- un paramètre de réduction des intégrales de Slater, qui sont valables en symétrie sphérique et peuvent être réduites afin de tenir compte de l'existence de liaisons chimiques, contrairement à l'ion libre,
- l'énergie de transfert de charge noté Δ qui représente la différence d'énergie entre les deux configurations initiales, en effet $\Delta = E(2p^63d^3\underline{L}) - E(2p^63d^2)$
- l'énergie U est le paramètre de Mott-Hubbard, caractéristique de la répulsion coulombienne des électrons de la sous-couche 3d, tel que $U = (E(2p^63d^1) + E(2p^63d^3)) - 2E(2p^63d^2)$.
- le paramètre du champ cristallin $10Dq$ relatif à la différence d'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g dans la haute bande de Hubbard (UHB),
- Q représente le potentiel du trou de cœur, c'est-à-dire l'énergie d'interaction entre le trou de cœur 2p (électron cédé par l'oxygène) et les électrons de la bande 3d dans l'état final. On peut écrire $Q = E(2p^53d^4\underline{L}) - E(2p^53d^3)$.
- les intégrales de transfert métal-ligand $T(e_g)$ et $T(t_{2g})$, tenant respectivement compte de l'hybridation entre les orbitales e_g ou t_{2g} et celles des ligands, en formant respectivement des liaisons de type σ ou π . Ces paramètres vérifient la relation $T(e_g) = -2T(t_{2g})$.

Ces différents paramètres ont été modifiés en partant de valeurs issues de la littérature [97, 136]. Leur effet sur la forme du spectre XANES au seuil $L_{2,3}$ du vanadium de V^{3+} est présenté sur la figure 4.26.

En modifiant la valeur du transfert de charge Δ de 3 à 7 eV (figure 4.26.a), on remarque que c'est principalement l'allure d'un pic correspondant au seuil L_2 qui est modifié sans autre modification. En augmentant le paramètre de réduction de Slater de 40 à 100 % (figure 4.26.b), on s'aperçoit qu'un élargissement du spectre a lieu et que l'intensité du pic au seuil L_3 vers 514 eV diminue, principalement de 40 à 60 %. Un décalage vers les hautes énergies est observé en augmentant l'intégrale de transfert métal-ligand $T(e_g)$ (figure 4.26.c), ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la stabilité avec l'augmentation de $T(e_g)$. Il faut noter que la valeur de $T(t_{2g})$ varie également d'après la relation précédente entre $T(e_g)$ et $T(t_{2g})$. La valeur de U , quant à elle, ne modifie quasiment pas le spectre (figure 4.26.d) à Q fixé. En effet, Q n'a pas été modifié, car pour le calcul seule la différence

$U - Q$ a une influence. Enfin, le paramètre du champ cristallin (figure 4.26.e) induit une modification globale du spectre et paraît être celui qui modifie le plus spectre obtenu par la simulation effectuée. C'est donc naturellement par ce paramètre que nous avons commencé l'ajustement entre le spectre de CeVO_3 et les spectres simulés de V^{3+} .

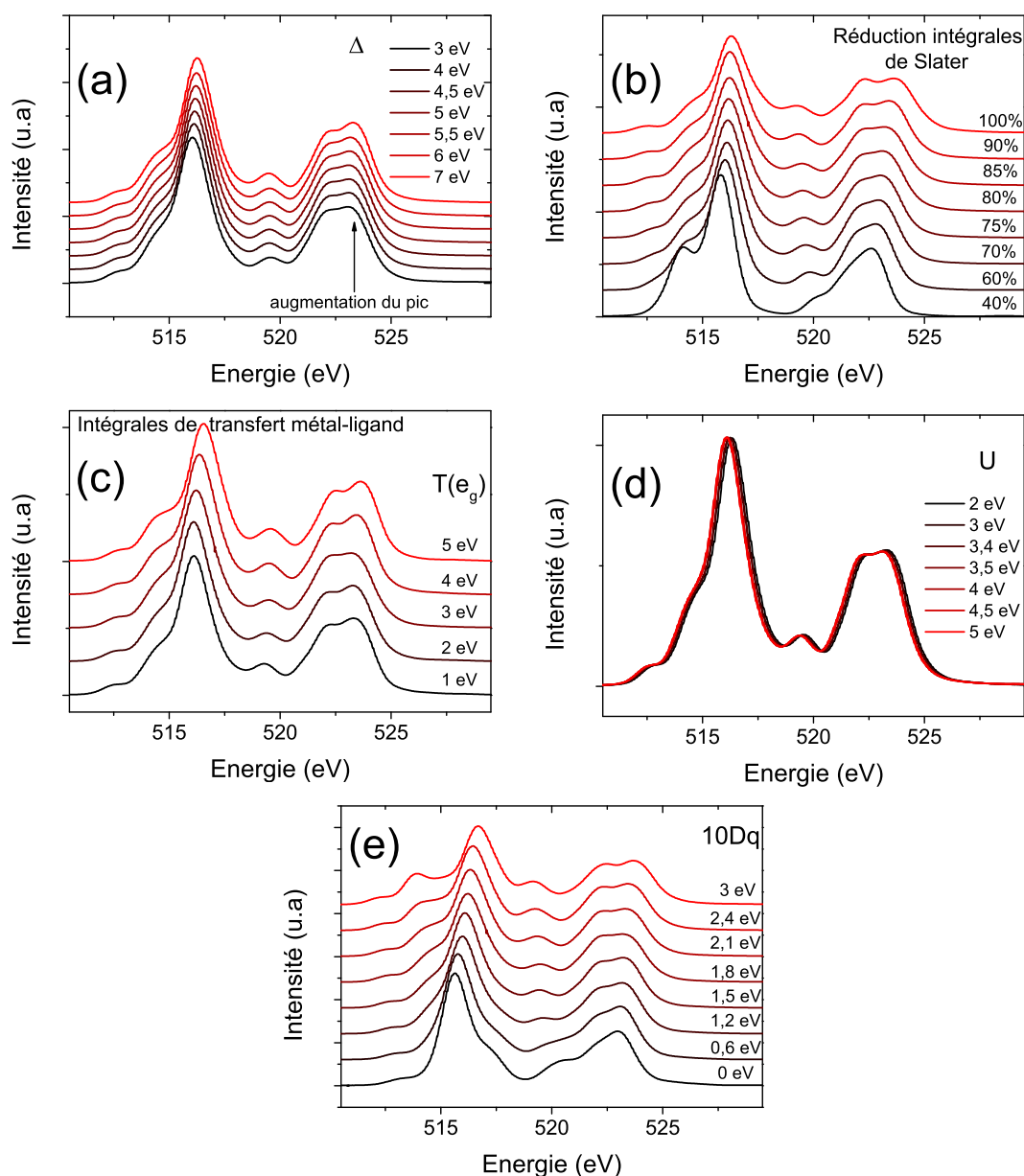


FIGURE 4.26 – Simulations XANES des seuils $L_{2,3}$ du vanadium en modifiant (a) l'énergie de transfert de charge Δ , (b) la valeur des intégrales de Slater par rapport au cas sphérique, (c) l'énergie d'hybridation des orbitales métal/ligand ($0\ 2p - V\ e_g$) $T(e_g)$, (d) l'énergie U de répulsion Coulombienne ($V\ 3d - V\ 3d$) et (e) l'énergie du champ cristallin $10Dq$.

Afin d'obtenir le spectre simulé de V^{3+} correspondant au mieux avec le spectre expérimental de CeVO_3 , nous avons fait varier successivement les différents paramètres pré-

cédemment cités, en commençant par le paramètre de champ cristallin $10Dq$. On obtient la meilleure correspondance avec $10Dq = 1,8$ eV, valeur identique à celle trouvée par Mossaneck et al. pour un échantillon de LaVO_3 massif [136]. Le transfert de charge obtenu est de $\Delta = 5$ eV valeur médiane entre celle obtenue par Mossaneck (3,8 eV) et Jana et al [97]. (6,4 eV). La valeur de U a été fixée à 3,4 conformément aux travaux de Jana et Wang [44,97], la valeur optimale trouvée ensuite pour Q est de 4,25 eV. Les intégrales de Slater ont été réduites à 85 % de leur valeur pour l'ion libre, là où Jana et al. ont utilisé une réduction de 60 % pour un film de LaVO_3 , probablement en raison de contraintes plus importantes que dans les films que nous avons obtenus, de plusieurs centaines de nanomètres. Enfin, la valeur optimale de l'intégrale de transfert métal-ligand $T(e_g)$ est de 3,0 eV, soit en adéquation avec les valeurs respectivement trouvés par Mossaneck (3,11 eV) et Jana (2,8 eV). Les spectres simulés obtenus sont comparés avec celui de CeVO_3 sur la figure 4.27.

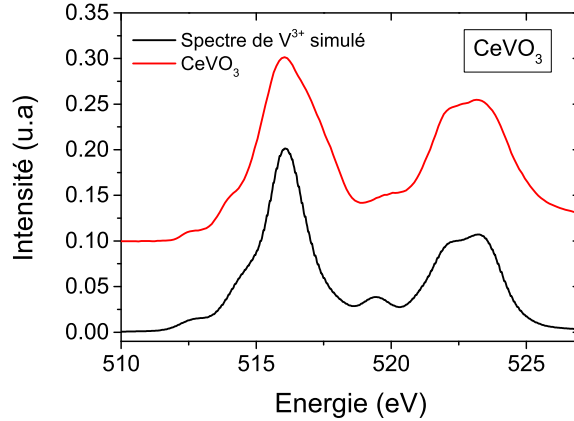
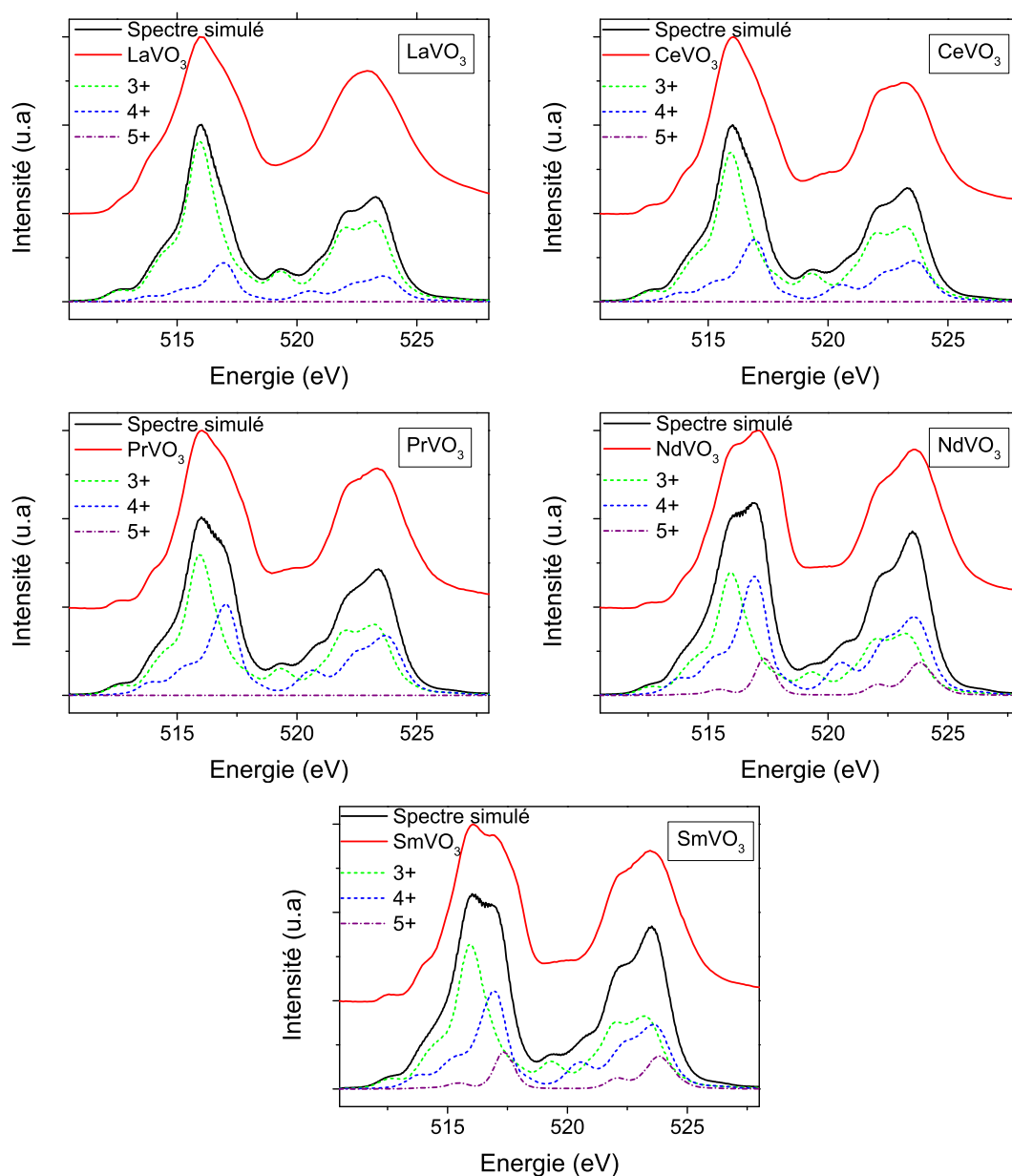


FIGURE 4.27 – Comparaison entre le spectre XANES expérimental aux seuils $L_{2,3}$ de l'échantillon contenant la phase CeVO_3 et le spectre simulé de V^{3+} .

Une fois le meilleur spectre XANES des seuils V $L_{2,3}$ de V^{3+} obtenu, nous avons simulé, avec les mêmes paramètres, ceux des ions V^{4+} et V^{5+} , puis essayé de reproduire le plus fidèlement possible les différents spectres expérimentaux de la série LnVO_3 par combinaison linéaire des spectres simulés de V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} . Les spectres obtenus et comparés aux spectres expérimentaux sont reportés sur la figure 4.28. Les différents pourcentages correspondants aux différents états de valence du vanadium dans les échantillons ont ainsi été estimés et sont donnés dans le tableau 4.7. Bien que cette estimation ne soit que qualitative, on observe que plus le rayon ionique de la terre rare diminue (du lanthane au samarium), plus le pourcentage de vanadium sous la valence +IV semble important, mais il faut garder à l'esprit que l'analyse effectuée est une analyse locale et donc de surface. Cela explique notamment que l'on ne trouve que les phases des pérovskites par DRX bien que d'autres phases correspondant à des oxydes de lanthanide, de vanadium ou même LnVO_4 soient potentiellement présentes aux interfaces.


 FIGURE 4.28 – Comparaison entre les simulations et les spectres expérimentaux obtenus pour les différents échantillons LnVO_3 .

Échantillon/Contribution au spectre total simulé (%)	V^{3+}	V^{4+}	V^{5+}
LaVO ₃	80 %	20 %	0 %
CeVO ₃	70 %	30 %	0 %
PrVO ₃	60 %	40 %	0 %
NdVO ₃	45 %	45 %	10 %
SmVO ₃	53 %	37 %	10 %

 TABLE 4.7 – Pourcentage qualitatifs des différentes valences du vanadium des échantillons LnVO_3 après combinaison linéaire des spectres de V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} obtenus par simulation.

4.3.5 Structure de bandes par combinaison XPS-XANES

Les structures de bandes des différents échantillons ont pu être obtenues en regroupant pour chaque pérovskite sur le même graphique, le spectre XPS de la bande de valence issu de la partie 4.3.3, relative aux états occupés avec le spectre XANES du seuil K de l'oxygène (relative à la bande de conduction). Le zéro en énergie a été fixé en utilisant le niveau de Fermi d'une surface d'or pour le spectre XPS et le début du seuil K de l'oxygène situé vers 527,3 eV pour le spectre XANES. La structure de bande ainsi obtenue est présentée sur la figure 4.29 dans le cas de l'échantillon contenant la phase CeVO_3 .

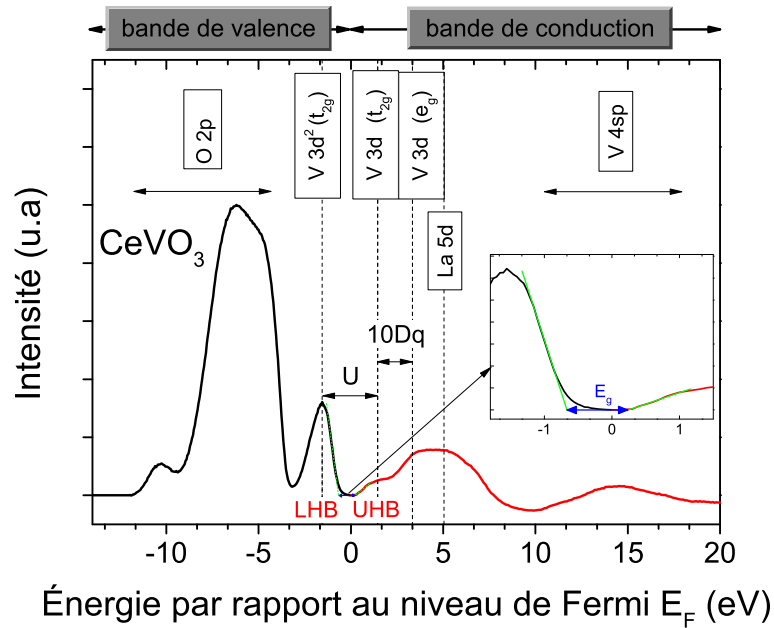


FIGURE 4.29 – Structure de bande de l'échantillon contenant la phase CeVO_3 .

Concernant la bande de valence, on peut remarquer entre -4 et -12 eV par rapport au niveau de Fermi plusieurs contributions correspondant à la bande 2p de l'oxygène ainsi que la présence d'une bande relative aux orbitales 3d t_{2g} occupées du vanadium centrée autour de +1,5 eV et considérée comme la LHB dans le modèle de Mott-Hubbard [135].

Pour la bande de conduction, vers +1,4 et +3,3 eV au dessus du niveau de Fermi, on constate la présence de deux contributions attribuées respectivement aux orbitales t_{2g} et e_g inoccupées de la bande V 3d du vanadium. Les bandes V 3d t_{2g} occupée et vacante ne se recouvrant pas, il y apparition d'un gap de Mott-Hubbard entre ces dernières. Cela arrive lorsque la largeur notée W de la bande V 3d occupée est plus faible que l'énergie de répulsion Coulombienne U comme déjà observé pour LaVO_3 [136, 138, 143], qui se comporte alors comme un isolant de Mott. Aussi, pour cette raison la bande V 3d t_{2g} vacante est attribuée à la UHB [135, 138, 144], l'énergie U correspondant alors à la différence d'énergie entre la UHB et la LHB. De même, il est possible d'obtenir le paramètre de champ cristallin $10Dq$ en déterminant la différence d'énergie entre les deux bandes 3d t_{2g} et e_g du vanadium. L'énergie de la bande interdite E_g peut également être estimée à $\pm 0,2$ eV près, en traçant deux tangentes au niveau des points d'inflexion situés sur la partie décroissante de l'extrémité de la bande de valence et sur la partie

croissante de l'extrémité de la bande de conduction [97, 135]. Enfin, la bande située vers 5 eV correspond à une bande La 5d, alors que vers 15 eV se situe une bande V 4sp résultant de l'hybridation des orbitales 4s et 4p du vanadium [145].

La figure 4.30 présente les différentes structures de bande obtenues pour les différents échantillons. À partir de ces dernières et en utilisant les méthodes décrites précédemment, des estimations de l'énergie de la bande interdite E_g , du paramètre de Mott-Hubbard et du paramètre de champ cristallin $10Dq$ ont pu être effectuées pour les différents échantillons et sont regroupées dans le tableau 4.8.

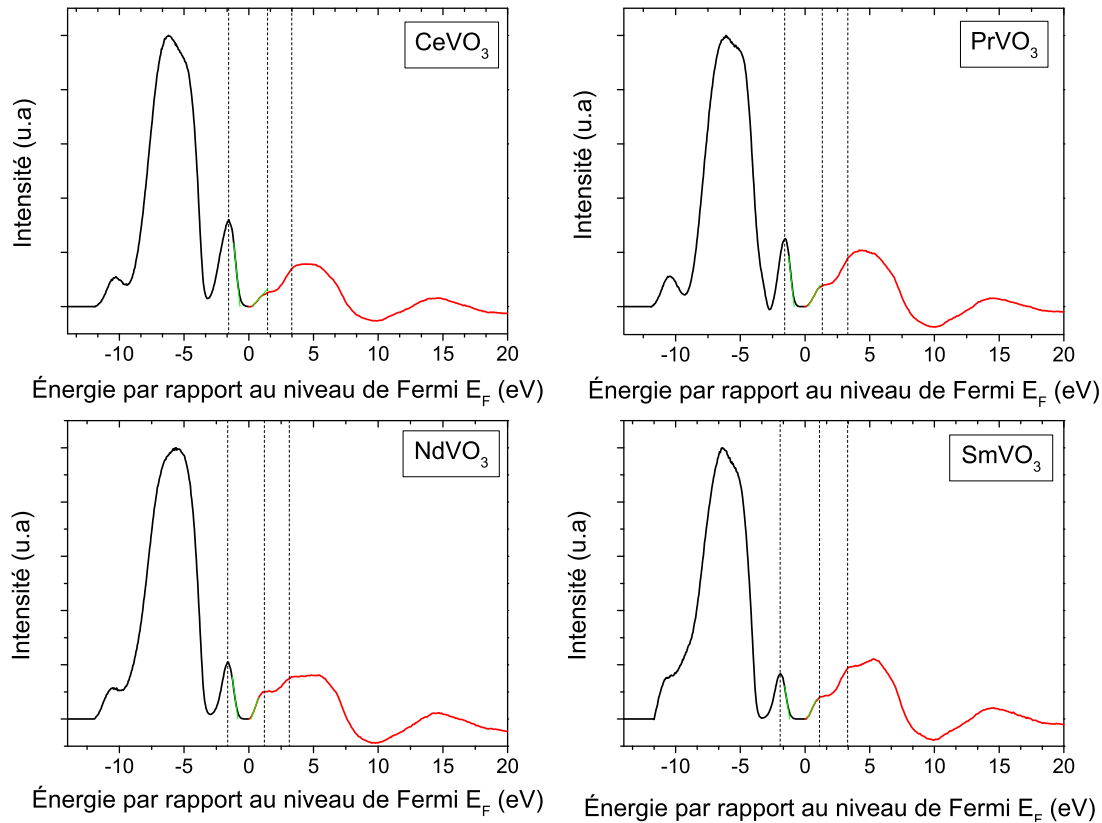


FIGURE 4.30 – Allures des structures des bandes pour les différents LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) obtenues par combinaison XPS/XANES.

Échantillon	bande interdite indirecte E_g	paramètre de Mott-Hubbard U	champ cristallin $10Dq$
CeVO_3	$0,9 \pm 0,2$ eV	$3,0 \pm 0,2$ eV	$1,9 \pm 0,2$ eV
PrVO_3	$1,0 \pm 0,2$ eV	$2,9 \pm 0,2$ eV	$2,0 \pm 0,2$ eV
NdVO_3	$1,0 \pm 0,2$ eV	$2,8 \pm 0,2$ eV	$1,9 \pm 0,2$ eV
SmVO_3	$1,4 \pm 0,2$ eV	$3,3 \pm 0,2$ eV	$2,2 \pm 0,2$ eV

TABLE 4.8 – Paramètres obtenus à partir des structures de bandes.

La bande interdite, dont la valeur proche de 1 eV ne semble pas varier avec la taille du

lanthanide, hormis dans le cas du samarium où le gap évalué est de 1,4 eV. Le paramètre de Mott-Hubbard est proche de 3 eV, ce qui justifie la valeur de 3,4 eV que nous avons utilisé dans le cas de la simulation du spectre de V^{3+} de $CeVO_3$. La valeur de U pour le samarium semble également plus élevée que pour les autres terres rares. Le paramètre de champ cristallin déterminé est voisin de 1,9 eV, soit proche de la valeur de 1,8 eV trouvée, grâce à la simulation du spectre XANES de V^{3+} . Pour conclure, parmi les différents échantillons, seul le samarium présente une différence notable avec les autres terres rares, à savoir une énergie de bande interdite plus élevée que les autres, ce qui concorde également avec le déplacement de la bande de valence V 3d vers les hautes énergie, au dessus du niveau de Fermi, observé dans la partie 4.3.3.

4.4 Essais de mesures électriques

4.4.1 Mesures sous simulateur solaire

Afin de vérifier l'existence d'un photocourant après éclairage de type solaire AM1.5G dans les échantillons, nous avons effectué, des mesures électriques sous simulateur solaire. Préalablement, un dépôt d'électrodes d'argent par évaporation thermique est réalisé sur les échantillons, en utilisant un masquage en croix. Ils sont ensuite collés sur un dispositif adapté aux mesures avec le PPMS et présenté sur la figure 2.16.c de la partie 2.2.7. Le circuit utilisé pour les mesures électriques de l'intensité du courant d'obscurité (courant sans éclairage solaire) ou du courant sous éclairage solaire est un montage en longue dérivation et seules deux électrodes sont alors utilisées.

Les mesures de l'intensité du courant d'obscurité en fonction de la tension appliquée pour différents échantillons de la série $LnVO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) sont présentées sur la figure 4.31. Elles mettent en évidence l'absence d'un comportement ohmique, l'intensité du courant ne variant pas linéairement avec la tension appliquée.

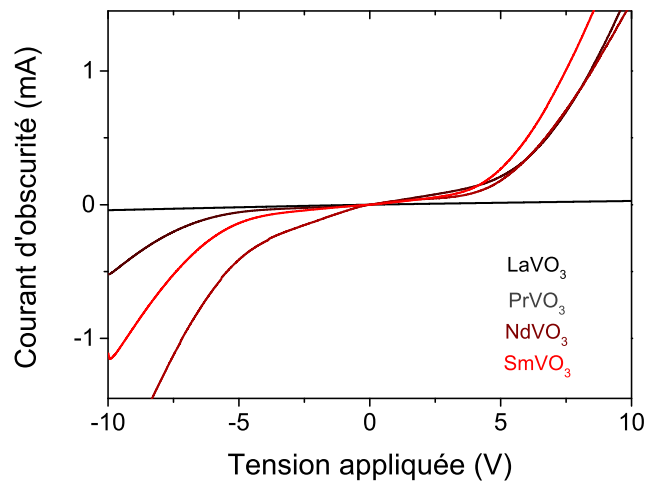


FIGURE 4.31 – Mesure du courant d'obscurité, mesurée après application d'une tension pour les différents échantillons $LnVO_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$).

L'allure observée peut s'expliquer par des contacts métal/semi-conducteur (respectivement l'argent/ LnVO_3) de type Schottky et non ohmiques au niveau des électrodes. Nous reviendrons en détail sur ce type de contact dans la partie 4.4.2 concernant les mesures effectuées avec le PPMS.

Les mesures effectuées en courant d'obscurité ou sous éclairage solaire standard AM1.5G (notation détaillée dans la partie 1.1.2) sont présentées sur la figure 4.32. Il est possible de constater que tous les échantillons contenant les différentes phases LnVO_3 sont photoconducteurs, ce qui est nécessaire pour une potentielle application dans le solaire photovoltaïque. Malheureusement, du fait que les contacts ne soient pas ohmiques, il n'est pas possible d'interpréter aisément les différentes valeurs de photocourant obtenues.

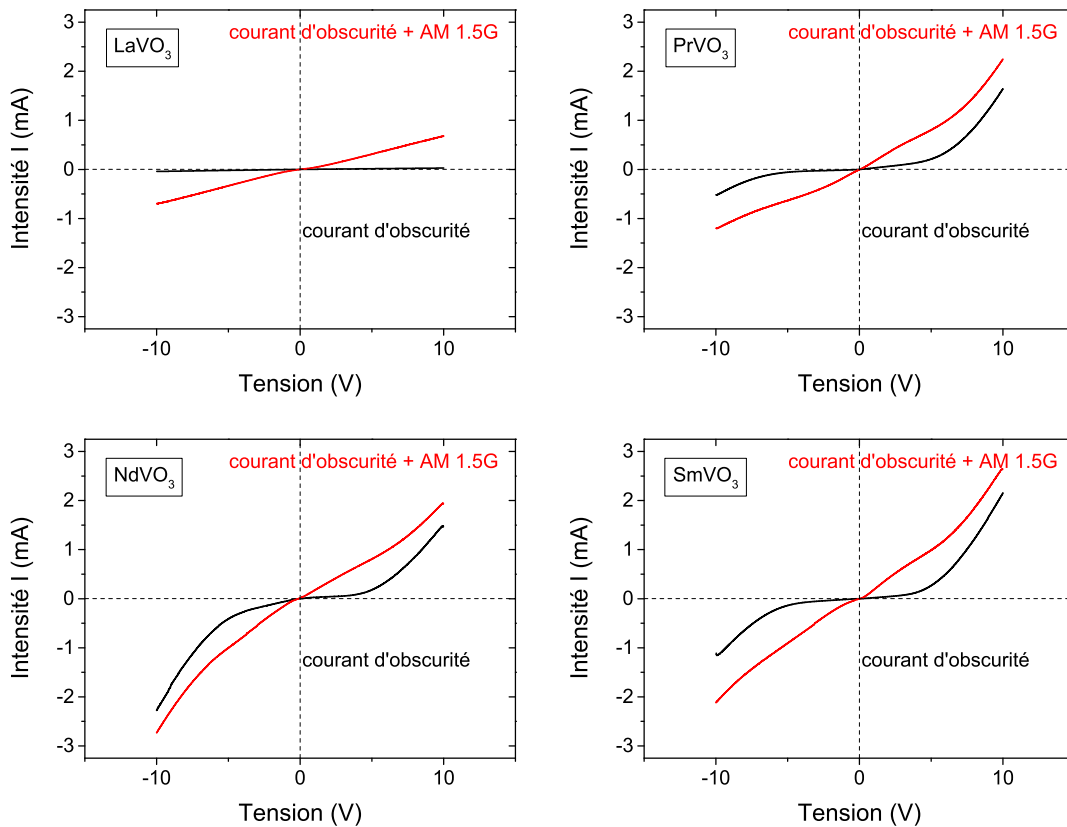


FIGURE 4.32 – Comparaison des courants d'obscurité et sous éclairage AM1.5G pour les différents échantillons LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$).

Plus récemment, un essai de mesure de la caractéristique courant-tension a été effectué par Sylvain Le Gall et Christophe Longeaud du laboratoire de Génie électrique et électronique de Paris (GeePs) sur un de nos films LaVO_3 et est présenté sur la figure 4.33.a. La mesure a été effectuée en courant d'obscurité ou sous éclairage solaire, et le photocourant surfacique obtenu lors de l'éclairage solaire est présenté sur la figure 4.33.b. Les contacts qui ont été réalisés sont différents, il s'agit de deux électrodes constituées de laque d'argent.

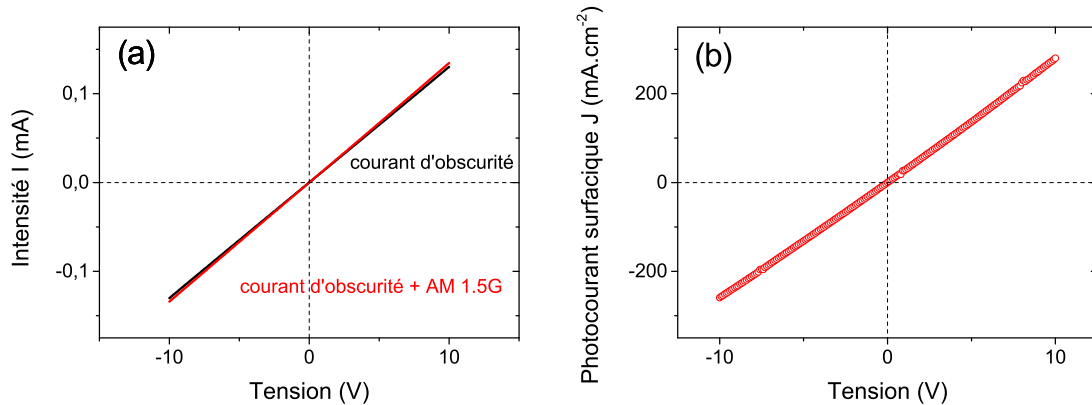


FIGURE 4.33 – (a) Caractéristique courant-tension avec/sans éclairage solaire pour LaVO_3 . (b) Photocourant surfacique pour LaVO_3 .

On constate ici que le contact métal-semi-conducteur est ohmique d'après la caractéristique obtenue qui est linéaire et c'est probablement ce qui permet d'expliquer l'augmentation du travail de sortie par rapport aux électrodes d'argent déposées par évaporation thermique. En effet, le travail de sortie d'un même élément dépend de plusieurs facteurs dont l'orientation cristallographique au niveau de la surface, comme l'ont montré Dweydari et al. pour l'argent [146]. De même, l'épaisseur du contact peut également avoir une influence sur la valeur du travail de sortie.

Grâce à la mesure effectuée, nous avons pu constater l'existence d'un photocourant. Des mesures similaires méritent d'être effectuées pour les autres échantillons de la série LnVO_3 .

4.4.2 Mesures magnéto-électriques avec PPMS

En parallèle des mesures solaires, nous avons mesuré les caractéristiques courant-tension en température sous application d'un champ magnétique pour les différents LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ et Sm) à l'aide d'un PPMS. Malheureusement, les contacts étant de type Schottky, les mesures effectuées n'ont pas permis d'accéder à l'évolution en température des grandeurs physiques d'intérêts tels que par exemple la résistivité, la mobilité et densité des porteurs de charges. Ces mesures peuvent être envisagées en apposant des électrodes métalliques utilisant un élément dont le travail de sortie est supérieur à celui de l'argent, ce que la durée de la thèse de nous a pas permis d'effectuer. Néanmoins, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des contacts Schottky, afin d'obtenir des informations sur la valeur de la barrière de potentiel (barrière Schottky) notée ϕ_B que doivent vaincre les électrons de l'argent pour pouvoir être transmis dans le film LnVO_3 .

Sur la figure 4.34, nous présentons le principe d'un contact Schottky entre un métal et un semi-conducteur de type p. Tout d'abord, pour que le contact soit de type Schottky, il est nécessaire que le travail de sortie du métal ϕ_m (énergie nécessaire pour extraire un électron du métal) soit inférieur à celui noté ϕ_{sc} du semi-conducteur. Avant contact, les deux niveaux de vide coïncident et les niveaux de Fermi sont différents. En effet, le niveau de Fermi du métal est d'énergie plus importante que celui du semi-conducteur et lors du

contact le système cherche à atteindre un état d'équilibre pour lequel les deux niveaux de Fermi s'alignent. Pour que cet équilibre soit atteint, le métal diffuse des électrons vers le semi-conducteur. Ce dernier étant de type p, s'ensuit une recombinaison des électrons avec les trous en excès et ainsi la création d'une zone de déplétion sur une certaine distance, dans le semi-conducteur. Pour que la diffusion des électrons puisse avoir lieu, ces derniers doivent vaincre la barrière Shottky ϕ_B , tel que $\phi_B = \phi_m - \chi$, où χ représente l'affinité électronique du semi-conducteur.

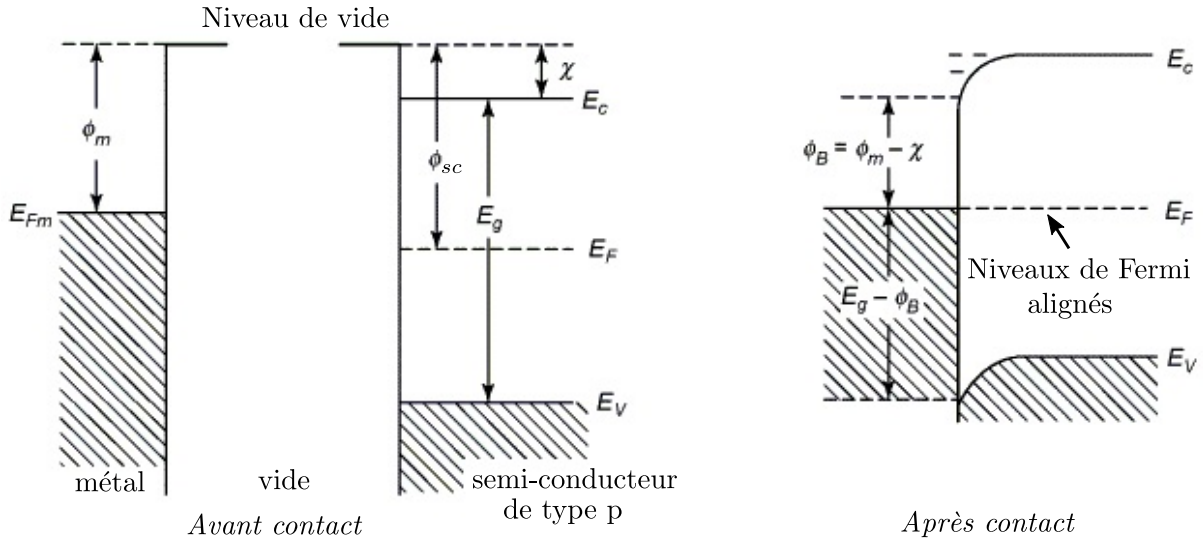


FIGURE 4.34 – Diagramme de bandes du contact Schottky métal/semi-conducteur de type p observé dans le cas $\phi_m < \phi_{sc}$ [147].

Pour interpréter l'émission d'électrons à travers la barrière Schottky, il est possible d'utiliser le modèle d'émission thermoionique de Bethe [148], dans lequel l'intensité du courant I mesuré en fonction de la tension V appliqué entre le métal et le semi-conducteur vérifie :

$$I = I_S \left(\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) \right) \quad (4.1)$$

où $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C représente la charge électronique, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹ la constante de Boltzmann et T la température, qui est fixée à 300 K lors de nos mesures. Afin de tenir compte du comportement non idéal de la diode réalisée, on introduit également un facteur de non-idéalité noté n [149]. Aussi, le facteur I_S peut s'exprimer par :

$$I_S = S \times A^{**} T^2 \exp \left(-\frac{q\phi_B}{k_B T} \right) \quad (4.2)$$

où S est la surface effective de la diode Schottky réalisée au niveau du contact métal/semi-conducteur et $A^{**} = 8,6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{A}$ est appelée constante de Richardson. A partir de l'équation 4.1, Cheung [150] a déduit deux relations vérifiées par la dérivée de V par rapport à $\ln(I)$ et par une $H(V)$ définie par $H(V) = V - (n/\beta) \ln(I/(S \times A^{**} T^2))$:

$$\frac{dV}{d \ln(I)} = RI + \frac{n}{\beta} \quad (4.3)$$

$$\text{et } H(V) = RI + n\phi_B \quad (4.4)$$

où $\beta = q/k_B T$ et R représente la résistance de la diode réalisée par le contact.

Sur les figures 4.35.a, sont présentés les caractéristiques courants-tensions appliquées aux échantillons LaVO_3 , NdVO_3 et SmVO_3 en échelle semi-logarithmique.

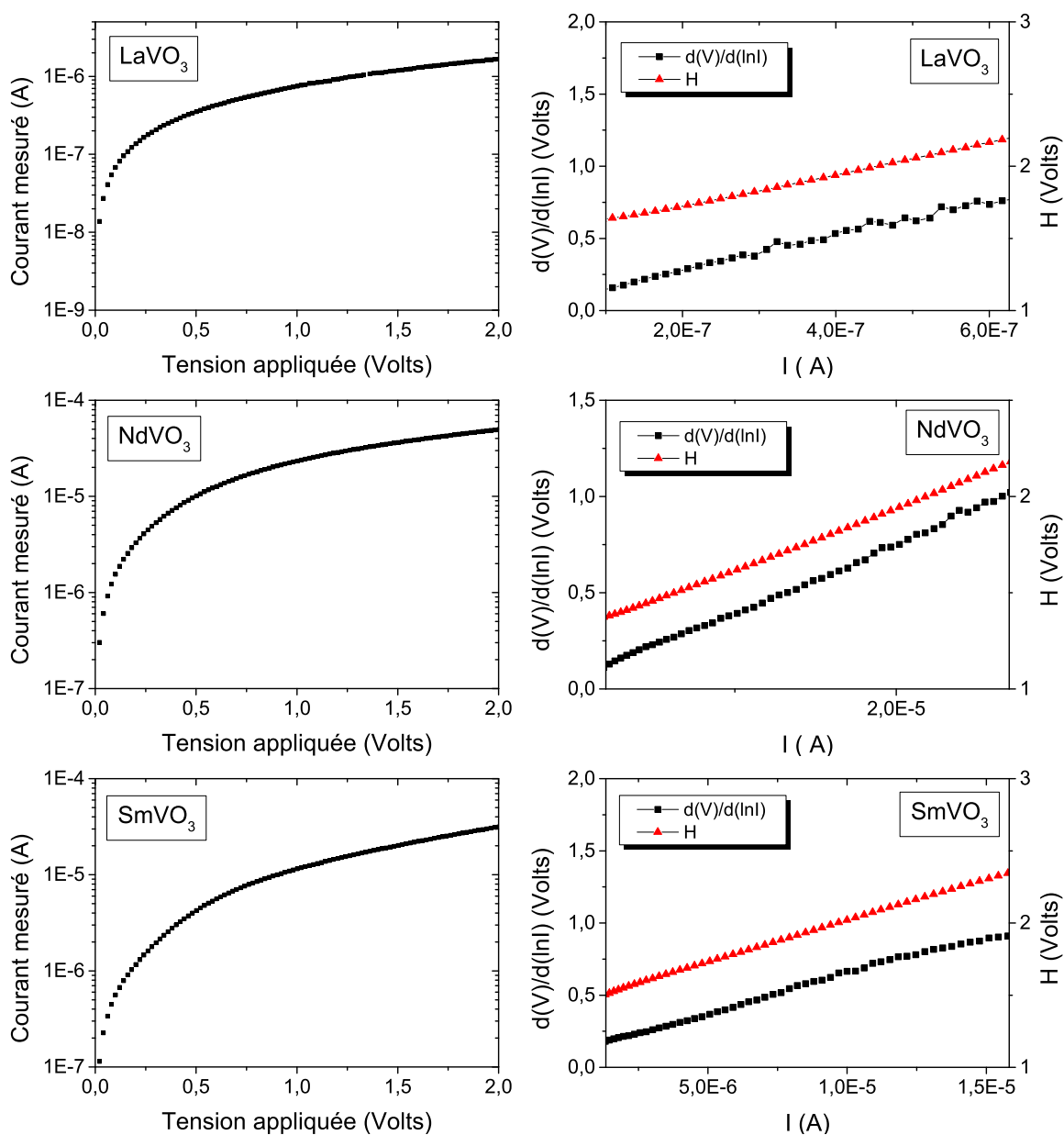


FIGURE 4.35 – (a) Évolution du courant en fonction de la tension appliquée. (b) Représentation de $dV/d(\ln I)$ et H en fonction du courant, pour LaVO_3 , NdVO_3 et SmVO_3 .

Les allures observées sont caractéristiques de ce que l'on observe pour des diodes Schottky. Aussi, nous avons utilisé le modèle de Cheung pour déterminer les valeurs du coefficient n et de la barrière Schottky ϕ_B pour les trois échantillons, les allures des différents $\frac{dV}{d \ln(I)}$ et $H(V)$ étant présentées sur la figure 4.35.b. Nous remarquons que les allures semblent parallèles, conformément au modèle de Cheung d'après lequel les pentes de $\frac{dV}{d \ln(I)}$ et $H(V)$ sont toutes deux égales à R .

En utilisant une modélisation affine, nous déduisons les valeurs de n et ϕ_B , présentées dans le tableau 4.9. Nous constatons que la valeur de la barrière de potentiel entre le métal et le semi-conducteur semble diminuer du lanthane au samarium. La barrière Schottky vérifiant $\phi_B = \phi_m - \chi$, comme le travail de sortie de l'argent ϕ_m est le même pour les différents échantillons, il est possible d'interpréter la diminution de ϕ_B par une possible augmentation de l'affinité électronique χ de LnVO_3 , du lanthane au samarium.

Échantillon	n (eV)	ϕ_B (eV)
LaVO_3	1,63	0,93
NdVO_3	1,73	0,75
SmVO_3	3,21	0,45

TABLE 4.9 – Paramètres obtenus pour les diodes Schottky.

4.5 Conclusions

Des échantillons contenant les phases LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm) ont été élaborés en deux étapes : un dépôt par pulvérisation cathodique réactive puis un recuit sous atmosphère réductrice dans des conditions similaires aux échantillons de la série $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$. Par MEB, nous avons pu constater que les films présentent une morphologie poreuse dont nous avons attribuée l'origine à la perte en oxygène lors du recuit.

Par DRX, nous avons identifié les différentes phases de type pérovskites et constaté que la structure orthorhombique de LnVO_3 est de plus en plus marquée avec la diminution de la taille du lanthanide (du lanthane au samarium) ou de manière équivalente avec la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt de la pérovskite. Cette perte de symétrie ayant été reliée à une distorsion ainsi qu'un désalignement des octaèdres VO_6 au sein de la maille orthorhombique lors de la diminution du rayon ionique de la terre rare. Nous avons notamment pu constater une évolution linéaire entre le volume de la maille orthorhombique et le facteur de Goldschmidt. Les échantillons ont ensuite été analysés par spectroscopie FTIR et les spectres simulés en considérant un ordre de spin de type FM ou C-AFM, ce dernier ordre magnétique permettant de s'ajuster au mieux avec les spectres expérimentaux. Pour les spectres expérimentaux et simulés, nous avons observé une augmentation du nombre de modes actifs en infrarouge avec la perte de symétrie constatée lorsque le rayon ionique ou le facteur de Goldschmidt de la terre rare diminue. On constate notamment une augmentation de l'énergie nécessaire à l'excitation du mode de vibration Ln-O, attribuée à l'augmentation de l'interaction entre le lanthanide, dans la cage cuboctaédrique et les atomes d'oxygènes. Aussi, du lanthane au samarium, une faible augmentation de la longueur des liaisons V-O au sein des octaèdres est observée. Les paramètres de maille de la structure orthorhombique pour les différents échantillons sont cohérents avec ceux issus de la littérature.

Après analyse des différents spectres d'absorption en UV-visible, nous avons pu constater que les spectres sont similaires de 0 à 4,5 eV environ et retrouvé les différents pics observés dans la littérature pour LaVO_3 , confirmant ainsi le caractère isolant de type Mott des orthovanadates de lanthane LnVO_3 de la série. Étant donné la complexité des spectres, la méthode de Tauc n'a pas permis d'accéder à la valeur du gap optique correspondant à la transition indirecte, située aux alentours de 1,1 eV pour LaVO_3 [42, 43]. Différents niveaux de cœur des échantillons ont été analysés semi-quantitativement par XPS sur la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL, après décapage ionique et ont permis de montrer la valence multiple du vanadium au sein des échantillons. En effet ce dernier présente toujours une valence +III et +IV pour les différents échantillons, voire +V sauf pour le cérium. Pour cette terre rare, l'état d'oxydation +IV, provoque l'apparition de vanadium +II. Ceci a également été observé en examinant les niveaux Ln 4d des lanthanides pour les différents échantillons. Les bandes de valence correspondant aux différents échantillons ont également été analysées par UPS pour lesquels des positions en énergie différentes ont été observées concernant SmVO_3 . Les spectres d'absorption aux seuils $L_{2,3}$ du vanadium et K de l'oxygène ont été analysés par XANES et les simulations des spectres des ions V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} ont permis d'estimer le pourcentage de vanadium de valence +III, +IV et +V, au sein des échantillons. Les structures de bandes des différents films ont été obtenues par combinaison des spectres des bandes de valence (XPS) et spectre XANES des bandes de conduction (au seuil K de l'oxygène) et ont permis d'évaluer différents paramètres, dont

notamment la valeur de bande interdite indirecte, qui semble plus élevée dans le cas de SmVO_3 que pour les autres orthovanadates de lanthane.

Des mesures électriques ont été effectuées sous éclairage solaire de type standard AM1.5G, et ont permis de montrer l'existence d'un photocourant au sein des échantillons. L'analyse n'a pas pu être davantage développée en raison de la présence de contacts Schottky et non ohmiques au niveau des électrodes utilisées pour les mesures. Les caractéristiques courant-tension des différents échantillons à 300 K en utilisant un PPMS ont été mesurées et montrent également la création de diodes Schottky au niveau des contacts électrodes d'argent/films. Une étude plus poussée est possible en remplaçant l'argent, utilisé pour la création des électrodes par un autre conducteur, dont le travail de sortie serait plus élevé que celui de l'argent, afin d'obtenir des contacts métal/semi-conducteur ohmiques.

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons tout d'abord étudié l'orthovanadate de lanthane LaVO_3 et l'effet de la modification du rapport atomique lanthane sur vanadium (La/V) par rapport au mélange stoechiométrique. Ensuite, nous nous intéressés à la modification de la terre rare et aux composés LnVO_3 (où $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm) obtenus.

En premier lieu, les travaux se sont portés sur l'élaboration par pulvérisation cathodique magnétron du composé LaVO_3 et l'étude de ses caractéristiques. Dans le but d'obtenir le système LaVO_3 , la recherche des conditions idéales de dépôt par copulvérisation cathodique magnétron de cibles de lanthane et de vanadium a été réalisée en régime réactif, grâce à l'utilisation d'un mélange d'argon et d'oxygène (Ar/O_2) comme gaz plasmagène. Suite à cela, un recuit sous atmosphère réductrice d'un mélange gazeux Ar/H_2 a été nécessaire afin d'obtenir LaVO_3 . Dans un second temps le rapport atomique La/V a été induit en modifiant la puissance électrique lors la pulvérisation de la cible de vanadium, afin de s'écarter du mélange stoechiométrique et d'obtenir les composés $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$. L'étude de la morphologie par MEB et l'analyse par DRX a permis de mettre en évidence, en plus la présence de la phase LaVO_3 de structure cristalline orthorhombique P_{nma} (62), la présence d'une deuxième phase La_2O_3 dans les films contenant un rapport atomique La/V supérieur à 1,22. Ces deux phases ont également été identifiées par MET, par analyse des différentes distances interréticulaires. Comme l'ont montré les ajustements des paramètres de maille de la structure orthorhombique de LaVO_3 pour les différents films, les paramètres de mailles de la structure ne sont pas modifiés. D'autre part la valeur de la bande d'énergie interdite proche de 1,1 eV ne semble pas évoluer avec la modification du rapport atomique La/V , comme attendu suite à la conservation de la structure orthorhombique. Une analyse par XPS a permis de constater une diminution de la quantité de vanadium présente à la surface des échantillons avec l'augmentation du rapport atomique La/V . Cela a aussi été constaté par SIMS, MET (EDS et EELS). Aussi, le vanadium tend à disparaître de l'interface film/substrat lorsque la quantité de lanthane présente dans les films augmente, alors que le lanthane reste présent. Conjointement, la présence de lanthane au niveau de l'interface est mise en évidence par l'existence d'une bande vibrationnelle correspondant à une liaison La-O-Si , dans les spectres obtenus par FTIR des échantillons contenant le plus de lanthane. Finalement, la phase LaVO_3 est obtenue quelque soit le rapport atomique La/V situés entre 0,52 et 1,68. Entre 0,52 et 0,83 il y a présence d'oxyde(s) de vanadium alors qu'à partir d'un rapport de 1,22 la phase La_2O_3 apparaît dans les films, en plus de LaVO_3 . En conséquence, pour obtenir des films

contenant seulement la phase LaVO_3 , les rapports atomiques La/V doivent être compris entre 0,83 et 1,22.

Dans un second temps, des échantillons contenant les phases LnVO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm) ont été élaborés dans des conditions similaires aux échantillons de la série $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$. De même que pour les films $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$, la morphologie des échantillons montre une porosité marquée, après l'étape de recuit réducteur. Les différentes pérovskites LaVO_3 , CeVO_3 , PrVO_3 , NdVO_3 et SmVO_3 , de structures orthorhombiques ont pu être identifiées par DRX. Nous avons constaté que la structure s'écarte de plus en plus d'une structure cubique en raison d'une perte de symétrie lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue, du lanthane au samarium. De même, le volume des mailles semble linéairement décroître avec le facteur de Goldschmitt (qui diminue lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue). Des spectres vibrationnels, obtenus par FTIR puis simulés en considérant un ordre de spin de type C-AFM pour les orthovanadates. Le nombre de modes observables pour les films LnVO_3 augmente du lanthane au samarium en raison de la perte de symétrie. De même lorsque la taille de la terre rare diminue, on observe une augmentation de la longueur des liaisons V-O ainsi que de l'énergie d'excitation du mode de vibration de la terre rare dans le cuboctaèdre par rapport aux atomes d'oxygène. Des spectres d'absorption dans le domaine UV-visible des différents films sont globalement similaires au niveau du seuil d'absorption et des positions des différents pics d'absorption observés, ce qui confirme le caractère d'isolant de Mott des composés LnVO_3 . Par XPS et en utilisant un rayonnement synchrotron, les analyses des niveaux de cœur de l'oxygène O 2p, du vanadium V 2p et des lanthanides Ln 4d ont permis de montrer l'existence de plusieurs degrés d'oxydation pour le vanadium au sein de ces composés et l'existence d'un degré d'oxydation +IV pour le cérium. Les bandes de valence ont également été étudiées par XPS et ont permis de mettre en évidence une augmentation du caractère isolant, avec la diminution du rayon ionique de la terre rare. Des pourcentages qualitatifs des contributions dues aux différents degrés d'oxydation du vanadium ont été obtenus par XANES, en étudiant les seuils $L_{2,3}$ du vanadium. Les structures de bandes des différents films ont pu être obtenues en combinant les spectres des bandes de valence (XPS) et spectre XANES des bandes de conduction (au seuil K de l'oxygène). On constate une légère évolution de l'énergie de bande interdite, du lanthane au samarium, donc du caractère isolant des films. Pour finir, des mesures électriques sous éclairage solaire de type standard AM1.5G, ont mis en évidence l'apparition d'un photocourant dans les films, mais la présence de contacts Schottky et non ohmiques au niveau des électrodes utilisées pour les mesures a été limitante. On peut tout de même retenir que les films obtenus sont bien photoconducteurs, mais que le métal utilisé pour réaliser les électrodes n'était pas adapté.

En perspective de ces travaux, l'élaboration de LaVO_3 *in-situ* a été réalisée, par la pulvérisation cathodique radiofréquence en atmosphère inerte d'argon, d'une cible composite de LaVO_4 . Cela, rend possible une élaboration industrielle, dans le cas de futures cellules utilisant une couche de LaVO_3 . Aussi, la substitution du lanthane par une autre terre rare a été initiée lors de la fin de ces travaux de thèse, par la pulvérisation radiofréquence de la cible LaVO_4 et la pulvérisation en mode DC-pulsé d'un autre lanthanide ($\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm). Malheureusement le manque de temps ne nous a pas permis d'interpréter finement les analyses des différents composés obtenus. De même, une étude plus poussée de la photoconduction serait utile, en remplaçant le conducteur utilisé pour les contacts par un autre, dont le travail de sortie serait plus élevé que celui de l'argent, afin d'obtenir

des contacts métal/semi-conducteur ohmiques.

Bibliographie

- [1] “IEA – international energy agency.” Library Catalog : www.iea.org.
- [2] “Bankable solar data for better decisions.” Library Catalog : solargis.com.
- [3] “Rayonnement solaire.” Page Version ID : 173156874.
- [4] M. H. A. Hamza, “Exploration des alliages III-v-nitrures (AlGa_N, BGa_N et BAlN) par algorithme évolutionnaire couplé à la théorie de la fonctionnelle de la densité..”
- [5] Y. Li, “Synthesis, characterization, and photovoltaic applications of mesoscopic phthalocyanine structures,” Publisher : Unpublished.
- [6] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519. Publisher : American Institute of Physics.
- [7] R. Brendel, J. H. Werner, and H. J. Queisser, “Thermodynamic efficiency limits for semiconductor solar cells with carrier multiplication,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 41-42, pp. 419–425.
- [8] A. S. Brown and M. A. Green, “Impurity photovoltaic effect : Fundamental energy conversion efficiency limits,” *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 3, pp. 1329–1336. Publisher : American Institute of Physics.
- [9] R. T. Ross and A. J. Nozik, “Efficiency of hot carrier solar energy converters,” *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 5, pp. 3813–3818. Publisher : American Institute of Physics.
- [10] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power,” *Journal of Applied Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 676–677. Publisher : American Institute of Physics.
- [11] F. Haase, C. Hollemann, S. Schäfer, A. Merkle, M. Rienäcker, J. Krügener, R. Brendel, and R. Peibst, “Laser contact openings for local poly-si-metal contacts enabling 26.1%-efficient POLO-IBC solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 186, pp. 184–193.
- [12] “AU/trina solar announces new efficiency record of 23.22% with n-type i-TOPCon solar cell on cast-mono substrate.”
- [13] B. J. Hallam, A. M. Ciesla, C. C. Chan, A. Soeriyadi, S. Liu, A. M. Soufiani, M. Wright, and S. Wenham, “Overcoming the challenges of hydrogenation in silicon solar cells,” *Australian Journal of Chemistry*, vol. 71, no. 10, pp. 743–752. Publisher : CSIRO PUBLISHING.

- [14] “First solar achieves yet another cell conversion efficiency world record.”
- [15] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, “Cd-free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%,” *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 9, no. 6, pp. 1863–1867. Conference Name : IEEE Journal of Photovoltaics.
- [16] Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, K. Xian, T. Zhang, L. Hong, Y. Wang, Y. Xu, K. Ma, C. An, C. He, Z. Wei, F. Gao, and J. Hou, “Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 19, p. 1908205.
_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201908205>.
- [17] M. Grätzel, “Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, no. 11, pp. 1788–1798.
- [18] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, “Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 17, pp. 6050–6051. Publisher : American Chemical Society.
- [19] “Best research-cell efficiency chart.” Library Catalog : www.nrel.gov.
- [20] W.-J. Yin, T. Shi, and Y. Yan, “Unique properties of halide perovskites as possible origins of the superior solar cell performance,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 27, pp. 4653–4658.
_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.201306281>.
- [21] S. Razza, S. Castro-Hermosa, A. Di Carlo, and T. M. Brown, “Research update : Large-area deposition, coating, printing, and processing techniques for the upscaling of perovskite solar cell technology,” *APL Materials*, vol. 4, no. 9, p. 091508. Publisher : American Institute of Physics.
- [22] J. F. Geisz, R. M. France, K. L. Schulte, M. A. Steiner, A. G. Norman, H. L. Guthrey, M. R. Young, T. Song, and T. Moriarty, “Six-junction III–v solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 suns concentration,” *Nature Energy*, vol. 5, no. 4, pp. 326–335. Number : 4 Publisher : Nature Publishing Group.
- [23] “Cava lab : Perovskites.”
- [24] A. M. Glazer, “The classification of tilted octahedra in perovskites,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 28, no. 11, pp. 3384–3392.
_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1107/S0567740872007976>.
- [25] H. A. Jahn, E. Teller, and F. G. Donnan, “Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - i—orbital degeneracy,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, vol. 161, no. 905, pp. 220–235. Publisher : Royal Society.
- [26] V. M. Goldschmidt, “Die gesetze der krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485.
- [27] “Distortion of perovskites , goldschmidt.”
- [28] J. K. Kim, S. S. Kim, and W.-J. Kim, “Sol–gel synthesis and properties of multi-ferroic BiFeO₃,” *Materials Letters*, vol. 59, no. 29, pp. 4006–4009.
- [29] G. H. Haertling, “Ferroelectric ceramics : History and technology,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818.
_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>.

- [30] F. Wang, C.-H. Li, T. Zou, Y. Liu, and Y. Sun, “Electrically driven magnetic relaxation in multiferroic LuFe_2O_4 ,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 22, no. 49, p. 496001. Publisher : IOP Publishing.
- [31] R. J. Cava, “Oxide superconductors,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, no. 1, pp. 5–28. [_eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01142.x](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01142.x).
- [32] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and M. Kasai, “Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides (invited),” *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 8, pp. 5288–5291. Publisher : American Institute of Physics.
- [33] E. A. R. Assirey, “Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application,” *Saudi Pharmaceutical Journal*, vol. 27, no. 6, pp. 817–829.
- [34] J. H. d. Boer and E. J. W. Verwey, “Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 49, no. 4, pp. 59–71. Publisher : IOP Publishing.
- [35] F. Bloch, “Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 52, no. 7, pp. 555–600.
- [36] A. H. Wilson and P. A. M. Dirac, “The theory of electronic semi-conductors,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 133, no. 822, pp. 458–491. Publisher : Royal Society.
- [37] N. F. Mott, “The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals,” *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 62, no. 7, pp. 416–422. Publisher : IOP Publishing.
- [38] J. Hubbard and B. H. Flowers, “Electron correlations in narrow energy bands,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 276, no. 1365, pp. 238–257. Publisher : Royal Society.
- [39] J. Hubbard and B. H. Flowers, “Electron correlations in narrow energy bands. II. the degenerate band case,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 277, no. 1369, pp. 237–259. Publisher : Royal Society.
- [40] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, “Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds,” *Physical Review Letters*, vol. 55, no. 4, pp. 418–421. Publisher : American Physical Society.
- [41] J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, and R. M. Metzger, “Why are some oxides metallic, while most are insulating?,” *Physica C : Superconductivity*, vol. 182, no. 4, pp. 351–364.
- [42] T.-h. Arima and Y. Tokura, “Optical study of electronic structure in perovskite-type RMO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Y}; \text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$),” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 64, no. 7, pp. 2488–2501.
- [43] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance, “Variation of optical gaps in perovskite-type 3 *d* transition-metal oxides,” *Physical Review B*, vol. 48, no. 23, pp. 17006–17009.

- [44] L. Wang, Y. Li, A. Bera, C. Ma, F. Jin, K. Yuan, W. Yin, A. David, W. Chen, W. Wu, W. Prellier, S. Wei, and T. Wu, "Device performance of the mott insulator LaVO_3 as a photovoltaic material," *Physical Review Applied*, vol. 3, no. 6.
- [45] E. Manousakis, "Photovoltaic effect for narrow-gap mott insulators," *Physical Review B*, vol. 82, no. 12, p. 125109. Publisher : American Physical Society.
- [46] E. Assmann, P. Blaha, R. Laskowski, K. Held, S. Okamoto, and G. Sangiovanni, "Oxide heterostructures for efficient solar cells," *Physical Review Letters*, vol. 110, no. 7, p. 078701. Publisher : American Physical Society.
- [47] H. L. Yakel, "On the structures of some compounds of the perovskite type," *Acta Crystallographica*, vol. 8, no. 7, pp. 394–398. Number : 7 Publisher : International Union of Crystallography.
- [48] M. Kestigian, J. G. Dickinson, and R. Ward, "Ion-deficient phases in titanium and vanadium compounds of the perovskite type^{1,2}," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 79, no. 21, pp. 5598–5601. Publisher : American Chemical Society.
- [49] D. B. Rogers, A. Ferretti, D. H. Ridgley, R. J. Arnott, and J. B. Goodenough, "Single-crystal growth and properties of the perovskites LaVO_3 and YVO_3 ," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 3, pp. 1431–1432. Publisher : American Institute of Physics.
- [50] J. B. Webb and M. Sayer, "High-temperature transport in lanthanum strontium vanadate," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 9, no. 22, pp. 4151–4164. Publisher : IOP Publishing.
- [51] W. Choi, T. Sands, and K.-Y. Kim, "Epitaxial growth of semiconducting LaVO_3 thin films," *Journal of Materials Research*, vol. 15, no. 1, pp. 1–3.
- [52] H.-T. Zhang, L. R. Dedon, L. W. Martin, and R. Engel-Herbert, "Self-regulated growth of LaVO_3 thin films by hybrid molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 23, p. 233102.
- [53] S. Geller, "Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites," *Acta Crystallographica*, vol. 10, no. 4, pp. 243–248. Number : 4 Publisher : International Union of Crystallography.
- [54] P. Bordet, C. Chaillout, M. Marezio, Q. Huang, A. Santoro, S.-W. Cheong, H. Takagi, C. Oglesby, and B. Batlogg, "Structural aspects of the crystallographic-magnetic transition in LaVO_3 around 140 k," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 106, no. 2, pp. 253–270.
- [55] H. Kawano, H. Yoshizawa, and Y. Ueda, "Magnetic behavior of a mott-insulator YVO_3 ," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 63, no. 8, pp. 2857–2861. Publisher : The Physical Society of Japan.
- [56] M. Reehuis, C. Ulrich, P. Pattison, B. Ouladdiaf, M. C. Rheinstadter, M. Ohl, L. P. Regnault, M. Miyasaka, Y. Tokura, and B. Keimer, "Neutron diffraction study of YVO_3 , NdVO_3 , and TbVO_3 ," *Physical Review B*, vol. 73, no. 9, p. 094440. Publisher : American Physical Society.
- [57] S. Miyasaka, Y. Okimoto, M. Iwama, and Y. Tokura, "Spin-orbital phase diagram of perovskite-type RVO_3 (R=rare-earth ion or y)," *Physical Review B*, vol. 68, no. 10, p. 100406. Publisher : American Physical Society.

- [58] J. Fujioka, T. Yasue, S. Miyasaka, Y. Yamasaki, T. Arima, H. Sagayama, T. Inami, K. Ishii, and Y. Tokura, "Critical competition between two distinct orbital-spin ordered states in perovskite vanadates," *Physical Review B*, vol. 82, no. 14, p. 144425. Publisher : American Physical Society.
- [59] P. Antoine, R. Assabaa, P. L'Haridon, R. Marchand, Y. Laurent, C. Michel, and B. Raveau, "Transport properties of the new perovskite-type $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ oxynitrides," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 5, no. 1, pp. 43–46.
- [60] B. Reuter and M. Wollnik, "Über doppeloxidsysteme des vanadins mit perowskitstruktur," *Naturwissenschaften*, vol. 50, no. 17, pp. 569–569.
- [61] P. Dougier and A. Casalot, "Sur quelques nouvelles séries de composés oxygénés du vanadium et des lanthanides de structure perovskite," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 2, no. 3, pp. 396–403.
- [62] P. Dougier, "Evolution des propriétés structurales, électriques et magnétiques au sein du système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 19, no. 2, pp. 135–142. Publisher : Academic Press.
- [63] J. Oró-Solé, L. Clark, N. Kumar, W. Bonin, A. Sundaresan, J. P. Attfield, C. N. R. Rao, and A. Fuertes, "Synthesis, anion order and magnetic properties of $\text{RVO}_{3-x}\text{N}_x$ perovskites (R = La, Pr, Nd)," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 12, p. 2212.
- [64] M. Sano, Y. Hirose, S. Nakao, and T. Hasegawa, "Strong carrier localization in 3d transition metal oxynitride $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ epitaxial thin films," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 7, pp. 1798–1802.
- [65] J. F. Schooley, W. R. Hosler, and M. L. Cohen, "Superconductivity in semiconducting SrTiO_3 ," *Physical Review Letters*, vol. 12, no. 17, pp. 474–475. Publisher : American Physical Society.
- [66] C. Rao and A. Raychaudhuri, "Colossal magnetoresistance, charge ordering and other novel properties of manganates and related materials," in *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, pp. 1–42, WORLD SCIENTIFIC.
- [67] H. Seim, H. Fjellvåg, K. Marøy, A. Krivokapic, F. Rise, A. T. Øverås, and T. Rojo, "Non-stoichiometric LaVO_3 . i.synthesis and physical properties.," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 52, pp. 1096–1103.
- [68] H. Seim, H. Fjellvåg, B. C. Hauback, A. Gumm, and S. Larsen, "Non-stoichiometric LaVO_3 . II. powder neutron diffraction study of crystal and magnetic structure for $\text{La}_{(1-x)}\text{VO}_3$," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 52, pp. 1301–1306.
- [69] S. J. Gharetape, M. P. Singh, F. S. Razavi, D. A. Crandles, L. Y. Zhao, and K. T. Leung, "Effect of vanadium deficiency on properties of polycrystalline LaVO_3 ," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 5, p. 052509. Publisher : American Institute of Physics.
- [70] A. BILLARD and F. PERRY, "Pulvérisation cathodique magnétron," *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu*, vol. base documentaire : TIB360DUO.
- [71] J.-J. BESSOT, "Dépôts par pulvérisation cathodique," *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu*.

- [72] P. Sigmund, "Theory of sputtering. i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets," *Physical Review*, vol. 187, no. 2, pp. 768–768.
- [73] D. Depla, J. Haemers, and R. De Gryse, "Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2, pp. 468–471.
- [74] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, no. 4, pp. 666–670.
- [75] J. Brockman, "Electric field-induced conductivity switching in vanadium sesquioxide nanostructures."
- [76] Wikipedia contributors, *Bragg's law — Wikipedia, The Free Encyclopedia*.
- [77] Wikipédia, *Diffractomètre — Wikipédia, l'encyclopédie libre*.
- [78] Baudin, Thierry, Chateigner, Daniel, Esling, Claude, Lutterotti, Luca, and Morales, Magali, "Analyse des textures cristallographiques et des microstructures," *Reflète phys.*, no. 44, pp. 80–85.
- [79] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium," *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637.
- [80] "UGC-DAE consortium for scientific research."
- [81] "Méthodes spectrophotométriques."
- [82] R. Orlando, M. De La Pierre, C. M. Zicovich-Wilson, A. Erba, and R. Dovesi, "On the full exploitation of symmetry in periodic (as well as molecular) self-consistent-field ab initio calculations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 10, p. 104108. Publisher : American Institute of Physics.
- [83] C. Adamo, G. E. Scuseria, and V. Barone, "Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory : Assessing the PBE0 model," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 7, pp. 2889–2899.
- [84] L. Van Der Pauw, "A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape.," *Philips Technical Review*, vol. 20, pp. 220–224.
- [85] "La méthode de van der pauw."
- [86] "XANES : Theory2 - chemistry LibreTexts."
- [87] M. Abbate, H. Pen, M. Czyżyk, F. de Groot, J. Fuggle, Y. Ma, C. Chen, F. Sette, A. Fujimori, Y. Ueda, and K. Kosuge, "Soft x-ray absorption spectroscopy of vanadium oxides," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 62, no. 1, pp. 185–195.
- [88] H.-T. Zhang, M. Brahlek, X. Ji, S. Lei, J. Lapano, J. W. Freeland, V. Gopalan, and R. Engel-Herbert, "High-quality LaVO₃ films as solar energy conversion material," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 14, pp. 12556–12562.
- [89] H. Rotella, U. Lüders, P.-E. Janolin, V. H. Dao, D. Chateigner, R. Feyerherm, E. Dudzik, and W. Prellier, "Octahedral tilting in strained LaVO₃ thin films," *Physical Review B*, vol. 85, no. 18.
- [90] Q. Wang, K. Itaka, H. Minami, H. Kawaji, and H. Koinuma, "Combinatorial pulsed laser deposition and thermoelectricity of (La_{1-x}Ca_x)VO₃ composition-spread films," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 5, no. 5, pp. 543–547.

- [91] L. F. Kourkoutis, D. A. Muller, Y. Hotta, and H. Y. Hwang, "Asymmetric interface profiles in $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures grown by pulsed laser deposition," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 16, p. 163101.
- [92] W. C. Sheets, B. Mercey, and W. Prellier, "Effect of charge modulation in $(\text{LaVO}_3)_m(\text{SrVO}_3)_n$ superlattices on the insulator-metal transition," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 19, p. 192102.
- [93] M. Jellite, J.-L. Rehspringer, M. Fazio, D. Muller, G. Schmerber, G. Ferblantier, S. Colis, A. Dinia, M. Sugiyama, A. Slaoui, D. Cavalcoli, and T. Fix, "Investigation of LaVO_3 based compounds as a photovoltaic absorber," *Solar Energy*, vol. 162, pp. 1–7.
- [94] A.-E. Gobichon, J.-P. Auffrédic, and D. Louër, "Potassium lanthanum nitrate system : Phase equilibria and thermal and structural properties," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 144, no. 1, pp. 68–80.
- [95] M. C. Biesinger, L. W. Lau, A. R. Gerson, and R. S. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides : Sc, ti, v, cu and zn," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898.
- [96] Y. Hotta, H. Wadati, A. Fujimori, T. Susaki, and H. Y. Hwang, "Electronic structure of the mott insulator LaVO_3 in a quantum well geometry," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 25, p. 251916.
- [97] A. Jana, R. J. Choudhary, and D. M. Phase, "Mott-hubbard type insulating nature of epitaxial LaVO_3 thin films," *Physical Review B*, vol. 98, no. 7, p. 075124. Publisher : American Physical Society.
- [98] H. Wadati, Y. Hotta, M. Takizawa, A. Fujimori, T. Susaki, and H. Y. Hwang, "Characterization of LaVO_x thin films by photoemission spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 5, p. 053707.
- [99] R. SCURTU, G. Nechifor, C. ANDRONESCU, V. Fruth, and P. OSICEANU, " $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{0.17-\delta}$ perovskites investigated by impedance spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy," *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, vol. 76, pp. 67–76.
- [100] K. Bolwin, W. Schnurnberger, and G. Schiller, "Influence of valence band states on the core hole screening in lanthanide perovskite compounds," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 72, no. 2, pp. 203–209.
- [101] S. Mickevičius, S. Grebinskij, V. Bondarenka, B. Vengalis, K. Šliužienė, B. A. Orłowski, V. Osinniy, and W. Drube, "Investigation of epitaxial LaNiO_{3-x} thin films by high-energy XPS," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 423, no. 1, pp. 107–111.
- [102] S. Han, J. Lee, K. H. Kim, H. Song, W. Kim, S. Kwon, H.-G. Lee, C. Hwang, J. Jeong, and J.-S. Kang, "Electronic structures of the CMR perovskites $\text{R}_{1-x}\text{MnO}_3$ (R = La, Pr; A = Ca, Sr, Ce) using photoelectron spectroscopy," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 40, pp. 501–510.
- [103] E. Haye, E. Andre, F. Capon, S. Barrat, M. De La Pierre, R. Dovesi, and C. Carteret, "Experimental and theoretical infrared signatures of REMO_3 (RE = La, Pr, Nd, Sm, and M = Co, Fe) perovskites," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 19, pp. 10519–10525.

- [104] J. Kwon, M. Dai, M. D. Halls, E. Langereis, Y. J. Chabal, and R. G. Gordon, "In situ infrared characterization during atomic layer deposition of lanthanum oxide," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 2, pp. 654–660.
- [105] C. Celindano, E. Haye, S. Bruyère, P. Boulet, A. Boileau, S. Migot, S. Mathieu, P. Miska, S. Barrat, and F. Capon, "Probing the growth window of LaVO_3 perovskites thin films elaborated using magnetron co-sputtering," *Ceramics International*, vol. 45, no. 13, pp. 16658–16665.
- [106] E. Haye, F. Capon, S. Barrat, P. Boulet, E. Andre, C. Carteret, and S. Bruyere, "Properties of rare-earth orthoferrites perovskite driven by steric hindrance," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 657, pp. 631–638.
- [107] M. Onoda and H. Nagasawa, "Magnetic and structural aspects of semiconducting perovskites RVO_3 ," *Solid State Communications*, vol. 99, no. 7, pp. 487–491.
- [108] T. Sakai, G. Adachi, J. Shiokawa, and T. Shin-ike, "Electrical conductivity of LnVO_3 compounds," *Materials Research Bulletin*, vol. 11, no. 10, pp. 1295–1299.
- [109] P. Dougier and P. Hagenmuller, "Propriétés cristallographiques, magnetiques, et electriques de l'orthovanadite de lanthane LaVO_3 ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 11, no. 3, pp. 177–183.
- [110] G. J. McCarthy, C. A. Sipe, and K. E. McIlvried, "Crystal chemistry of REVO_3 phases ($\text{RE} = \text{La-Lu, Y}$)," *Materials Research Bulletin*, vol. 9, no. 10, pp. 1279–1283.
- [111] M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, M. Retuerto, and M. T. Fernández-Díaz, "Evolution of the crystal structure of RVO_3 ($\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$) perovskites from neutron powder diffraction data," *Inorganic Chemistry*, vol. 47, no. 7, pp. 2634–2640.
- [112] A. Kumar and A. Verma, "Lattice constant of orthorhombic perovskite solids," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, no. 2, pp. 650–657.
- [113] M. P. Seah, "Pure element sputtering yields using 500–1000 eV argon ions," *Thin Solid Films*, vol. 81, no. 3, pp. 279–287.
- [114] S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfeld, and J. Strümpfel, "Reactive d.c. sputtering with the magnetron-plasmatron for tantalum pentoxide and titanium dioxide films," *Thin Solid Films*, vol. 63, no. 2, pp. 369–375.
- [115] D. Depla, S. Mahieu, and R. De Gryse, "Magnetron sputter deposition : Linking discharge voltage with target properties," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 9, pp. 2825–2839.
- [116] W. Trennepohl, J. Bretagne, G. Gousset, D. Pagnon, and M. Touzeau, "Modelling of an reactive magnetron discharge used for deposition of chromium oxide," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 5, no. 4, pp. 607–621.
- [117] V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, M. Wautelet, J.-P. Dauchot, and M. Hecq, "Glow discharge mass spectrometry study of the deposition of TiO_2 thin films by direct current reactive magnetron sputtering of a ti target," *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 17, no. 6, pp. 3317–3321.
- [118] S. Ershov, M.-E. Druart, M. Poelman, D. Cossement, R. Snyders, and M.-G. Olivier, "Deposition of cerium oxide thin films by reactive magnetron sputtering for the development of corrosion protective coatings," *Corrosion Science*, vol. 75, pp. 158–168.

- [119] S. Van Steenberge, W. Leroy, and D. Depla, "Influence of oxygen flow and film thickness on the texture and microstructure of sputtered ceria thin films," *Thin Solid Films*, vol. 553, pp. 2–6.
- [120] K. Wittmaack, "Ion-induced electron emission as a means of studying energy- and angle-dependent compositional changes of solids bombarded with reactive ions," *Surface Science*, vol. 419, no. 2, pp. 249–264.
- [121] "Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO_3 élaborés par pulvérisation cathodique magnétron."
- [122] T. Barth, "Die kristallstruktur von perowskit und verwandter verbindungen," *Norsk Geologisk Tidsskrift*, vol. 8, pp. 201–216.
- [123] "Bilbao crystallographic server."
- [124] M. Reehuis, C. Ulrich, P. M. Abdala, P. Pattison, G. Khaliullin, J. Fujioka, S. Miyasaka, Y. Tokura, and B. Keimer, "Spin and orbital disordering by hole doping in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$," *Physical Review B*, vol. 94, no. 10, p. 104436.
- [125] G. Bazuev and G. Shvejkin, "Radiographic investigation into rare earth orthovanadates," *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, vol. 11, no. 7, pp. 1333–1334.
- [126] S. Tsunekawa, T. Fukuda, and A. Kasuya, "Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 3, pp. 1318–1321.
- [127] D. Rachel Malini and C. Sanjeeviraja, "Properties of v–ce mixed-oxide thin films deposited by RF magnetron sputtering," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 19, pp. 40–49.
- [128] M. Taguchi, S. Takami, T. Adschiri, T. Nakane, K. Sato, and T. Naka, "Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified water-dispersible CeO_2 nanoparticles," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 8, pp. 2841–2848.
- [129] A. Kotani and H. Ogasawara, "Theory of core-level spectroscopy of rare-earth oxides," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 60, no. 4, pp. 257–299.
- [130] S. Suzuki Takehiko Ishii and T. Sagawa, "X-ray photoemission spectra of 4d and 3d electrons in lanthanum- and cerium-halides," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 37, no. 5, pp. 1334–1340.
- [131] E. Paparazzo, "XPS studies of damage induced by x-ray irradiation on CeO_2 surfaces," *Surface Science*, vol. 234, no. 1, pp. L253–L258.
- [132] H. Ogasawara, A. Kotani, R. Potze, G. A. Sawatzky, and B. T. Thole, "Praseodymium 3 *d* - and 4 *d* -core photoemission spectra of Pr_2O_3 ," *Physical Review B*, vol. 44, no. 11, pp. 5465–5469.
- [133] D. Sarma and C. Rao, "XPES studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 20, no. 1, pp. 25–45.
- [134] M. J. Capitan, M. A. Centeno, P. Malet, I. Carrizosa, J. A. Odriozola, A. Marquez, and J. Fernandez Sanz, "Drifts, XPS, XAS, and ab initio study of lanthanide oxides supported on $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 13, pp. 4655–4660.

- [135] K. Maiti and D. D. Sarma, "Spectroscopic investigations of the electronic structure and metal-insulator transitions in a mott-hubbard system $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$," *Physical Review B*, vol. 61, no. 4, pp. 2525–2534.
- [136] R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, and F. C. Vicentin, "Evolution of the spectral weight in the mott-hubbard series SrVO_3 - CaVO_3 - LaVO_3 - YVO_3 ," *Physical Review B*, vol. 78, no. 7, p. 075103. Publisher : American Physical Society.
- [137] R. G. Egdell, M. R. Harrison, M. D. Hill, L. Porte, and G. Wall, "A study of the metal-nonmetal transition in lanthanum strontium vanadate by high-resolution electron spectroscopy," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 17, no. 16, pp. 2889–2900. Publisher : IOP Publishing.
- [138] R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, P. T. Fonseca, and F. C. Vicentin, "Electronic structure of the band-filling-controlled CaVO_3 and LaVO_3 compounds," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 22, no. 9, p. 095601. Publisher : IOP Publishing.
- [139] K. E. Smith and V. E. Henrich, "Bulk band dispersion in Ti_2O_3 and V_2O_3 ," *Physical Review B*, vol. 38, no. 9, pp. 5965–5975. Publisher : American Physical Society.
- [140] A. C. Thompson, *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California. Google-Books-ID : WV05HAAACAAJ.
- [141] M. Abate, "The O 1s and v 2p x-ray adsorption spectra of vanadium oxides," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 24, no. 3, pp. 785–795.
- [142] E. Stavitski and F. M. F. de Groot, "The CTM4xas program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal l edges," *Micron*, vol. 41, no. 7, pp. 687–694.
- [143] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Maiti, D. D. Sarma, Y. Tokura, and M. Onoda, "Electronic structure of early 3d-transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra," *Physical Review B*, vol. 53, no. 3, pp. 1161–1170. Publisher : American Physical Society.
- [144] I. A. Nekrasov, G. Keller, D. E. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, T. Pruschke, K. Held, D. Vollhardt, and V. I. Anisimov, "Comparative study of correlation effects in CaVO_3 ," *Physical Review B*, vol. 72, no. 15, p. 155106. Publisher : American Physical Society.
- [145] B. Chen, J. Laverock, D. N. Jr, J. F. McNulty, K. E. Smith, P.-A. Glans, J.-H. Guo, R.-M. Qiao, W.-L. Yang, M. R. Lees, L. D. Tung, R. P. Singh, and G. Balakrishnan, "Effects of rare-earth size on the electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{VO}_3$," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 27, no. 10, p. 105503. Publisher : IOP Publishing.
- [146] A. W. Dweydari and C. H. B. Mee, "Work function measurements on (100) and (110) surfaces of silver," *physica status solidi (a)*, vol. 27, no. 1, pp. 223–230. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.2210270126>.
- [147] K. C. Kao, "6 - charge carrier injection from electrical contacts," in *Dielectric Phenomena in Solids* (K. C. Kao, ed.), pp. 327–380, Academic Press.
- [148] H. A. Bethe, *Theory of the boundary layer of crystal rectifiers*. Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology. OCLC : 249127323.

- [149] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices, Chapitre 5*. Wiley-Interscience, 3rd ed ed.
- [150] S. K. Cheung and N. W. Cheung, "Extraction of schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics," *Applied Physics Letters*, vol. 49, no. 2, pp. 85–87. Publisher : American Institute of Physics.

Résumé :

Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude des orthovanadates $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ puis plus généralement sur la série de composés LnVO_3 (où $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ et Sm) dont l'utilisation pour le solaire photovoltaïque semble prometteuse. Après avoir recherché les paramètres idéaux, ces derniers ont pu être élaborés sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron de vanadium et de lanthanide dans un mélange gazeux réactif ($\text{Ar} + \text{O}_2$), puis par recuit *ex-situ* dans un mélange gazeux réducteur ($\text{Ar} + \text{H}_2$). La première partie de la thèse se centre sur l'étude des orthovanadates de lanthane $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$, pour lesquels le rapport atomique lanthane sur vanadium (La/V) est différent du mélange stœchiométrique. Les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électroniques des échantillons ont été étudiées et ont notamment permis de mettre en évidence l'existence d'un encadrement du rapport La/V permettant d'obtenir uniquement la pérovskite LaVO_3 , sans autre phase parasite comme des oxydes de lanthane ou de vanadium. La suite des travaux porte sur l'élaboration et l'étude des orthovanadates de lanthanide LnVO_3 (où $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Des différences de propriétés structurales, électroniques et optiques ont été observées et dans les différents cas, ces dissemblances ont pu être mises en lien avec la modification de la terre rare au sein de la structure pérovskite. De même, pour les films LnVO_3 , des mesures électriques sous simulateur solaire ont permis de mettre en évidence un caractère photoconducteur des échantillons synthétisés.

Mots clefs : pérovskite, vanadate, lanthanide, pulvérisation cathodique, solaire photovoltaïque.

Abstract :

These thesis works deal with the study of the orthovanadate compounds $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ then more generally on LnVO_3 thin films (where $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm) which seem promising for solar photovoltaic. After a research of the ideal synthesis parameters, the systems were synthesized under the form of thin films by magnetron sputtering of vanadium and lanthanide in a reactive gas mixture ($\text{Ar} + \text{O}_2$) followed by an *ex-situ* annealing in a reducing gas mixture ($\text{Ar} + \text{H}_2$). The first part of this thesis is focused on the study of lanthanum orthovanadates $\text{La}_x\text{V}_y\text{O}_3$ for which the lanthanum over vanadium atomic ratio (La/V) is different from the stoichiometric mixture. The morphological, structural, optical and electronic properties of the samples were studied and mainly, it is possible to demonstrate the existence of a growth window of the La / V ratio making it possible to obtain only the LaVO_3 perovskite without other parasitic phases such as lanthanum or vanadium oxides. The second part of the work relates to the development and the study of lanthanide orthovanadates LnVO_3 (where $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). Differences in structural, electronic and optical properties have been observed and in the different cases, these dissimilarities have been linked to the modification of the rare earth ionic radius within the perovskite structure. For the LnVO_3 films, electrical measurements under solar simulator made it possible to demonstrate a photoconductive nature of the synthesized samples.

Keywords : perovskite, vanadate, lanthanide, magnetron sputtering, photovoltaics.