



HAL
open science

Etudes des hétérostructures à bases d'oxydes complexes pour de potentielles utilisations en cellules solaires

Aimane Cheikh

► **To cite this version:**

Aimane Cheikh. Etudes des hétérostructures à bases d'oxydes complexes pour de potentielles utilisations en cellules solaires. Physique [physics]. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMC208 . tel-03018736

HAL Id: tel-03018736

<https://theses.hal.science/tel-03018736>

Submitted on 23 Nov 2020

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

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



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Etudes des hétérostructures à bases d'oxydes complexes pour de
potentielles utilisations en cellules solaires**

Présentée et soutenue par
Aimane CHEIKH

**Thèse soutenue publiquement le 28/09/2020
devant le jury composé de**

M. SILVIU COLIS	Professeur des universités, Université de Strasbourg	Rapporteur du jury
M. BERTRAND VILQUIN	Maître de conférences HDR, École Centrale Lyon	Rapporteur du jury
M. YVES DUMONT	Professeur des universités, Université de Versailles Saint-Quentin	Président du jury
M. CHRISTOPHE LABBE	Maître de conférences HDR, Université Caen Normandie	Membre du jury
Mme ULRIKE LUDERS	Directeur de recherche au CNRS, ENSICAEN	Membre du jury
M. ARNAUD FOUCHET	Chargé de recherche au CNRS, ENSICAEN	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par ARNAUD FOUCHET, Laboratoire de cristallographie et sciences
des matériaux (Caen)**

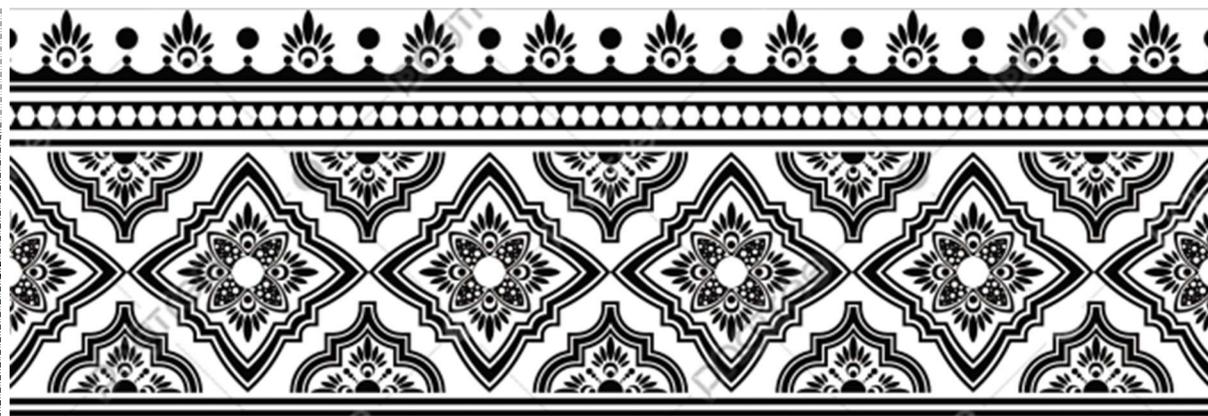


**Etudes des hétérostructures à base d'oxydes
complexes pour de potentielles utilisations en
cellules solaires**

Aïmane CHEIKH

28 Septembre 2020

Remerciements



Être reconnaissant envers quelqu'un est facile, cependant le mettre en mots
reste toujours un exercice fort peu aisé.

Ce mémoire est destiné tous d'abord à mon cher papa, ma très chère maman et mes deux petites sœurs Manal et Lina qui ont suivi dès le début l'aventure de ma thèse afin d'exprimer ma grande gratitude et également pour témoigner ma profonde reconnaissance pour leur sacrifices, soutien morale et encouragements. A mes grands-parents, à Khalid et son épouse Valérie, à Dr. Rachid CHEIKH, à Dr. B. Leïla, à mes cousin(e)s et à tous ceux qu'on n'oublie jamais, j'adresse ce travail de thèse.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) à Caen. Je tiens à remercier profondément, par la présente, Monsieur Wilfrid Prellier directeur de recherches de m'avoir accueilli au sein du laboratoire CRISMAT et également au sein de l'équipe HOPE.

Je remercie Dr. Bertrand Vilquin, maître de conférences à l'université de Lyon, et Dr. Silviu Colis, professeur des universités à l'université de Strasbourg, aient bien accepté d'être rapporteurs de ma thèse.

Je tiens à remercier également Dr. Yves Dumont qui a accepté de participer au jury de ma thèse comme examinateur.

Je remercie chaleureusement Dr. Ulrike Lüders, directeur de recherches, qui a acceptée d'être examinateur de ce travail de thèse, pour ses grandes qualités humaines et sa gentillesse, son aide qu'elle m'a apportée depuis le début de ma carrière, sa connaissance scientifique ainsi que sa compétence qu'elle a partagé avec moi et les nombreuses explications et interprétations physique qu'elle m'a fournie surtout sur le fameux conducteur transparent SrVO₃.

Je remercie également Dr. Christophe Labbé, maître de conférences à l'université de Caen Normandie, pour m'avoir initié à l'étude des propriétés optique au sein du laboratoire CIMAP et pour ses fructueuses discussions scientifiques.

Je suis très honoré de travailler avec Dr. Arnaud Fouchet pendant ces trois années de thèse. Arnaud... je tiens à te remercier profondément d'avoir diriger mon travail de thèse, ton soutien et également ton aide tant scientifique que morale, ta générosité d'esprit ainsi que tes orientations constructives. J'en profite aussi pour remercier Dr. Adrian David qui m'a accueilli dans son bureau pendant ces trois années, pour les nombreuses explications et surtout pour m'avoir formé aux techniques de dépôt des couches minces à l'aide de la technique d'ablation laser pulsé (PLD) et d'analyse structurale des échantillons à l'aide de la diffraction des rayons X.

Un grand merci à Dr. Alexis Boileau pour ses mesures complémentaires et qui m'a considérablement épaulé durant le début de ma carrière. Je souhaite remercier également mes collaborateurs du CIMAP, Dr. Christophe Labbé, Dr. Julien Cardin, Dr. Philippe Marie, Mr. Cedric Frilay, Dr. Christian Dufour et Mr. Sylvain Duprey pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et de m'avoir formé aux techniques d'analyse des propriétés optiques des films minces par ellipsométrie et spectrophotométrie.

Je tiens à remercier particulièrement Dr. Deepak Kumar, Dr. Mariya Khokhlova, Marie Dallochio et Dr. Maryline Nasr qui partagèrent mon bureau et mes pauses café et qui furent pour moi, une excellente compagnie et surtout d'avoir supporté mon moral des mauvais jours.

Mes remerciements vont également à Mudit Upadhyay (Happy-man), Bourhim Abdel, Dr. Yassine El Mendili, Radia Hamane, B. Farah et à tous mes collègues du laboratoire CRISMAT et CIMAP.

Je terminerai cette liste par exprimer ma grande gratitude à I. Mejdoubi pour son soutien moral.

A tous ceux qu'on n'oublie jamais.

C. Aïmane.



Tables des matières :

Introduction	11
Chapitre 1 : Etat de l'art	19
I. Les oxydes pérovskites ABO_3 :	19
A. Choix du substrat :	21
B. Contraintes épitaxiales à l'interface film/substrat :	21
C. Interface film/substrat du point de vue électrique :	22
1. Affinité électronique ou différence d'électronégativité :	23
2. Différence de l'état de valence :	24
3. Différence de polarité :	25
II. Les Vanadates AVO_3 :	27
A. Métaux fortement corrélés : Vanadate alcalinoterreux	29
1. Le vanadate de strontium $SrVO_3$ sous forme massive :	29
2. $SrVO_3$ sous forme de films minces :	31
3. Métaux fortement corrélés comme étant des oxydes conducteurs transparents (TCO) :	33
B. Isolant de Mott : Vanadates ternaires à base de terre rare RVO_3 :	37
1. $LaVO_3$ sous forme massive :	38
2. $LaVO_3$ sous forme couches minces :	41
III. Cellule solaire à base $LaVO_3$:	46
A. Etudes expérimentales :	46
B. Etude théorique :	49
IV. Ferrites à base de terre rare :	51
A. $LaFeO_3$ massif :	52
B. $LaFeO_3$ sous forme couche mince :	53
V. Bibliographie	57
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	63
I. Synthèse des couches minces :	63
A. Principe de l'ablation laser pulsé :	63
1. Ablation de la cible : interaction laser-matière	64
2. Formation du plasma	64

3.	Dépôt sur le substrat : interaction plasma-substrat	64
B.	Ablation laser pulsé PLD : Paramètres expérimentaux.....	66
II.	Techniques de caractérisation structurales :.....	68
A.	Interaction rayonnement X- matière	68
B.	Réseau réciproque.....	69
C.	Configurations de mesures : scans dans le réseau réciproque.....	70
III.	Caractérisation morphologique : Microscopie à force atomique (AFM).....	75
IV.	Caractérisation des propriétés électriques	76
A.	Résistivité électrique	77
B.	Magnétorésistance	78
C.	Effet Hall	78
V.	Caractérisation des propriétés optiques :.....	79
A.	Spectrophotomètre Perkin Elmer : Mesure de transmission et réflexion optique.....	79
B.	Ellipsométrie	81
VI.	Bibliographie	83
Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation optoélectronique d'un oxyde transparent et conducteur déposé sous forme de couche mince.....		84
I.	Elaboration et caractérisation des propriétés structurales	85
A.	Conditions de dépôt du SrVO ₃ sur un substrat SrTiO ₃ par PLD :	85
B.	Caractérisation par diffraction des rayons X :	85
II.	Etude des propriétés du transport électrique :	89
A.	Mesure de la résistivité électrique :.....	89
B.	Densité n et mobilité μ des porteurs de charge :.....	92
C.	L'effet de la température de croissance sur les corrélations électroniques.....	93
III.	Etude des propriétés optiques du SVO déposé sur STO :.....	94
A.	Caractérisation par spectrophotométrie en mode réflexion optique URA :.....	95
B.	Analyse par Ellipsométrie :.....	96
1.	Fréquence Plasma par ellipsométrie :	98
2.	Conductivité optique $\sigma_{optique}$:	102
IV.	L'effet de la contrainte exercée par le substrat sur les propriétés optiques du SrVO ₃ :.....	105
A.	Caractérisation par diffraction des rayons X :	105
B.	L'effet de la contrainte sur les propriétés de transport électrique :.....	109
C.	Caractérisation par spectrophotométrie en mode réflexion optique URA :.....	115
V.	Conclusions.....	118
VI.	Bibliographie :	120

Chapitre 4 : Hétérostructures $\text{LaVO}_3 / \text{SrTiO}_3$: Etudes des propriétés optiques et de transport	122
.....	
I. Croissance et caractérisations structurales de l'hétérostructure $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$:.....	123
A. Synthèse et conditions de croissance du LaVO_3 sur SrTiO_3	123
B. L'effet de la température de croissance sur la qualité cristalline du LaVO_3 déposé :	124
C. L'effet de la pression partielle d'oxygène sur la qualité cristalline du LaVO_3 déposé :..	128
D. L'effet des conditions de croissance sur l'état de surface du LVO :.....	129
II. Etude des propriétés optiques des hétérostructures à base de LVO :.....	130
A. L'effet des conditions de croissance sur les propriétés optiques LVO/STO :.....	130
B. Influence de l'épaisseur des films de LVO sur les propriétés optiques :.....	133
C. La variation de la bande interdite en fonction des conditions de croissance :	134
III. Etude du transport électrique de l'hétérostructure LVO/STO :.....	140
A. La variation du comportement électrique en fonction de la pression et la température de croissance :	140
1. L'effet de la pression d'oxygène sur le comportement électrique du LVO/STO : Transition métal-isolant :.....	141
2. L'effet de la température de croissance sur le comportement électrique du LVO/STO :.....	143
B. Propriétés de transport électrique sous effet d'un champ magnétique.....	145
1. Mesure de la magnétorésistance à l'interface LVO/STO :.....	145
2. Effet Hall : Densité et mobilité des porteurs de charges.....	146
IV. Conclusions :.....	152
V. Bibliographie.....	153
Chapitre 5 : Ingénierie d'hétérostructure tout oxyde de différentes bandes interdites pour des applications solaires.....	156
I. Croissance et caractérisations des propriétés optiques et électriques de l'hétérostructure $\text{LaFeO}_3/\text{SrTiO}_3$:.....	158
A. L'effet des conditions de croissance sur la structure cristalline du LaFeO_3 :.....	159
B. Etude morphologique de la surface du film LFO par AFM :.....	165
C. Etude des propriétés optiques des films LFO synthétisés à différentes conditions de croissance :	167
D. Etude des propriétés électriques de l'interface LFO/STO synthétisé à différentes conditions de dépôts :.....	170
1. La variation du comportement électrique en fonction des conditions de croissance : 170	
2. Mesure de la magnétorésistance à l'interface LFO/STO :.....	173
3. Mesure de transport électrique : Densité et mobilité des porteurs de charge :	173
II. Ingénierie de couche mince de différentes bandes interdites :.....	177

A.	Croissance et caractérisation structurale de l'empilement LFO/LVO/SVO//STO :..	178
B.	Etude des propriétés optiques de l'empilement LFO/LVO/SVO/STO :.....	180
C.	Etude du comportement électrique de l'empilement LFO/LVO/SVO//STO :	181
III.	Conclusions	184
IV.	Bibliographie	186
	Conclusions générales :.....	188
	Annexe :.....	193
	Publications :.....	206

Introduction

Les développements récents de la civilisation humaine (particulièrement les révolutions industrielles) nécessitent la production et surtout la consommation d'énergie afin de rendre la vie plus aisée et productive. De plus, l'augmentation de la population reste un facteur extrêmement important et fera croître le besoin en énergie. Selon les estimations de l'agence internationale de l'énergie (AIE) une croissance de 1.5% par an de l'énergie mondiale est prévue d'ici 2030 [1]. La production de l'énergie est dominée actuellement par les sources fossiles représentant 80% des sources primaires, qui est une méthode de production polluante, émettrice de gaz à effet de serre, épuisable et inégalement distribuée dans le monde.

La situation énergétique actuelle amène les états à élargir leurs portées géographiques afin d'extraire l'énergie nécessaire générant ainsi des problèmes de sûreté et des tensions géopolitiques. Une alternative pour répondre à la croissance du besoin énergétique est d'utiliser des ressources énergétiques locales, générant moins de pollution, inépuisables dites « renouvelables ».

L'énergie renouvelable basée sur l'utilisation des courants d'airs, marins et le rayonnement solaire constitue une réponse à ces problématiques. Parmi ces énergies, l'énergie photovoltaïque qui est une conversion directe de l'énergie solaire en électricité apparaît comme une solution extrêmement attrayante. L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par le physicien Français Alexandre-Edmond Becquerel. Cet effet se trouve généralement dans les matériaux semi-conducteurs. Actuellement, les cellules solaires à base de silicium sont largement utilisées et prédominent sur le marché des cellules photovoltaïque. La première génération des cellules solaires à base silicium cristallin (c-Si) a été réalisée par le laboratoire Bell en 1954 avec un rendement de conversion électrique d'environ 6% [2]. Depuis, le rendement électrique de ces cellules a réalisé un progrès important et atteint des performances de 17-25% [3]. Les cellules à base de plaquettes de silicium monocristallin possèdent un rendement de l'ordre de 24.4%, cependant, celui des cellules à base silicium polycristallin est limité à 19.9 %. La recherche s'est orientée vers les cellules à base couches minces afin de réduire le coût de fabrication en utilisant moins de matière de sorte que quelques micromètres servent à absorber la lumière émise du soleil. Cette différence de performance s'explique par la dégradation de la séparation des paires électrons-trous due à la présence des joints de grain et défauts cristallins réduisant ainsi les rendements électriques de la cellule [4].

Dû au faible coût et à la disponibilité du silicium, les recherches sur les cellules solaires à base de couches minces de silicium sont encore très actives. Une autre possibilité est l'utilisation de cellules mono-jonction à base silicium-amorphe (a-Si) [5], qui sont largement utilisées et possèdent un rendement de conversion de 10.2% tandis que celui des cellules multi-jonctions est de 12.7% [6]. Cependant, le a-Si possède des désavantages (i) la structure non-cristalline du a-Si induit la formation des centres de recombinaison électron-trou (ii) l'absence de la structure cristalline entrave le dopage de type n ou p. Malgré ces inconvénients, le a-Si reste une technologie viable grâce à son gap (1.7 eV) et son coefficient d'absorption supérieur à celui du Silicium cristallin (c-Si) [7]. Une autre approche est l'utilisation de cellules solaires à base de silicium micro- ou nanocristallin [8], qui sont composées de cristallites nano-ou micrométriques distribuées aléatoirement dans une matrice amorphe et contiennent moins de défauts cristallins que les cellules à base a-Si. Une cellule solaire développée par United solar en 2009 composée d'une couche de a-Si et une couche de silicium nanocristallin (a-Si/n-Si) a montré des résultats prometteurs dans le domaine photovoltaïque et possède un rendement de l'ordre de 12.6% [9].

D'autres matériaux ont aussi été développés ou sont en cours de développement et semblent une alternative prometteuse au silicium. Ainsi des matériaux tels que le Cuivre-Indium-Gallium-Selenium (CIGS) [10], [11], le tellure de cadmium (CdTe)[12], [13], les cellules photovoltaïques organiques [14], [15] et les pérovskites [16] peuvent aussi être des matériaux intéressants afin de les intégrer dans le marché photovoltaïque.

Le composant CIGS possède une bande interdite (gap optique) adaptée aux applications solaires (1-1.07 eV) et un fort coefficient d'absorption optique facilitant ainsi son intégration dans le domaine photovoltaïque [17]. Ce type de cellule conventionnelle est constituée d'un empilement de couches CIGS (matériau de type p) recouverte du Cadmium-Soufre CdS (type n) créant ainsi une jonction p-n [18]. Le rendement de conversion de ces cellules est de l'ordre de 19.6% sauf que le développement de ces derniers reste ralenti par la disponibilité et le coût de l'indium [19]–[21].

Le semi-conducteur CdTe (type p) est un matériau prometteur dans les applications photovoltaïques en raison de son gap optique de 1.45 eV. Les cellules composées d'une monocouche de CdTe développées par l'entreprise First Solar ont montré un rendement de 21% avec un prix plus faible que les cellules à base silicium cristallin [6]. Dans le cas de cellule solaire d'hétérojonction, le CdTe est combiné au CdS de gap 2.4 eV afin de réaliser une jonction avec différents gap optiques possédant un rendement de 16.7% [3]. Le matériau CdTe est cependant trop résistif induisant ainsi des pertes résistives, ce qui limite les performances de conversion

électrique. De plus, la toxicité du cadmium et du tellure empêche le développement des cellules à base CdTe [22].

Récemment, en Juin 2019, le CEA-Liten en collaboration avec le chimiste Toyobo. Co., ont déclaré avoir développé une cellule solaire organique (PVO), à base de carbone, de soufre et d'azote, sur un substrat en verre avec la meilleure performance de conversion électrique au monde sous un faible éclairage [23]. Ces cellules atteignent une performance électrique de 25% sous un éclairage au néon dépassant celle du silicium amorphe atteignant 16% sous les mêmes conditions. Ceci a conduit au développement d'une cellule prototype du PVO sur un substrat de film PET, plutôt qu'un substrat en verre, afin de l'intégrer, d'ici 2023, comme étant une source énergétique sans fil dans les capteurs de température et de mouvement.

Récemment, des recherches sur le développement de cellules à base pérovskites ont connu un énorme engouement. Ce genre de cellule est composé d'un matériau de structure Pérovskite, qui est un hybride organique-inorganique. Cet absorbeur de lumière est placé entre un matériau agissant comme un transporteur d'électron (matériau de structure mésoporeuse ou bien un dioxyde de titane TiO_2) et un transporteur de trous [24]. Leur performance ont débuté à 3.8% (2009) [25] et ont augmentés jusqu'à 22.13% (2018) [26] pour une cellule mono-jonction en s'approchant des rendements de la cellule à base de Si (26 %). En 2020, une cellule photovoltaïque en tandem silicium/pérovskite a également atteint une efficacité prometteuse de 29.1% [27]. En conséquence, la pérovskite pourrait être vue comme étant une alternative des cellules solaires actuelles à base de silicium. Bien que dernièrement les rendements de conversion ont marqué un progrès significatif, les cellules à base pérovskite possèdent certaines limitations. L'un des principaux défis des cellules à base pérovskite est l'instabilité du rendement. Cette instabilité est liée aux conditions environnementales, l'impact thermique sur les propriétés optoélectroniques. Autre inconvénient, qui entre en jeu, est la dépendance de la caractéristique courant-tension de la cellule en fonction des conditions des mesures. Ceci pourrait être justifié par la direction du mouvement des ions, l'effet de polarisation et de la ferroélectricité [28].

Une autre alternative serait d'utiliser des pérovskites d'oxydes. Certains Vanadates (V) à base terre rare (R) de structure RVO_3 ont retenus l'attention comme absorbeurs de lumière et sont proposés comme des candidats prometteurs dans les applications photovoltaïques. La pérovskite LaVO_3 (LVO) pourrait être considérée comme un absorbeur grâce à son énergie de gap de 1.1 eV [29], [30] permettant l'absorption du spectre solaire. De plus, il est connu comme un système 3d fortement corrélé. L'interaction électron-électron dans ce système sépare l'orbital 3d (t_{2g}) du Vanadium en une bande inférieure occupée de Mott-hubbard (LHB) et une autre supérieure vide

(UHB). Ces dernières sont localisées entre l'orbitale 3d(e_g) du Vanadium et 2p de l'Oxygène. Les différentes transitions optiques au sein des bandes de Hubbard du Vanadium d'un côté et entre l'orbitale 3d du Vanadium et 2p de l'oxygène d'un autre coté servent à améliorer l'absorption optique dans le domaine visible et Ultra-violet (voir figure 1) [7].

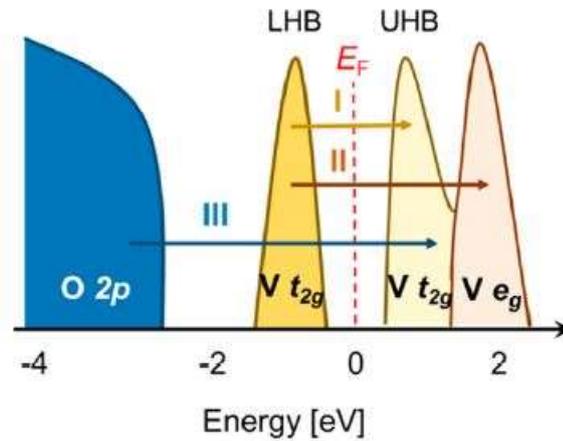


Figure 1 : Structure électronique du LaVO_3 illustrant les différentes transitions optiques entre les bandes de Hubbard et entre l'orbital 3d du Vanadium et 2p de l'oxygène [31].

Une étude des propriétés optiques, réalisée sur LVO de 120 nm d'épaisseur déposé sous forme de couche mince sur un substrat $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0.7}$ LSAT, a montré que le LVO possède un fort coefficient d'absorption de l'ordre de 10^5 cm^{-1} (valeurs classiques pour les semi-conducteurs) dans le visible. En outre, le LVO possède deux transitions optiques à 1.75 et 2.4 eV dans le domaine visible et l'UV. Le film LVO déposé sur différents substrats comme LaSrAlO_4 LSAO et quartz garde les mêmes propriétés optiques que celles du système LVO/LSAT. Encore plus intéressant, le LVO possède une absorption optique supérieure à celle du c-Si entre 1 et 2.75 eV et surtout comparable à celles du a-Si et CdTe à basse énergie entre 1 et 2.45 eV [7].

D'autres études ont été réalisées par H.T. Zhang et ses *Coll.* [31] sur le LVO déposé sur LSAT par la technique HMBE (hybrid molecular beam epitaxy) afin d'étudier l'impact des défauts cationiques sur les propriétés optiques et électriques du système. Ces défauts agissent comme étant des centres de recombinaison des paires électrons-trous photo-générées. Afin de confirmer l'influence des défauts sur le fonctionnement de la cellule, une étude a été réalisée sur trois films différents : (i) LVO stœchiométrique, (ii) riche en Lanthane et (iii) riche en Vanadium. Le film stœchiométrique et celui riche en Lanthane préservent les deux transitions optiques à 1.7 et 2.2 eV alors que le film riche en Vanadium ne possède que la transition optique située à 1.7 eV. De plus,

les films non stœchiométriques, soit riches en La ou en Vanadium possèdent des transitions optiques localisées à des énergies au-dessous du band gap. Ceci confirme la présence des défauts au sein de la bande interdite. Du point de vue électrique, la résistivité électrique du film riche en Vanadium est réduite de deux ordres de grandeur par rapport à celle des films stœchiométriques et riche en La. En effet, dans le cas du film riche en V, les atomes supplémentaires de Vanadium, portant une valence supérieure à 3+, occupent les sites vacants du La^{3+} et apportent des électrons libres à la bande de conduction entraînant ainsi une chute de la résistivité électrique. Afin d'explorer la présence des défauts, agissant comme étant des centres de recombinaison pour les paires électrons-trous photo-générées, des mesures de photoconductivité ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons. Une réponse de photoconductivité à 1.12 eV a été observée pour les trois échantillons. Le film LVO stœchiométrique montre une réponse plus significative par rapport à celle du LVO riche en La ou V, ce qui indique que la non-stœchiométrie cationique augmente les recombinaisons.

Cette étude montre que la stœchiométrie cationique est un facteur clé afin d'améliorer la photoconductivité et son fort impact sur les propriétés optiques et électriques du LVO. Ces investigations mettent en évidence que le LVO possède des propriétés optiques prometteuses afin d'être intégré dans les applications photovoltaïques comme étant un absorbeur du spectre solaire.

Différentes architectures ont été proposées afin de réaliser des cellules solaires à base de LVO. Une configurations dite de Schottky et une autre jonction p-isolant-n ont été réalisées par L. Wang et ses *Coll.* [7]. La première configuration est composée d'un LVO déposé sous forme de couche mince sur un substrat SrTiO_3 dopé Nb et une électrode supérieure afin d'extraire les porteurs de charge. L'épaisseur du LVO a été fixée à 40 nm afin d'assurer la séparation efficace des paires électrons-trous photo-générées. Concernant la configuration p-isolant-n, le LVO (étant utilisé comme isolant) est intégré entre TiO_2 de type n et un spiro-OMeTAD de type p qui se comportent comme étant des transporteurs des porteurs de charge.

La caractérisation de densité de courant-tension (I-V) effectuée sur les deux configurations sans et avec éclairage met en évidence que l'effet photovoltaïque est quasiment nul. Le courant-photovoltaïque dû à la dissociation des paires électrons-trous aux interfaces du LVO reste limité conduisant ainsi à un rendement de conversion négligeable.

La recherche s'est orientée vers d'autres architectures afin d'améliorer les propriétés du LVO pour obtenir un photo-courant non négligeable. Une étude théorique et expérimentale, réalisée sur une jonction composée du LVO de type-p et ZnO-de type n déposée sur un substrat de quartz. Le changement du comportement électrique du film LVO d'un type-n vers un type-p a été effectué

par voie de réduction sous H_2 . Dans le cadre de cette étude, il a été démontré que la densité de courant et l'efficacité augmentent avec l'épaisseur du LVO [32]. De plus, la caractéristique I-V de l'hétérostructure LVO (p)/ZnO (n) montre une rectification de la diode sous illumination, cependant, une absence du photo-courant a été constatée [32].

Une autre possibilité émergente est l'ingénierie des hétérostructures polaires afin d'obtenir des cellules solaires de haut rendement [33]. Tout a commencé avec l'apparition d'un comportement conducteur à l'interface de deux isolants $LaAlO_3$ (LAO) et $SrTiO_3$ (STO) [34]. Othomo et Hwang ont interprété cette conduction par le phénomène de reconstruction électronique due à la discontinuité polaire à l'interface de ces deux matériaux. Le couplage des matériaux de différentes polarités, composés d'une succession des plans atomiques neutres comme le STO, ou chargés positivement et négativement alternativement, sous forme d'hétérostructures permet de produire un (i) comportement conducteur à l'interface et (ii) un champ électrique interne dans la partie polaire (LAO) et donc de séparer efficacement les paires électrons-trous photo-générés aux interfaces qui sont conductrices. Dans ce contexte, une étude théorique a été effectuée par Eliass Assman et ses *Coll.* [33] sur une classe des matériaux absorbants, basée sur l'exploitation de la discontinuité polaire et la création d'un champ électrique interne pour séparer les paires électrons-trous. Parmi ces matériaux, la pérovskite LVO déposée sur un substrat STO sous forme de couche mince. Comme vu précédemment, cet oxyde possède un gap 1.1 eV se situant dans le spectre solaire. L'étude a été focalisée sur l'architecture des hétérostructures de différentes largeurs de bande interdite (Band Gap Graded Design). Cette architecture consiste à combiner le LVO avec un autre oxyde à base de métal de transition possédant un gap supérieur afin de collecter les photons à hautes énergies d'une part et de différente polarité pour créer une jonction p-n d'une autre part. Les calculs de DFT ont confirmé la métallicité de l'interface LVO/STO servant comme un contact électrique et aussi la présence d'un gradient dipolaire inter plan-atmosphérique estimé à 0.3 eV/maille [33].

La cellule photovoltaïque est généralement composée d'une couche active permettant la génération des charges électriques et des électrodes afin d'assurer le transfert des charges photo-générés. Le choix des électrodes reste un facteur judicieux afin d'assurer une bonne conductivité électrique. Récemment la recherche s'est focalisée sur les oxydes transparent et conducteur (TCO) afin de les intégrer dans les dispositifs électroniques [35]–[37]. Les conducteurs optiquement transparents sont largement utilisés dans les applications photovoltaïques comme étant des collecteurs de courant, nous les retrouvons aussi dans les écrans tactiles, les diodes OLED (Organic Light Emitting Diodes) et les technologies opto-électroniques [38]. Les TCO's sont des matériaux assurant à la fois une transparence optique et une conduction métallique dans le domaine visible,

deux propriétés qui sont normalement contradictoires [39]. A ce jour, l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO : mélange de In_2O_3 et SnO_2) est le matériau prototype des TCO's. Cependant, l'ITO possède quelques désavantages comme la limite de solubilité du SnO_2 dans In_2O_3 limitant la densité des porteurs de charge à des valeurs inférieures à celles des métaux et introduit aussi des états électroniques dans la bande interdite limitant ainsi la transmission optique [40].

En 2016, Zhang et ses collaborateurs ont démontré la présence d'un caractère TCO sur des vanadates comme le SrVO_3 (SVO) et le CaVO_3 (CVO) sous forme de couche mince [36]. Il a été constaté que ces deux vanadates possèdent une conduction métallique et une transparence optique dépassant celle de l'ITO. Ces deux matériaux peuvent être utilisés comme une alternative de l'ITO afin de surpasser ces limitations. Dans ce contexte, le laboratoire CRISMAT possède depuis quelques années une activité liée à l'étude des propriétés du SVO intégré dans des hétérostructures [35], [37], [41], [42].

L'enjeu principal de cette thèse est l'étude d'un nouveau type de cellules photovoltaïques basées sur les hétérostructures tout oxyde. Pour cela, nous avons étudié les propriétés électriques des interfaces entre LVO avec le STO ainsi que l'influence des conditions de croissance. Nous avons aussi établi les liens entre la structure cristalline et les propriétés des matériaux nécessaires pour le contrôle et la compréhension des interfaces actives. Les propriétés optiques ont été déterminées aussi afin d'intégrer le LVO comme étant un absorbeur du spectre solaire dans les applications photovoltaïques. Dans un deuxième temps, nous avons optimisé les conditions de croissance du LaFeO_3 (LFO) sur STO afin d'élaborer des hétérostructures LVO/LFO et réaliser une ingénierie de bande interdite pour améliorer les plages d'absorption optique à haute énergie de nos hétérostructures. Nous avons aussi étudié le SVO comme TCO qui peut aussi nous servir d'électrode dans nos hétérostructures tout oxyde.

Ce manuscrit comporte 5 chapitres :

Nous allons consacrer le premier chapitre à la présentation de l'état de l'art, nous aborderons aussi les propriétés des pérovskites utilisés dans ce travail.

Le deuxième chapitre a pour objectif de présenter les techniques expérimentales utilisées lors de ce travail de thèse telles que la technique utilisée pour faire croître les matériaux sous forme de couche mince ainsi que les techniques de caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques afin d'optimiser les conditions de croissance.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons l'optimisation des conditions de croissance par la technique ablation laser pulsé (PLD) du SrVO_3 . Nous nous focaliserons sur l'optimisation

des propriétés électro-optiques afin d'assurer à la fois une conduction électrique et une transparence optique. De plus, nous étudierons l'effet de la contrainte épitaxiale exercée par les substrats sur la conductivité électrique et la transmission optique du SVO.

Ensuite, le quatrième chapitre sera consacré à l'étude du $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$. L'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques sera réalisée à différentes températures de croissance et pression partielle d'oxygène. Dans un deuxième temps, une étude des propriétés de transport électrique à l'interface film/substrat sera effectuée. La caractérisation des propriétés optiques et électriques a mis en évidence la forte contribution des lacunes d'oxygène au sein du substrat STO sur les propriétés électriques de l'hétérostructure.

Dans le dernier volet de ce manuscrit, une étude similaire sera menée sur le LaFeO_3 déposé sur un substrat SrTiO_3 sous différentes conditions de croissance. En s'appuyant sur cette optimisation, des hétérostructures $\text{LaFeO}_3/\text{LaVO}_3$ et $\text{LaFeO}_3/\text{LaVO}_3/\text{SrVO}_3$ seront étudiées afin de réaliser une ingénierie de différentes bandes interdites. Dans un deuxième temps, on s'intéressera à étudier l'évolution du comportement électrique ainsi que les propriétés optiques du système en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure LaFeO_3 .

Chapitre 1 : Etat de l'art

I. Les oxydes pérovskites ABO₃:

Les oxydes complexes de structure pérovskite ont suscité beaucoup d'intérêt et ils font l'objet d'une étude approfondie depuis plus de 50 ans. Tout a commencé en 1839 par la découverte du minéral pérovskite CaTiO₃ par le géologue **Gustav Rose**. Ce dernier a nommé cette classe de matériaux en l'honneur du minéralogiste russe **L.A. Von Perovski** (1792-1856). La formule chimique de la pérovskite est de type ABO₃ composée de deux types de cation A, B et l'oxygène comme étant anion. Le cation A est localisé au sommet des arêtes et en coordination cuboctaédrique avec douze ions O²⁻ tandis que le cation B est en coordination octaédrique avec six ions O²⁻. L'intérêt de cette famille de matériaux réside dans la variété de combinaisons des cations A et B de tel sorte que les propriétés intrinsèques du matériau dépendent de la nature cationique et également la taille de ces éléments. Cette diversité de taille de ces derniers induit une distorsion ou une rotation des octaèdres BO₆ conduisant à un abaissement de la symétrie par rapport à la symétrie cubique et ainsi donner différentes structures dites *hettotypes* [43], [44].

Cette distorsion des octaèdres entraîne une déviation de la structure idéale cubique Pm3m vers une structure orthorhombique, tétragonale ou monoclinique etc... Cette déviation structurale est quantifiée à l'aide du facteur de tolérance Goldschmidt t [45]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{équation I. 1})$$

où r_A , r_B et r_O sont les rayons des cation A, B et de l'oxygène respectivement. Ce facteur estime la déviation de la structure cristalline de l'état idéal $t=1$. La structure demeure cubique pour $0.89 < t < 1$. En deçà de 0.89 un abaissement de symétrie est établi donnant lieu à des structures déformées tel qu'une structure orthorhombique, rhomboédrique ou tétragonale. Au-delà de 1, la pérovskite adopte une structure hexagonale.

Dans ces composés, la structure ABO₃ assure la neutralité de charge et adopte différents états de valence comme A³⁺B³⁺O₃²⁻, A²⁺B⁴⁺O₃²⁻, A¹⁺B⁵⁺O₃²⁻. Par exemple, dans le composé Ba²⁺Ti⁴⁺O₃²⁻, le cation Ti⁴⁺ se déplace en dehors du barycentre de l'octaèdre afin de minimiser la

liaison Ti-O. Ceci génère des dipôles électriques conduisant ainsi à un ordre ferroélectrique comme on peut le voir sur la figure 2. En diminuant la taille du cation A en substituant le Ba^{2+} par Ca^{2+} ou Sr^{2+} , cela conduit à un ordre antiferro-distorsif (AFD) par rotation des octaèdres. Au sein du site octaédrique BO_6 , ce sont les interactions entre les électrons localisés sur l'état 3d du cation B et sur l'état 2p de l'oxygène qui définissent le comportement électronique du système ABO_3 .

De plus, les cations B peuvent être dopés électroniquement par substitution du cation A avec différents degrés d'oxydation pour contrôler les propriétés électroniques de la pérovskite. Comme illustré dans la figure 2, le composé LaMnO_3 passe d'un état isolant antiferromagnétique vers un état conducteur ferromagnétique en dopant le système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ par du Sr^{2+} .

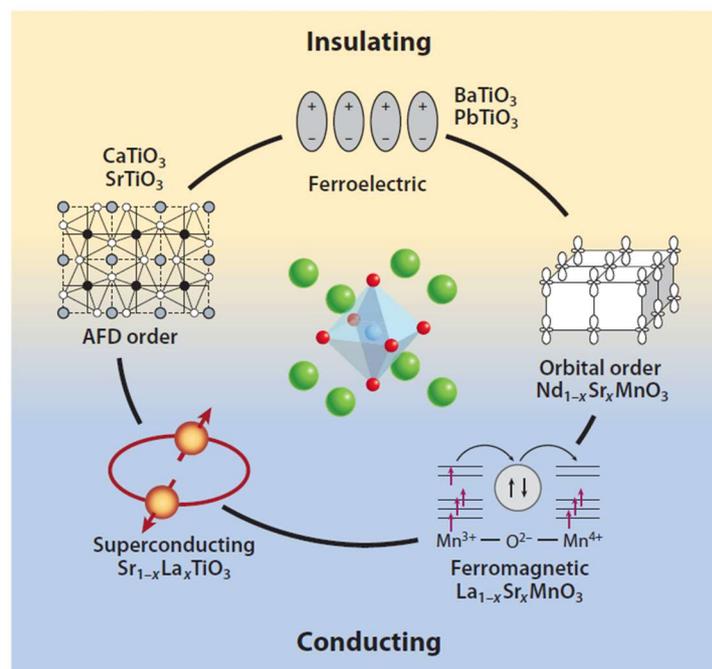


Figure 2 : La dépendance des propriétés physiques des pérovskites du type ABO_3 . Le changement des cations ainsi que l'état de valence via la substitution cationique induisent une variation de l'ordre de spin, charge et orbitale [46].

Ainsi, le site octaédrique reste le centre d'intérêt dans les oxydes pérovskite du type ABO_3 , de tel sorte que le dopage mais aussi la liaison cationique B-O-B (distance et angle) influent fortement sur les propriétés physiques. Ainsi différents degrés de liberté peuvent être utilisés afin de contrôler les propriétés électroniques soit par dopage ou bien par substitution cationique et donc de pression chimique.

Une alternative à cette pression chimique est de déposer les pérovskites ABO_3 sous forme de couches minces sur des différents substrats oxydes adaptés structurellement. La croissance

épitaxiale des oxydes complexes peut être réalisée à l'aide de différentes techniques comme : (i) l'ablation laser pulsé (PLD) (que l'on va utiliser durant cette thèse) (ii) l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) (iii) l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD)... De plus, la synthèse d'un matériau sous forme de couche mince conduit à l'apparition de propriétés physiques qui peuvent être différentes de celles des matériaux à l'état massif grâce à l'effet de la contrainte épitaxiale exercée par le substrat.

A. Choix du substrat :

Le substrat reste un choix judicieux dans le domaine des couches minces. La croissance des couches de haute qualité cristalline nécessite certaines conditions afin d'être réalisée comme : (i) la compatibilité structurale entre la couche et le substrat, (ii) un faible désaccord de maille.

Suivant les cations composants les pérovskites ABO_3 , le paramètre de maille peut être varié entre 3.7 à 4 Å [47]. Comme illustré sur la figure 3, en tenant compte du paramètre de maille, différentes combinaisons film/substrat sont possibles. Durant ce travail de thèse, il apparait que le substrat $SrTiO_3$ est le meilleur candidat adapté structurellement à nos matériaux (SVO, LVO et LFO). D'autres substrats pourront être utilisés comme $La_{0.1}Sr_{0.82}Al_{0.59}Ta_{0.41}O_3$ (LSAT) et $LaAlO_3$ (LAO) afin d'étudier l'effet de la contrainte imposée par les substrats sur les propriétés de la couche.

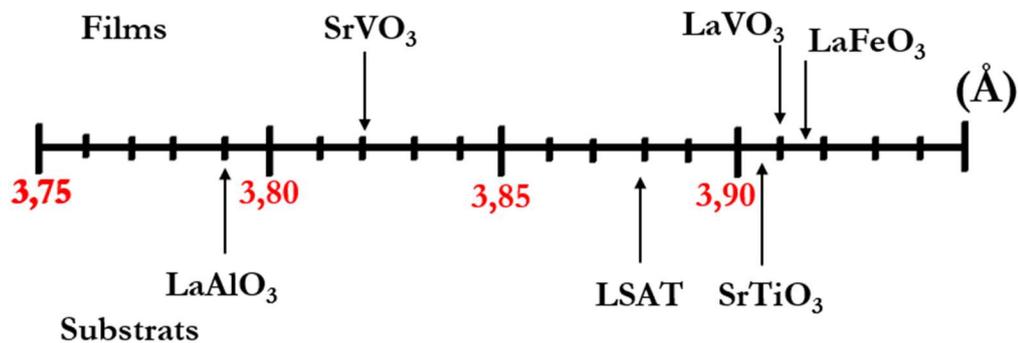


Figure 3 : Les différents paramètres de maille des films et des substrats de structure pseudocubiques utilisés durant ce travail de thèse.

B. Contraintes épitaxiales à l'interface film/substrat :

Durant le dépôt du film sur le substrat, le film adapte sa structure et les distances atomiques à celle du substrat de telle sorte que le film est soumis à des contraintes mécaniques. Ainsi, les premières mailles atomiques du film déposé ont tendance à reproduire la même structure que le substrat. Ceci conduit à une distorsion ou/et à une rotation de l'octaèdre BO_6 . Ce désaccord du paramètre de maille entre le film et le substrat est donné par :

$$\sigma (\%) = [(a_{\text{substrat}} - a_{\text{couche}}) / a_{\text{substrat}}] * 100 \text{ (équation I.2)}$$

Ce facteur permet de déterminer le type de contrainte ainsi que son intensité induite par le substrat sur le film. Deux cas de figure se présentent :

(i) Dans le cas où $a_{\text{couche}} > a_{\text{substrat}}$, le film est en compression. En effet, les octaèdres BO_6 s'adaptent afin de compenser la contrainte. Pour ceci les octaèdres peuvent soit subir une rotation ou modifier les longueurs B-O ou les deux à la fois. Cela a pour effet de modifier les angles B-O-B avec une augmentation du paramètre hors du plan (voir figure 4).

(ii) Si $a_{\text{couche}} < a_{\text{substrat}}$, le film subit une contrainte en tension dans le plan ce qui conduit à une compression du film le long de la direction c (voir figure 4).

Enfin, les contraintes imposées par le substrat possèdent une épaisseur critique, où des dislocations apparaîtront afin de réduire cette contrainte épitaxiale. Ainsi à partir de cette épaisseur le film sera relaxé et reprendra son caractère proche du massif.

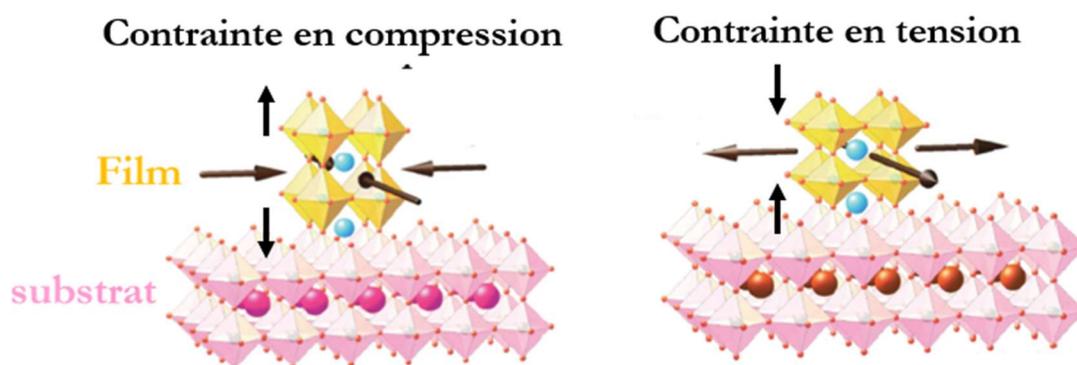


Figure 4 : Illustration de la contrainte en compression et en tension exercée par le substrat sur le film déposé à l'interface film/substrat [48].

C. Interface film/substrat du point de vue électrique :

En 2001, Herbert Kroemer titulaire du prix Nobel de physique a mentionné dans sa revue « Quasielectric fields and band offsets » [49] que l'interface est le « dispositif ». Ainsi aux interfaces se produit des phénomènes nouveaux que l'on ne retrouve pas dans les matériaux massifs. Diverses études ont montré que le couplage de deux oxydes possédant des configurations électroniques différentes conduit à un transfert de charge à travers l'interface. En se basant sur cette idée, plusieurs études ont montré que l'obtention d'une interface conductrice entre deux isolants est

possible. Dans ce contexte, le transfert de charge peut être interprété par trois mécanismes : (i) affinité électronique, (ii) différence de l'état de valence et (iii) différence de polarité.

1. Affinité électronique ou différence d'électronégativité :

L'électronégativité dans les oxydes pérovskites de type AMO_3 est définie par l'énergie fournie par un électron pour passer de l'état 2p de l'oxygène (O) vers l'état 3d relatif au métal de transition (M), autrement dit, l'écart énergétique séparant les états O-2p et M-3d. Prenons le cas d'une interface entre deux oxydes à base de métal de transition AMO_3 et $AM'O_3$. Ainsi, à l'interface $AMO_3/AM'O_3$, un plan atomique (AO) est le lien direct entre les deux métaux de transition M et M' (voir figure 5 (a)). Par conséquent, un transfert de charge peut avoir lieu entre M et M' à travers l'interface suivant leur différentes électronégativités (voir figure 5 (b)).

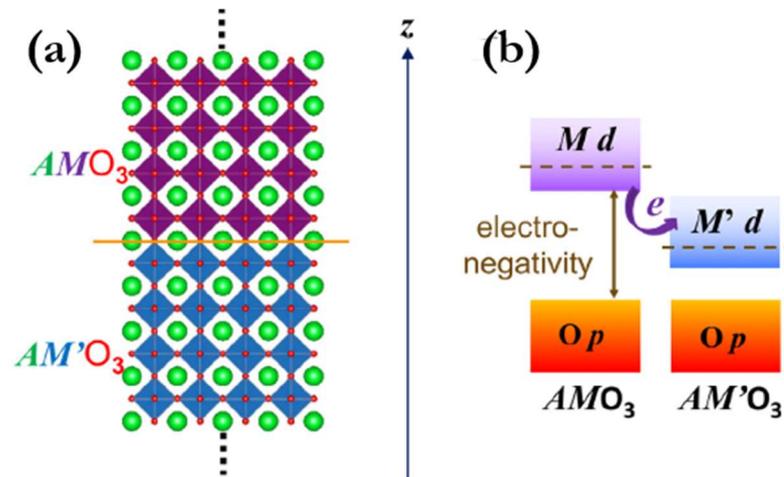


Figure 5 : (a) Structure atomique de l'interface $AMO_3/AM'O_3$, (b) illustration du transfert électronique entre l'orbitale M-d vers M'-d [50].

Une étude réalisée sur une hétérostructure composée d'un métal corrélé $LaNiO_3$ (LNO) et un isolant de Mott $LaTiO_3$ (LTO) a mis en évidence que le transfert de charge conduit à une redistribution électronique au niveau de l'interface LNO/LTO. Cette redistribution s'effectue à l'aide d'un transfert d'un électron localisé initialement sur l'orbital $3d^1$ du Ti vers l'orbital $3d^7$ du Ni. Cela conduit à une levée de dégénérescence des orbitales Ni-3d en deux niveaux t_{2g} et t_{eg} et s'accompagne d'une ouverture d'un gap de Mott au sein de Ni. Finalement, LNO adopte un caractère isolant, contrairement à son caractère métallique à l'état massif, grâce au transfert électronique à travers l'interface LNO/LTO (voir figure 6). Cette étude théorique a été confirmée par des mesures de résistivité réalisées sur le composé LNO et de l'hétérostructure LNO/LTO [51].

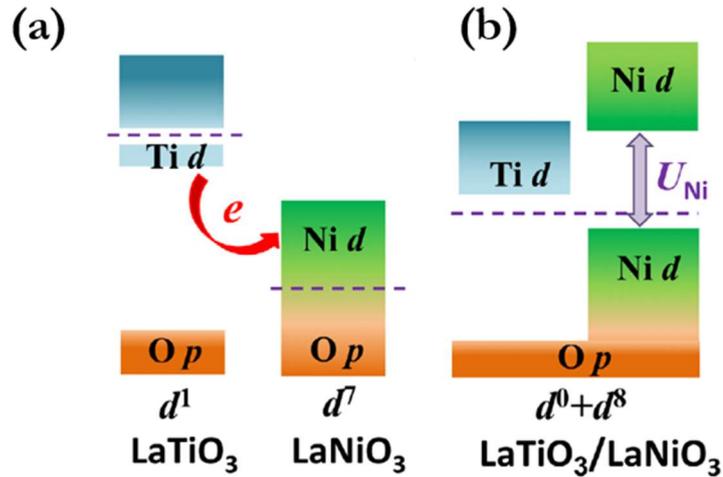


Figure 6 : Structure de bande du LTO et LNO. (a) Le LTO possède un comportement isolant tandis que le LNO possède un comportement conducteur. (b) la structure de bande de l'hétérostructure LTO/LNO montre l'ouverture d'un gap de Mott dans le LNO indiquant une transition métal-isolant [50].

2. Différence de l'état de valence :

Comme on a vu précédemment, dans une structure pérovskite AMO₃, l'état de valence du cation M dépend fortement de la nature cationique du cation A. Dans le cas où le cation A est trivalent (A = La), le cation M adopte une valence M⁺³. Cependant lorsqu'il est divalent (A=Sr, Ca, Ba...), le cation M adopte un état M⁺⁴. Prenons maintenant le cas d'un empilement constitué d'un composé à base Lanthane LaMO₃ (LMO) et un deuxième à base Strontium SrMO₃ (SMO). A l'interface LaMO₃/SrMO₃, le métal de transition M possède un état de valence +3 du côté LMO et un état +4 du côté SMO. Cette différence d'état de valence entraîne un transfert électronique du LMO vers SMO comme illustré sur la figure 7. En 2002, Othomo et ses *Coll.* ont synthétisé un empilement composé de LaTiO₃/SrTiO₃ [52]. Ainsi aux interfaces, une reconstruction électronique du titane est réalisée due à une discontinuité de valence à l'interface. En effet, la différence de valence entre La et Sr établie un comportement conducteur à l'interface sans aucun réarrangement atomique [52], [53]. De façon similaire, l'apparition d'un gaz électronique bidimensionnel à forte mobilité a notamment été observée par Moetakef et Coll. à l'interface GdTiO₃/SrTiO₃ [54].

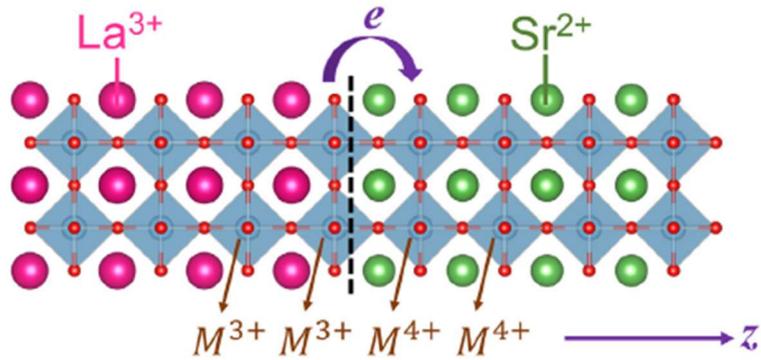


Figure 7 : Structure atomique de l'interface LMO/SMO illustrant le transfert électronique du M^{3+} vers M^{4+} , adaptée de [50].

3. Différence de polarité :

La différence de polarité est un autre mécanisme qui permet de mieux comprendre la conduction électrique aux interfaces. En 2004, Othomo et *Coll.* ont étudié le comportement électrique de l'interface entre deux isolants de bande $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ [34]. Cette étude a été réalisée en synthétisant LaAlO_3 (LAO) sous forme de couche mince sur des substrats de SrTiO_3 (STO) orientés suivant la direction (100). En effet, ils ont mis en évidence que l'interface peut être conductrice ou isolante et dépend fortement de la terminaison du STO.

Au niveau atomique, les pérovskites peuvent être vues comme une succession de plans atomiques. Ainsi, le substrat STO est constitué d'un arrangement de plans atomiques électriquement neutres $(\text{SrO})^0$ et $(\text{TiO}_2)^0$, alors que le film LAO est composé d'une succession de plans chargés positivement et négativement $(\text{LaO})^+$ et $(\text{AlO}_2)^-$. L'arrangement des plans atomiques de la partie polaire (LAO) dépend de la composition du dernier plan du STO. En contrôlant la terminaison du STO par un traitement chimique [55], deux configurations sont possibles. La première consiste à déposer le LAO sur un substrat STO de terminaison TiO_2 ce qui correspond à un arrangement du type $(\text{AlO}_2)^- / (\text{LaO})^+ / / (\text{TiO}_2)^0 / (\text{SrO})^0$ à l'interface (voir figure 8(a-b)). La différence de polarité à l'interface conduit à l'apparition d'un champ électrique inter-plans atomiques induisant ainsi un potentiel électrique divergeant. Ainsi à partir d'une certaine épaisseur, cette divergence induit une reconstruction de charges à l'interface afin de compenser cette discontinuité. Dans cette configuration, la stabilisation du potentiel se fait par un transfert d'un électron du plan LaO vers TiO_2 , ainsi, le titane dopé possède une double valence $\text{Ti}^{3.5+}$ ce qui donne un caractère conducteur à l'interface $(\text{LaO})^+ / / (\text{TiO}_2)^0$ (figure 8(b)).

Pour la deuxième configuration, le LAO est déposé sur un substrat de terminaison SrO ce qui correspond à un arrangement du type $(\text{LaO})^+ / (\text{AlO}_2)^- / / (\text{SrO})^0 / (\text{TiO}_2)^0$ (figure 8(c-d)). De

façon analogue et pour des raisons de discontinuité polaire, un transfert d'un électron du plan SrO vers AlO_2 est prévu. Ce transfert électronique induit une charge positive sur le plan SrO offrant ainsi un caractère isolant à l'interface (figure 8(d)).

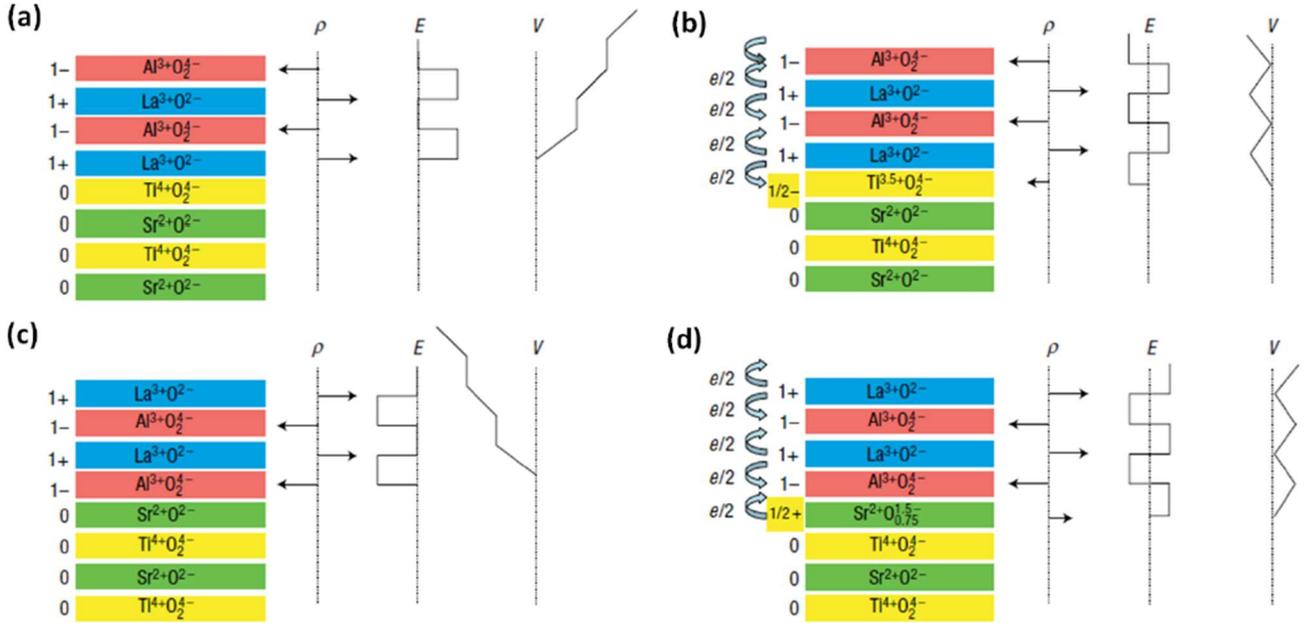


Figure 8 : (a) et (c) Illustration graphique de l'interface $(\text{AlO}_2)^- / (\text{LaO})^+ // (\text{TiO}_2)^0 / (\text{SrO})^0$ et $(\text{LaO})^+ / (\text{AlO}_2)^- // (\text{SrO})^0 / (\text{TiO}_2)^0$ qui génèrent un potentiel V divergeant. (b) et (d) Transfert électronique à travers l'interface afin d'éviter la discontinuité polaire, adaptée de [34].

Cependant, d'après L. Yu et *al.* [56], cette différence de polarité n'est pas toujours purement électronique. Ils ont démontré que la conduction électrique aux interfaces peut être liée également à la présence des défauts tels que les lacunes d'oxygène localisées à l'interface LAO/STO $V_o(\text{I})$, sur la surface du LAO $V_o(\text{S})$ et des défauts anti-sites La_{Sr} , Al_{Ti} , Sr_{La} et Ti_{La} liés à une substitution cationique au niveau de l'interface (voir figure 9 (a)). Or, ces derniers dépendent fortement de leur énergie de formation ΔH (enthalpie) à l'équilibre thermodynamique mais aussi de l'épaisseur de la couche de LAO. Ainsi, ils ont mis en évidence que le champ électrique interne génère certains défauts à la surface LAO et l'interface LAO/STO qui vont contribuer à la compensation des charges et donc un potentiel électrique fini. Dans le cas des lacunes d'oxygène, l'énergie de formations (ΔH) des $V_o(\text{S})$ tend à diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur de LAO et devient négative pour une épaisseur supérieure à 4 mailles de LAO comme illustré sur la figure 9 (b). A partir de 4 mailles de LAO, la création des lacunes d'oxygène est favorisée par rapport aux autres

défauts, ce qui entraîne un dopage de l'interface et donc l'apparition d'un gaz électronique bidimensionnel 2DEG à l'interface.

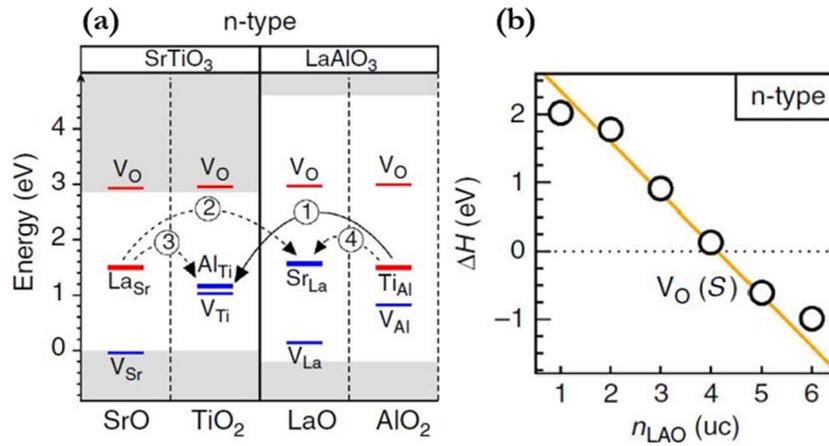


Figure 9 : (a) Niveau de transition de charge à l'interface LAO/STO de type-n. (b) L'évolution de l'énergie de formations ΔH (enthalpie) des lacunes d'oxygène localisées à la surface du LAO en fonction de l'épaisseur n_{LAO} , adaptée de [56].

II. Les Vanadates AVO_3 :

Les oxydes pérovskites à base de vanadium AVO_3 possèdent une configuration électronique 3d partiellement remplie. Les orbitales d sont localisées et directionnelles dans l'espace, contrairement aux orbitales p, ce qui confère un caractère corrélé à ces composés. Comme déjà vu auparavant, le remplissage de l'orbital 3d du Vanadium dépend de la nature du cation A. En effet, la substitution d'un élément A trivalent par un élément divalent conduit à une nouvelle redistribution électronique du Vanadium et donc à une variation des corrélations électroniques. Dans cette partie, nous allons traiter la transition métal-isolant de Mott en tenant compte de l'interaction électron-électron.

Le phénomène de conduction au sein de ces composés s'effectue par un transfert électronique entre les orbitales 3d des métaux de transition médié par l'orbital 2p de l'oxygène. Afin de mieux comprendre ce mécanisme, considérons un réseau cristallin bidimensionnel constitué d'un arrangement périodique d'atomes de Vanadium. Le transfert de charge entre deux Vanadium voisins s'effectue en deux étapes, un transfert du Vanadium vers l'oxygène noté t_{dp} et un, autre, de l'oxygène vers le Vanadium voisin noté t_{pd} . Cependant, ce transfert est soumis à certains critères (i) le premier critère est l'amplitude du saut t , ou bien, l'énergie de transfert des charges d'un Vanadium vers son voisin. (ii) le second critère est l'énergie de répulsion coulombienne U présente entre deux

électrons localisés sur le même site atomique. Dans les métaux de transition, une compétition intrinsèque entre les deux énergies (U et t) est prévue ce qui entraîne une transition métal-isolant de Mott (TMI). Dans les matériaux à forte corrélation électroniques, la TMI est contrôlée par le rapport U/t à travers le recouvrement entre les orbitales 3d des atomes voisins. Il existe une excellente revue de M. Brahlek et *Coll.* sur les matériaux fortement corrélés à base Vanadium et qui explique en termes de conductivité optique la transition métal-isolant de Mott [57].

La figure 10 illustre l'évolution de la conductivité optique ainsi que la densité d'état (DOS) en fonction de l'énergie pour différent rapport U/t . Dans le premier cas, lorsque l'énergie du saut est plus importante que la répulsion coulombienne ($U < t$), comme l'illustre la DOS, la bande de conduction est composée d'un pic de quasiparticules localisé au niveau de Fermi (figure 10 (b)). Ainsi, la conductivité optique indique la présence de trois transitions optiques : (i) à basse énergie, on note la présence d'un pic « jaune » nommé pic de Drude et un pic « rose » liés à des transitions intra-bande (transition 3d-3d) (ii) Cependant, à haute énergie, une transition optique représenté par un pic « rouge » est liée à une transition interbande (transition 2p-3d) (voir figure 10 (a)). Cela confère au composé un caractère métallique fortement corrélé. Dans le deuxième cas, une MIT survient lorsque la répulsion Coulombienne entre deux électrons localisés sur le même site atomique prédomine ($U > t$). Comme illustré par la conductivité optique (DOS) (figure 10 (b)), la disparition du pic de Drude (pic de quasiparticules) qui s'accompagne par une augmentation de l'intensité du pic relative aux transitions intra-bandes indique l'ouverture d'un gap de Mott (isolant de Mott).

Nous allons illustrer dans la partie suivante ces 2 types de matériaux avec différents vanadates.

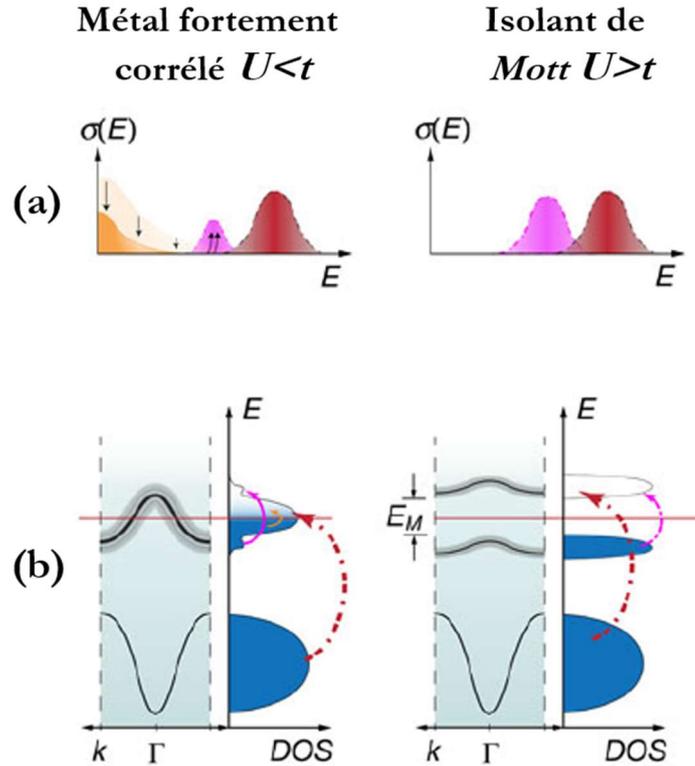


Figure 10 : Illustration de : (a) la conductivité optique d'un métal fortement corrélé ($U < t$) et un isolant de Mott ($U > t$) (b) structure de bande et la densité d'état DOS, adaptée de [57].

A. Métaux fortement corrélés : Vanadate alcalinoterreux

1. Le vanadate de strontium SrVO_3 sous forme massive :

Le composé SrVO_3 possède une structure cubique de symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ et un paramètre de maille $a=3.84 \text{ \AA}$. Dans ce composé, le Vanadium possède un état de valence V^{4+} correspondant à une configuration électronique $3d^1$ avec un seul électron sur l'orbitale $3d_{t_{2g}}$. La configuration électronique assure un comportement électrique conducteur à ces composés. Du point de vue magnétique, le composé stœchiométrique possède au-dessus de 200 K un comportement paramagnétique de type Pauli [58].

Dans ce matériau, l'effet de la distorsion structurale sur les corrélations électroniques a été étudié sur la solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ [59]. En effet, le cation Ca^{2+} possède un rayon ionique (1.34 \AA) plus petit que celui du Sr^{2+} (1.44 \AA), ainsi, la substitution du Sr par Ca induit une distorsion de la structure cubique (SrVO_3) vers une structure orthorhombique (CaVO_3). En fait, comme illustré sur la figure 11, cette distorsion structurale conduit à une diminution significative de l'angle V-O-V de 180° (SrVO_3) vers 160° (CaVO_3) réduisant ainsi les recouvrements des orbitales $2p$ - $3d$ et donc le transfert des électrons entre deux vanadiums voisins médié par l'oxygène t_{dp} . Cela conduit

à une augmentation des corrélations électroniques lorsque le taux du strontium diminue. Cependant, le composé CVO garde un caractère métallique ce qui montre que la distorsion n'est pas encore assez importante pour devenir un isolant de Mott.

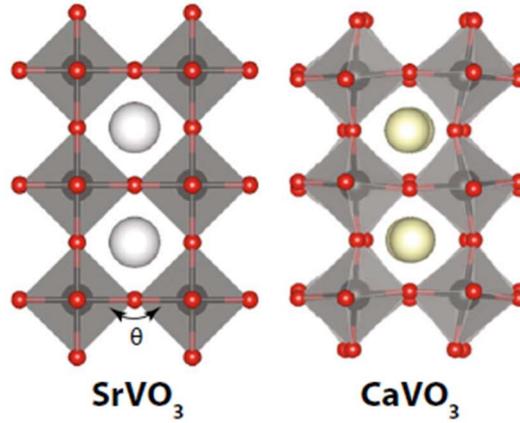


Figure 11 : Illustration de la structure cristalline du SVO et CVO. La substitution cationique du Sr par Ca induit une distorsion des octaèdres VO_6 conduisant ainsi à une structure orthorhombique, adaptée de [60].

Du point de vue électrique et optique, P. Dougier et *Coll.*, ont regardé l'influence de la réduction sur les propriétés de $SrVO_3$ et $SrVO_{2.9}$ [61]. Cette étude a montré que le vanadate de strontium déficient en oxygène ($SrVO_{2.9}$) possède un comportement métallique quasi-similaire au composé stœchiométrique $SrVO_3$ (figure 12(a)). Cela révèle la stabilité des propriétés électriques du $SrVO_3$ même en présence de lacunes d'oxygène. Ils ont aussi étudié la variation du comportement optique du SVO en fonction des lacunes d'oxygène. L'étude a été focalisée sur la **fréquence plasma écrantée** du SVO définie par :

$$\omega_p^* = \frac{q}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r}} \sqrt{\frac{n}{m^*}} \quad (\text{équation 1.3})$$

Où q est la charge de l'électron, ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement les permittivités du vide et du matériau, n est la densité des porteurs de charge et de masse effective m^* . Ils ont ainsi reporté que l'énergie plasma du SVO est aux alentours de 1.36 eV et tend vers 1.20 eV lorsque le système est déficitaire en oxygène (Voir figure 12(b)). En effet, les lacunes d'oxygènes agissent comme un

centre coloré qui piège les électrons réduisant ainsi la densité des porteurs, ceci se traduit par un décalage de la fréquence plasma vers les basses énergies.

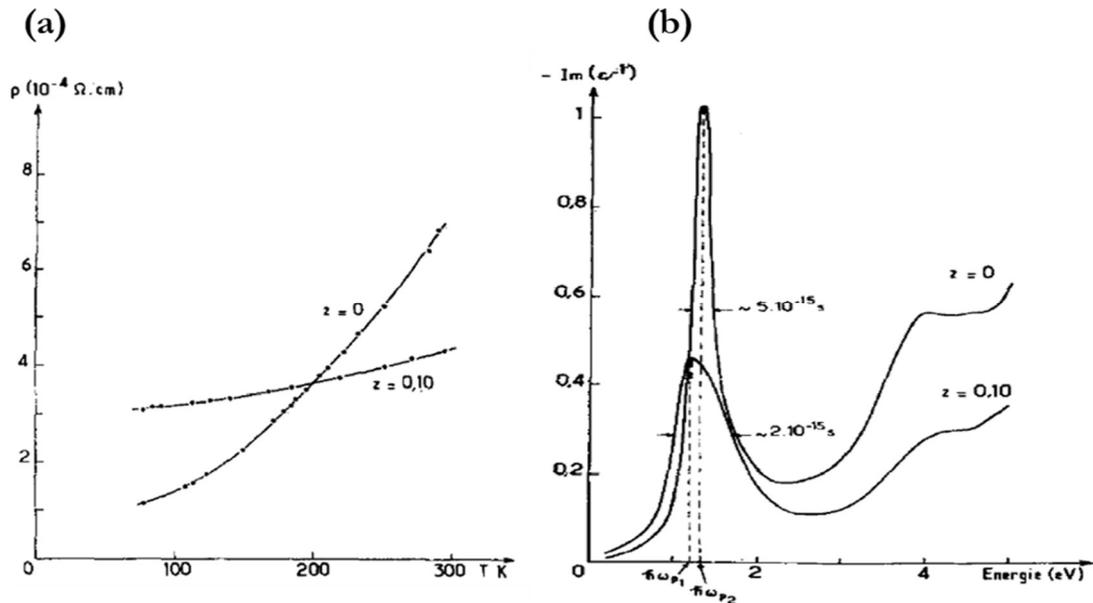


Figure 12 : (a) Dépendance en température de la résistivité du $\text{SrVO}_{2,9}$ et SrVO_3 , (b) l'évolution en énergie de la fonction perte d'énergie des deux composés, adaptée de [61].

2. SrVO_3 sous forme de films minces :

Les études réalisées sur les vanadates sous forme massive ont montré que les deux composés SVO et CVO possèdent toujours un comportement métallique. Cela montre que l'effet des corrélations électroniques est insuffisant pour induire une transition métal-isolant. Néanmoins, Yoshimatsu et *Coll.* ont montré que l'abaissement de la dimensionnalité de ces composés joue un rôle crucial dans l'obtention d'une transition métal-isolant [62]. Dans ce contexte, ils ont mené une étude de la structure électronique du SVO déposé sous forme de couche mince sur un substrat STO dopé Nb par spectroscopie de photoémission pour différentes épaisseurs. Comme illustré sur la figure 13, les films ultraminces de 1 à 2 mailles atomiques montrent la présence d'un gap observé au niveau de Fermi entre les bandes d'Hubbard localisées à ± 1.6 eV liées à la présence d'une forte corrélation électronique. L'augmentation de l'épaisseur s'accompagne par un recouvrement des bandes donnant lieu à un pic de quasiparticules conduisant ainsi à une transition d'un isolant de Mott-Hubbard vers un métal fortement corrélé.

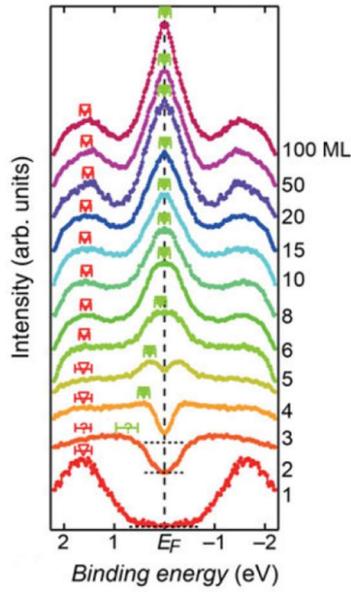


Figure 13 : Spectres de photoémission du SVO déposé sous forme de couche mince à différent épaisseur. L'augmentation de l'épaisseur s'accompagne par une transition d'un état isolant vers un état conducteur, adaptée de [62].

Une étude théorique effectuée par V. Pardo et *Coll.* de la structure de bande du SVO déposé sur un substrat STO pour différentes épaisseurs a confirmé la présence d'une transition au-delà d'une épaisseur critique [63]. La structure de bande modélisée du SVO de 2 mailles montre la présence d'un état isolant avec l'ouverture d'un gap et qui disparaît pour un film SVO de 5 mailles (voir figure 14 (a-b)).

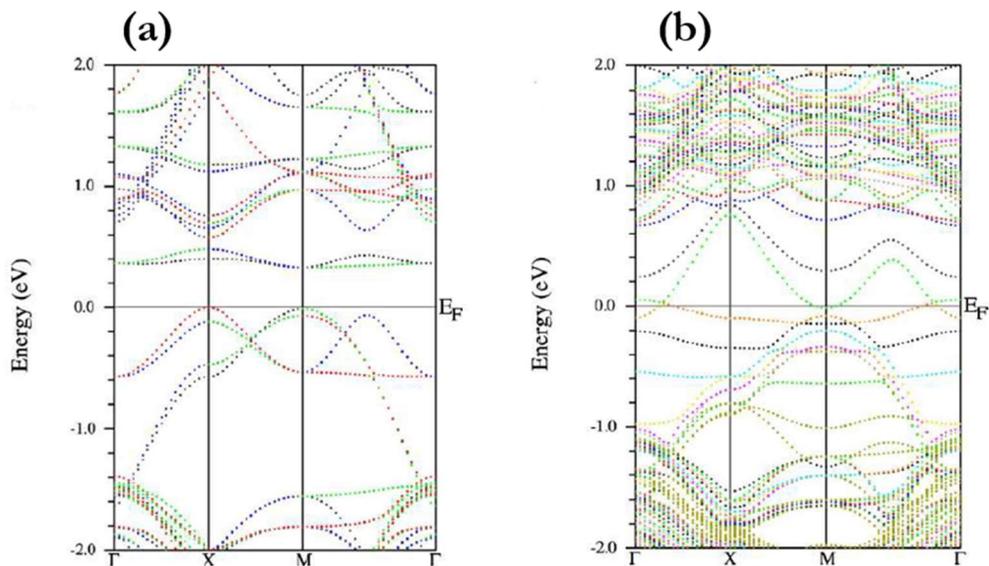


Figure 14 : Illustration de la densité d'état relative (a) à 2 mailles atomiques du SVO et (b) 5 mailles atomiques du SVO, adaptée de [63].

Récemment, plusieurs études des propriétés de transport ont été réalisées sur le SVO en fonction de l'épaisseur et ont montré l'apparition d'une transition MIT [64]–[67] en parfaite adéquation avec les mesures de photoémission. Ainsi pour toutes ces études, les mesures de résistance électrique en fonction de la température ont mis en évidence que le SVO ultramince composé de 2-3 mailles atomiques possède un comportement isolant. Ce comportement électrique correspond à une conduction par saut due à une forte localisation des porteurs. Cependant, au-delà de la quatrième maille atomique, le SVO change de comportement électrique vers un état métallique. De plus sur les courbes de résistivité illustrées sur la figure 15, un minimum de résistivité a été observé à basse température lié à la présence de corrections quantiques de la résistivité et qui tend à se déplacer vers les hautes températures avec la réduction de l'épaisseur. Enfin un état isolant a été observé pour les épaisseurs les plus faibles. De façon analogue, le composé CVO déposé sur un STO effectue une transition MIT à partir de 10 mailles atomiques [60].

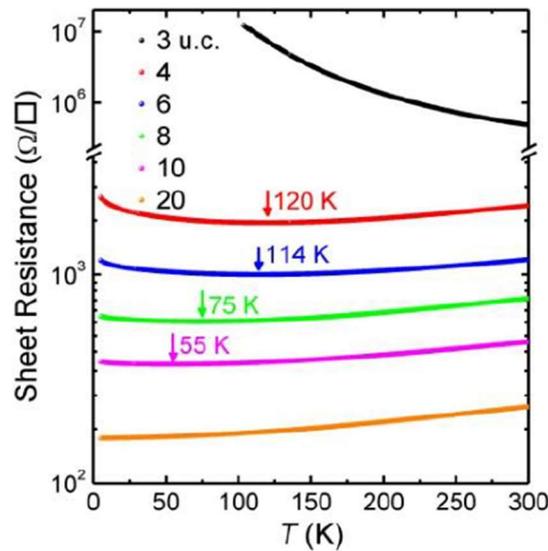


Figure 15 : La dépendance de la résistance carrée en fonction de la température du SVO à différentes épaisseurs, adaptée de [67].

3. Métaux fortement corrélés comme étant des oxydes conducteurs transparents (TCO) :

Précédemment, nous avons discuté des propriétés optiques avec la fréquence plasma qui peuvent être modifiées avec la non-stœchiométrie dans le SVO ainsi que la possibilité de contrôler la métallicité en modifiant les corrélations électroniques. Maintenant, qu'elles peuvent être l'influence des corrélations sur les propriétés optiques ?

Zhang et *Coll.* ont mis en évidence que les deux composés SVO et CVO sous forme de couche mince possèdent une bonne conductivité électrique et une forte transparence optique dans le domaine visible et peuvent être ainsi utilisés comme étant des oxydes transparents et conducteurs [36]. La présence de ces deux propriétés dans le même matériau est normalement contradictoire mais reste réalisable sous certaines conditions :

Dans le cas d'un matériau conducteur typique, nous avons une forte conductivité électrique avec une haute densité de porteurs libres ayant une certaine mobilité. Ces porteurs libres peuvent absorber et réfléchir la lumière et lorsque le taux de porteurs est important, cette fréquence plasma (voir équation I.3) se situe dans le visible, ce qui empêche le matériau d'être transparent. A l'inverse, un matériau transparent possède très peu de porteurs ce qui l'empêche d'être métallique.

Afin de surpasser cette limitation, l'obtention d'un matériau, à la fois, conducteur et transparent se base sur la réduction de l'absorption et la réflexion des photons liées à la présence des porteurs libres et mobiles tout en conservant une haute densité et une faible diffusion des charges mobiles. Dans ce cas de figure, l'ouverture d'une fenêtre de transparence optique exige un seuil de réflexion de la lumière par les charges mobiles localisées à basse énergie (<1.75 eV) et une absorption optique liée à des transitions interbandes à hautes énergie (>3.25 eV) (Voir figure 16).

Le seuil de réflexion est défini par la fréquence plasma écrantée ω_p^* directement liée à $\frac{n}{m^*}$ (voir équation I.3). En revanche, la conductivité électrique est représentée par :

$$\sigma = q^2 \tau \frac{n}{m^*} \quad (\text{équation I.4})$$

tel que τ est le temps de diffusion. Le rapport $\frac{n}{m^*}$ liant les deux propriétés est le facteur clé pour ajuster les performances du TCO. Dans le cas des métaux caractérisés par une haute densité de porteurs n , une augmentation de m^* est nécessaire pour déplacer ω_p^* vers la gamme infrarouge. En revanche, dans le cas d'un semi-conducteur transparent, une augmentation de la densité de porteurs n par effet de dopage est nécessaire, pour une haute densité de porteurs libres, favorable pour la conduction électrique.

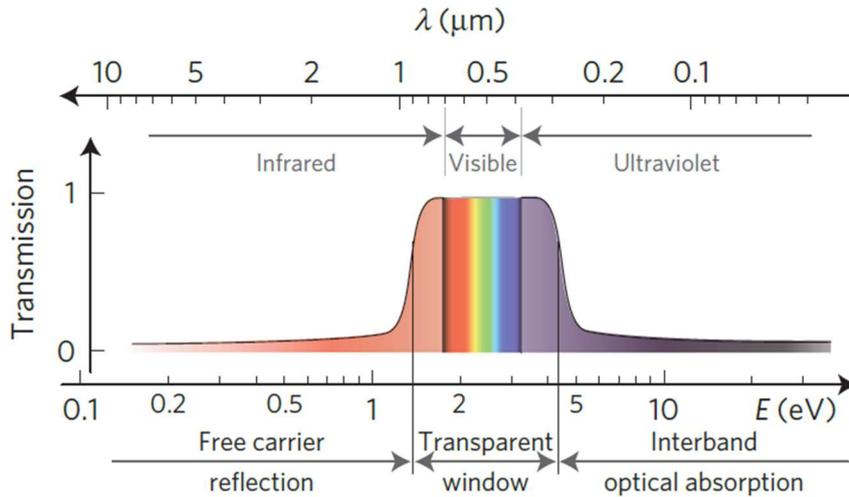


Figure 16 : Illustration graphique de la fenêtre de transparence optique. Le seuil de réflexion optique est localisé à basse énergies ($E_{\text{seuil}} < 1.75$ eV) tandis que les transitions interbandes sont situés à hautes énergies ($E_{\text{transition}} > 3.25$ eV), adaptée de [36].

Actuellement les TCO's les plus utilisés dans les dispositifs électroniques sont des oxydes semi-conducteurs dopés. Un semi-conducteur possédant une large bande interdite reste un choix judicieux afin d'avoir une fenêtre de transparence optique avec une possibilité d'y introduire des charges à travers un dopage afin de les rendre conducteurs. Comme illustré sur la figure 17, l'augmentation de la densité de charge n dans les semi-conducteurs déplace la fréquence plasma vers la gamme visible. Parmi les TCO's typiques, on trouve l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), qui possède une conductivité électrique allant jusqu'à $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ correspondant à une fréquence plasma de 0.77 eV. Cependant, la densité de charge possible est limitée à $3 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ à cause de la solubilité des dopants dans la matrice ce qui limite les performances de ce dernier.

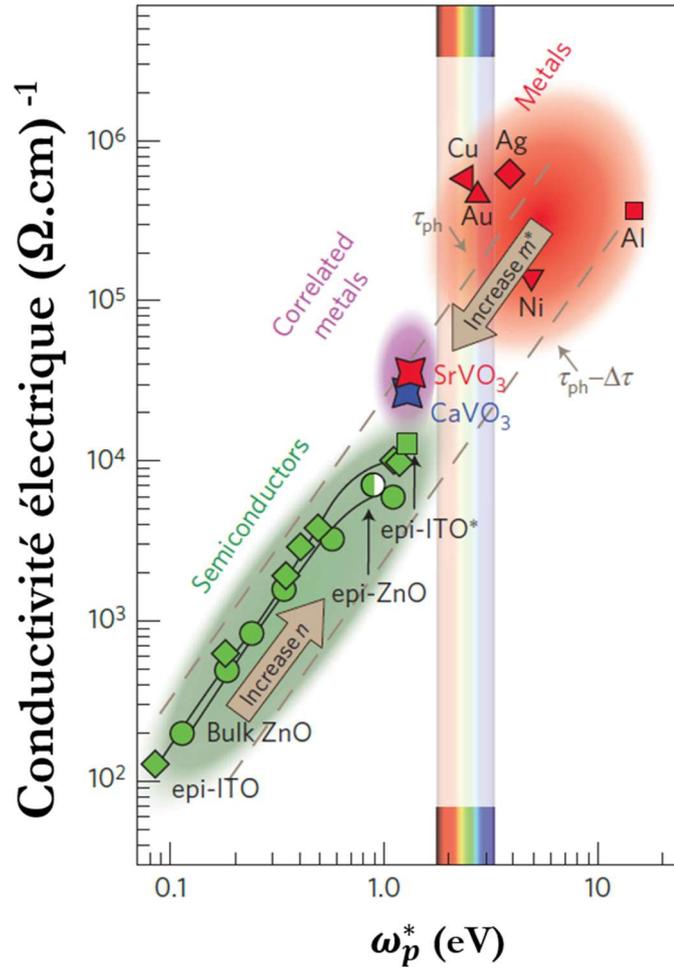


Figure 17 : La dépendance de la conductivité électrique en fonction de la fréquence plasma écrantée des semi-conducteur transparents, des métaux conventionnels et des métaux fortement corrélés, adaptée de [36].

Dans cette partie, on va s'intéresser à la masse effective m^* , ou autrement dit, les corrélations électroniques afin de s'affranchir de ces limitations rencontrées par l'IITO. Contrairement à l'IITO qui possède une faible masse effective à cause des bandes de conduction du type s-p délocalisées, les métaux corrélés SVO et CVO ont récemment retenu l'attention de la communauté scientifique grâce à leurs fortes masses effectives électroniques dues aux orbitales de type 3d directionnelles dans l'espace. Début 2016, Zhang et ses *Coll.* ont montré que le SVO et CVO, possèdent une conduction métallique avec des densités de porteurs de charges supérieures à celle de l'IITO [36]. De plus, du point de vue optique, une transparence optique est obtenue grâce à une forte m^* liée aux corrélations électroniques qui déplace la fréquence plasma en dehors de la gamme visible. Le SVO et le CVO possèdent une densité de porteurs aux alentours de $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ et une fréquence plasma écrantée localisée respectivement à 1.33 et 1.29 eV faisant d'eux des

oxydes conducteurs transparents très intéressants afin d'être intégrés dans les dispositifs électroniques.

Au cours de cette étude, ils ont mis en évidence que l'épaisseur de la couche déposée influe fortement sur la transparence optique et la conductivité électriques. En effet, ils ont montré que les performances d'une couche ultramince du SVO (~10 nm) sont comparables à celles d'une couche épaisse d'ITO (~100 nm). L'intérêt technologique des couches ultraminces du SVO réside dans son intégration pour des applications en optique et ceci constitue un enjeu industriel important. Pour cela, l'un des objectifs de cette thèse est l'étude de ce matériau pour son intégration en tant qu'électrode transparente afin de réaliser des cellules solaires tout oxyde. Cette étude fait l'objet du chapitre 3 de cette thèse.

B. Isolant de Mott : Vanadates ternaires à base de terre rare RVO_3 :

Les vanadates à base de terre rare RVO_3 (R : Lu, La et Y...) cristallisent à température ambiante selon la structure orthorhombique dans le groupe d'espace $Pbnm$. Comme on peut le voir sur la figure 18, tous les RVO_3 subissent une transition structurale d'une structure orthorhombique $Pbnm$ vers une structure monoclinique $P2_1/b$ accompagnée d'un ordre orbitaire (OO) de type G (G-OO) à T_{OO1} puis lorsque l'on réduit la température, une transition de l'ordre de spin (SO) à T_{SO1} liée quant à elle à une transition magnétique d'un état paramagnétique (PM) vers un état antiferromagnétique (AF) de type C pour l'ordre de spin (C-SO). Comme illustré en insert de la figure 18, le C-SO possède un couplage des spins ferromagnétiques hors-plan et antiferromagnétique dans le plan tandis que le G-SO présente un couplage antiferromagnétique dans toutes les directions. Ces températures de transition dépendent fortement du rayon ionique de la terre rare r_R . Au sein de cette classe de matériaux, le vanadium possède une configuration électronique $3d^2$ avec deux électrons localisés sur les états d_{xy} d_{yz} ou d_{xy} d_{zx} de l'orbital t_{2g} . En effet, la forte corrélation entre ces deux électrons induit une ouverture d'une bande interdite de Mott (gap de Mott) offrant un caractère isolant de Mott à ces composés.

Concernant les RVO_3 (R allant du Lu à La), l'effet de la distorsion structurale tend à diminuer avec l'augmentation du r_R induisant une diminution de l'angle de la liaison V-O-V. Ceci conduit à une augmentation du transfert de charge entre deux Vanadium voisin ce qui se traduit par une augmentation de T_{SO1} (Voir figure 18). Les composés RVO_3 ayant un faible rayon ionique (R= Lu, Dy et Y) possèdent une deuxième transition magnétique T_{SO2} à basse température d'un état AF de type C-SO vers un état de type G-SO. Cependant, pour le composé $LaVO_3$ ayant un

rayon ionique important, une inversion de l'ordre des transitions est observée de telle manière que la transition magnétique $T_{SO1} \sim 143\text{K}$ s'établit avant la transition d'ordre orbitaire $T_{OO1} \sim 141\text{K}$.

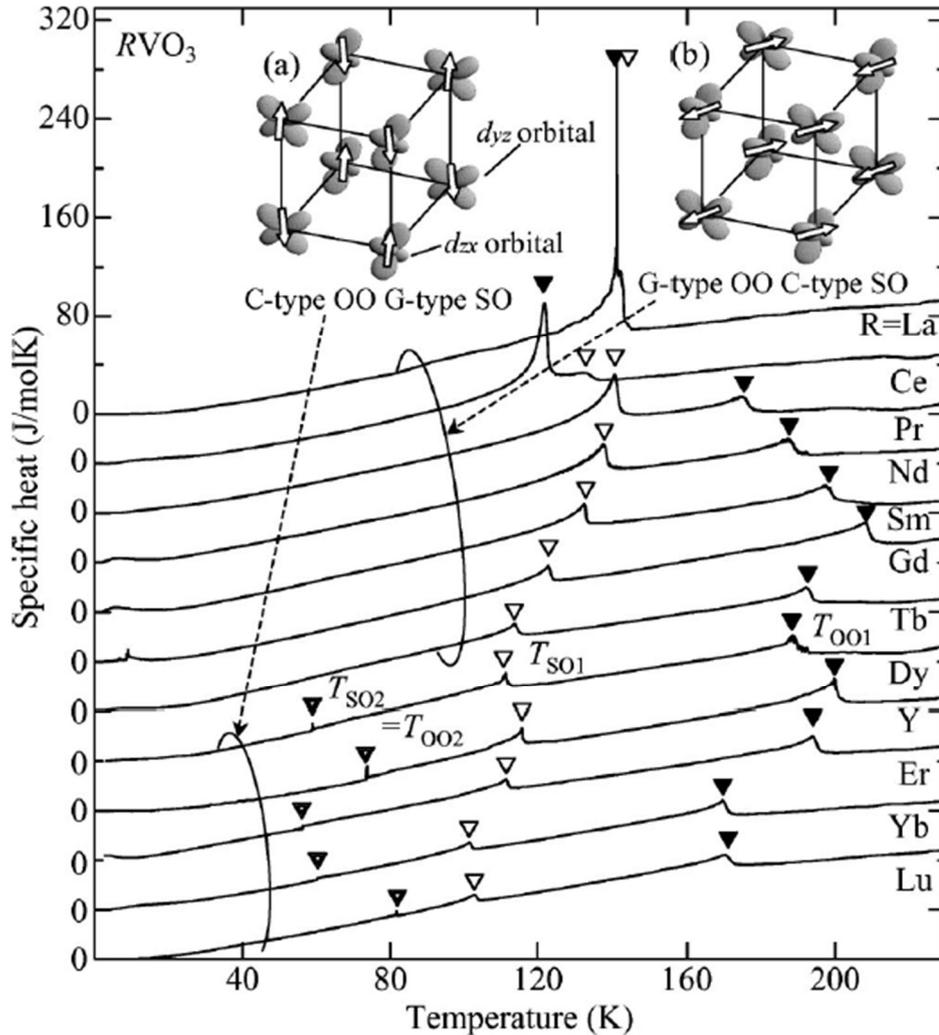


Figure 18 : Dépendance en température de la chaleur spécifique des vanadates ternaires à base de terre rare RVO_3 . Les triangles colorés et non-colorés représentent respectivement la température de transition d'ordre orbitaire T_{OO1} et d'ordre de spin T_{SO1} . En insert : (a) Illustration de l'ordre de spin SO de type G et de l'ordre d'orbitale de type C (b) SO du type C et OO de type G, adaptée de [68].

1. $LaVO_3$ sous forme massive :

L'étude structurale des vanadates à base de terre rare RVO_3 a débuté par Yakel, Bertaut et Forrat et Geller [69]–[71]. Au cours de ces études, il a été démontré que les RVO_3 (R allant de Pr à Lu) possèdent une structure orthorhombique isostructurale à $GdFeO_3$ alors que la structure du

composé LaVO_3 est de symétrie cubique. En 1991, Shirakawa et Ishikawa ont montré que le LVO possède une transition structurale d'une symétrie cubique vers une structure orthorhombique suivie par une transition magnétique vers un état diamagnétique à 135K [72]. Quelques années plus tard, en 1993, Bordet et *Coll.* ont montré que les différentes interprétations des propriétés physiques, trouvées dans la littérature entre 1955 et 1993, étaient basées sur une structure cristalline incorrecte [73]. Durant cette étude, l'analyse structurale combinée de la diffraction des rayons X et des neutrons, a mis en évidence que le LVO monocristallin adopte une structure orthorhombique à température ambiante de paramètre de mailles $a_0 = 5.555 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.553 \text{ \AA}$, $c_0 = 7.848 \text{ \AA}$ et $\gamma = 90^\circ$.

Dans la suite du manuscrit, on va associer au LVO une structure pseudocubique avec les paramètres de maille $a_{pc} = a_0/\sqrt{2} = b_0/\sqrt{2} = c_0/2 \sim 3.925 \text{ \AA}$ (O et pc représente respectivement la maille orthorhombique et pseudo-cubique). Comme pour les autres RVO_3 , à 141 K, une déformation structurale a été observée, le composé adopte une structure monoclinique selon le groupe d'espace $P2_1/b$ avec $a = 5.591 \text{ \AA}$, $b = 5.562 \text{ \AA}$, $c = 7.751 \text{ \AA}$ et $\alpha = 90.129^\circ$ [74]. En effet, une rotation des octaèdres est observée à cette température avec un ordre orbitalaire mais aussi l'apparition d'un nouvel état magnétique.

Du point de vue du transport, Rogers et ses *Coll.* ont mis en évidence que le composé LVO possède un comportement semi-conducteur dans la gamme 120-670K avec une énergie d'activation aux alentours de 0.2 eV [75].

Pour les propriétés optiques, T. Arima et Y. Tokura ont étudié les pérovskites du type RMO_3 . Ils ont ainsi reporté les différentes transitions optiques au sein du LVO (voir figure 19). Deux transitions optiques à haute énergie sont liées à un transfert de charge depuis l'orbital 2p de l'oxygène (O-2p) vers l'orbitale 3d du Vanadium (V-3d)[29]. L'excitation A aux alentours de 1 eV est une transition optique depuis la bande inférieure d'Hubbard et supérieure d'Hubbard (au sein de la bande t_{2g} du Vanadium) liées à l'ouverture du gap de Mott. Ce gap est particulièrement intéressant car il se situe dans le domaine du visible proche du Silicium ($E_g = 1.12 \text{ eV}$) [29] et se trouve dans la plage optimale, pour la conversion du spectre solaire.

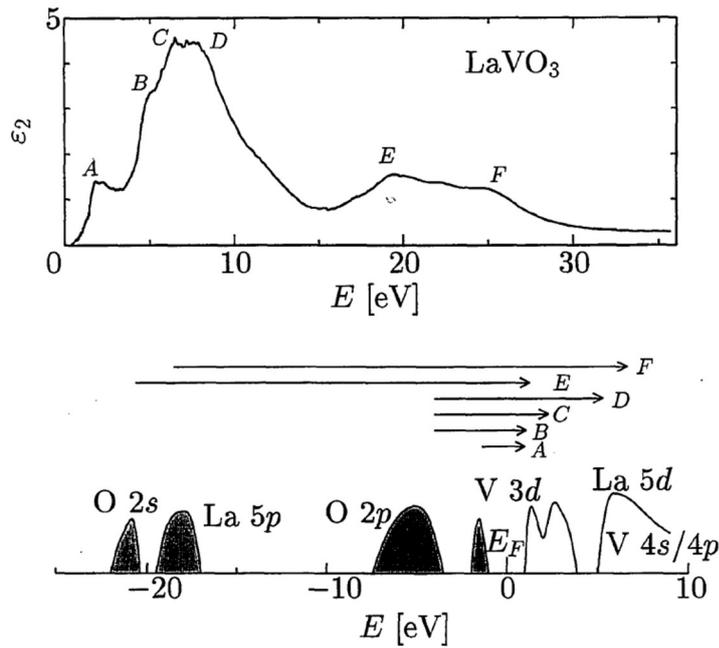


Figure 19 : La variation de la fonction diélectrique du LVO en fonction de l'énergie. Illustration de la structure électronique indiquant les différents excitation (A, B., F) relatives aux transitions optiques au sein du LVO, adaptée de [29].

Un an plus tard, Hur et ses *Coll.* se sont intéressés à étudier l'effet des lacunes d'oxygène sur les propriétés physiques du LaVO_3 [76]. L'étude du $\text{LaVO}_{3-\delta}$ déficient en oxygène ($\delta=0.08$) a montré que ce dernier adopte la même structure cristalline du LaVO_3 stœchiométrique. De plus, il possède un comportement semi-conducteur similaire au composé stœchiométrique indiquant que les porteurs de charges, introduits par effet de dopage, restent localisés. De façon analogue les transitions structurales et magnétiques apparaissent à une température similaire à celle du LaVO_3 stœchiométrique. Ces études montrent que la présence des défauts ionique ou/et cationique, notamment les lacunes d'oxygène, n'a que très peu d'influence sur les propriétés électriques et magnétiques du LaVO_3 et $\text{LaVO}_{3-\delta}$ dans cette gamme de dopage.

Ainsi le LaVO_3 reste un matériau chimiquement stable même en présence de lacunes d'oxygène et possède un gap optique dans la gamme énergétique envisagée pour absorber la lumière visible. Ces propriétés rendent le LVO prometteur afin de l'intégrer dans le domaine des énergies durables et solaires. Au cours de la dernière décennie, diverses études ont été effectuées sur l'intégration du LVO déposé sous forme de couche mince sur un substrat oxyde dans les cellules solaires à base couche mince comme absorbeur de lumière.

2. LaVO₃ sous forme couches minces :

Le LaVO₃ sous forme de couche a été synthétisé pour la première fois par W. Choi et ses *Coll.* [77]. Le dépôt a été effectué sur un substrat LaAlO₃ ($a_{pc} \sim 3.79 \text{ \AA}$) monocristallin et orienté (001) par la technique d'ablation laser pulsé à partir d'une cible céramique du LaVO₄. La croissance épitaxiale du LVO a été réalisée sous atmosphère réductrice et à température de 500°C. L'analyse de la diffraction des rayons X montre que le film, déposé sous vide, possède deux variants orientés (110)_o et (001)_o. Cette diversité d'orientation est relative à un large désaccord de maille $\sim 3.5\%$ entre le film et le substrat. En revanche, à haute pression d'oxygène, une phase secondaire liée au LaVO₄ orienté (201) apparaît. Ceci a été étudié par Hotta et *Coll.* qui ont analysé la variation de la composition du LVO en fonction de la température et la pression de croissance (voir figure 20 (a)) [78]. Une analyse combinée de spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et de microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM), réalisée sur LVO déposé sur un substrat STO à haute pression d'oxygène $\sim 10^{-5}$ - 10^{-4} mbar, révèle l'apparition du V⁵⁺ dans des îlots 3D de LaVO₄ [79] (voir figure 20 (b)). Ceci confirme que la croissance à basse pression d'oxygène et à haute température est recommandée afin d'obtenir un LaVO₃ stœchiométrique en oxygène (voir figure 20 (a)).

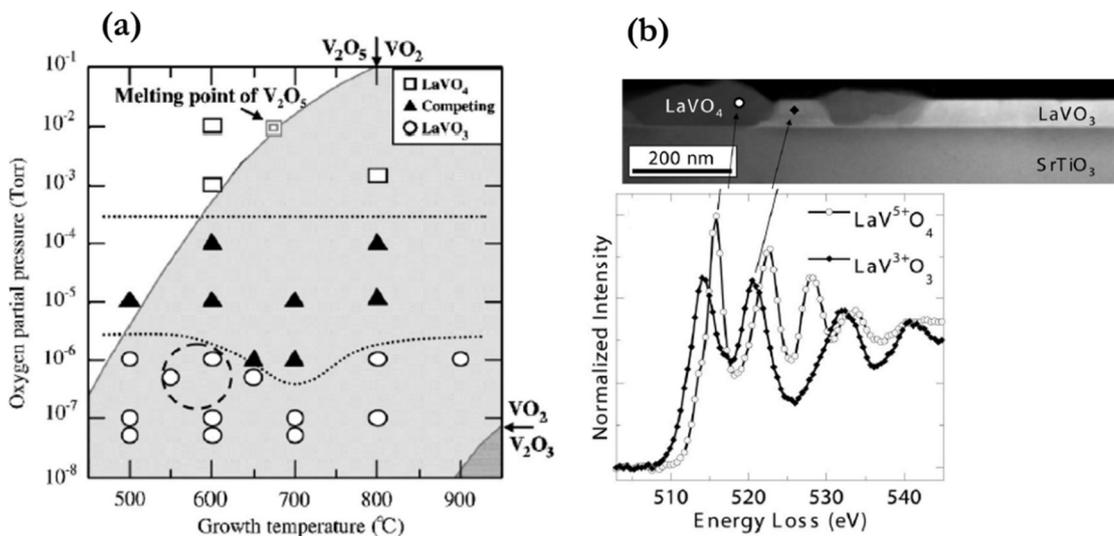


Figure 20 : (a) Diagramme de phase du LaVO_x déposé à différentes conditions de dépôt [78] (b) La microscopie électronique en mode champ sombre annulaire (ADF) montre la présence des îlots 3D du LaVO₄ sur le LaVO₃. Le spectre EELS réalisé sur l'échantillon confirme la présence de la phase secondaire LaVO₄, adaptée de [79].

En 2012, H. Rottella et *Coll.* ont mené une étude approfondie de la structure cristallographique du LVO déposé sur un substrat de STO [80]. En effet, ils ont mis en évidence

l'effet de la contrainte exercée par le substrat sur les angles de rotation des octaèdres. Comme précédemment, le film LVO adopte deux domaines cristallographiques orientés (110) à 90° correspondant aux relations d'épitaxie suivante : $[110]_o // [001]_c$ et $[001]_o // [100]_c$ ou $[001]_o // [010]_c$ selon la symétrie $Pbnm$.

L'étude des propriétés électriques des hétérostructures à base de LVO n'a débuté qu'en 2007 lorsque Y. Hotta et ses *Coll.* ont étudié l'évolution de la résistivité électrique du LVO déposé à 600 °C et 10^{-6} Torr sur deux substrats STO de différentes terminaisons [81]. Comme mentionné précédemment dans la partie LAO/STO (Section I. C.3), dans le cas d'un substrat de terminaison TiO_2 , le dépôt du LVO commence par un plan atomique de LaO et se poursuit par un plan de VO_2 donnant lieu à une interface conductrice d'une densité surfacique de l'ordre de 10^{14} cm^{-2} à température ambiante (comme illustré sur la figure 21 (a)). Ce caractère conducteur a été expliqué par la présence d'un gaz électronique bidimensionnel liée à la discontinuité polaire à l'interface $(LaO)^+ // (TiO_2)^0$. De façon similaire au LAO/STO, une transition métal-isolant a été mesurée à partir d'une épaisseur critique de 4 mailles atomiques (m.a.) (voir figure 21(b)). En revanche, dans le cas d'un substrat de terminaison SrO, obtenue par l'insertion d'une maille de $SrVO_3$ entre le film et le substrat, le système LVO (100 m.a.)/ STO conserve un état isolant. En effet, comme représenté sur la figure 21 (c), l'interface reprend son caractère isolant en augmentant le taux de couverture de SrO inséré entre le film et le substrat.

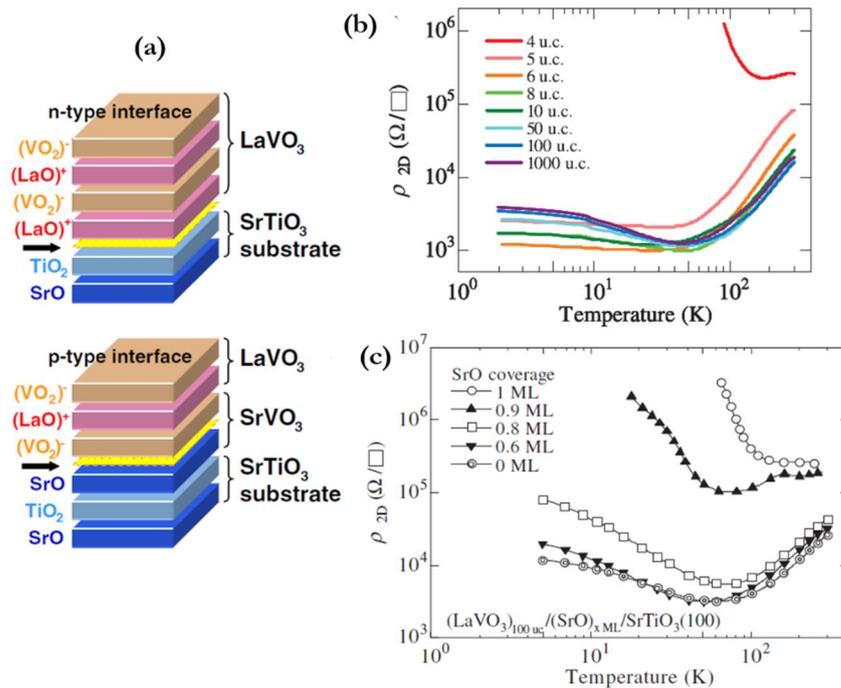


Figure 21 : (a) Schéma illustrant la succession des plans atomiques dans le cas du STO de terminaison SrO et TiO_2 . (b) La dépendance en température de la résistance par carré du LVO à

différent épaisseur. (c) L'évolution de la résistance par carré de l'hétérostructure LVO/SrO/STO en fonction du taux de couverture du SrO, adaptée de [81].

En 2015, H. Rottela et *Coll.* [82] ont étudié la variation des propriétés de transport électronique du LVO (~100 nm) déposé sur STO en fonction de la température de croissance à pression partielle d'oxygène fixée à 10^{-5} mbar. Dans un premier temps, ils ont mis en évidence que le système LVO/STO étudié possède deux comportements électriques distincts (voir figure 22 (a)). Pour une température inférieure à 215K, l'ajustement en T^2 , à l'aide du modèle liquide de Fermi, met en évidence que le comportement conducteur est relatif au substrat STO. Cependant, au-delà de 215K, le système présente un comportement semi-conducteur similaire à celui observé dans le LVO massif. Afin de comprendre le mécanisme de conduction de ce système, l'évolution du comportement électrique du LVO en fonction de la température de croissance a été étudiée. Comme illustré sur la figure 22 (b), une diminution de la résistivité électrique lorsque la température de croissance augmente a été observée. En parallèle, une augmentation de la conductivité électrique du substrat STO avec l'augmentation de la température de croissance a été constatée (voir figure 22(c)). Par conséquent, ils ont mis en évidence que plus la température de croissance est élevée plus la longueur de diffusion des lacunes d'oxygène dans STO est importante ce qui explique l'évolution de la conductivité en fonction de la température.

Au cours de cette étude, il a été mis en évidence que le LVO a bien un caractère semiconducteur- isolant et que le comportement métallique du système LVO/STO provient du substrat STO dopé en lacunes d'oxygène lors de la croissance.

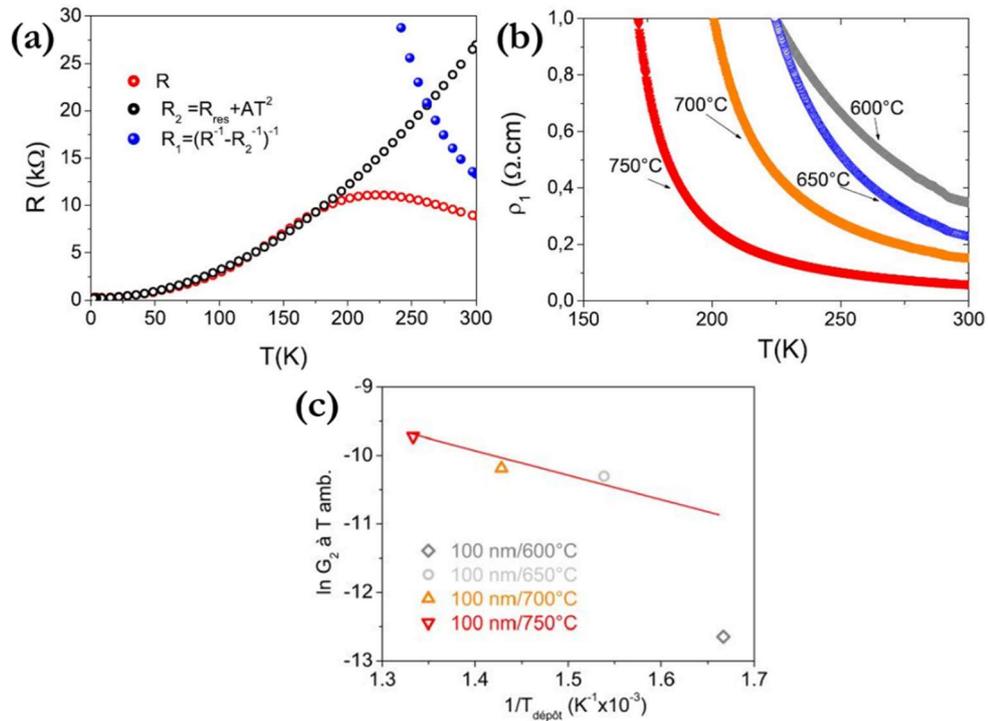


Figure 22 : (a) Variation de la résistance électrique R en fonction de la température de l'hétérostructure LVO/STO. Au-dessous de 215K, l'ajustement R_2 , à l'aide de modèle liquide de Fermi, de la résistance. Au-dessus de 215K, l'inverse de la différence entre la conductance simulée et mesurée. (b) La dépendance en température de la résistivité du film LVO pour différentes températures de croissance. (c) La variation en fonction de l'inverse de la température de la conductivité pour différentes températures de croissance [74].

Récemment, la recherche des nouveaux absorbeurs de la lumière visible à base d'oxyde a retenu beaucoup d'intérêt pour les intégrer dans les cellules solaires à base de couche mince. Wang et *Coll.* ont étudié les propriétés optiques du LVO déposé par la technique PLD à basse pression 10^{-6} Torr et à haute température $700^\circ C$, sur différents substrats oxydes [7]. L'analyse des propriétés optiques, à l'aide d'un spectrophotomètre en mode transmittance, a mis en évidence que le LVO possède une absorption optique supérieure à celle du Silicium cristallin (c-Si) dans le visible et comparable à celle du CdTe et Silicium amorphe (a-Si) dans la gamme Ultra-violet (voir figure 23 (a)). Ceci indique que le LVO pourrait être utilisé comme une alternative au Silicium cristallin dans les applications solaires. En effet, le LVO possède deux absorptions optiques (nommées a et b) dans le visible à 1.75 et 2.39 eV liées à des transitions entre la bande de Hubbard inférieure (LHB) et supérieure (UHB) (voir figure 23(b)). De plus, trois absorptions apparaissent dans le domaine UV liées à des transitions optiques entre O-2p et V-3d. A l'aide de la loi de Tauc, ils ont déterminé

différents gaps optiques indirect de 1.08 eV ou direct de 1.45 eV sans pouvoir déterminer lequel est le plus pertinent (voir figure 23 (c)).

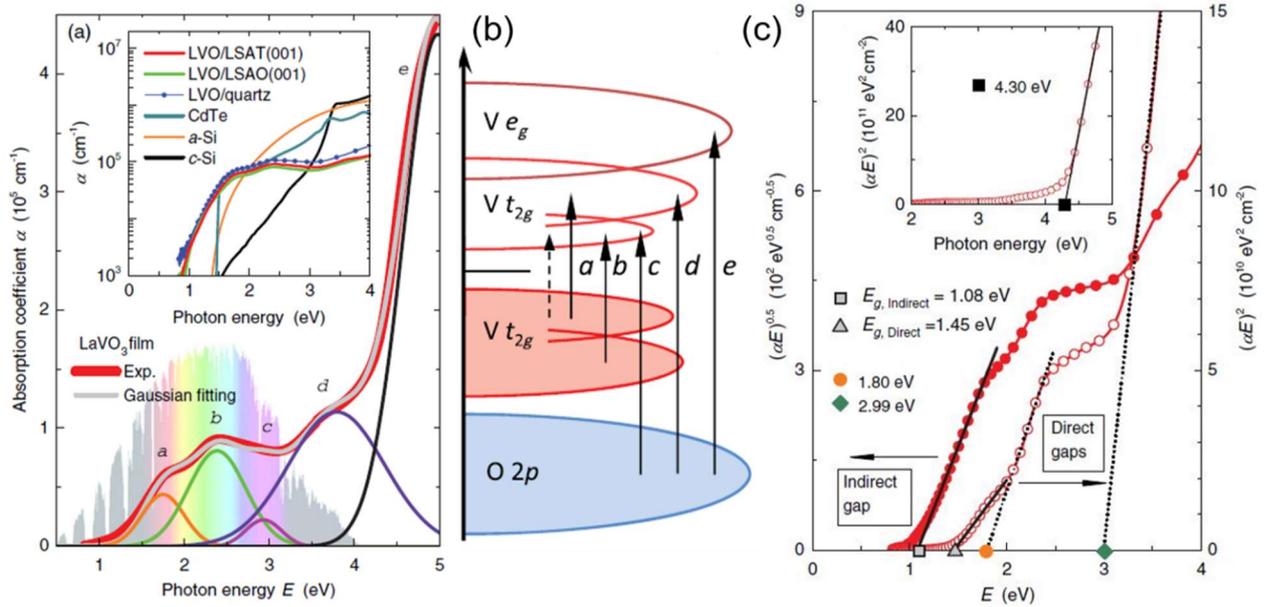


Figure 23 : (a) Absorption optique du LVO déposé sur un substrat de LSAT, en insert : la dépendance de l'absorption en fonction de l'énergie du LVO sur LSAT, LSAO, quartz en comparaison avec celles du c-Si et a-Si. (b) la structure électronique du LVO illustrant les différentes transitions optiques. (c) Détermination du gap direct $(\alpha E)^{0.5}$ et indirecte $(\alpha E)^2$ à l'aide du Modèle de Tauc adaptée de [7].

De plus, Zhang et Coll. se sont intéressés à étudier l'effet des défauts cationique sur les propriétés optiques du LVO déposé par la technique epitaxie par jet moléculaire hybride HMBE (Hybrid Molecular Beam Epitaxy)[31]. L'étude s'est focalisée sur des films LVO de différentes stœchiométries cationiques. Les films non stœchiométriques, riches en Lanthane ou en Vanadium, montrent une augmentation du coefficient d'absorption à une énergie inférieure à celle du gap indiquant ainsi la présence des défauts localisés au sein de celui-ci. De plus, comme illustré sur la figure 24 (a), les deux transitions optiques notées I et II se transforment en une seule transition lorsque le film devient riche en Vanadium. Une étude de la photoconductivité optique a été réalisée sur l'ensemble des films afin d'accéder à la concentration des défauts dans les films. Le film LVO stœchiométrique possède une conductivité optique de $2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ proche de la valeur du LVO massif $\sim 7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cependant les films riches en La et V possèdent une haute conductivité optique entre 50 et $300 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ similaire à celle des films déposés par PVD (voir figure 24 (b)). Ceci est attribué à la présence d'une concentration élevée de défauts résultant d'un rapport cationique non

stœchiométrique ($\frac{La}{V} \neq 1$). Ces études montrent que les transitions optiques dépendent fortement de la stœchiométrie cationique du film de LVO.

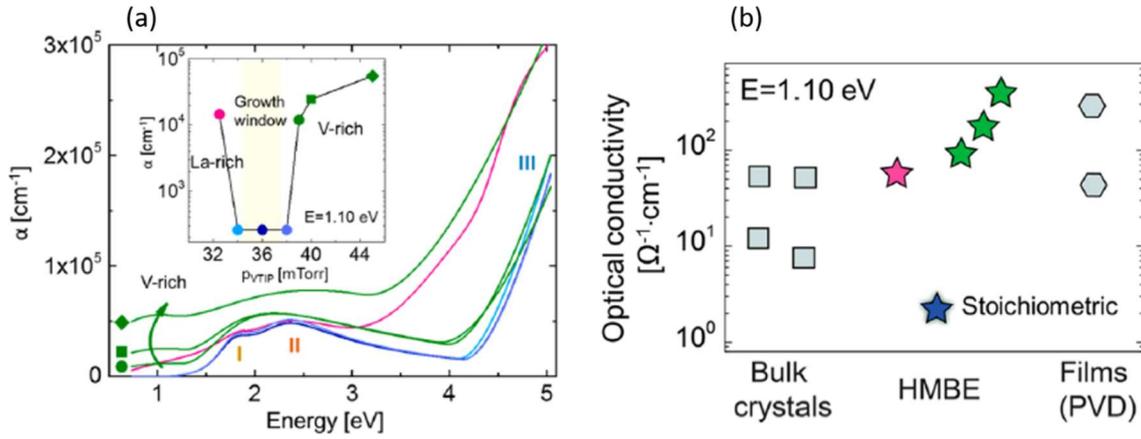


Figure 24 : (a) Le coefficient d'absorption du LVO riche en Vanadium (symboles vert), en lanthane (symbole rose) et stœchiométrique (symboles bleu), en insert : le coefficient d'absorption à 1.1 eV. (b) Comparaison de la conductivité optique du LVO massif, LVO déposé par HMBE et LVO déposé par PVD, adaptée de [31].

III. Cellule solaire à base $LaVO_3$:

A. Etudes expérimentales :

Différentes configurations de cellules solaires à base de LVO ont été développées afin d'optimiser le LVO comme absorbeur optique. Deux configurations ont été étudiées par Wang et *Coll.* [7]: (i) une configuration dite de Schottky (voir figure 25 (a)) et (ii) et une configuration p-isolant-n afin d'améliorer le courant photovoltaïque collecté (voir figure 25 (b)). En effet, la première configuration consiste à intégrer le LVO entre STO dopé Nb jouant le rôle d'une électrode inférieure et une électrode supérieure à base Au. Une diode de Schottky est prévue à l'interface Au//LVO. Concernant la deuxième configuration, le film LVO a été intégré entre un transporteur d'électron TiO_2 compact de type-n et un transporteur de trous Spiro-OMeTAD de type-p afin de séparer efficacement les paires électrons-trous générées. Une caractérisation de densité de courant-tension J-V a été effectuée sur les deux configurations sans et avec éclairage. Les caractéristiques J-V sous éclairage des deux configurations montrent une rectification de la diode, malgré tout, l'effet photovoltaïque est quasiment négligeable. Ceci est justifié par l'incapacité des porteurs photogénérés à atteindre les électrodes (voir figure 25 (a), (b)).

Afin de surpasser ces limitations, ils ont intégré des transporteurs d'électrons-trous dans une configuration Mesoporous pour améliorer l'interface entre le LVO et les transporteurs de charges conduisant ainsi à une meilleure extraction de porteurs de charge. La caractérisation J-V a mis en évidence la présence d'une densité de courant de 0.78 mA/cm^2 , une tension à circuit ouvert aux alentours de 0.4 V et une efficacité de conversion de 0.12% . Contrairement à la jonction p-i-n planeaire, les paires-électrons trous présentes dans la configuration Mesoporous, sont efficacement séparées donnant lieu à un courant photovoltaïque.

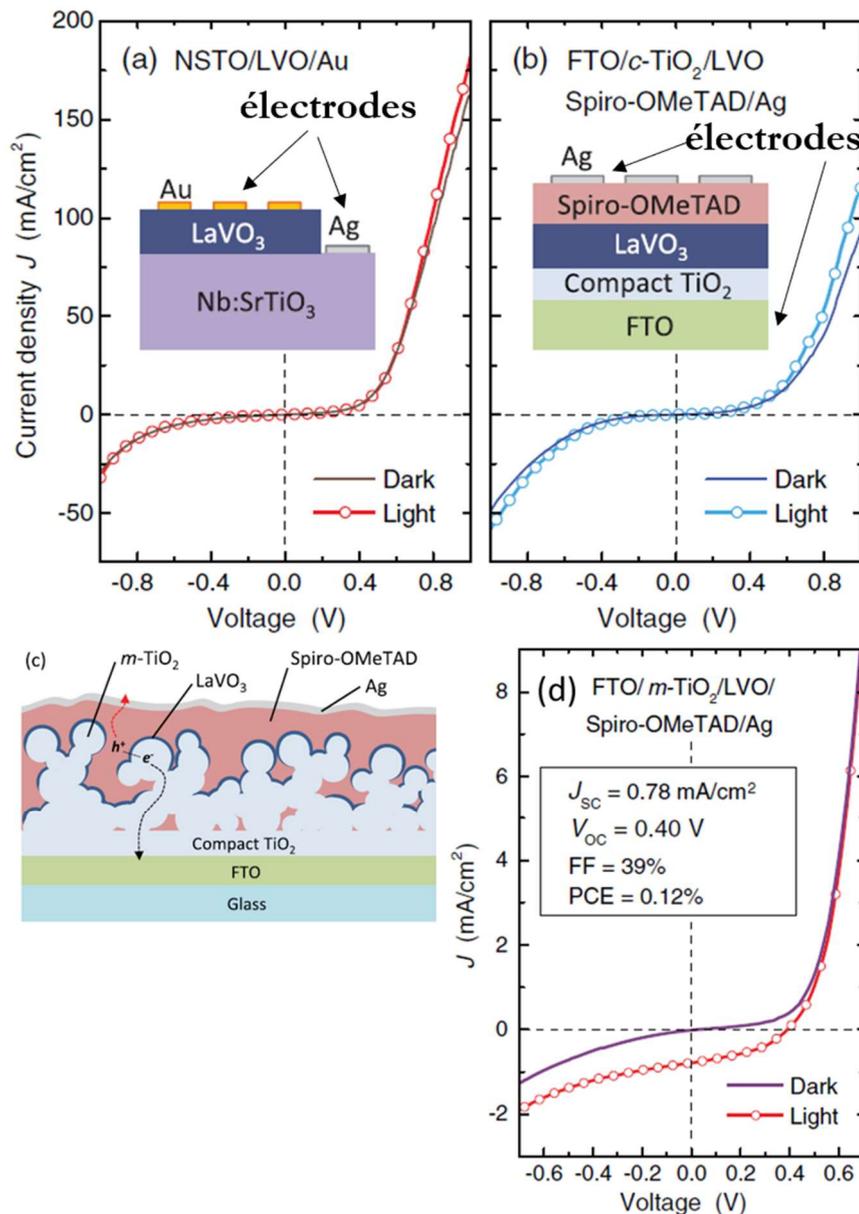


Figure 25 : La variation de la densité de courant J en fonction de la tension V avec et sans éclairage de (a) la première configuration à base LVO/Nb:STO (b) la deuxième composée de

LVO/TiO₂ déposé sur FTO. (c) Illustration graphique de la structure mesoporous. (d) la caractéristique J-V relative à la structure mesoporous, adaptée de [7].

Récemment, Jellite et *Coll.* ont étudié la possibilité d'intégrer le LVO dans les cellules solaires basées sur une jonction p-n [32]. La première configuration a été réalisée en déposant du LVO de type-p, dont le comportement électrique de type p est obtenu par voie de réduction sous H₂, sur un substrat de Silicium cristallisé de type-n (LVO (p) //c-Si (n)). La caractéristique J-V montre la présence d'une faible rectification de la diode sous illumination générant ainsi une jonction p-n active (figure 26(a)). Cependant, l'origine de cet effet photovoltaïque, généré au sein de cette configuration, est probablement due au c-Si. Afin de confirmer cette hypothèse, une deuxième configuration basée sur la jonction ZnO/LVO a été analysée. Or, les mesures J-V sous illumination montrent qu'aucun effet photovoltaïque n'a été collecté (figure 26 (b)). En effet, le LVO possède un travail d'extraction (Work function- WF) de 4.6 eV supérieur à celui du ZnO ~ 4.5 eV induisant un décalage au niveau des bandes de conduction de LVO et ZnO ce qui empêche le déplacement des charges (figure 26 (c)).

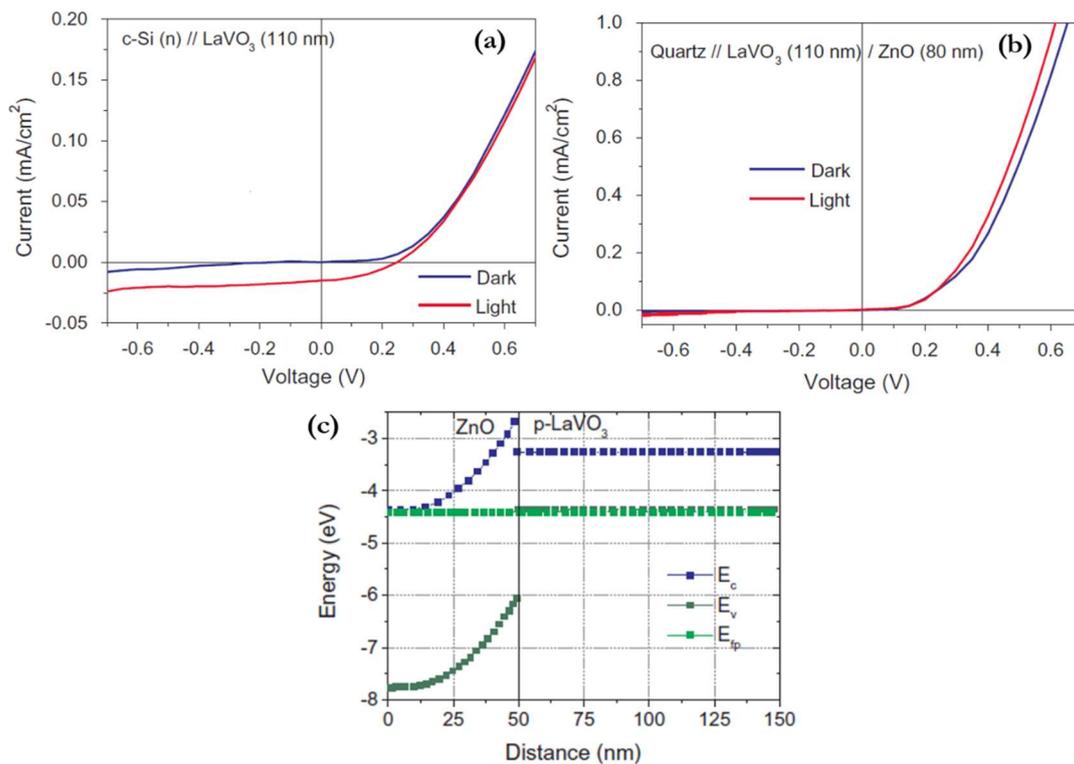


Figure 26 : La caractéristique J-V avec et sans éclaircissement du (a) LVO/ZnO et (b) LVO/c-Si. (c) La structure de bande théorique illustrant le décalage de la bande de conduction du ZnO et LVO, adaptée de [32].

B. Etude théorique :

Une étude théorique effectuée par E. Assmann montre que l'exploitation du champ électrique inter-plans atomiques créé au sein du LVO déposé sur STO permet de séparer efficacement les paires électrons-trous photo générées [33]. De façon analogue au LAO/STO (figure 8 (a)), cette étude se base sur le couplage d'un substrat STO constitué de plans neutres $(\text{TiO}_2)^0/(\text{SrO})^0$ et un film LVO composé d'une succession de plans chargés positivement et négativement $(\text{VO}_2)^-/(\text{LaO})^+$ (voir figure 27(a)). Comme on peut le voir sur la densité d'état du système LVO/STO, la bande 3d du Vanadium se décale vers le niveau de Fermi lorsque le nombre de Vanadium augmente (figure 27(b)). Ceci peut s'expliquer par la création d'un gradient de potentiel dans la partie polaire LVO (figure 27(c)). Il est intéressant de noter que lorsque le système est composé de 4 atomes de Vanadium, la bande 3d est localisée à l'énergie de Fermi indiquant ainsi le caractère métallique de l'interface LVO/STO comme dans le cas de LAO/STO. Ainsi un gradient de potentiel est observé dans la couche de LVO qui tend à augmenter avec l'épaisseur. Ce gradient de potentiel devrait donc être très efficace pour séparer les paires électron-trou photo-générées par le LVO et permettre leur collecte aux interfaces dont le STO.

L'absorption optique du système a été quantifiée à l'aide de la loi de Beer-Lambert (voir figure 28). L'observation des deux absorptions optiques centrées à 1.75 et 2.45 eV et un gap optique de 1.1 eV est en accord avec les valeurs trouvées expérimentalement (voir section III. A).

Ensuite, E. Assman et *Coll.* ont associé le LVO à une autre pérovskite oxyde de différente polarité et d'un gap optique supérieur à celui du LVO afin de réaliser une cellule solaire multi-gap. Un intérêt particulier a été porté à la pérovskite LaFeO_3 grâce à (i) son gap optique ~ 2.2 eV améliorant l'absorption optique à haute énergie (figure 29) et (ii) sa polarité de type-p permettant la réalisation de la jonction p-n.

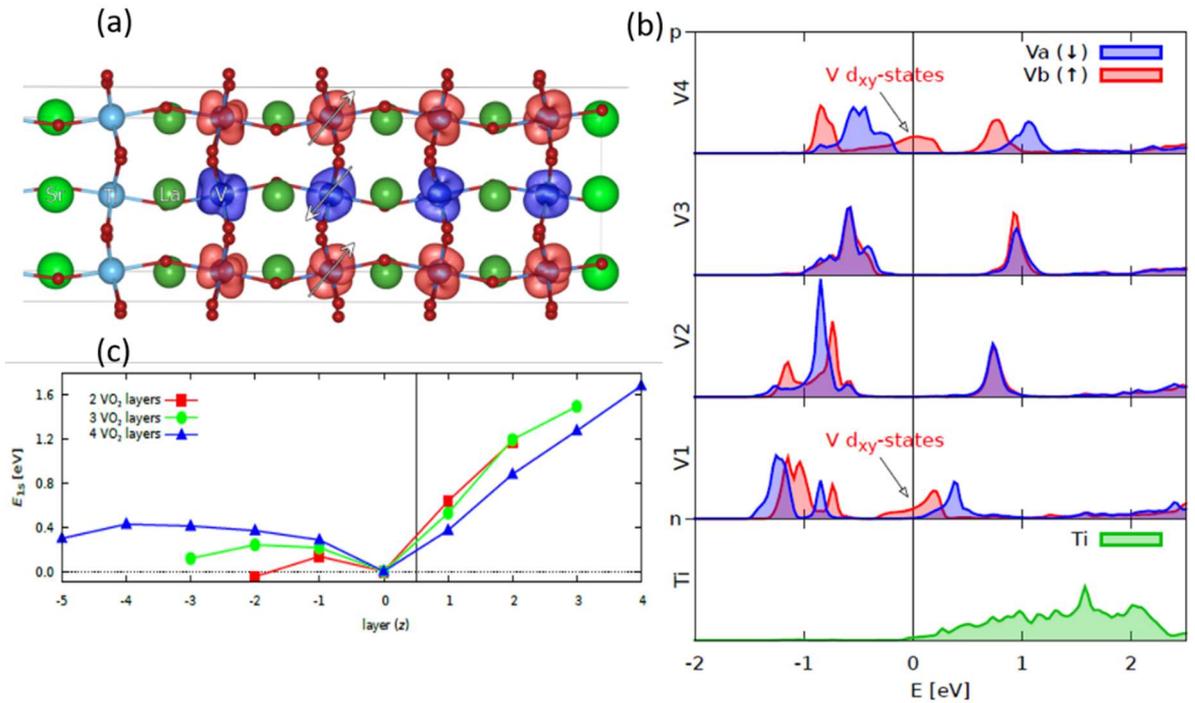


Figure 27 : (a) Représentation graphique de l'hétérostructure LVO/STO étudiée. (b) Densité d'état de l'hétérostructure (c) Evolution du champ électrique en fonction de l'épaisseur, adaptée de [33].

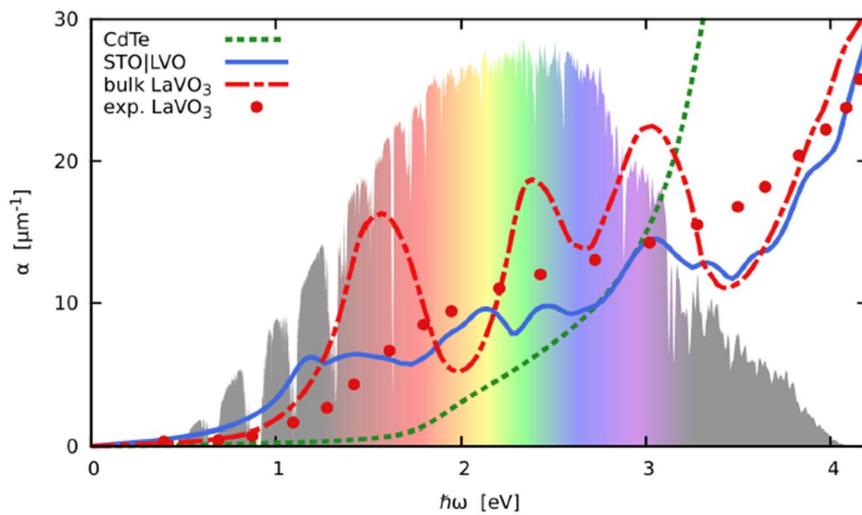


Figure 28 : Le coefficient d'absorption théorique de l'hétérostructure LVO/STO en comparaison avec celui théorique et expérimental du LVO massif, d'après [33].

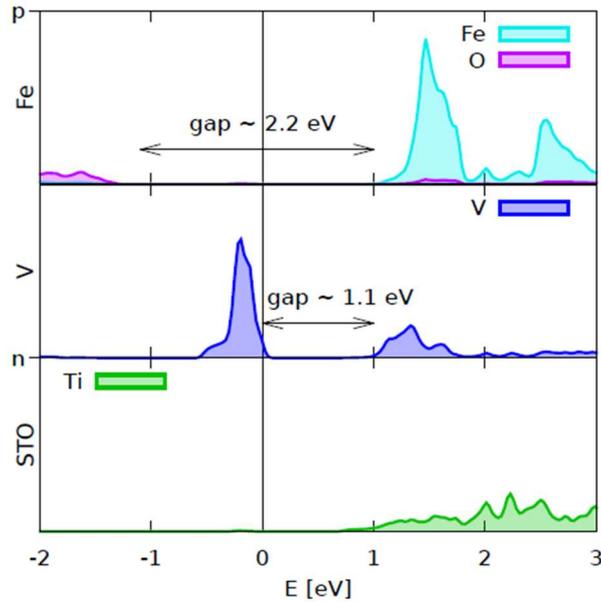


Figure 29 : Densité d'état de l'hétérostructure indiquant la valeur de la bande interdite respectivement de LFO et de LVO, adaptée de [33].

IV. Ferrites à base de terre rare :

L'étude des ortho-ferrites a débuté en 1950 par G.H Jonker après la découverte de la ferroélectricité au sein des composés pérovskite [83]. Récemment, l'ortho-ferrite de lanthane a attiré l'attention de la communauté scientifique grâce à différentes propriétés remarquables qu'il possède : S. M. Khetre et *Coll.* ont mis en évidence que le LFO possède une conduction à la fois électronique et ionique grâce au mouvement des lacunes d'oxygène permettant ainsi son intégration dans des capteurs de gaz [84]. De plus, les ortho-ferrites possèdent un comportement semi-conducteur de type p et une conduction électrique de l'ordre de 10^{-4} - $10^{-1} \Omega^{-1}\text{-cm}^{-1}$ [85]. N.N. Toan et *Coll.* ont rapporté une excellente sensibilité du LFO envers les gaz toxiques comme NO_x et CO servant pour des applications catalytiques pour capteur [86]. Une étude portée par Acharya *et Coll.* montre la présence d'un ordre magnétique et un ordre ferroélectrique dans LFO permettant son utilisation dans les applications multiferroïque à température ambiante [87].

A. LaFeO₃ massif :

L'orthoferrite de lanthane cristallise à température ambiante selon la structure orthorhombique de paramètre de maille $a_0 = 5.557 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.65 \text{ \AA}$ et $c_0 = 7.854 \text{ \AA}$ dans le groupe d'espace $Pbnm$. Comme précédemment pour le LVO, dans la suite du manuscrit, on va associer au LFO une structure pseudocubique avec les paramètres de maille $a_{pc} = a_0/\sqrt{2} = b_0/\sqrt{2} = c_0/2 \sim 3.93 \text{ \AA}$. Dans les ortho-ferrites à base terre rare, le fer présente une configuration électronique à demi-remplie $3d^5$. Le fer Fe^{3+} possède deux configurations électroniques différentes, (i) une configuration LS (Low-Spin) avec 5 électrons appariés sur l'orbitale t_{2g} et une orbitale e_g vide, (ii) une configuration HS (High-Spin) avec 3 électrons non appariés sur t_{2g} et 2 électrons sur e_g [85], [88]. Le LFO possède un couplage antiferromagnétique de type G pour l'ordre de spin et une température de transition magnétique T_N de 740 K [89], [90]. L'angle de la liaison Fe-O-Fe est aux alentours 156° [91]. Cependant, on observe une diminution de l'angle qui se traduit par une augmentation de la distorsion de la maille orthorhombique lorsque le rayon de la terre rare diminue. M. Eibschütz et ses *Coll.* ont montré que la diminution du rayon ionique de la terre rare s'accompagne aussi d'une diminution de la T_N (voir figure 30) [92]. Du point de vue optique, T. Arima et *Coll.* ont montré par des mesures de conductivité optique que LFO possède un gap direct de 2 eV [29].

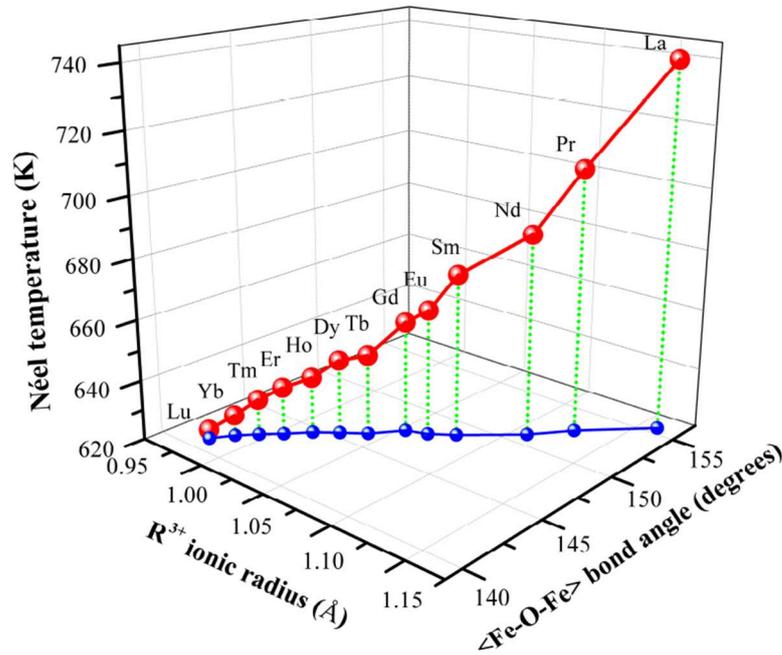


Figure 30 : L'évolution de la température de Néel en fonction du rayon ionique du cation A et l'angle Fe-O-Fe, adaptée de [92].

B. LaFeO_3 sous forme couche mince :

Diverses études ont été réalisées sur LFO déposé sous forme de couche mince sur différents substrats oxydes afin d'étudier l'effet de la contrainte sur la croissance ainsi que les propriétés physiques du LFO. J. Seo et ses *Coll.* se sont intéressés à étudier l'effet du substrat sur l'orientation du LFO [93]. Cette étude consiste à déposer les films de LFO par MBE sur un substrat de STO et de MgO. Le film LFO déposé sur STO adopte deux domaines orientés à 90° relatives à la relation d'épitaxie suivante $[110]_o // [001]_c$ et $[001]_o // [100]_c$ ou $[001]_o // [010]_c$ selon la symétrie $Pbnm$ (voir figure 31(a)). Cependant, le film déposé sur MgO adopte un variant secondaire orienté suivant la relation $[001]_o // [001]_c$ comme reporté sur la figure 31(b). Un an après, L. Bi et *Coll.* ont mené une analyse combinée de diffractions des rayons X et de microscopie électronique en transmission TEM sur LFO déposé sur STO (001) par PLD [94]. Cette analyse a mis en évidence la présence de deux variants orientés respectivement suivant $(110)_{\text{LFO}}$ et $(001)_{\text{LFO}}$.

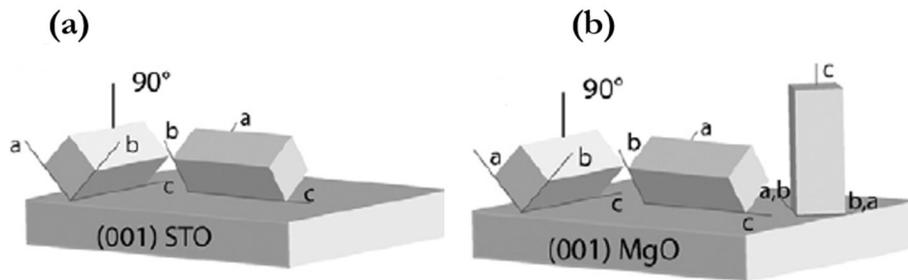


Figure 31 : Représentation graphique du : (a) LFO orienté $(hk0)$ sur un substrat STO (001), (b) LFO orienté $(hk0)$ et (001) sur un substrat MgO (001), adaptée de [93].

L'étude des propriétés électroniques d'interface a été réalisée par P. Xu et *Coll.* en déposant LFO sur un substrat STO de terminaison TiO_2 [95]. De façon analogue à l'hétérostructure LAO/STO et LVO/STO, il a été mis en évidence qu'une épaisseur de 4 mailles atomiques de LFO est nécessaire afin de rendre l'interface métallique. En effet, une chute très abrupte de la résistance observée à partir de 3 mailles atomiques indique la présence d'une transition métal-isolant. Ce qui diffère par rapport aux autres systèmes est une relativement faible densité de porteurs de charge lorsque l'épaisseur de LFO augmente. L'évolution de la densité de porteurs de charge en fonction de l'épaisseur indique qu'ils sont confinés à l'interface LFO/STO. Pour expliquer ce phénomène, une analyse de composition chimique à l'échelle atomique à l'aide de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) montre la présence des imperfections et d'inter-diffusions cationiques à l'interface. Une diffusion du lanthane sur la profondeur d'une maille atomique a été

mesurée. De plus, ils ont mis en évidence théoriquement que l'inter-diffusion La/Sr et Fe/Ti se comportent comme des dopants de type-p limitant ainsi la conductivité à l'interface LFO/STO.

Du point de vue optique, Scafetta et *Coll.* ont étudié les différentes transitions au sein du LFO à l'aide des calculs DFT [96]. En effet, comme présenté sur la structure de bande (voir figure 32(a)), trois transitions optiques ont été obtenues. Au point T, une bande interdite de 1.89 eV correspond à une transition directe entre le maximum de la bande de valence liée à l'orbitale 2p de l'oxygène (VB) et le minimum de la bande de conduction liée à l'orbitale t_{2g} du Fe (CB1). Une transition indirecte de 2.91 eV a été déterminée entre la bande de valence située au point T et la bande de conduction liée à l'orbitale t_{eg} du Fe (CB2) localisée au point Γ . A haute énergie, une deuxième transition optique directe de 3.14 eV entre VB et le minimum de la bande de conduction liée à l'orbitale t_{eg} (CB2) a été détectée au point T. Ils ont de plus déterminé le coefficient d'absorption théorique afin d'étudier le type de chaque transition optique. A l'aide du modèle de Tauc (figure 32(b)), il a été démontré que la première transition correspond à une transition directe interdite. Or, selon les règles de Hund, ce genre de transition optique n'est pas permise. Cependant, la forte hybridation entre l'orbital 2p et 3d rend cette transition possible. La seconde transition correspond à une transition indirecte permise. Ceci a été comparé expérimentalement avec un film de LFO déposé sur STO qui montre la présence d'un gap direct de 2.34 eV et une transition indirecte permise à 3.38 eV (figure 32 (c)). De plus, l'effet de la contrainte épitaxiale a été également étudié sur les propriétés optiques. Les contraintes compressives sur l'absorption optique du LFO reste négligeable tandis qu'une diminution du gap optique de ~ 0.02 eV a été observé dans le cas d'une contrainte en tension.

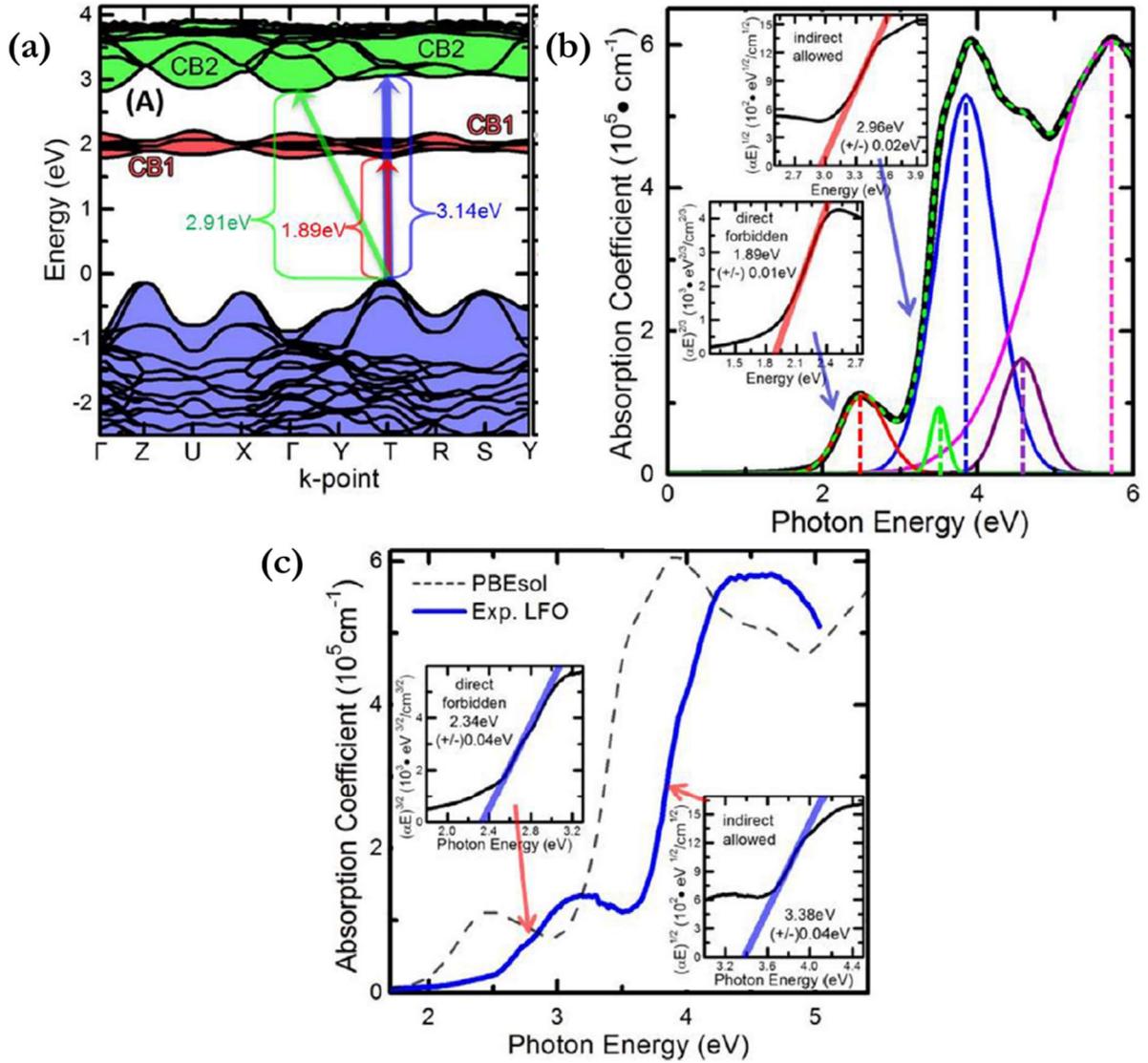


Figure 32: (a) Structure de bande calculée théoriquement du LaFeO₃. (b) Le coefficient d'absorption théorique du LFO. En insert, le modèle de Tauc relatif à une transition directe interdite à 1.89 eV et une transition indirecte permise à 2.96 eV. (c) Comparaison entre les coefficients d'absorption expérimental (spectre bleu) et théorique (spectre noir) du LFO, adaptée de [96].

Enfin, l'effet de la stœchiométrie cationique sur l'absorption optique du LFO a été également étudié par Scafetta et *coll.* Cette étude révèle que le LFO lacunaire en fer montre une diminution de l'absorption optique [96]. Comme déjà discuté auparavant, les transitions optiques dérivent des bandes de l'oxygène et du fer et la diminution de l'absorption optique est interprétée par la diminution de la densité d'état du t_{2g} et t_{eg} . En revanche, le LFO lacunaire en lanthane ne montre aucune différence significative au niveau de l'absorption optique.

En conclusion, ce travail de thèse s'inscrit dans l'étude d'un nouveau type des cellules photovoltaïques basées sur les hétérostructures tout oxyde. Etant donné que la mise en forme en couche mince des matériaux conduit à l'apparition de propriétés particulières et différentes de celles des matériaux massifs, on s'est intéressé dans un premier temps à optimiser la croissance des matériaux envisagés sous forme de couche mince sur un substrat adapté structurellement. Durant ce travail, on a étudié tout d'abord l'évolution des propriétés optoélectroniques du SrVO_3 en fonction de la température de croissance ainsi que l'effet de la contrainte épitaxiale exercée par différents substrats oxydes comme le SrTiO_3 , LaAlO_3 et LSAT orienté (001). Ensuite, on a étudié les propriétés des interfaces entre LaVO_3 avec le SrTiO_3 , leurs effets sur les propriétés optiques telle que la bande interdite. Ainsi, on a établi les liens entre la structure cristalline et les propriétés physiques des matériaux nécessaires afin de contrôler et de comprendre les interfaces actives. Dans un deuxième temps, la même étude est menée sur LaFeO_3 avec SrTiO_3 afin d'élaborer des hétérostructures $\text{LaFeO}_3/\text{LaVO}_3$ et réaliser une ingénierie de différentes bandes interdites pour améliorer l'absorption optique de nos hétérostructures. Pour cela, différents types de caractérisations ont été effectués au sein du laboratoire CRISMAT telles que la caractérisation structurale par diffraction des rayons X, morphologique à l'aide d'un microscope à force atomique AFM, électriques par un système de mesure des propriétés physiques (PPMS) ainsi que la caractérisation optique réalisée en collaboration avec Christophe Labbé, Julien Cardin, Philippe Marie, Cédric Frilay et Sylvain Duprey du laboratoire CIMAP à Caen.

V. Bibliographie

- [1] J. Conti, P. Holtberg, J. Diefenderfer, A. LaRose, J. T. Turnure, et L. Westfall, « International Energy Outlook 2016 With Projections to 2040 », USDOE Energy Information Administration (EIA), Washington, DC (United States). Office of Energy Analysis, DOE/EIA-0484(2016), mai 2016. doi: 10.2172/1296780.
- [2] D. M. Chapin, C. S. Fuller, et G. L. Pearson, « A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power », *J. Appl. Phys.*, vol. 25, n° 5, p. 676-677, mai 1954, doi: 10.1063/1.1721711.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (Version 38) », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, n° 5, p. 565-572, 2011, doi: 10.1002/pip.1150.
- [4] J. A. Luceño-Sánchez, A. M. Díez-Pascual, et R. Peña Capilla, « Materials for Photovoltaics: State of Art and Recent Developments », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, n° 4, févr. 2019, doi: 10.3390/ijms20040976.
- [5] M. Izu *et al.*, « Continuous roll-to-roll amorphous silicon photovoltaic manufacturing technology », *AIP Conf. Proc.*, vol. 306, n° 1, p. 198, mai 2008, doi: 10.1063/1.45743.
- [6] M. A. Green *et al.*, « Solar cell efficiency tables (version 50) », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 25, n° 7, p. 668-676, 2017, doi: 10.1002/pip.2909.
- [7] L. Wang *et al.*, « Device Performance of the Mott Insulator LaVO₃ as a Photovoltaic Material », *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, n° 6, p. 064015, juin 2015, doi: 10.1103/PhysRevApplied.3.064015.
- [8] K. L. Chopra, P. D. Paulson, et V. Dutta, « Thin-film solar cells: an overview », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 12, n° 2-3, p. 69-92, 2004, doi: 10.1002/pip.541.
- [9] A. Blakers, N. Zin, K. R. McIntosh, et K. Fong, « High Efficiency Silicon Solar Cells », *Energy Procedia*, vol. 33, p. 1-10, janv. 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.05.033.
- [10] S. Niki *et al.*, « CIGS absorbers and processes », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 18, n° 6, p. 453-466, 2010, doi: 10.1002/pip.969.
- [11] T. Feurer *et al.*, « Progress in thin film CIGS photovoltaics – Research and development, manufacturing, and applications », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 25, n° 7, p. 645-667, 2017, doi: 10.1002/pip.2811.
- [12] D. BONNET, « THE CdTe THIN FILM SOLAR CELL - AN OVERVIEW », *Int. J. Sol. Energy*, vol. 12, n° 1-4, p. 1-14, janv. 1992, doi: 10.1080/01425919208909746.
- [13] K. D. G. I. Jayawardena, L. J. Rozanski, C. A. Mills, M. J. Beliaty, N. A. Nismy, et S. R. P. Silva, « 'Inorganics-in-Organics': recent developments and outlook for 4G polymer solar cells », *Nanoscale*, vol. 5, n° 18, p. 8411-8427, août 2013, doi: 10.1039/C3NR02733C.
- [14] Z. Xiao, X. Jia, et L. Ding, « Ternary organic solar cells offer 14% power conversion efficiency », 2017, doi: 10.1016/J.SCIB.2017.11.003.
- [15] S. Li *et al.*, « A Wide Band Gap Polymer with a Deep Highest Occupied Molecular Orbital Level Enables 14.2% Efficiency in Polymer Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, n° 23, p. 7159-7167, 13 2018, doi: 10.1021/jacs.8b02695.
- [16] A. B. Djurišić *et al.*, « Perovskite solar cells - An overview of critical issues », *Prog. Quantum Electron.*, vol. 53, p. 1-37, mai 2017, doi: 10.1016/j.pquantelec.2017.05.002.
- [17] J. F. Guillemoles, « The puzzle of Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) solar cells stability », *Thin Solid Films*, vol. 403-404, p. 405-409, févr. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01519-X.
- [18] A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, et H. Keppner, « Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells », *Science*, vol. 285, n° 5428, p. 692-698, juill. 1999, doi: 10.1126/science.285.5428.692.

- [19] I. Repins *et al.*, « 19·9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81·2% fill factor », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 16, n° 3, p. 235-239, 2008, doi: 10.1002/pip.822.
- [20] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop, « Solar cell efficiency tables (version 39) », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, n° 1, p. 12-20, 2012, doi: 10.1002/pip.2163.
- [21] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, et W. Warta, « Solar cell efficiency tables (version 37) », *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, n° 1, p. 84-92, 2011, doi: 10.1002/pip.1088.
- [22] P. Sinha, C. J. Kriegner, W. A. Schew, S. W. Kaczmar, M. Traister, et D. J. Wilson, « Regulatory policy governing cadmium-telluride photovoltaics: A case study contrasting life cycle management with the precautionary principle », *Energy Policy*, vol. 36, n° 1, p. 381-387.
- [23] « Record de rendement pour des cellules photovoltaïques organiques ». <https://www.futura-sciences.com/planete/actualites/energie-renouvelable-record-rendement-cellules-photovoltaïques-organiques-80308/> (consulté le juin 06, 2020).
- [24] N. Marinova, S. Valero, et J. L. Delgado, « Organic and perovskite solar cells: Working principles, materials and interfaces », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 488, p. 373-389, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2016.11.021.
- [25] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, et T. Miyasaka, « Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 17, p. 6050-6051, mai 2009, doi: 10.1021/ja809598r.
- [26] B. Salhi, Y. S. Wudil, M. K. Hossain, A. Al-Ahmed, et F. A. Al-Sulaiman, « Review of recent developments and persistent challenges in stability of perovskite solar cells », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 90, p. 210-222, juill. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.03.058.
- [27] NREL, « National Renewable Energy Laboratories », « Best Research-Cell Efficiency Chart », 2020. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [28] E. L. Unger *et al.*, « Hysteresis and transient behavior in current–voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, n° 11, p. 3690-3698, oct. 2014, doi: 10.1039/C4EE02465F.
- [29] T. Arima et Y. Tokura, « Optical Study of Electronic Structure in Perovskite-Type RMO₃ (R=La, Y; M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 64, n° 7, p. 2488-2501, juill. 1995, doi: 10.1143/JPSJ.64.2488.
- [30] T. Arima, Y. Tokura, et J. B. Torrance, « Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 23, p. 17006-17009, déc. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.17006.
- [31] H.-T. Zhang *et al.*, « High-Quality LaVO₃ Films as Solar Energy Conversion Material », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 14, p. 12556-12562, avr. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b16007.
- [32] M. Jellite *et al.*, « Investigation of LaVO₃ based compounds as a photovoltaic absorber », *Sol. Energy*, vol. 162, p. 1-7, mars 2018, doi: 10.1016/j.solener.2017.12.061.
- [33] E. Assmann, P. Blaha, R. Laskowski, K. Held, S. Okamoto, et G. Sangiovanni, « Oxide Heterostructures for Efficient Solar Cells », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, n° 7, p. 078701, févr. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.110.078701.
- [34] A. Ohtomo et H. Y. Hwang, « A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface », *Nature*, vol. 427, n° 6973, p. 423-426, janv. 2004, doi: 10.1038/nature02308.
- [35] A. Boileau *et al.*, « Tuning of the Optical Properties of the Transparent Conducting Oxide SrVO₃ by Electronic Correlations », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 7, n° 7, p. 1801516, 2019, doi: 10.1002/adom.201801516.
- [36] L. Zhang *et al.*, « Correlated metals as transparent conductors », *Nat. Mater.*, vol. 15, n° 2, p. 204-210, févr. 2016, doi: 10.1038/nmat4493.
- [37] A. Boileau *et al.*, « Optical and electrical properties of the transparent conductor SrVO₃ without long-range crystalline order », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, n° 2, p. 021905, janv. 2018, doi: 10.1063/1.5016245.

- [38] C. G. Granqvist, « Transparent Conductors as Solar Energy Materials: A Panoramic Review », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, n° 17, p. 1529-1598, 2007.
- [39] K. R. Poeppelmeier et J. M. Rondinelli, « Metals amassing transparency », *Nat. Mater.*, vol. 15, n° 2, p. 132-134, févr. 2016, doi: 10.1038/nmat4523.
- [40] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, et T. J. Marks, « Chemical and Thin-Film Strategies for New Transparent Conducting Oxides », *MRS Bull.*, vol. 25, n° 8, p. 45-51, août 2000, doi: 10.1557/mrs2000.150.
- [41] Q.-R. Li *et al.*, « Dimensional crossover in ultrathin buried conducting SrVO₃ layers », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 3, p. 035420, janv. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.035420.
- [42] P. Boullay *et al.*, « Microstructure and interface studies of LaVO₃/SrVO₃ superlattices », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 12, p. 125403, mars 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.125403.
- [43] P. M. Woodward, « Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations », *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 53, n° 1, p. 32-43, 1997, doi: 10.1107/S0108768196010713.
- [44] F. Galasso, « Perovskites and High T_c Superconductors », .
- [45] V. M. Goldschmidt, « Die Gesetze der Krystallochemie », *Naturwissenschaften*, vol. 14, n° 21, p. 477-485, mai 1926, doi: 10.1007/BF01507527.
- [46] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, et J.-M. Triscone, « Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures », *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 2, n° 1, p. 141-165, 2011, doi: 10.1146/annurev-conmatphys-062910-140445.
- [47] L. Q. Jiang *et al.*, « Prediction of lattice constant in cubic perovskites », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, n° 7, p. 1531-1536, juill. 2006, doi: 10.1016/j.jpcs.2006.02.004.
- [48] D. G. Schlom *et al.*, « Elastic strain engineering of ferroic oxides », *MRS Bull.*, vol. 39, n° 2, p. 118-130, févr. 2014, doi: 10.1557/mrs.2014.1.
- [49] H. Kroemer, « Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, n° 3, p. 783-793, oct. 2001, doi: 10.1103/RevModPhys.73.783.
- [50] H. Chen et A. J. Millis, « Charge transfer driven emergent phenomena in oxide heterostructures », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, n° 24, p. 243001, juin 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa6efe.
- [51] Y. Cao *et al.*, « Engineered Mott ground state in a LaTiO₃^{3+δ}/LaNiO₃ heterostructure », *Nat. Commun.*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, janv. 2016, doi: 10.1038/ncomms10418.
- [52] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, et H. Y. Hwang, « Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices », *Nature*, vol. 419, n° 6905, p. 378-380, sept. 2002, doi: 10.1038/nature00977.
- [53] S. Okamoto et A. J. Millis, « Electronic reconstruction at an interface between a Mott insulator and a band insulator », *Nature*, vol. 428, n° 6983, p. 630-633, avr. 2004, doi: 10.1038/nature02450.
- [54] P. Moetakef *et al.*, « Electrostatic carrier doping of GdTiO₃/SrTiO₃ interfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 23, p. 232116, déc. 2011, doi: 10.1063/1.3669402.
- [55] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, et H. Rogalla, « Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 20, p. 2920-2922, nov. 1998, doi: 10.1063/1.122630.
- [56] L. Yu et A. Zunger, « A polarity-induced defect mechanism for conductivity and magnetism at polar–nonpolar oxide interfaces », *Nat. Commun.*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, oct. 2014, doi: 10.1038/ncomms6118.
- [57] M. Brahlek *et al.*, « Opportunities in vanadium-based strongly correlated electron systems », *MRS Commun.*, vol. 7, n° 1, p. 27-52, févr. 2017, doi: 10.1557/mrc.2017.2.
- [58] B. L. Chamberland et P. S. Danielson, « Alkaline-earth vanadium (IV) oxides having the AVO₃ composition », *J. Solid State Chem.*, vol. 3, n° 2, p. 243-247, mai 1971, doi: 10.1016/0022-4596(71)90035-1.

- [59] I. H. Inoue, O. Goto, H. Makino, N. E. Hussey, et M. Ishikawa, « Bandwidth control in a perovskite-type 3d-correlated metal CaSrVO₃. I. Evolution of the electronic properties and effective mass », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 8, p. 4372-4383, août 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.4372.
- [60] D. E. McNally *et al.*, « Electronic localization in CaVO₃ films via bandwidth control », *Npj Quantum Mater.*, vol. 4, n° 1, p. 1-7, févr. 2019, doi: 10.1038/s41535-019-0146-3.
- [61] P. Dougier, J. C. C. Fan, et J. B. Goodenough, « Etude des propriétés magnétiques, électriques et optiques des phases de structure perovskite SrVO_{2.90} et SrVO₃ », *J. Solid State Chem.*, vol. 14, n° 3, p. 247-259, juill. 1975, doi: 10.1016/0022-4596(75)90029-8.
- [62] K. Yoshimatsu *et al.*, « Dimensional-crossover-driven metal-insulator transition in SrVO₃ ultrathin films », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, n° 14, p. 147601, avr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.147601.
- [63] V. Pardo et W. E. Pickett, « Electron confinement, orbital ordering, and orbital moments in oxide heterostructures », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 24, p. 245117, juin 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.245117.
- [64] M. Gu, S. A. Wolf, et J. Lu, « Two-Dimensional Mott Insulators in SrVO₃ Ultrathin Films », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, n° 7, p. 1300126, 2014, doi: 10.1002/admi.201300126.
- [65] A. Fouchet *et al.*, « Interface chemical and electronic properties of LaAlO₃/SrVO₃ heterostructures », *J. Appl. Phys.*, vol. 123, n° 5, p. 055302, févr. 2018, doi: 10.1063/1.4998004.
- [66] A. Fouchet *et al.*, « Study of the electronic phase transition with low dimensionality in SrVO₃ thin films », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 212, p. 7-13, oct. 2016, doi: 10.1016/j.mseb.2016.07.009.
- [67] G. Wang *et al.*, « Role of disorder and correlations in metal-insulator transition in ultrathin SrVO₃ films », *Phys. Rev. B*, vol. 100, n° 15, p. 155114, oct. 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.155114.
- [68] S. Miyasaka, Y. Okimoto, M. Iwama, et Y. Tokura, « Spin-orbital phase diagram of perovskite-type RVO₃ (R=rare-earth ion or Y) », *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 100406, sept. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.100406.
- [69] S. Geller, « Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. Rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites », *Acta Crystallogr.*, vol. 10, n° 4, Art. n° 4, avr. 1957, doi: 10.1107/S0365110X57000778.
- [70] F. Bertaut et F. Forrat, « Sur les déformations dans les pérovskites à base de terres rares et d'éléments de transition trivalents », *J Phys Radium*, vol. 17, n° 2, p. 129-131, 1956, doi: 10.1051/jphysrad:01956001702012900.
- [71] H. L. Yakel, « On the structures of some compounds of the perovskite type », *Acta Crystallogr.*, vol. 8, n° 7, p. 394-398, 1955, doi: 10.1107/S0365110X55001291.
- [72] N. Shirakawa et M. Ishikawa, « Anomalous Diamagnetism of a Perovskite LaVO₃ », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 4B, p. L755, avr. 1991, doi: 10.1143/JJAP.30.L755.
- [73] P. Bordet *et al.*, « Structural Aspects of the Crystallographic-Magnetic Transition in LaVO₃ around 140 K », *J. Solid State Chem.*, vol. 106, n° 2, p. 253-270, oct. 1993, doi: 10.1006/jssc.1993.1285.
- [74] H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura, et T. Asada, « Orbital and spin orderings in YVO₃ and LaVO₃ in the generalized gradient approximation », *Phys. Rev. B*, vol. 53, n° 19, p. 12742-12749, mai 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.53.12742.
- [75] D. B. Rogers, A. Ferretti, D. H. Ridgley, R. J. Arnott, et J. B. Goodenough, « Single-Crystal Growth and Properties of the Perovskites LaVO₃ and YVO₃ », *J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 3, p. 1431-1432, mars 1966, doi: 10.1063/1.1708499.
- [76] N. H. Hur, S. H. Kim, K. S. Yu, Y. K. Park, J. C. Park, et S. J. Kim, « Structural and magnetic properties of the anion-deficient LaVO_{3-δ} », *Solid State Commun.*, vol. 92, n° 6, p. 541-546, nov. 1994, doi: 10.1016/0038-1098(94)90494-4.
- [77] W. Choi, T. Sands, et K.-Y. Kim, « Epitaxial growth of semiconducting LaVO₃ thin films », *J. Mater. Res.*, vol. 15, n° 1, p. 1-3, janv. 2000, doi: 10.1557/JMR.2000.0001.

- [78] Y. Hotta, Y. Mukunoki, T. Susaki, H. Y. Hwang, L. Fitting, et D. A. Muller, « Growth and epitaxial structure of LaVO_x films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 3, p. 031918, juill. 2006, doi: 10.1063/1.2227786.
- [79] L. Fitting Kourkoutis, Y. Hotta, T. Susaki, H. Y. Hwang, et D. A. Muller, « Nanometer scale electronic reconstruction at the interface between LaVO₃ and LaVO₄ », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, n° 25, p. 256803, déc. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.256803.
- [80] H. Rotella *et al.*, « Octahedral tilting in strained LaVO₃ thin films », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 18, p. 184101, mai 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.184101.
- [81] Y. Hotta, T. T. Susaki, et H. Y. Hwang, « Polar discontinuity doping of the LaVO₃/SrTiO₃ interface. », *Phys. Rev. Lett.*, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.236805.
- [82] H. Rotella *et al.*, « Two components for one resistivity in LaVO₃/SrTiO₃heterostructure », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, n° 9, p. 095603, févr. 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/9/095603.
- [83] G. H. Jonker et J. H. Van Santen, « Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure », *Physica*, vol. 16, n° 3, p. 337-349, mars 1950, doi: 10.1016/0031-8914(50)90033-4.
- [84] S. M. Khetre, H. V. Jadhav, P. N. Jagdale, S. R. Kulal, et S. R. Bamane, « Studies on electrical and dielectric properties of LaFeO₃ », 2011. /paper/Studies-on-electrical-and-dielectric-properties-of-Khetre-Jadhav/c6e80cc22de4de6dd734eaf04341889a8b2f9809 (consulté le mars 13, 2020).
- [85] G. V. S. Rao, B. M. Wanklyn, et C. N. R. Rao, « Electrical transport in rare earth orthochromites, -manganites and -ferrites », in *Solid State Chemistry*, vol. Volume 4, 0 vol., WORLD SCIENTIFIC, 1995, p. 365-378.
- [86] N. N. Toan, S. Saukko, et V. Lantto, « Gas sensing with semiconducting perovskite oxide LaFeO₃ », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 327, n° 2, p. 279-282, avr. 2003, doi: 10.1016/S0921-4526(02)01764-7.
- [87] S. Acharya, J. Mondal, S. Ghosh, S. K. Roy, et P. K. Chakrabarti, « Multiferroic behavior of lanthanum orthoferrite (LaFeO₃) », *Mater. Lett.*, vol. 64, n° 3, p. 415-418, févr. 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2009.11.037.
- [88] S. Javaid et M. Javed Akhtar, « Pressure-induced magnetic, structural, and electronic phase transitions in LaFeO₃: A density functional theory (generalized gradient approximation) + U study », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 2, p. 023704, juill. 2014, doi: 10.1063/1.4887802.
- [89] J. B. Goodenough, « Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 67, n° 11, p. 1915–1993, sept. 2004, doi: 10.1088/0034-4885/67/11/R01.
- [90] J. W. Seo, E. E. Fullerton, F. Nolting, A. Scholl, J. Fompeyrine, et J.-P. Locquet, « Antiferromagnetic LaFeO₃ thin films and their effect on exchange bias », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, n° 26, p. 264014, juin 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/26/264014.
- [91] C. Boekema, P. C. Jonker, G. Filoti, F. Van Der Woude, et G. A. Sawatzky, « Super transfer in doped LaFeO₃ », *Hyperfine Interact.*, vol. 7, n° 1, p. 45-60, mars 1979, doi: 10.1007/BF01021491.
- [92] Z.-Q. Wang, Y.-S. Lan, Z.-Y. Zeng, X.-R. Chen, et Q.-F. Chen, « Magnetic structures and optical properties of rare-earth orthoferrites RFeO₃ (R = Ho, Er, Tm and Lu) », *Solid State Commun.*, vol. 288, p. 10-17, févr. 2019, doi: 10.1016/j.ssc.2018.11.004.
- [93] J. W. Seo, C. Dieker, J. Fompeyrine, H. Siegwart, et J.-P. Locquet, « Structural domains in antiferromagnetic LaFeO₃ thin films », *Int. J. Mater. Res.*, vol. 97, n° 7, p. 943-947, juill. 2006, doi: 10.3139/146.101323.
- [94] « Orientation control and self-assembled nanopyramid structure of LaFeO₃ films epitaxially grown on SrTiO₃(001) substrates: Applied Physics Letters: Vol 95, No 12 ». <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3222912> (consulté le mars 14, 2020).

- [95] P. Xu *et al.*, « Reversible Formation of 2D Electron Gas at the LaFeO₃ /SrTiO₃ Interface via Control of Oxygen Vacancies », *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla*, vol. 29, n° 10, mars 2017, doi: 10.1002/adma.201604447.
- [96] M. D. Scafetta, A. M. Cordi, J. M. Rondinelli, et S. J. May, « Band structure and optical transitions in LaFeO₃: theory and experiment », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, n° 50, p. 505502, nov. 2014, doi: 10.1088/0953-8984/26/50/505502.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées afin de réaliser ce travail de thèse. Dans un premier temps, nous verrons la technique utilisée pour faire croître les différents films minces d'oxyde. Dans un deuxième temps, les différentes techniques de caractérisation utilisées seront décrites. La croissance et les différentes caractérisations ont été réalisées au sein du laboratoire CRISMAT, à l'exception de l'étude des propriétés optiques qui a été effectuée en collaboration avec le laboratoire CIMAP (Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique) et les mesures de photoconductivité réalisées au laboratoire ICUBE en collaboration avec Thomas Fix.

I. Synthèse des couches minces :

Les techniques classiques de la croissance des matériaux sous forme de couche mince sur un substrat adapté structurellement se divisent, par leurs principes de fonctionnement, en deux types.

Le premier type, largement utilisé dans l'industrie, se base sur le dépôt en phase vapeur des précurseurs organiques-inorganiques, sous une atmosphère réductrice, véhiculés par la suite à l'aide d'un gaz porteur afin d'être déposés sous forme de couche mince sur le substrat. Le dépôt en phase vapeur CVD (chemical vapor deposition) et ses dérivées comme MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) ainsi que PCEVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) en sont des exemples.

Le deuxième type se base sur la génération d'un jet d'atomes ou d'ions, au moyen d'une impulsion thermique, mécanique ou lumineuse sur une cible céramique vers un substrat adapté. On peut mentionner, par exemple, l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique (Sputtering), l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et l'ablation laser pulsé (PLD). Cette dernière technique est celle utilisée lors de cette thèse que l'on va décrire plus précisément.

A. Principe de l'ablation laser pulsé :

Le processus de dépôt par PLD se fait en plusieurs étapes dont chaque étape joue un rôle primordial afin d'assurer une croissance homogène et uniforme. Ainsi, le processus est classé selon les quatre étapes suivantes [1]:

1. Ablation de la cible : interaction laser-matière

Le faisceau laser incident pénètre dans la cible en transmettant une partie de son énergie aux couches surfaciques de la cible, dont la profondeur de pénétration au sein de la cible dépend de l'énergie du laser. L'énergie du laser absorbée est convertie en excitation électronique créant ainsi des électrons libres dans la matrice de la cible. Les électrons libres générés entrent en collision avec les atomes de la cible et communiquent une partie de leur énergie à ces derniers. Ceci conduit à une évaporation de la cible sous forme de plasma [1].

2. Formation du plasma

Suite à l'impact du laser, la matière éjectée est composée d'un mélange d'atomes neutres, ions et d'électrons formant ainsi un plasma. La distribution spatiale du plasma, ainsi que sa forme, dépendent fortement de la pression atmosphérique au sein de l'enceinte. En effet, l'expansion du plasma sous vide se révèle adiabatique de telle manière que les différentes espèces éjectées subissent peu de collisions. La pression partielle dans l'enceinte peut être ajustée en introduisant de l'oxygène ou un gaz inerte tel que le diazote. Il est ainsi possible de contrôler l'expansion et la taille du plasma. En effet, les espèces sous forme de plasma entrent en collision avec le gaz présent dans l'enceinte ralentissant ainsi leur vitesse de déplacement.

3. Dépôt sur le substrat : interaction plasma-substrat

Cette étape du processus se révèle délicate et influe fortement sur la qualité cristalline des films déposés. En effet, les différentes espèces, éjectées de la cible, ayant suffisamment d'énergie arrivent sur la surface du substrat, et selon la température du substrat, se condensent pour former des agrégats qui serviront de germes pour la croissance des films. Néanmoins, lorsque les espèces sont très énergétiques, la surface du substrat risque d'être endommagée. Pour cela, il est donc important de créer un plasma bien thermalisé afin d'éviter la création des défauts au niveau du film déposé.

La croissance des films minces sur un substrat se base principalement sur l'interaction entre les atomes éjectés de la cible et ceux situés à la surface du substrat quel que soit la technique de dépôt utilisée. Lors de la croissance, un équilibre énergétique s'établit à la surface du substrat favorisant ainsi la croissance du film. Les premiers atomes, nommés ad-atomes, arrivant sur la surface du substrat, dont une partie est désorbée, s'accrochent dans un premier temps à un défaut cristallographique (macle, joint de grain, marche...) afin d'initier la croissance. Une fois les ad-atomes sont adsorbés, ils diffusent à la surface et se condensent pour former des germes par nucléation entraînant ainsi la croissance du film. La croissance dépend fortement de l'énergie

surfactive du substrat E_s et celle des germes E_g . Ainsi, la croissance du film peut adopter différents modes de croissance [2], [3] :

- **Modèle de Franck-Vander Merwe (2D)**

En terme d'énergie superficielle, dans ce mode de croissance, l'énergie de surface des germes est inférieure à celle de la surface du substrat ($E_s > E_g$). Ces derniers se condensent jusqu'à la formation d'une couche recouvrant toute la surface libre du substrat. Ensuite, les ad-atomes suivants forment la deuxième couche et cela entraîne une croissance bidimensionnelle couche atomique par couche atomique. On rencontre souvent ce mode de croissance dans la croissance des oxydes et des semi-conducteur **III-V**. Ainsi, il est fortement recherché dans la croissance des hétérostructures et les superréseaux exigeant la présence d'une interface plane et peu rugueuse (voir figure 1 (1)).

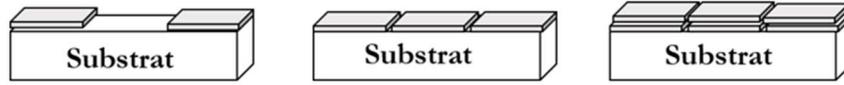
- **Modèle Volmer-Weber (3D)**

A contrario, dans ce mode de croissance, l'énergie de surface des germes est plus importante que celle du substrat ($E_s < E_g$). En effet, les atomes adsorbés se trouvent plus fortement liés entre eux, qu'avec la surface du substrat. Cela conduit, tout d'abord, à la nucléation en germe formant des îlots 3D à la surface du substrat qui coalescent par la suite pour former une couche atomique (figure 1 (2)).

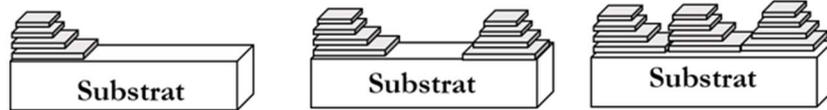
- **Modèle de Stranski-Krastanov (2D/3D)**

Ce mode de croissance combine à la fois les deux modes traités auparavant. La croissance est initiée par une croissance bidimensionnelle, celle-ci devient énergétiquement moins favorable en s'éloignant de la surface du substrat. Au-delà de quelques couches bidimensionnelles, la croissance des îlots 3D devient favorable. Ce changement d'un mode 2D vers 3D observé au-delà d'une épaisseur critique est la signature d'une relaxation de la contrainte favorisant ainsi la croissance des îlots (figure 1 (3)).

1. Modèle de Franck-Vander Merwe (2D)



2. Modèle Volmer-Weber (3D)



3. Modèle de Stranski-krastanov (2D/3D)



Figure 1 : Modes de croissance des films minces.

B. Ablation laser pulsé PLD : Paramètres expérimentaux

Le principe de fonctionnement de la technique de l'ablation laser pulsé consiste en l'évaporation d'une cible céramique, située au sein d'une enceinte sous atmosphère contrôlée à l'aide d'une impulsion laser. En pratique, un faisceau laser de haute énergie est focalisé selon un parcours optique grâce à une lentille convergente sur la cible désirée à travers un hublot faisant un angle de 45° avec la surface de la cible (voir figure 2). La cible céramique est placée sur un carrousel pouvant contenir jusqu'à huit cibles afin de déposer un empilement composé de différents matériaux sous forme de couche mince en un seul dépôt et sans avoir besoin de casser le vide entre chaque dépôt.

La préparation de la surface du substrat est aussi une étape importante afin d'assurer une croissance de haute qualité. Les substrats sont ainsi nettoyés avec de l'acétone et de l'éthanol. Ensuite, le substrat est collé à l'aide de laque d'argent sur un support chauffant connecté directement à un thermocouple permettant d'ajuster la température de substrat (température de

croissance T_G). La distance optimale entre le substrat et la cible, placés en vis-à-vis, doit être maintenue à quelques centimètres afin de déposer une couche homogène. Ensuite, une fois le substrat introduit dans l'enceinte de dépôt, le vide est réalisé à l'aide d'une pompe primaire, permettant d'atteindre 10^{-2} mbar, associée à une pompe turbo-moléculaire afin d'atteindre un vide secondaire de 10^{-8} mbar. A partir du moment où le vide désiré est atteint, la régulation de la température de croissance T_G de nos hétérostructures consiste en une remontée par incrément de 20 °C/min jusqu'à une température adéquate. Enfin, afin de contrôler la pression partielle dans l'enceinte, l'injection de l'oxygène au sein de l'enceinte est contrôlée par des régulateurs de débit massique.

La croissance de nos couches est assurée par un laser excimer KrF de (Lambda physik) générant des photons d'une longueur d'onde $\lambda = 248$ nm. L'énergie du laser peut être ajustée ainsi que la fréquence des impulsions qui a été variée entre 2 et 5 Hz suivant les films déposés. De plus, la focalisation du laser est réalisée par une lentille optique de telle manière que la cible est localisée sur le plan focal de la lentille. La cible est mise en rotation tout au long le dépôt de manière à ce que les impulsions du laser se répartissent sur une surface étendue de la cible plutôt qu'un point fixe afin d'assurer l'homogénéité de la composition du plasma et par conséquent une croissance homogène.

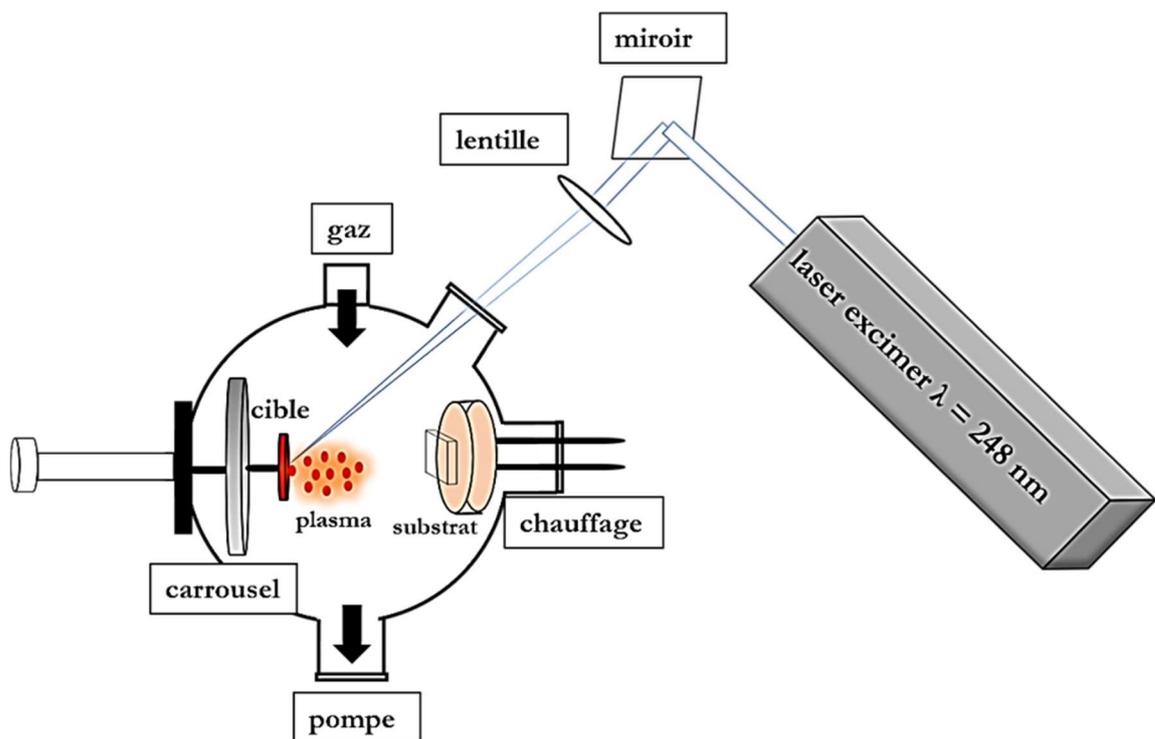


Figure 2 : Représentation schématique de la croissance par ablation laser pulsé (PLD).

II. Techniques de caractérisations structurales :

Une fois que les croissances par ablation laser pulsé ont été réalisées, l'analyse par diffraction des rayons X, dédiée à la caractérisation des propriétés structurales, a été effectuée sur l'ensemble des échantillons afin de vérifier la qualité de dépôt. Cette technique, non-destructive, permet de déterminer la qualité cristalline des films synthétisés, leur orientation par rapport au substrat et également, la contrainte épitaxiale exercée par celui-ci.

A. Interaction rayonnement X- matière

Un milieu cristallin est un ensemble d'atomes, organisés suivant un réseau périodique tridimensionnel défini par trois vecteurs fondamentaux \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} définissant ainsi une maille élémentaire. Ces vecteurs sont décrits par trois longueurs a , b et c appelées paramètres de maille et également par trois angles α , β et γ donnant lieu à 7 symétries réalisées par 14 modes de réseau dits de Bravais. La maille élémentaire rassemble tous les atomes du système selon un motif attaché à chaque nœud du réseau. En effet, tout plan passant par trois nœuds est appelé « plan réticulaire ». Tenant maintenant compte de la périodicité du réseau, il existe une infinité de plans identiques parallèles entre eux et équidistants. Ces derniers constituent une famille de plans réticulaires caractérisés par trois indices de Miller (hkl) et également séparés d'une distance inter-réticulaire d_{hkl} .

Le principe de cette technique consiste à irradier le réseau cristallin par un faisceau de rayons X ayant une longueur d'onde de même ordre de grandeur que la distance inter-réticulaire (figure 3). Une fois le faisceau incident interagit avec le réseau cristallin, une partie sera diffractée créant ainsi des interférences constructives ou destructives. Afin de mettre un plan atomique en position de diffraction, une interférence constructive pour une famille de plans réticulaires (hkl) est nécessaire. En effet, la différence de marche δ entre deux rayons diffractés par deux plans réticulaires, de la même famille, doit être un multiple entier la longueur d'onde λ du faisceau incident afin que les ondes diffractées restent en phase après la diffraction. Ceci se traduit par la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad (\text{équation II. 1})$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, θ l'angle entre les plans en position de diffraction et le faisceau diffracté, λ est la longueur d'onde du faisceau incident et n l'ordre de diffraction. Il est

donc possible à partir de cette loi, d'accéder à la distance d_{hkl} séparant deux plans d'une même famille ainsi que le paramètre de maille hors du plan de la phase obtenue.

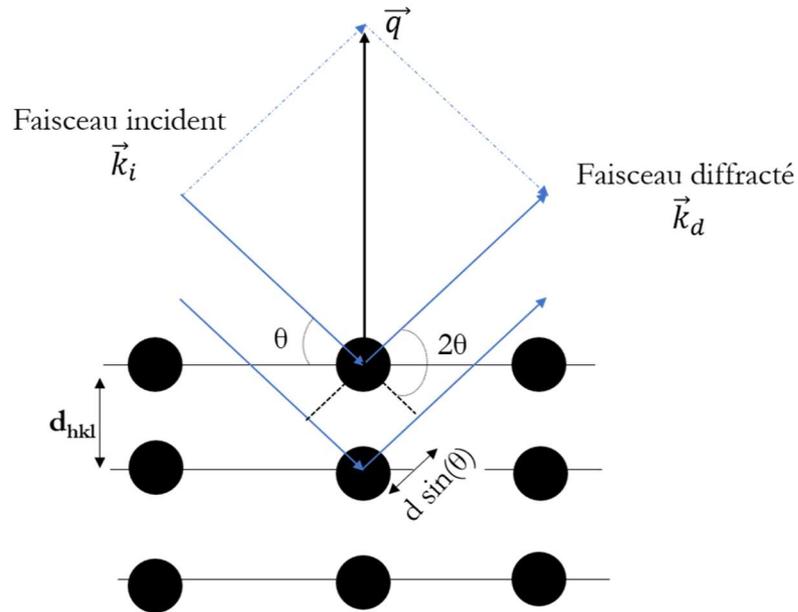


Figure 3 : Représentation de la loi de Bragg illustrant la diffraction du faisceau incident par une famille de plan réticulaires.

B. Réseau réciproque

Le réseau réciproque RR permet d'accéder à l'espace images de diffraction. Ce réseau réciproque est de nature géométrique, composé, comme le réseau réel, de trois vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* de base :

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{(\vec{b} \wedge \vec{c}) \cdot \vec{a}}$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{(\vec{b} \wedge \vec{c}) \cdot \vec{a}}$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{(\vec{b} \wedge \vec{c}) \cdot \vec{a}}$$

La condition de diffraction correspondante est exprimée à travers trois conditions de Laue définis par :

$$\vec{q} \cdot \vec{a}^* = h$$

$$\vec{q} \cdot \vec{b}^* = k$$

$$\vec{q} \cdot \vec{c}^* = l$$

Où $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ est le vecteur de diffusion tel que \vec{k}_d et \vec{k}_i sont respectivement les vecteurs du faisceau diffracté et incident. Le vecteur \vec{q} est donc perpendiculaire à la famille de plans (hkl) en position de diffraction. Or, la position du nœud du réseau réciproque est située à l'extrémité de \vec{q} . Plus précisément, comme illustré sur la figure 4, les nœuds du réseau réciproque se trouvent à l'intersection du RR centré à l'extrémité de \vec{k}_i et la sphère d'Ewald de rayon \vec{k}_i . Dans le cas d'une réflexion symétrique, ω (angle d'incidence) = θ (angle de diffraction), le vecteur de diffusion \vec{q} est perpendiculaire à la surface de l'échantillon (figure 4 (a)). En revanche, dans le cas d'une réflexion asymétrique $\omega \neq \theta$, le vecteur de diffraction est perpendiculaire à la famille de plans en position de diffraction (figure 4 (b)).

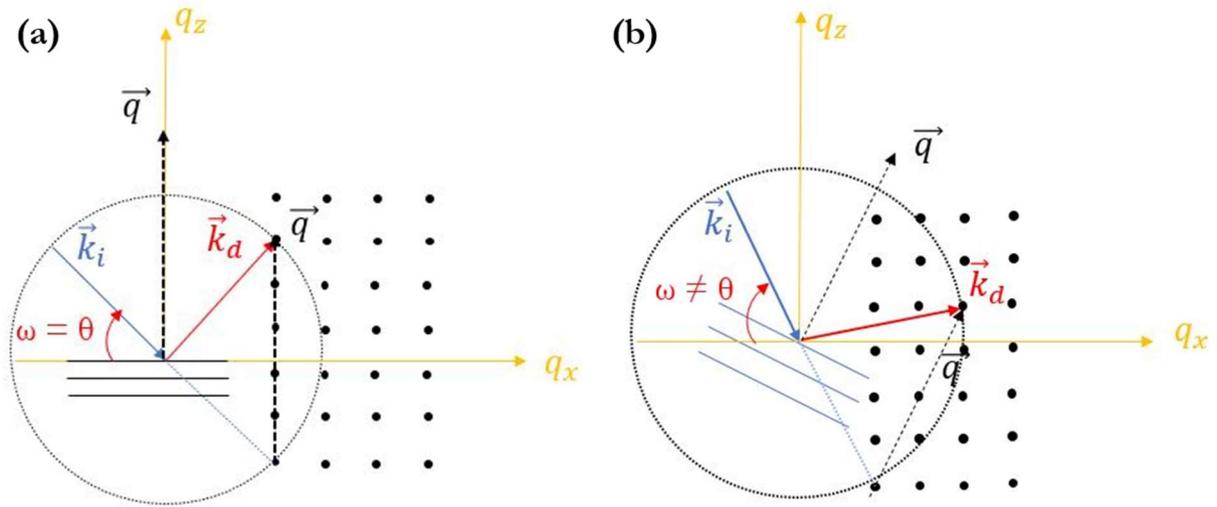


Figure 4 : Représentation schématique de la construction de la sphère d'Ewald d'une réflexion (a) symétrique (b) asymétrique.

C. Configurations de mesures : scans dans le réseau réciproque

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'étude des propriétés structurales de nos échantillons réalisés par la technique PLD a été effectuée par un diffractomètre 4 cercles D8 discover (BRUKER). Ce dispositif est composé d'une source à rayon X et un monochromateur Johansson Ge (111) permettant de produire un faisceau incident parallèle et monochromatique caractérisé par une longueur d'onde $\lambda_{k\alpha_1} = 1.54059 \text{ \AA}$. Un cercle d'Euler au centre duquel est placé l'échantillon

et auquel on accorde 3 positions (x,y,z) en rotation autour d'axes Eulériens (ψ, φ) permettant ainsi d'accéder à la fois à des réflexions symétriques et asymétriques (figure 5).

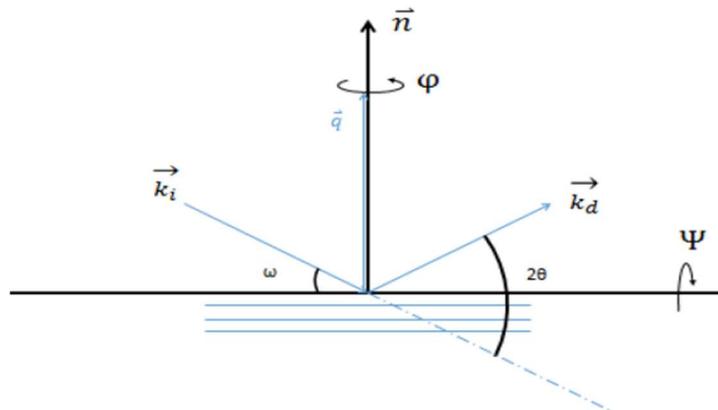


Figure 5 : Diffractomètre 4 cercles.

Du point de vue expérimental il existe différentes configurations de mesure dont chacune d'entre elles permet d'accéder à une propriété structurale spécifique comme il sera développé dans la suite :

- **ω -scan « rocking curve »**

Dans cette configuration, en variant l'angle d'incidence ω du faisceau de rayon X tout en fixant la position angulaire du détecteur à 2θ , on parcourt un arc centré sur la normale à la surface de l'échantillon de telle manière que la norme du vecteur de diffusion $|\vec{q}|$ reste constante au cours du scan, cependant, sa direction varie (figure 6). Ce mode de balayage permet de déterminer la mosaïcité du matériau à l'aide de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction. Comme illustré sur la figure 6 (a), plus les plans atomiques sont désorientés par rapport à la normale, plus la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction est importante. A contrario, dans le cas d'un monocristal parfait (voir figure 6 (b)), l'alignement des plans atomiques se traduit par un pic de diffraction étroit et bien défini. De plus, ce type de balayage est utilisé pour réaliser des scans quasi-horizontaux du nœud du réseau réciproque [4].

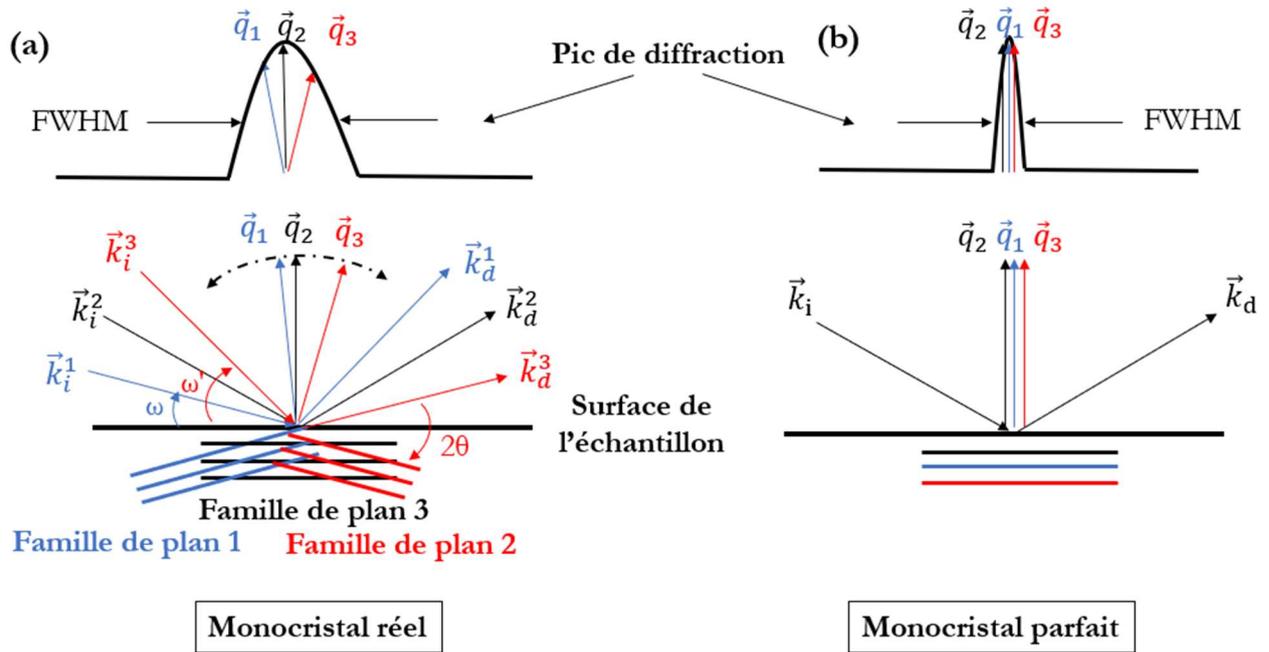


Figure 6 : Représentation graphique d'un ω -scan pour différentes familles de plans cristallins dans (a) un monocristal réel et (b) un monocristal parfait.

- **θ - 2θ scan « Bragg-Brentano »**

Dans cette configuration de mesure, on varie respectivement la position du tube de rayons X ainsi que la position angulaire du détecteur. En augmentant simultanément l'angle d'incidence ω et de détection θ , le vecteur de diffusion \vec{q} reste normal à la surface de l'échantillon. Cependant, la norme de ce dernier varie. Ce mode de balayage permet d'accéder uniquement aux plans cristallographiques parallèles à la surface de l'échantillon. En effet, comme illustré sur la figure 7(a), le scan $\theta - 2\theta$ permet d'accéder au pic de diffraction du film déposé ainsi que celui du substrat. On observe également la présence des oscillations d'épaisseurs finies (figure 7 (b)). Ces dernières sont liées aux interférences des faisceaux diffractés par l'interface film/substrat et la surface du film déposé. L'ajustement mathématique de ces oscillations permet d'accéder au nombre de mailles atomiques déposées et donc l'épaisseur du film par :

$$I = \left(\frac{\sin \left(2\pi N c \sin\left(\frac{\theta}{\lambda}\right) \right)}{\sin \left(2\pi c \sin\left(\frac{\theta}{\lambda}\right) \right)} \right)^2 \quad (\text{équation II.2})$$

Où N est le nombre de mailles atomique déposées au cours de la croissance et c est le paramètre de maille hors du plan. Ainsi, le produit N.c représente l'épaisseur du film déposé. Afin de déterminer l'incertitude Δc du paramètre de maille, les valeurs hautes et basses du paramètre de

maille c (C^+ et C^- comme illustré en insert de la figure 7 (b)) ont été déterminées en définissant un intervalle autour du maximum du pic de diffraction tel que $\Delta c = (C^+ - C^-)/2$.

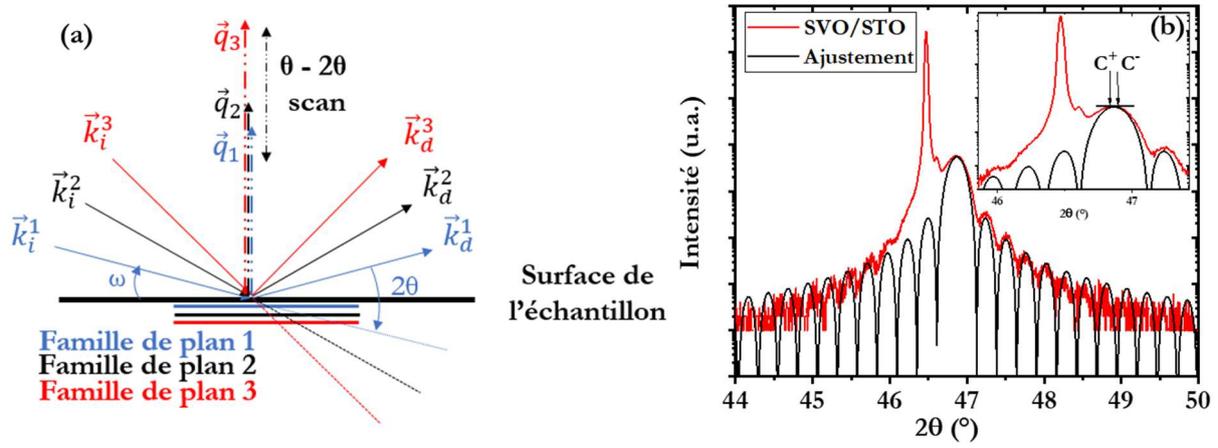


Figure 7 : (a) Représentation graphique d'un θ - 2θ scan pour différentes familles de plans parallèles à la surface de l'échantillon. (b) Exemple d'une réflexion symétrique effectuée sur un film mince de SrVO₃ synthétisé sur un substrat SrTiO₃ ainsi que l'ajustement mathématique des oscillations de Laue.

- **Cartographie du réseau réciproque « RSM : Reciprocal Space Mapping »**

La distribution de l'intensité diffractée $I = f(\omega, \theta)$ d'un nœud du réseau réciproque permet de cartographier le réseau réciproque d'une famille de plans (hkl) en position de diffraction. L'intensité mesurée est habituellement représentée dans le réseau réciproque en géométrie coplanaire à l'aide des composantes q_x et q_z liées à ω et θ par :

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos(2\theta - \omega) - \cos(\omega)] \quad (\text{équation II.3})$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(2\theta - \omega) + \sin(\omega)] \quad (\text{équation II.4})$$

Une cartographie du réseau réciproque RSM est constituée d'un ensemble de section à deux dimensions de l'intensité. La section transversale consiste à effectuer une succession de ω -scan (scan quasi-horizontale) pour différentes valeurs de 2θ permettant ainsi de décrire l'ensemble du nœud dans le plan (q_x, q_z). La section longitudinale consiste à réaliser un 2θ -scan pour différentes valeurs de ω . Le couplage des deux sections permet de décrire entièrement le nœud du réseau réciproque dans le plan (q_x, q_z) (voir figure 8).

En effet, la cartographie du réseau réciproque permet d'étudier la relaxation de la contrainte du film déposé par rapport au substrat et également d'accéder au paramètre de maille dans le plan.

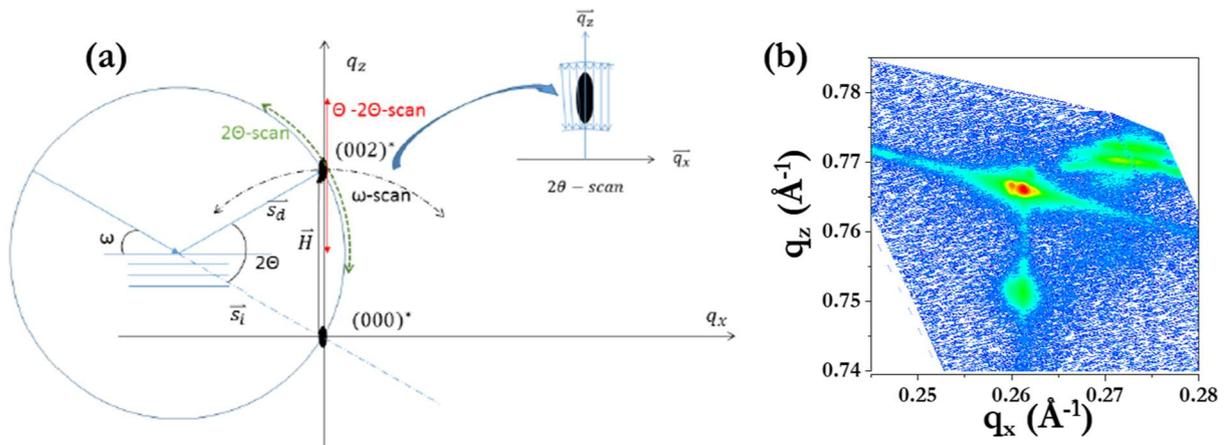


Figure 8 : (a) Représentation graphique illustrant les différents scans autour d'un nœud du réseau réciproque. (b) Cartographie d'une réflexion asymétrique de l'hétérostructure $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ illustrant une succession de 2θ -scan pour différentes valeurs de ω -scan.

- φ - scan

En cristallographie, la figure de pôle selon une direction cristallographique donnée est une manière de décrire les orientations cristallines du film par rapport au substrat. Les plans en position de diffraction sont situés à une position bien spécifique qu'il faut aller chercher en faisant un φ scan autour de la normale de l'échantillon. En faisant décrire à l'échantillon 360° autour de sa normale, on aura 4 pics situés respectivement à 0° , 90° , 180° , 270° pour une symétrie d'ordre 4 (voir figure 9(a)) pour le substrat et le film.

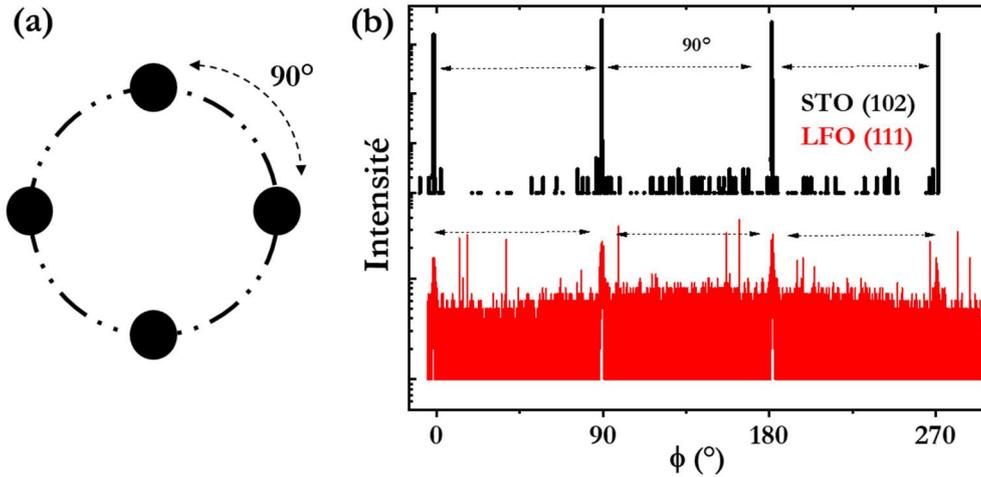


Figure 9 : (a) Représentation d'un φ -scan pour une symétrie d'ordre 4. (b) Exemple d'un φ -scan sur la réflexion (102) du substrat SrTiO₃ et la réflexion (111) du film LaFeO₃.

III. Caractérisation morphologique : Microscopie à force atomique (AFM)

L'étude de la morphologie de surface des films déposés par ablation laser pulsé a été effectuée à l'aide d'un microscope à force atomique AFM. Cette technique consiste à utiliser les interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon afin d'imager l'état de surface en 3 dimensions. L'analyse de surface peut être réalisée selon 3 modes de fonctionnement : (i) mode contact (ii) mode intermittent (mode Tapping) et (iii) mode sans contact. Durant ce travail de thèse, l'étude de l'état de surface a été réalisée en mode intermittent. En pratique, on fait osciller la pointe au voisinage de la surface à sa propre fréquence de résonance et avec une certaine amplitude. Une fois que la pointe interagit avec la surface, une variation de l'amplitude initiale et de la fréquence d'oscillation est engendrée. La variation d'amplitude de la pointe est déterminée en suivant la réflexion d'un faisceau laser focalisé sur la surface du levier et qui est ensuite détectée par une photodiode (figure 10 (a)). A l'état initial, le faisceau laser est focalisé au centre de la photodiode, cependant, lorsque la pointe entre en contact avec une surface, le levier s'infléchit à cause d'un gradient de force local induisant ainsi une déviation de la position du laser collecté par la photodiode. Ceci permet d'accéder à la rugosité de la surface et d'étudier également l'évolution de l'état de surface en fonction des conditions de croissance (figure 10 (b)).

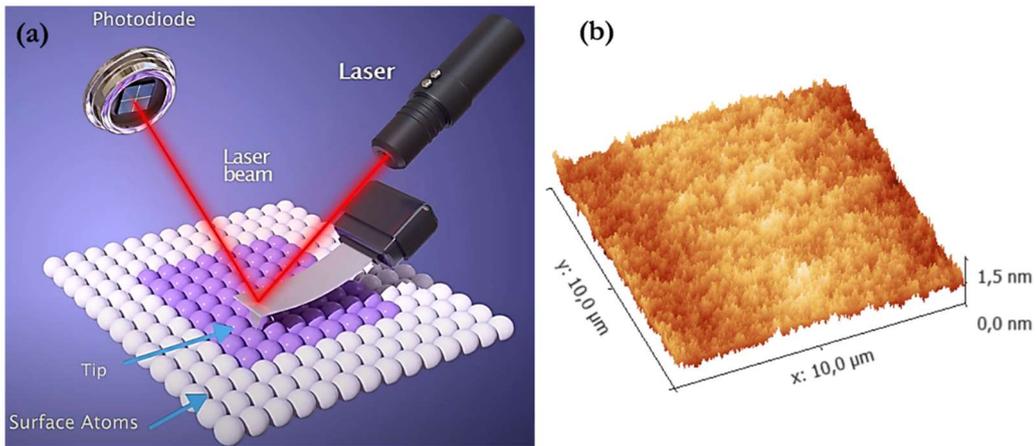


Figure 10 : (a) Représentation graphique de l'AFM [5]. (b) Morphologie de l'état de surface de l'hétérostructure LVO/STO.

IV. Caractérisation des propriétés électriques

Durant ce travail de thèse, l'étude des propriétés électriques des systèmes, qui fait suite aux caractérisations structurales et morphologiques, se révèle nécessaire afin de déterminer les propriétés de transport électrique. L'évolution de la résistance en fonction de la température permet de déterminer les modes de conduction électrique de nos échantillons. Ainsi, il est possible d'étudier les propriétés de transport telles que la densité des porteurs de charge n (cm^{-3}) et leur mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) en suivant l'évolution de la résistance sous l'effet d'un champ magnétique. Au cours de cette étude, la caractérisation des propriétés électriques a été effectuée à l'aide d'un système de mesures des propriétés physiques (PPMS) 9 T de la compagnie Quantum Design (figure 11).

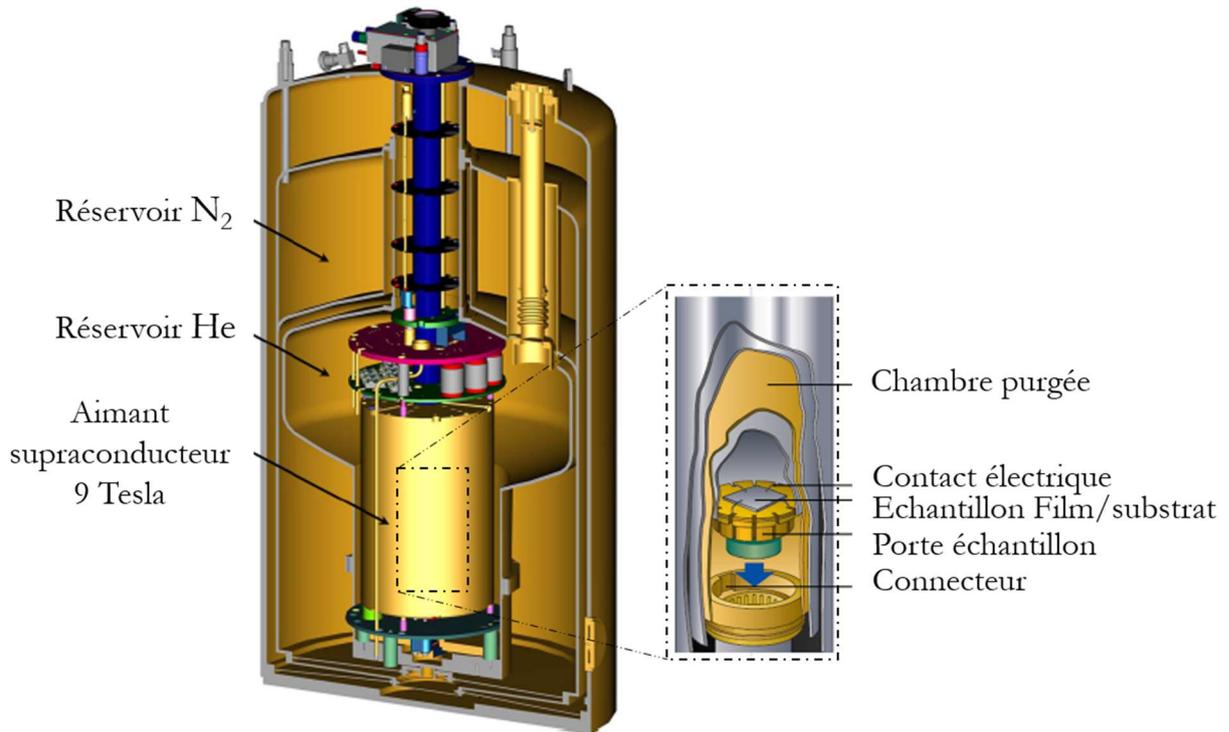


Figure 11 : Schéma illustratif d'un système de mesures des propriétés physiques (PPMS) 9 Tesla, adapté de [6].

A. Résistivité électrique

D'un point de vue expérimental, la mesure de la résistivité électrique en l'absence d'un champ magnétique est effectuée en configuration 4 pointes (figure 12). Or, contrairement à la configuration 2 pointes, elle présente l'avantage de s'affranchir à des résistances de contact et fils électriques qui perturbent les mesures de résistances intrinsèques. En pratique, les contacts électriques entre l'échantillon et le support de mesure ont été établis à l'aide d'une microsoudure à ultrasons de la compagnie West Bond. Les contacts utilisés sont à base d'un alliage aluminium-silicium assurant des connections échantillon/support de bonne qualité, notamment à l'interface film/substrat, et également possèdent une bonne tenue à basse température. Comme illustré sur la figure 12, le courant est injecté de I⁺ vers I⁻ tandis que le potentiel électrique est mesuré entre V⁺ et V⁻. La mesure consiste à étudier l'évolution de la résistance à l'aide d'un PPMS 9T entre 2 et 300K, dont la sensibilité de cet équipement permet d'accéder à des valeurs comprises entre 10⁻⁴ et 10⁷ Ω. La résistivité électrique est calculée à partir de la résistance mesurée en configuration 4 pointes à l'aide de la formule :

$$\rho = R \frac{l.t}{L} \text{ (équation II.5)}$$

Où t , l et L sont respectivement l'épaisseur, la largeur et la longueur de la zone conductrice. Or, du point de vue expérimentale dans le cas de nos interfaces, il est difficile de déterminer l'épaisseur effective de la zone conductrice dans le substrat de SrTiO_3 . Pour cela, on va s'intéresser uniquement à la résistance carré $R_s = \rho/t$ tel que :

$$R_s = R \frac{l}{L} \text{ (équation II.6)}$$

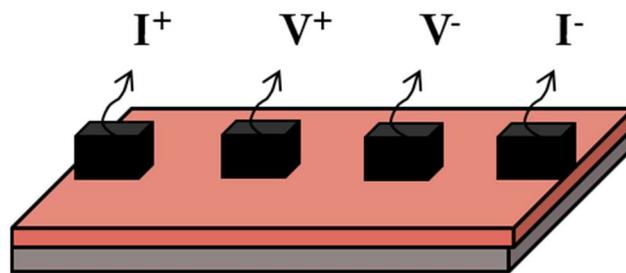


Figure 12 : Mesure de la résistance électrique d'un échantillon en configuration 4 pointes.

B. Magnétorésistance

L'étude de la magnétorésistance consiste à suivre l'évolution de la résistance en fonction du champ magnétique pour différente température. La magnétorésistance est définie par :

$$MR (\%) = \frac{R(H, T) - R(H = 0, T)}{R(H = 0, T)} * 100 \text{ (équation II.7)}$$

En présence d'un champ magnétique H perpendiculaire à la surface de l'échantillon, les porteurs de charge vont être déviés de leur trajectoire sous l'action de la force de Lorentz

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{H}.$$

C. Effet Hall

La mesure de l'effet Hall de nos échantillons a été effectuée en configuration Van Der Pauw (VDP). Comme illustré sur la figure 13 (a), il consiste à placer les contacts électriques aux 4 coins de l'échantillon. Ce genre de configuration permet de déterminer la résistance électrique longitudinale (résistance de Hall) R_{xx} . Sous l'effet de la force de Lorentz, les porteurs de charge se déplaçant à une vitesse \vec{v} suivant la densité de courant vont être déviés perpendiculairement induisant un champ électrique de Hall E_H et donc une résistance de Hall R_{xy} . Le coefficient de Hall R_H défini comme étant le coefficient directeur de $R_{xy} = f(H)$:

$$R_H = \frac{\Delta R_{xy}}{\Delta H} \text{ (équation II.8)}$$

Ceci permet de déterminer la densité de porteurs de charge à l'aide de l'équation $n = \frac{1}{R_H \cdot e}$ (équation II.9) ayant une mobilité $\mu = \frac{R_H}{R_S}$ (équation II.10).

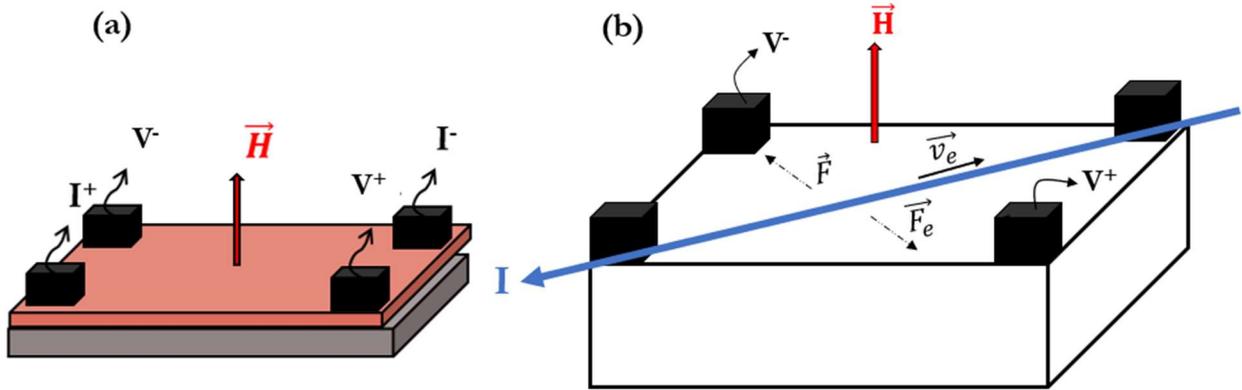


Figure 13 : (a) Schéma de la configuration Van Der Pauw. (b) Représentation de la mesure de l'effet Hall sous l'effet d'un champ magnétique H en configuration VDP.

V. Caractérisation des propriétés optiques :

A. Spectrophotomètre Perkin Elmer : Mesure de transmission et réflexion optique

Les propriétés optiques se présentent sous au moins trois effets qui sont la transmission, la réflexion et l'absorption. Ces trois effets peuvent être caractérisés par les paramètres suivant : Transmittance T, facteur de réflexion R, indice de réfraction n et également le coefficient d'absorption k.

Durant ce travail de thèse la transmission ainsi que la réflexion optique de nos échantillons ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 1050 Lambda UV-Vis-NIR et URA (Universal Reflectance Accessory). La mesure de la transmission optique consiste à envoyer un faisceau lumineux monochromatique sur l'échantillon. Du point de vue expérimental, le faisceau incident est préalablement divisé en deux, après son passage dans un monochromateur, à l'aide d'une séparatrice permettant d'irradier la zone de l'échantillon et également la zone de référence (voir figure 14). Ce dernier servira de référence afin de déterminer la transmission optique de

l'échantillon. En effet, avant chaque mesure, il est nécessaire de calibrer la transmission optique à 100 % en positionnant un matériau de référence tel que la silice fondue ayant une transmission de 95 %.

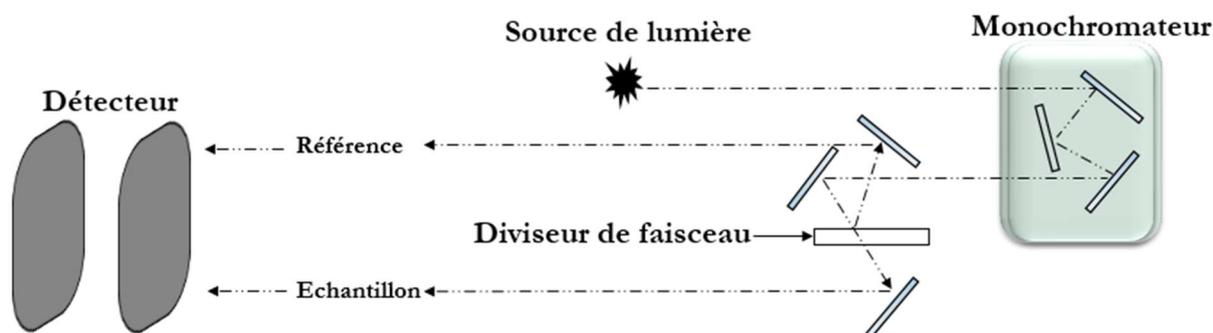


Figure 14 : Représentation schématique du spectrophotomètre Perkin Elmer 1050 UV-Vis-NIR.

La réflexion optique, quant à elle, a été mesurée dans le domaine visible à l'aide d'un spectrophotomètre URA. Comme illustré sur la figure 15, le faisceau lumineux est focalisé selon un chemin optique sur l'échantillon. Durant ce travail, l'échantillon est éclairé sous un angle d'incidence quasi-normale $\sim 8^\circ$ par un faisceau monochromatique de taille ($2 \times 2 \text{ mm}^2$). Il est important de calibrer le système avant chaque mesure. Pour cela, par jeu de miroir, on focalise le faisceau issu du compensateur directement sur le détecteur afin de fixer de la réflexion optique initiale à 0 %.

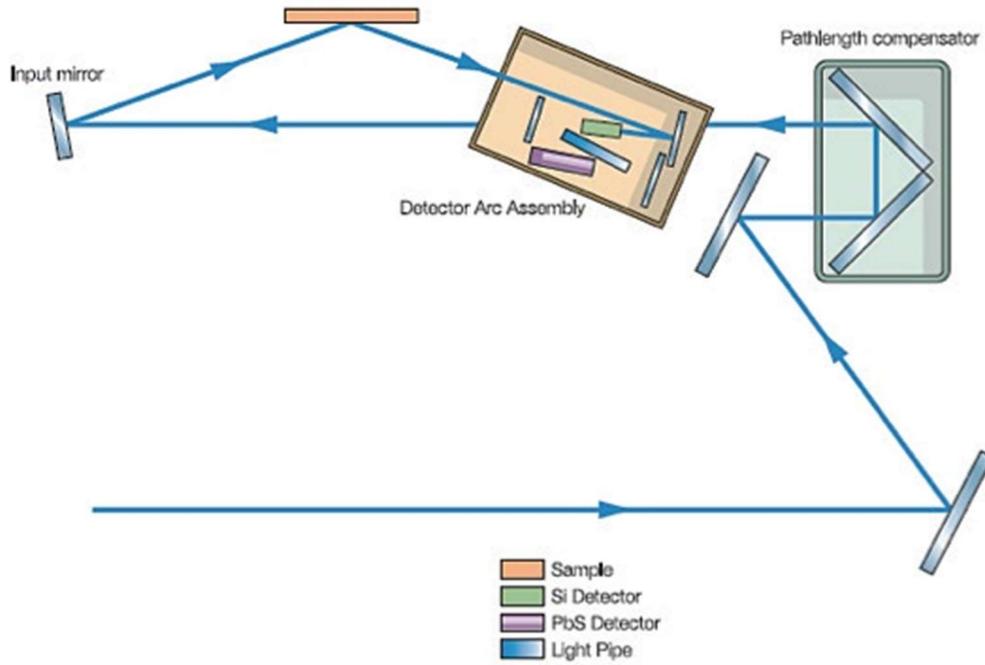


Figure 15 : Représentation schématique du spectrophotomètre Perkin Elmer en mode URA [7].

B. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique non destructive d'analyse optique de surface basée sur l'interaction d'un faisceau lumineux polarisé avec la surface d'un échantillon. L'intérêt de cette technique est d'accéder aux propriétés optiques d'un matériau telles que l'indice optique et le coefficient d'absorption à partir de la variation de l'ellipse de polarisation du faisceau lumineux après réflexion sur l'échantillon. En effet, le champ électrique de l'onde incidente est décomposé en deux composantes, l'une est parallèle $E_{i//}$ tandis que l'autre $E_{i\perp}$ est perpendiculaire au plan d'incidence. Il en est de même, pour l'onde réfléchi avec $E_{r//}$ et $E_{r\perp}$ (voir figure 16). La modification de la polarisation après réflexion est décrite par les deux coefficients de réflexion :

$$\text{Le coefficient de réflexion parallèle } r_{//} = \frac{E_{r//}}{E_{i//}} = \frac{\tilde{N}_1 \cos(\varphi_i) - \tilde{N}_2 \cos(\varphi_t)}{\tilde{N}_1 \cos(\varphi_i) + \tilde{N}_2 \cos(\varphi_t)} \quad (\text{équation II. 11}).$$

$$\text{Le coefficient de réflexion perpendiculaire } r_{\perp} = \frac{E_{r\perp}}{E_{i\perp}} = \frac{\tilde{N}_2 \cos(\varphi_i) - \tilde{N}_1 \cos(\varphi_t)}{\tilde{N}_2 \cos(\varphi_i) + \tilde{N}_1 \cos(\varphi_t)} \quad (\text{équation II. 12}).$$

Avec $\tilde{N} = n + ik$ (équation II. 13) l'indice de réfraction complexe tel que n est l'indice de réfraction et k l'indice d'extinction. φ_i et φ_t sont les angles d'incidence et de transmission. \tilde{N}_1 et \tilde{N}_2 sont les indices complexes du milieu 1 et 2.

L'ellipsométrie se base sur la détermination du rapport $\frac{r_{//}}{r_{\perp}} = \tan\psi e^{i\Delta}$. Les deux angles ψ et Δ sont connus sous le nom d'angles ellipsométriques et permettent de remonter aux grandeurs optiques du matériau ci-dessus et notamment la fonction diélectrique complexe du matériau. Il permet également de remonter à l'épaisseur du film ou de l'hétérostructure. L'analyse des données a été réalisée en utilisant le logiciel ELLI4. 2 permettant de déterminer les deux angles ψ et Δ pour chaque énergie (E). La détermination des propriétés optiques consiste à simuler les spectres expérimentaux à l'aide d'un modèle théorique. Pour cela, le traitement a été réalisé à l'aide d'un modèle de dispersion new amourphous dérivé du modèle de Forouhi Bloomer afin de reproduire les spectres expérimentaux [8]. Ce modèle prend en considération uniquement le mouvement des porteurs de charge liés au noyau. En parallèle, le modèle de Drude qui tient compte de la présence des porteurs de charge libres [9] a été appliqué à basse énergie , comme il sera détaillé dans le chapitre 3. Suite à l'ajustement théorique, le logiciel DeltaPsi2 permet d'accéder à l'écart χ^2 du spectre expérimental avec le spectre théorique. Plus χ^2 est faible et également inférieure à 10, meilleur est l'ajustement.

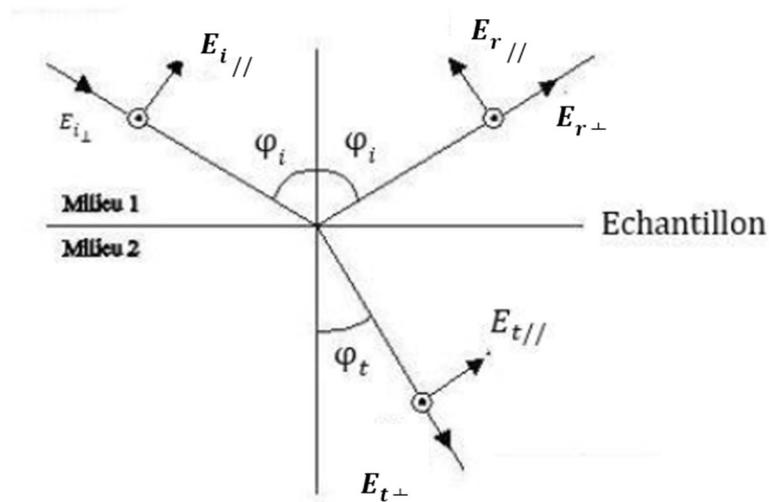


Figure 16 : Principe de fonctionnement d'un ellipsomètre.

VI. Bibliographie

- [1] H. M. Christen et G. Eres, « Recent advances in pulsed-laser deposition of complex-oxides », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, n° 26, janv. 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/26/264005.
- [2] Y. Wang, W. Chen, B. Wang, et Y. Zheng, « Ultrathin Ferroelectric Films: Growth, Characterization, Physics and Applications », *Materials*, vol. 7, n° 9, Art. n° 9, sept. 2014, doi: 10.3390/ma7096377.
- [3] K. Oura, V. G. Lifshits, A. Saranin, A. V. Zotov, et M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
- [4] A. Vilalta-Clemente, « Structure des Couches d'InN et d'alliages (In,Al)N », phdthesis, Université de Caen, 2012.
- [5] « (461) Atomic Force Microscopy (AFM) - YouTube ». <https://www.youtube.com/watch?v=jRAqhFdw20&t=149s> (consulté le juill. 19, 2020).
- [6] H. Rotella, « Etude de films minces de vanadates : contribution à la résolution de la structure et aux propriétés de transport », These de doctorat, Caen, 2013.
- [7] « Using LAMBDA 1050 UV/Vis/NIR Spectrometer and URA Accessory to Measure Enhanced Specular Reflector (ESR) Films », *AZoM.com*, oct. 06, 2015. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12393> (consulté le juill. 19, 2020).
- [8] A. R. Forouhi et I. Bloomer, « Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics », *Phys. Rev. B*, vol. 34, n° 10, p. 7018-7026, nov. 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.34.7018.
- [9] S. D'Elia, N. Scaramuzza, F. Ciuchi, C. Versace, G. Strangi, et R. Bartolino., « Ellipsometry investigation of the effects of annealing temperature on the optical properties of indium tin oxide thin films studied by Drude–Lorentz model », *Applied Surface Science*, vol. 255, n° 16, p. 7203-7211, mai 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.03.064.

Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation optoélectronique d'un oxyde transparent et conducteur déposé sous forme de couche mince.

L'étude des oxydes transparents et conducteurs (TCOs) a attiré l'attention de la communauté scientifique grâce aux propriétés électriques et optiques qu'ils possèdent. En effet, les TCOs sont des matériaux combinant à la fois une conductivité électrique et une transparence optique dans le domaine visible. Cette combinaison fait d'eux des candidats prometteurs pour les applications optoélectroniques. Parmi les TCOs les plus utilisés aujourd'hui, on peut citer l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO : Indium Tin oxide), qui possède une bande interdite à haute énergie étalée entre (3.5-4.3 eV) [1]. Cependant, ce type d'oxyde transparent étant un semi-conducteur à large bande interdite dopé, il présente quelques inconvénients suivant le niveau du dopage. En effet, pour un fort dopage, certains niveaux d'énergies apparaissent dans la bande interdite et provoquent une absorption importante diminuant ainsi sa transparence. De plus, la densité de charge est assez limitée ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) essentiellement liée à des raisons de solubilité des dopants.

En 2016, Zhang et *Coll.* [2] ont montré que les métaux fortement corrélés SrVO_3 et CaVO_3 pouvaient être une alternative sérieuse à l'ITO. La transparence optique de ces matériaux est obtenue grâce à une forte masse effective, qui déplace l'énergie de plasma des porteurs en dehors du domaine visible. Il a été reporté qu'une couche de 40 nm du SVO est caractérisée par une résistivité de $0.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ et une densité de porteurs de charges à caractère métallique de $\sim 2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, permettant d'accéder à des conductivités qui surpassent celles de l'ITO. De plus, la couche SVO possède une fréquence plasma écrantée de 1.33 eV donnant lieu à une transmission optique de 60% dans le domaine visible. Cependant, le dépôt du SVO a été réalisé à haute température de croissance ($\sim 750 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$) entravant ainsi son intégration dans les applications industrielles comme étant une électrode transparente. Une des voies à explorer est la croissance à basse température afin d'éviter l'inter-diffusion cationique entre les différents composés du dispositif électronique. Au cours de ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur l'optimisation de la croissance du SVO cristallin à différentes températures de croissance T_G d'une part. D'autre part, nous avons étudié l'effet de la contrainte exercée par différents substrats sur les propriétés optoélectroniques du SVO.

I. Elaboration et caractérisation des propriétés structurales

A. Conditions de dépôt du SrVO₃ sur un substrat SrTiO₃ par PLD :

Le dépôt du SVO sous forme de couches minces sur des substrats adaptés structuralement a été réalisé par la technique d'ablation laser pulsé. La croissance du SVO sur un substrat STO poli double face a été effectuée à l'aide d'un faisceau laser Excimer ($\lambda = 248$ nm) focalisé sur une cible céramique polycristalline Sr₂V₂O₇. De plus, le SVO a été déposé sous une atmosphère partielle d'oxygène basse ($\sim 10^{-6}$ mbar) afin d'éviter une suroxydation du Vanadium et l'apparition de vanadates tels que Sr₃V₂O₈ et Sr₂V₂O₇ [3]. Au cours de cette étude, l'épaisseur du SVO a été maintenue à 40 nm pour un temps de dépôt de 25 min et une fréquence de laser de 3 Hz. Ceci correspond à un taux de croissance relative à 0.09 Å par impulsion laser. La distance entre la cible et le substrat a été fixée à 50 mm afin de garantir une répartition homogène du film sur le substrat.

L'étude de la première série du SVO/STO a porté dans un premier temps sur l'effet de la température de croissance T_G sur la cristallinité du SVO et dans un deuxième temps la variation de l'énergie plasma $h\nu_p$ et la densité de porteurs de charge N en fonction de T_G . Pour ce faire, une série composée de cinq films de même épaisseur synthétisés à différentes températures de croissance s'échelonnant de 300 °C à 700 °C.

B. Caractérisation par diffraction des rayons X :

L'étude cristalline des échantillons a été effectuée par diffraction des rayons X en configuration θ -2 θ (Bragg-Brentano). La figure 1 présente les réflexions symétriques du film SVO autour de la raie (002) du substrat (STO) pour différentes températures de croissance. A une température de croissance de 300°C, aucun pic de diffraction autre que celui du substrat STO localisé à $2\theta = 46.47^\circ$ n'est visible indiquant l'état amorphe du SVO et l'absence d'un ordre cristallin à longue portée. Pour des températures supérieures à $T_G = 300^\circ\text{C}$, nous constatons l'apparition de la réflexion (002) et un début de cristallisation de la couche SVO, mettant ainsi en évidence un seuil de température $\sim 400^\circ\text{C}$ pour obtenir la phase cristallisée. De plus, un scan θ -2 θ étendu (non montré ici) indique que les films SVO déposés entre 400 et 700 °C sur STO sont monophasés.

La présence des oscillations de Laue autour des pics de diffraction du SVO indique une faible rugosité de l'interface film/substrat et nous permet de déduire l'épaisseur de la couche de

SVO. Comme il a été représenté dans le chapitre 2, section II. C, la simulation des oscillations de Laue en utilisant l'équation II.2 permet d'évaluer l'épaisseur des films SVO cristallisés aux alentours de 40 nm. De plus, comme illustré sur la figure 1, on constate que la réflexion (002) du SVO élaboré à 400 °C est plus intense que celle du SVO synthétisé à 700 °C. Le même phénomène est observé avec les oscillations de Laue qui sont mieux définies à basse température de croissance, ce qui indiquerait une meilleure qualité cristalline. Ceci est surprenant, car on s'attendrait à une meilleure qualité de films à haute température de croissance. Or, le fait qu'ici, l'opposé soit observé, nécessite des études complémentaires afin d'expliquer cette contradiction.

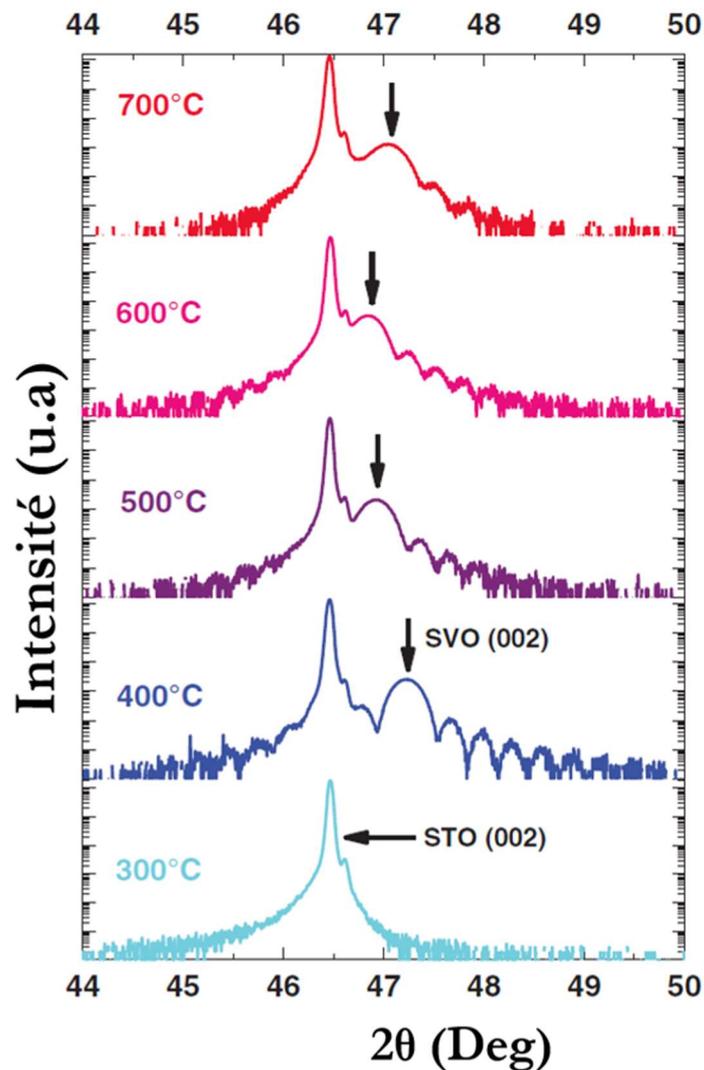


Figure 1 : Diffractogrammes de la série SrVO₃ déposé sur un substrat de SrTiO₃ entre 300 et 700 °C en configuration Bragg-Brentano autour de la raie symétrique (002) du STO.

Nous constatons aussi que la position angulaire de la réflexion (002) des films SVO se décale vers les basses distributions angulaires lorsque T_G augmente jusqu'à 600°C. D'après la loi de Bragg (revoir chapitre 2, section II.A), ce décalage est lié à une augmentation du paramètre de maille hors du plan c_{svo} . Le paramètre de maille c_{svo} augmente de 3.845 Å à 400 °C vers 3.875 Å à 600 °C puis redescend à 700°C (voir figure 2). Dans tous les cas, les valeurs mesurées sont supérieures à celle du SVO massif.

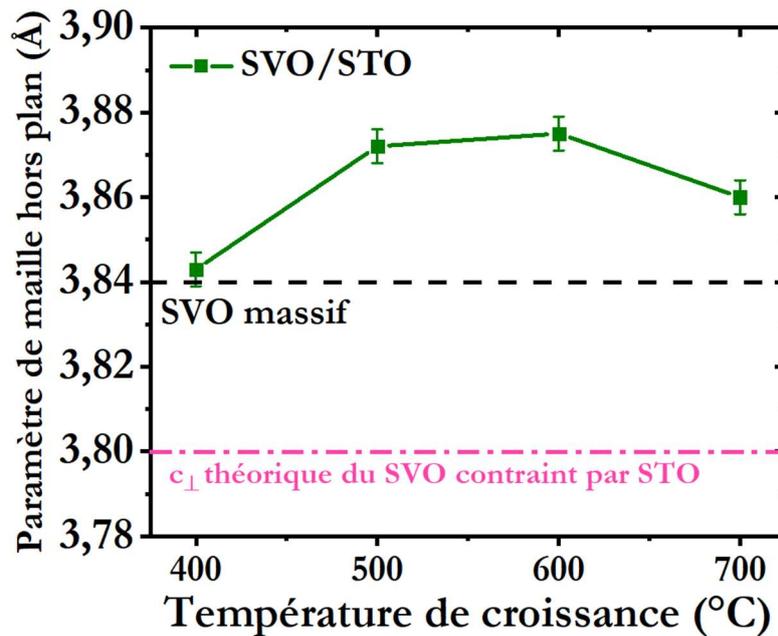


Figure 2 : Evolution du paramètre de maille hors du plan du film SVO en fonction de la température de croissance T_G obtenue à partir des scans θ -2 θ . Les traits pointillés en noir représentent le paramètre de maille du matériau massif, et en rose le paramètre de maille théorique du SVO contraint calculé à partir de l'équation de Poisson (équation III. 2).

Afin de déterminer si le film est relaxé, une cartographie du réseau réciproque autour de la réflexion asymétrique (103) du STO a été réalisée. Comme l'indique la cartographie du réseau réciproque (RSM) à 400 et 700 °C (voir figure 3), l'alignement vertical du nœud du réseau réciproque du film SVO et du substrat STO met en évidence que le film est contraint. Les mesures RSM permettent de conclure que le film SVO adapte son paramètre de maille dans le plan a_{svo} à celui du substrat STO. Ainsi les films de SVO sont complètement contraints mais présentent un paramètre c_{svo} hors du plan supérieur au paramètre du massif.

Théoriquement, nous avons calculé l'influence de la contrainte épitaxiale exercée par le substrat sur le film. Le désaccord de maille théorique entre le SVO massif et le STO est déterminé à l'aide de la formule :

$$\sigma (\%) = \frac{a_{substrat} - a_{couc}}{a_{substrat}} * 100 \text{ (équation III. 1)}$$

Avec $a_{substrat}$ et a_{couche} sont respectivement les paramètres de maille dans le plan du substrat et de la couche (SVO). Le désaccord de maille entre STO et SVO massif est estimé à +1.66% indiquant la présence d'une contrainte épitaxiale en tension dans le plan, ce qui devrait entraîner une diminution de son paramètre de maille hors du plan, ce qui est complètement contradictoire avec l'expérience. Afin de déterminer le paramètre c hors du plan théorique, nous faisons l'hypothèse que le film SVO est stœchiométrique en oxygène et que seule la contrainte exercée par le substrat STO influe sur le c_{SVO} . Le paramètre de maille hors du plan du film contraint (c_{\perp}) a été estimé théoriquement à l'aide l'équation de Poisson [4], [5] :

$$c_{\perp} = \left[1 - \frac{2\nu}{1-\nu} \varepsilon_{\parallel} \right] c_{SVO \text{ massif}} \text{ (équation III. 2)}$$

$$\text{avec } \varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a_{SVO \text{ massif}}}{a_{SVO \text{ massif}}} \text{ (équation III. 3)}$$

avec ν est le coefficient de Poisson estimé à 0.28 pour $SrVO_3$ stœchiométrique [4]–[8], a_{\parallel} le paramètre de maille du SVO sous tension tel que $a_{\parallel} \sim a_{STO}$ et ε_{\parallel} représente la contrainte épitaxiale imposée par le STO. En effet, cette contrainte induit un paramètre de maille théorique $c_{\perp} \sim 3.80 \text{ \AA}$ inférieure par rapport à ceux trouvés expérimentalement (voir figure 2). Une possibilité pour expliquer cette déviation du paramètre de maille c_{SVO} de la valeur prévue théoriquement est attribuée à la présence des défauts de non-stœchiométrie et notamment les lacunes d'oxygène liées aux conditions de croissance.

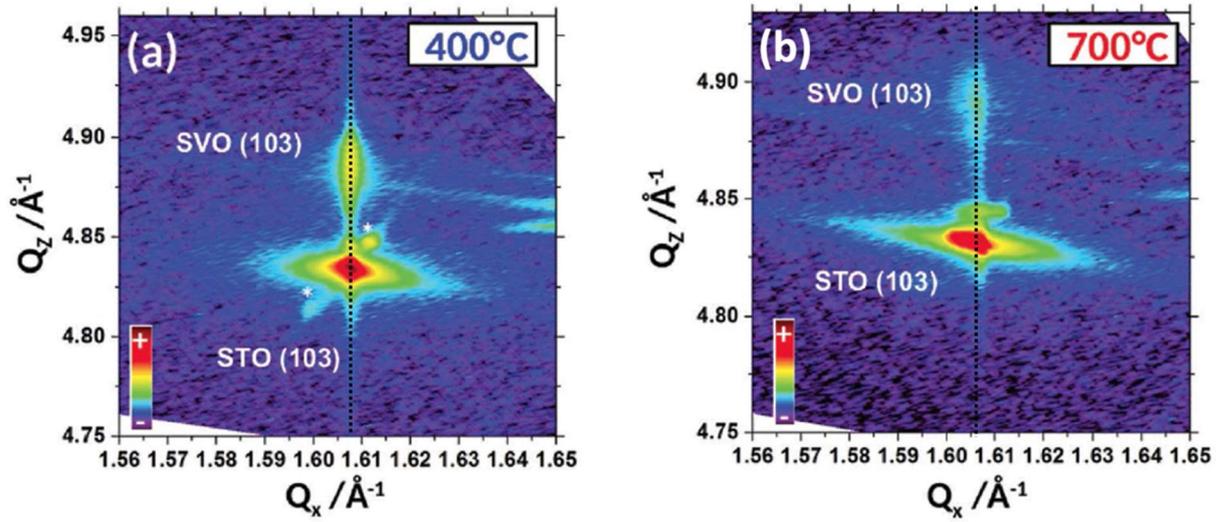


Figure 3 : Cartographie du réseau réciproque de l'hétérostructure SVO/STO à (a) 400 et (b) 700°C autour de la raie asymétrique (103) du substrat STO. Les traits pointillés sont des guides pour les yeux. Les étoiles sont liées aux réflexions parasites issues du détecteur.

En effet l'expansion du paramètre de maille hors du plan observée entre 400 et 600 °C est liée à la présence des lacunes d'oxygène dans le SVO déposé sous vide. L'incorporation de lacunes d'oxygène peut entraîner une réduction de V^{4+} de rayon ionique $r \sim 0.58 \text{ \AA}$ vers V^{3+} de plus grand rayon $\sim 0.64 \text{ \AA}$ [9]. Ceci induit un gonflement du volume de la maille lorsque le nombre de lacunes d'oxygène augmente, ce qui est observé lorsque la température de croissance augmente. Cependant, à 700 °C, le c_{SVO} tend à diminuer vers 3.86 \AA . Ceci peut s'expliquer par un échange d'atomes d'oxygène entre le film et le substrat. En effet, l'énergie thermique à 700 °C est suffisante pour activer la diffusion des atomes d'oxygène du STO vers le SVO à travers l'interface conduisant au comblement des lacunes d'oxygène au sein du SVO. Ceci serait une explication pour justifier la diminution du c_{SVO} à $T_G = 700 \text{ °C}$.

II. Etude des propriétés du transport électrique :

A. Mesure de la résistivité électrique :

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la température de croissance sur les propriétés de transport électrique. Pour cela, la variation de la résistivité électrique des films minces

en fonction de la température a été mesurée à l'aide d'un système de mesures des propriétés physiques PPMS en configuration quatre pointes.

L'évolution de la résistivité électrique entre 5 et 300K montre que les films cristallisés possèdent un comportement métallique sur toute la gamme de température (voir figure 4), ce qui est en accord avec les précédentes études réalisées sur SVO [2], [10]. La résistivité électrique mesurée à température ambiante présente une légère augmentation de 1.57 à 2.37×10^{-4} ($\Omega \cdot \text{cm}$) lorsque la température de croissance T_G passe de 400 à 700°C . Cette augmentation de la résistivité avec la T_G peut s'expliquer par une augmentation des défauts dans le réseau cristallin réduisant ainsi la mobilité des charges mobiles. Les valeurs de résistivité obtenues pour les différents films SVO se rapprochent de celles des différents TCO semi-conducteurs dopés tels que ITO ($\sim 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$) [11], ATO ($\sim 8 \cdot 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{cm}$) [11], [12] et FTO ($\sim 4.6 \cdot 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$) [13], montrant que le SVO est dans le même ordre de grandeur que les autres TCOs.

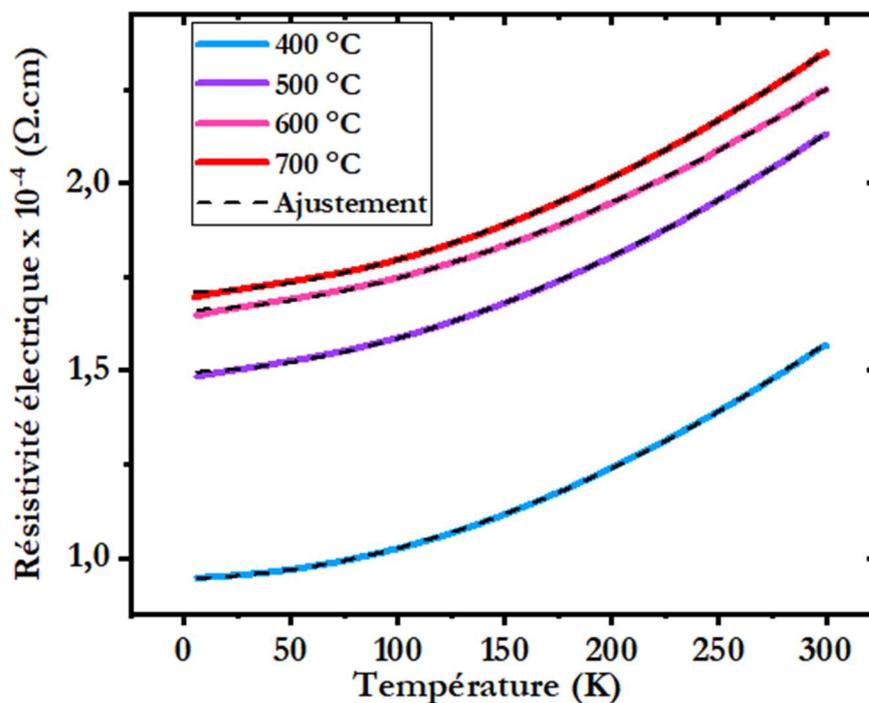


Figure 4 : Evolution en température de mesure T de la résistivité électrique du SVO déposé à différentes températures de croissance T_G , les traits pointillés en noir représentent l'ajustement à l'aide de l'équation III. 5.

Comme déjà vu dans la partie de diffraction des rayons X, le film SVO déposé à 400°C présente un pic de Bragg intense et des oscillations bien définies comparées à celui déposé à 700°C . Le transport confirme une meilleure qualité des films déposés à basse température par sa résistivité

électrique plus faible. La résistivité électrique ρ_{5K} à 5K et le rapport de résistance résiduelle (RRR = $\frac{\rho_{300}}{\rho_{5K}}$ *équation III. 4*) ont été également extraits et reportés sur la figure 5. La résistivité ρ_{5K} tend à augmenter avec la température de croissance tandis que le rapport RRR tend à diminuer. L'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température de croissance est expliquée par l'augmentation du désordre qui se traduit par une diminution de la qualité cristalline à haute température de croissance.

Afin d'étudier les mécanismes de conduction au sein du SVO, la variation de la résistivité électrique en fonction de la température a été modélisé par le modèle « liquide de Fermi » du type $\rho(t) = \rho_0 + A * T^\alpha$ (*équation III. 5*), tel que ρ_0 est la résistivité résiduelle à 0 K liée à la diffusion sur les défauts, le coefficient A correspond aux interactions électroniques au sein des matériaux fortement corrélés [10], [14], [15]. L'exposant α indique les mécanismes de conduction, dans le cas où les interactions sont du type électron-électron, $\alpha = 2$. Cela a été observé dans le SVO massif, où le SVO présente un comportement purement métallique du type « liquide de Fermi » avec un exposant $\alpha = 2$ et un coefficient $A = 5.9 \times 10^{-10}$ ($\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-2}$) [16]. L'exposant α des couches SVO, dont les valeurs sont représentées sur la figure 5(b), atteint une valeur ~ 1.875 légèrement inférieure à celle du SVO massive à $T_G = 400$ °C et tend vers 1.770 à $T_G = 600$ °C. Cette diminution de α lorsque T_G passe de 400 à 600 °C est liée à l'augmentation du désordre cristallin dû à la création des lacunes d'oxygène au sein du SVO. De façon similaire, le coefficient A (voir figure 5b) prend des valeurs quatre fois supérieures à celle du SVO massif. Cependant à haute température de croissance $T_G = 700$ °C, les deux paramètres retendent vers ceux du SVO massif. Ceci confirme les résultats de diffraction et pourrait être expliqué par l'échange des atomes d'oxygène entre le substrat et le film.

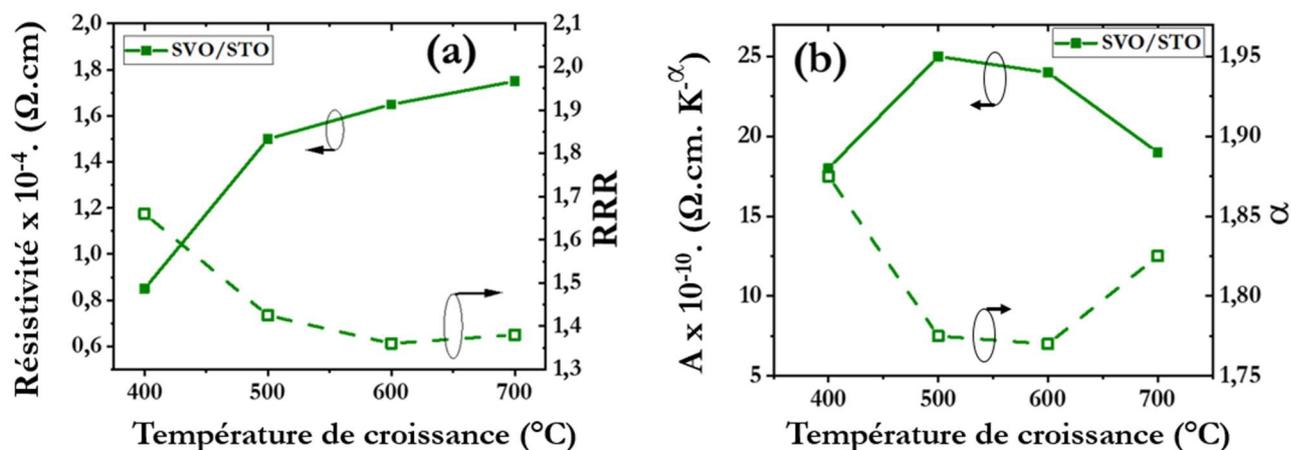


Figure 5 : Dépendance en température des propriétés de transport électrique du SVO déposé sur STO. (a) résistivité électrique à 5K et le rapport de résistivité résiduelle $RRR = \frac{\rho_{300K}}{\rho_{5K}}$, (b) le coefficient d'interaction électronique A et l'exposant α liés aux types d'interactions.

Le SVO amorphe synthétisé à 300 °C se révèle trop résistif comparé aux composés cristallisés. La résistivité électrique est estimée à 0.1 Ω.cm et se trouve supérieure de plusieurs ordres de grandeur par rapport à celles du SVO cristallin. Ceci indique l'absence des porteurs de charges mobiles au sein d'une matrice amorphe du SVO.

Par comparaison, l'ITO possède un comportement conducteur tout en étant amorphe. Ceci réside dans la présence des bandes de conduction de type p qui sont non directionnelles dans l'espace entraînant ainsi un recouvrement des bandes liées au dopage et donc une conduction électrique. A l'inverse, dans le cas du SVO, les orbitales 3d du Vanadium étant directionnelles dans l'espace, leurs recouvrements avec les orbitales 2p de l'oxygène nécessitent d'avoir un matériau cristallisé conduisant ainsi à un matériau conducteur.

B. Densité n et mobilité μ des porteurs de charge :

Des mesures d'effet Hall sous l'effet d'un champ magnétique ± 9 T ont été effectuées afin de déterminer la densité et la mobilité de porteurs de charges pour différentes températures au sein de la couche SVO (voir figure 6). La densité de porteurs de charges n prend des valeurs de l'ordre de $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est légèrement supérieure par rapport à celle du SVO théorique ~ 1.7

$\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, faisant l'hypothèse qu'un seul électron est présent sur l'orbitale 3d, et également comparables à celles rapportées par [2], [17]–[19]. De plus, la mobilité de porteurs de charge tend à diminuer lorsque T_G augmente. Ceci indique que les hautes valeurs de résistivité électrique observée à haute T_G sont dues plutôt à l'augmentation des défauts intrinsèques au sein du SVO. En parallèle, la diffusion des porteurs de charge sur les défauts tend à augmenter avec T_G ce qui entraîne une diminution de la mobilité des porteurs.

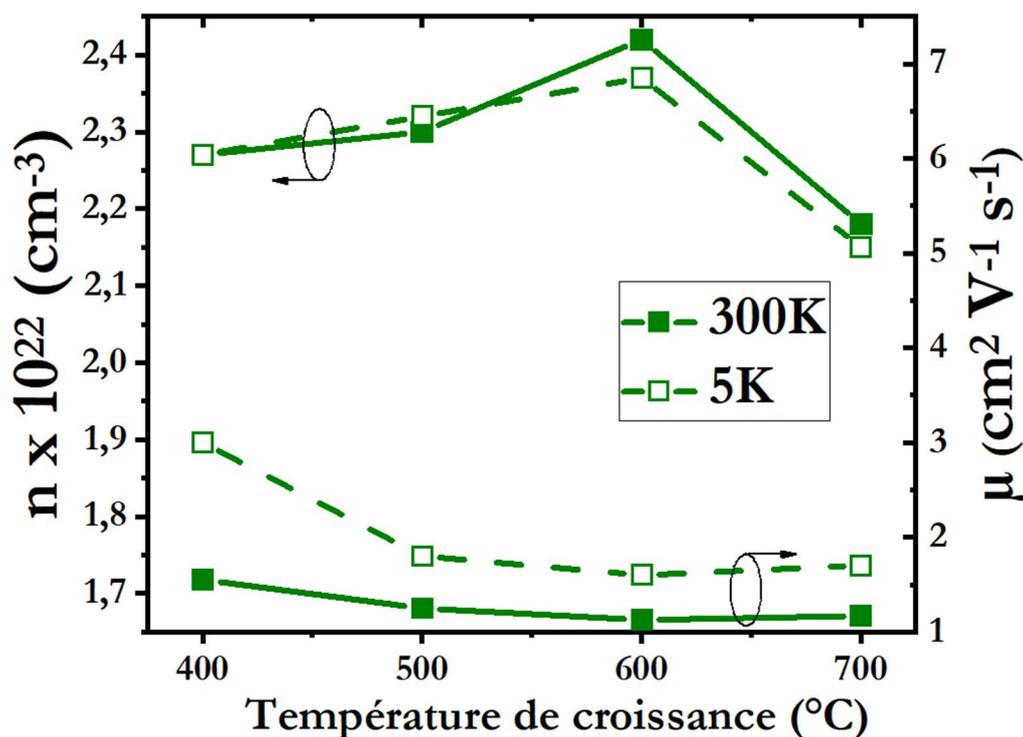


Figure 6 : Dépendance en température de croissance T_G de la densité et la mobilité des porteurs de charges mobiles à 5 et 300 K.

C. L'effet de la température de croissance sur les corrélations électroniques

Ensuite, on s'est intéressé à étudier l'effet de la température de croissance sur les corrélations électroniques au sein du SVO. En effet, la masse effective m^* est directement proportionnelle aux interactions électroniques et la densité des porteurs de charge $m^* \propto A^{\frac{1}{2}} n^{-\frac{1}{3}}$ [16]. Comme représenté sur la figure 7, à $T_G = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ la masse effective passe par un maximum, indiquant un renforcement des corrélations électroniques. Ceci est cohérent avec l'évolution du

coefficient d'interactions électroniques A . Or, à 700 °C les lacunes d'oxygène ont tendance à se recombinaison, ce qui est accompagnée par une diminution de la masse effective et donc un affaiblissement des corrélations électroniques. En effet, on peut déduire que la concentration des lacunes d'oxygène influe fortement sur les corrélations électroniques au sein du SVO, et par conséquent, la conduction électrique.

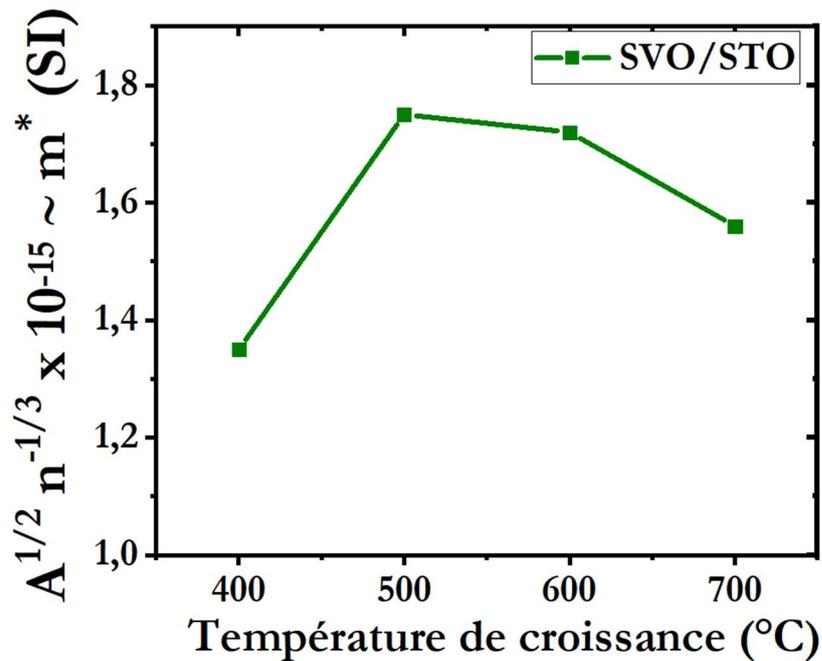


Figure 7 : L'évolution de la masse effective m^* étant directement proportionnelle à $A^{1/2} n^{-1/3}$ en fonction de la température de croissance.

III. Etude des propriétés optiques du SVO déposé sur STO :

Par définition, les TCO's sont des matériaux qui permettent d'allier une bonne conductivité électrique et une forte transparence optique. Il a été constaté à partir des mesures de transport électrique que le SVO possède une haute densité de porteurs de $\sim 2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ supérieure à celle de l'ITO. Cependant, du point de vue optique, les porteurs de charges ont tendance à absorber et réfléchir la lumière visible empêchant ainsi l'ouverture d'une fenêtre de transparence optique dans la gamme visible. En effet, afin de réaliser cette combinaison, il est important de minimiser l'absorption des photons d'une part et de décaler le seuil de réflexion vers le domaine infrarouge d'autre part tout en gardant une haute densité de porteurs de charge. Dans le meilleur des cas, le seuil de réflexion de la lumière, défini par la fréquence plasma écrantée ω_p^* , se situe à basse énergie

(<1.75 eV), alors que l'absorption se trouve à haute énergie (>3.25 eV), permettant ainsi d'ouvrir une fenêtre de transparence optique dans le domaine visible (voir figure 16 du chapitre 1).

A. Caractérisation par spectrophotométrie en mode réflexion optique

URA :

L'étude du seuil de réflexion et l'absorption de la lumière par les porteurs de charge mobiles a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 1050 en mode réflexion optique URA (Universal Reflectance Accessory) en collaboration avec le laboratoire CIMAP de Caen. L'analyse des réflectivités optiques a été effectuée dans le domaine visible (350-850 nm). La réflectivité du SVO en fonction de la longueur d'onde λ à différentes T_G peut être décomposé en deux domaines localisés d'un côté et d'autre de la longueur d'onde correspondant au minimum de réflectivité (voir figure 8). A basse longueur d'onde, le premier domaine contient un pic lié à une transition intra-bande au sein de l'orbital 3d du Vanadium. En revanche, dans le deuxième domaine, une augmentation de la réflectivité a été constatée vers les hautes longueurs d'ondes due à la présence des porteurs de charge libre. En effet, le minimum de réflectivité est la caractéristique de la résonance plasma et permet ainsi de déduire la fréquence plasma ω_p en lien direct avec la fréquence plasma écrantée ω_p^* par $\sqrt{\epsilon_r}$ (ϵ_r est la permittivité du SVO) tel que $\omega_p = \sqrt{\epsilon_r} \omega_p^*$ (équation III.6), dont les valeurs de ω_p sont reportées dans la tableau 1. Les films SVO cristallisés présentent un minimum de réflectivité qui dépend fortement de la température de croissance comme illustré sur la figure 8. Seul le spectre relatif au SVO déposé à 300°C présente une forme différente qui est liée à sa nature amorphe.

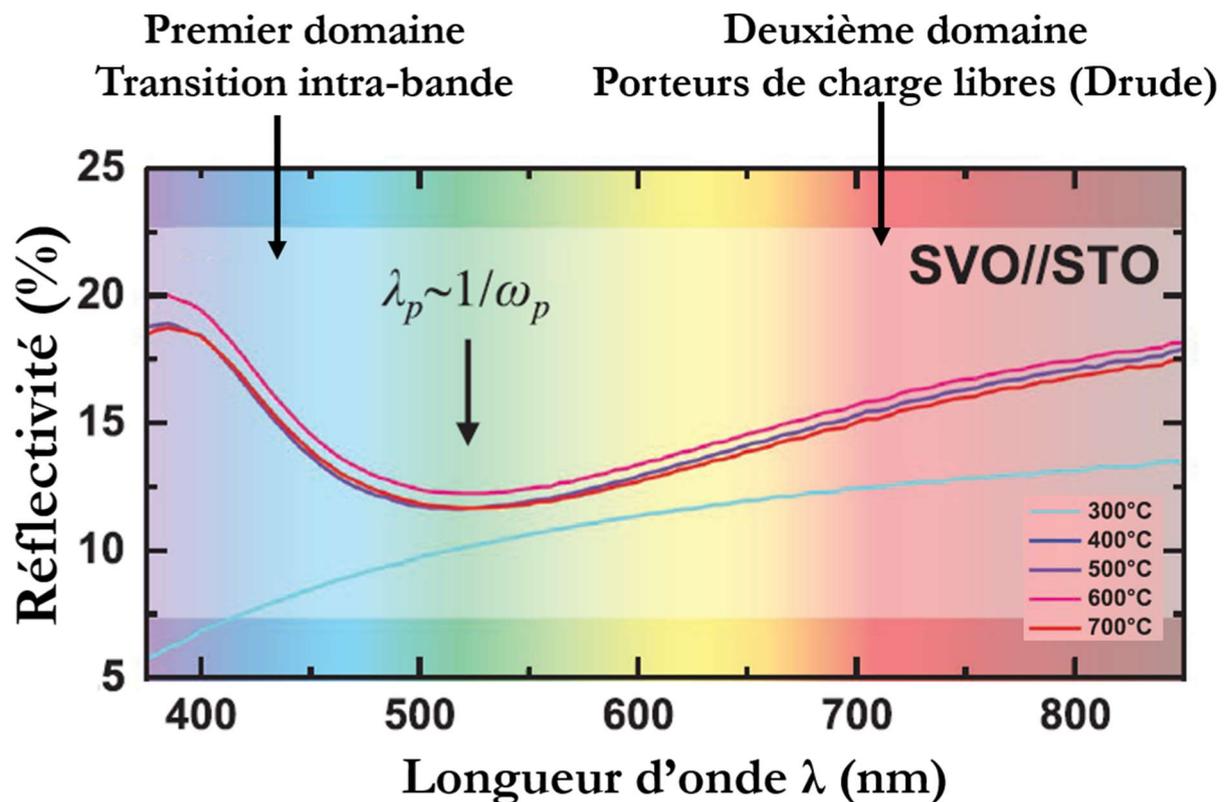


Figure 8 : La variation en longueurs d'ondes de la réflectivité optique du film SVO pour différentes températures de croissance T_G dans le domaine visible.

Afin d'aller plus loin dans les propriétés optiques du SVO, nous avons aussi eu recours à l'ellipsométrie qui permet de confirmer l'interprétation du minimum de réflectivité en tant que fréquence plasma et de déterminer les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction et la conductivité optique à l'aide de la fonction diélectrique, comme il sera développé dans la partie suivante.

B. Analyse par Ellipsométrie :

L'ellipsométrie, par la mesure du changement de l'état de polarisation de l'onde incidente après interaction avec le matériau étudié, permet d'accéder à la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ du SVO. Les mesures ont été réalisées sous un angle d'incidence $\varphi_i = 70^\circ$ dans une gamme énergétique entre 0.5 et 8 eV. Cette fonction présente un intérêt pour la détermination des caractéristiques comme la fréquence plasma ainsi que la conductivité optique :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = [n(\omega) + ik(\omega)]^2 \quad (III.7)$$

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ décrit l'état de polarisation du matériau (coefficient de réfraction $n(\omega)$). La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ décrit l'absorption optique du matériau (coefficient d'extinction $k(\omega)$) :

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \text{ et } \epsilon_2(\omega) = 2nk$$

Les grandeurs optiques du matériau sont ainsi déterminées en procédant à un ajustement de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k avec un modèle théorique. La complexité de cette technique réside dans la modélisation des données expérimentales obtenues. Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour ajuster la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Dans notre étude, on s'est basé sur un modèle dérivé du modèle de Forouhi Bloomer. Ce modèle est appliqué à haute énergie et tient compte uniquement du mouvement des charges liées au noyau :

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B \cdot (\omega - \omega_0) + C}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (III. 8)$$

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{A \cdot (\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_g)^2 + \Gamma^2}, & \omega > \omega_g \\ 0, & \omega \leq \omega_g \end{cases} \quad (III. 9)$$

$$\text{Où } \begin{cases} B = \frac{A}{\Gamma^2} (\Gamma^2 - (\omega - \omega_g)^2) \\ C = 2A \cdot \Gamma (\omega - \omega_g) \end{cases}$$

Avec ω_0 fréquence de résonance, Γ : largeur de résonance et ω_g : début de résonance.

A, B et C sont des constantes positives non nulles, caractéristiques du matériau.

De plus, les métaux sont caractérisés par la présence des charges libres à basse énergie (grande longueur d'onde). Pour affiner l'ajustement, on a ajouté au modèle précédent un modèle de Drude qui tient compte des charges libres, défini par :

$$\epsilon_{Drude}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i \cdot \Gamma_d \cdot \omega} \quad (III. 10)$$

$$\text{Avec } \epsilon_{Drude \text{ réel}} = \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + \Gamma_d^2} \quad (III. 11) \text{ et } \epsilon_{Drude \text{ imaginaire}} = \frac{\omega_p^2 \cdot \Gamma_d}{\omega(\omega - \Gamma_d^2)} \quad (III. 12)$$

Avec ω_p : fréquence plasma et Γ_d : fréquence de collision.

L'ajustement des deux paramètres optiques n et k a été réalisé à l'aide de ces deux modèles en tenant compte de l'épaisseur du SVO mesurée par la diffraction des rayons X. Comme illustré sur la figure 9, la dépendance en énergie de n et k du SVO déposé à 400 °C est ajustable par un tel

modèle dans la gamme énergétique (2.5-6 eV), cependant, on observe une déviation de l'écart quadratique entre le modèle théorique et l'expérience à basse énergie (<2.5 eV). Afin de minimiser cet écart, il est possible de prendre en considération la rugosité de la couche représentée par un mélange entre SVO et le vide (comme illustré sur la figure 9).

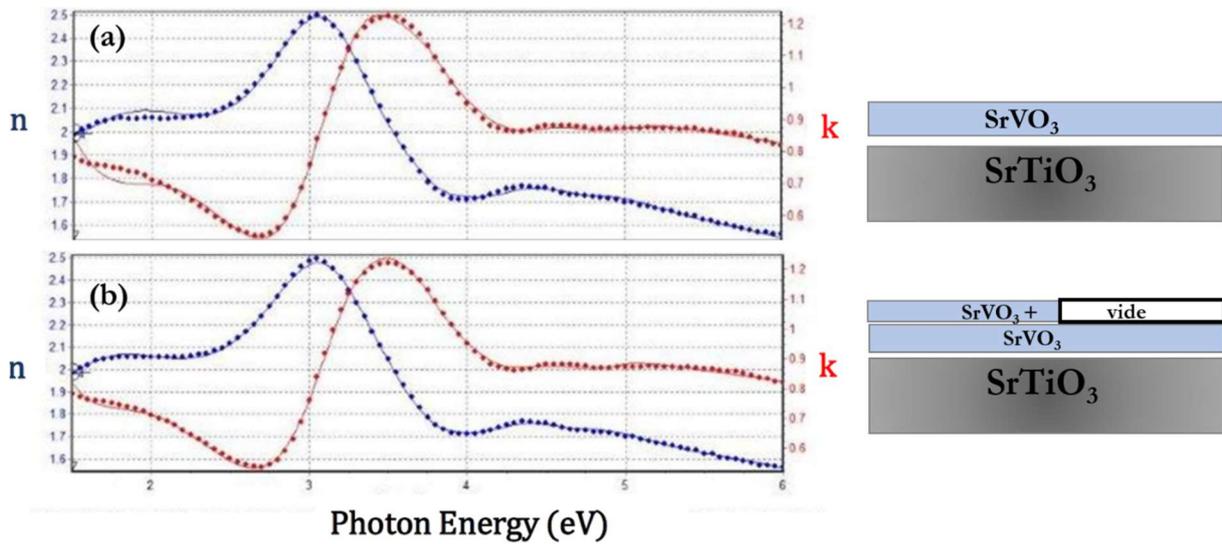


Figure 9 : L'évolution en énergie de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k du SVO déposé à 400 °C (a) modélisation des deux paramètres sans prendre en considération la rugosité de la surface, (b) en tenant compte de la rugosité.

1. Fréquence Plasma par ellipsométrie :

La fonction diélectrique est l'une des principales grandeurs physiques sur lesquelles se base l'ellipsométrie. Elle est directement liée aux données expérimentales et permet d'accéder à la fonction perte d'énergie (Loss energy function) associée à la résonance plasma. La fonction de perte d'énergie présente l'absorption de l'énergie de l'onde d'incidente par les charges mobiles et s'exprime par la partie imaginaire de $\frac{1}{\varepsilon}$ tel que :

$$Im\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (III.13)$$

La fonction de perte d'énergie présente un pic étroit à la fréquence plasma écrantée ω_p^* . Par rapport à la fréquence ω_p , ω_p^* prend en compte l'écrantage du champ électrique de la lumière par les électrons liés. En effet, sous l'influence du champ électrique de l'onde incidente, le nuage électronique va se déformer impliquant ainsi des modifications sur le comportement des charges mobiles. Les SVO déposés à différents T_G possèdent des fréquences plasma écrantées ω_p^* entre 1.3-1.4 eV localisées dans la gamme énergétique envisagée tandis que celui déposé à 300°C réagit différemment (voir figure 10). Ces valeurs semblent donc cohérentes avec celles déterminées par Zhang et *coll.* [2] sur SVO déposés sur LSAT à 700°C possédant une ω_p^* localisée à 1.33 eV. ω_p^* étant inversement proportionnelle à la masse effective m^* par la formule $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m^*}}$ (III. 14), son évolution en fonction de la température de croissance pourrait être expliquée par une légère variation des corrélations électroniques confirmant ainsi les résultats du transport électrique. Cependant, la diminution de l'intensité du pic et son décalage à $T_G=300^\circ\text{C}$ résulte d'une diminution de la mobilité liée à l'absence d'un ordre cristallin à longue portée.

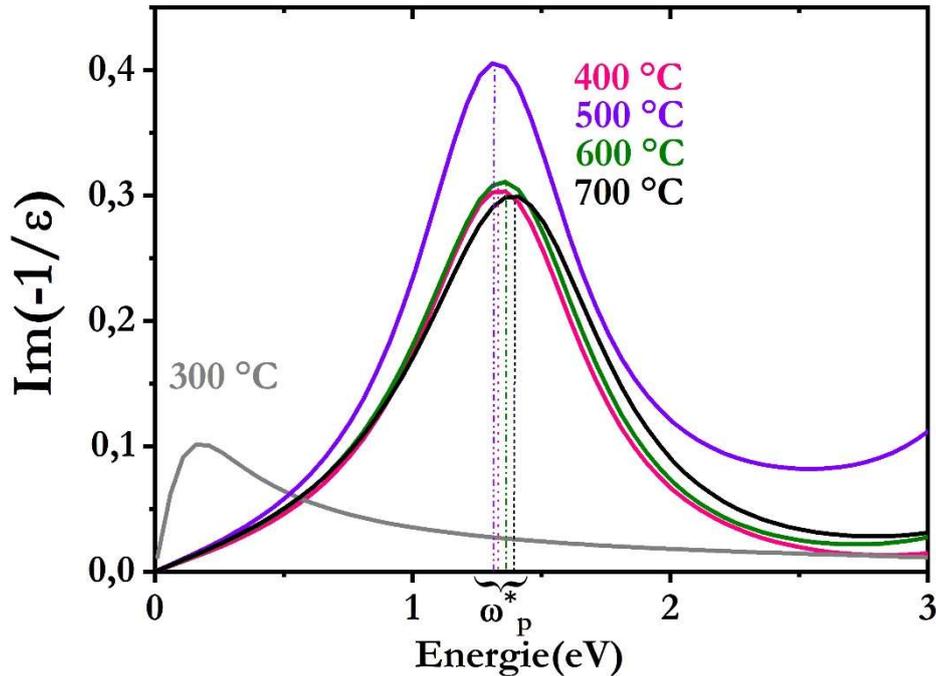


Figure 10 : La fonction perte d'énergie $Im\left(-\frac{1}{\epsilon}\right)$ du SVO pour différentes températures de croissance.

Afin de comparer plus précisément les performances entre le semi-conducteur ITO et le métal corrélé SVO déposé à 400°C qui possède les meilleures propriétés, on a reporté sur la figure

11 la valeur de conductivité électrique $\sigma \sim 6.5 \times 10^3 (\Omega.cm)^{-1}$ et la fréquence plasma écrantée $\omega_p^* \sim 1.3$ eV.

Notre SVO déposé à 400 °C est situé dans la zone des semi-conducteurs, tout en gardant son caractère métallique avec une haute densité de porteurs de charge $\sim 2.27 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ et une fréquence plasma écrantée située dans le domaine infrarouge. En effet, on constate que le SVO possède des performances optoélectroniques comparable à celles de l'ITO faisant de lui une alternative en tant qu'oxyde transparent et conducteur. Notamment, on observe que notre SVO/STO synthétisé à 400 °C est moins conducteur comparé au SVO/LSAT déposé à 700°C par Zhang et al.[2]. Cette différence du comportement électrique peut être due à la contrainte épitaxiale exercée par le substrat STO sur les corrélations électroniques du film SVO (LSAT pour Zhang) et qui sera étudiée dans la partie suivante.

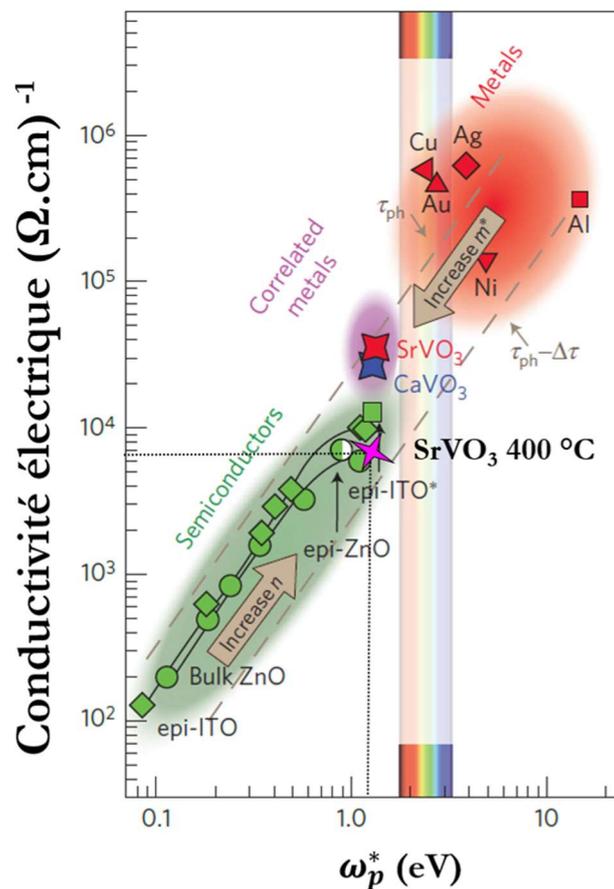


Figure 11 : La figure rassemble la conductivité électrique σ et la fréquence plasma écrantée ω_p^* des métaux corrélés SrVO_3 (étoile rouge) et CaVO_3 (étoile bleu) localisés entre les semi-conducteurs dopés (zone verte) et les métaux conventionnels (zone rouge). Notre SrVO_3 synthétisé à 400 °C (étoile rose) possède une conductivité comparable à celle de l'ITO et une fréquence plasma située en dehors du domaine visible est comparable à celles du SrVO_3 et CaVO_3 (adapté de [2]).

Comme déjà vu auparavant, les charges mobiles sont écrantées par les charges liées aux atomes. Généralement, cet écrantage est exprimé par le facteur $\frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}}$. La fréquence plasma écrantée ω_p^* et non écrantée ω_p sont liées par l'équation (III. 6). Dans la littérature, H. Makino et ses Coll.[16] ont évalué $\epsilon_r = 4$ pour SVO, donc, on va se baser sur cette valeur afin de déterminer la valeur de ω_p et la comparer par la suite à celle trouvée par spectrophotométrie URA. Les fréquences plasma ω_p mesurées à l'aide de l'ellipsométrie se situent alors dans la gamme visible entre 2.6 et 2.8 eV et sont cohérentes avec le minimum de la réflectivité optique. Cependant, une erreur relative est observée entre les valeurs obtenues par URA et ellipsométrie qui est de l'ordre de 0.2 à 0.4 eV (voir tableau 1).

Tableau 1 : Etude comparative des fréquence plasma mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre en mode URA et de l'ellipsométrie.

T_G (°C)	300	400	500	600	700
Fréquence plasma par ellipsométrie $\omega_p = \sqrt{\epsilon_r} \omega_p^*$ (eV)	Amorphe	2.66	2.64	2.72	2.8
Fréquence plasma par URA (eV)		2.39	2.40	2.37	2.39

Pour mieux comprendre cette différence, on a extrait la réflectivité optique à l'aide des deux techniques afin de suivre l'évolution de ω_p . Comme illustré sur la figure 12, on voit bien le décalage des différents spectres en énergie et particulièrement le ΔE des deux courbes en énergie.

En pratique, la mesure de réflectivité effectuée par ellipsométrie est réalisée sous un angle d'incidence de 70° tandis que celle obtenue par URA est mesurée sous une incidence quasi-normale $\sim 8^\circ$. Ainsi la différence de valeur semble liée au changement de l'angle d'incidence. Il faut donc être très attentif à ce genre de paramètre afin de pouvoir comparer les valeurs extraites suivant les différentes techniques. Il est aussi intéressant de noter que l'ellipsométrie nous permet de récupérer le maximum d'intensité du faisceau incident, ceci explique la différence d'amplitude observée entre les deux techniques.

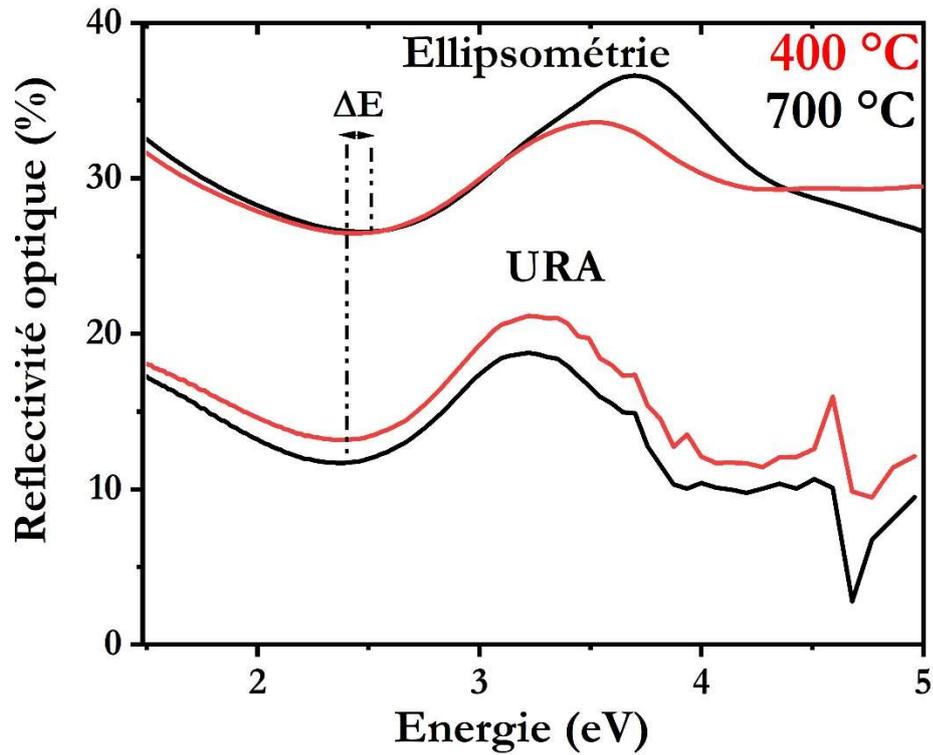


Figure 12 : Réflectivité optique du SVO déposé à 400 et 700 °C mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre en mode URA et de l'ellipsométrie.

2. Conductivité optique σ_{optique} :

La fonction diélectrique permet aussi d'accéder à la conductivité optique σ_{optique} pour étudier les différentes transitions optiques présentes au sein du SVO à l'aide de l'expression analytique suivante :

$$\sigma = i\varepsilon_0 \omega (\varepsilon(\omega) - 1) \quad (III. 14)$$

$$Re(\sigma(\omega)) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_2(\omega) \quad (III. 15)$$

Comme déjà expliqué au premier chapitre (voir figure 10 dans la section II), au sein des matériaux fortement corrélés comme le SVO, la conductivité électrique est composée d'un pic de Drude divergent à 0 eV et des pics localisés à hautes énergies correspondant à des transitions inter et intra-bandes au sein du SVO.

A partir du modèle utilisé, l'évolution de la conductivité optique en fonction de l'énergie a été représentée sur la figure 13 pour différentes températures de croissance. Dans le cas du SVO cristallisé, on observe la présence d'un pic autour de 0 eV tandis que pour le SVO amorphe le pic

disparaît ($T_G=300^\circ\text{C}$). Ceci est expliqué par la présence des charges libres uniquement dans la phase cristallisée en parfaite adéquation avec nos mesures électriques antérieures. Outre ce pic, la conductivité optique présente un pic intense dans la gamme énergétique (3.5-4 eV) attribué à des transitions intra-bandes (transition électronique de l'orbitales $3d_{2g}$ vers les états non occupés de l'orbitales $3d_{eg}$ du Vanadium). A haute énergie, on note la présence d'un large pic autour de 5 eV liée aux transitions inter-bandes (transition entre l'orbitale $2p$ de l'oxygène et l'orbitale $3d$ du Vanadium). En effet, la conductivité optique nous donne alors la possibilité d'étudier plus en profondeur l'influence des conditions de croissance sur la structure de bande.

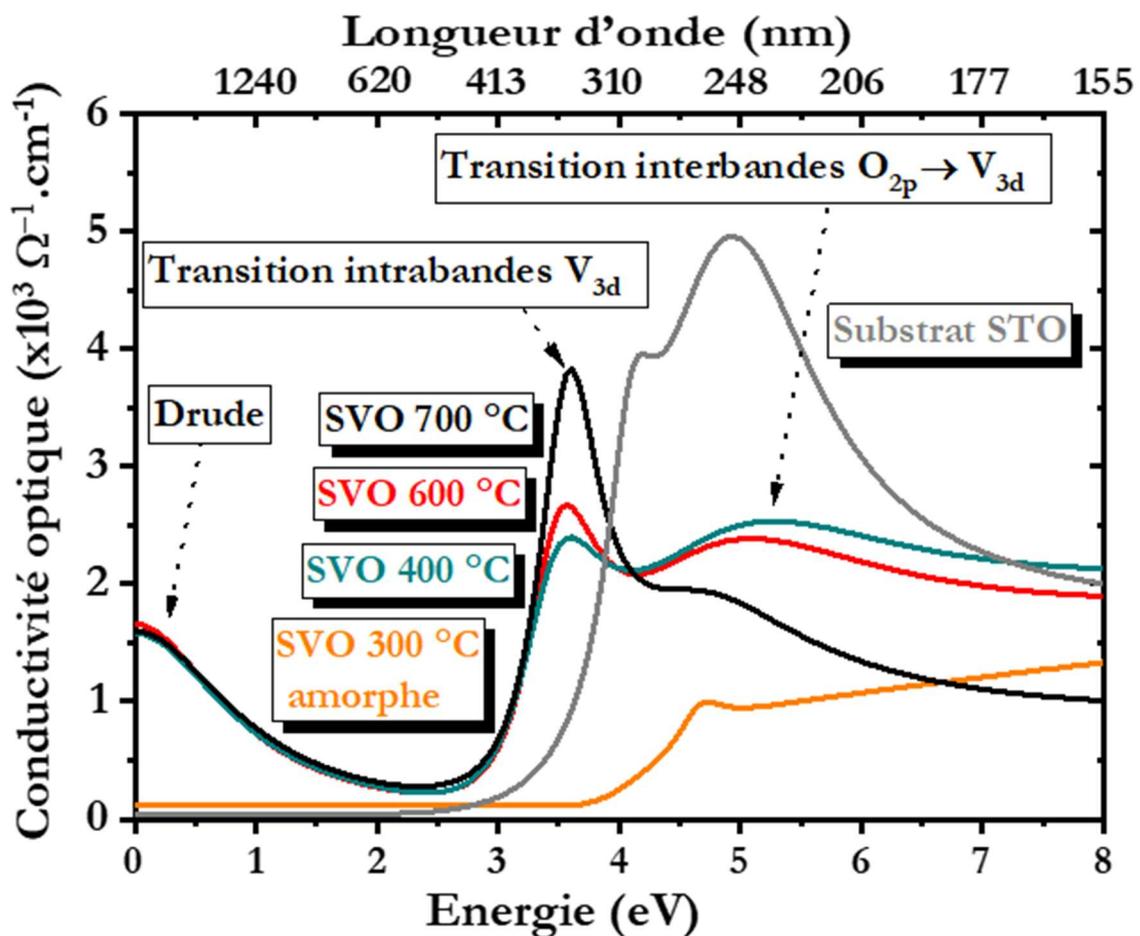


Figure 13 : La dépendance en énergie de la conductivité optique $Re(\sigma(\omega))$ du SVO déposé entre 300 et 700°C et un substrat de STO. Les valeurs entre 0.5- 8 eV ont été obtenues expérimentalement tandis qu'en dessous de 0.5 eV, les valeurs ont été étendues à l'aide du modèle mathématique.

Les études réalisées jusqu'à présent montrent que le SVO cristallisé possède une bonne conductivité électrique et une fréquence plasma écrantée ω_p^* située en dehors de la gamme visible

offrant les conditions nécessaires pour ouvrir une fenêtre de transparence optique. Pour cela, on va s'intéresser maintenant à étudier la transmission optique à l'aide d'un spectrophotomètre en mode trois détecteurs (UV-Visible-IR).

L'analyse de la transmission optique montre que le SVO déposé sur STO possède une haute transparence optique dépassant celle du SVO sur LSAT rapportée par Zhang [2]. La transmission optique du SVO déposé à 400°C atteint 93% et décroît vers 80% à 700°C vers les $\lambda=500$ nm (voir figure 14). Cette diminution est due à la création des centres F, liée à la présence des lacunes d'oxygène, et qui favorisent l'absorption de la lumière à haute température de croissance. A basses longueurs d'onde, on observe une chute abrupte de la transmission optique tandis qu'à hautes longueurs d'onde, elle reste quasiment constante. En effet, la chute de transmission à basse λ provient de la présence de la transition intra-bande au sein du SVO (voir figure 13), ce qui se traduit en conductivité optique par un pic intense situé à 400 nm (~ 3.1 eV). En revanche, à hautes λ , une légère diminution de la transmission est observée indiquant une absorption optique dominée par les porteurs de charge mobiles.

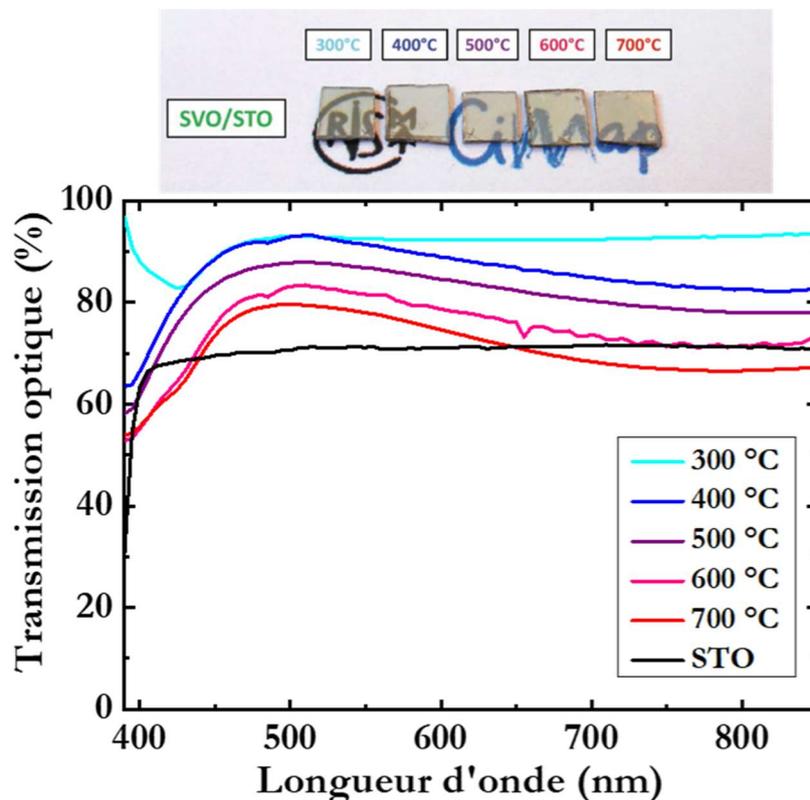


Figure 14 : Images indiquant la transparence optique du SVO déposé sur un substrat STO entre 300 et 700 °C. Spectres de transmission optique des hétérostructure SVO/STO synthétisées à différentes T_G et du substrat STO.

IV. L'effet de la contrainte exercée par le substrat sur les propriétés optiques du SrVO₃:

Dans cette partie, on va traiter l'influence de la contrainte épitaxiale imposée par le substrat sur les propriétés physiques du SVO. Différents substrats d'oxydes monocristallins ont été utilisés durant cette étude comme le STO, (LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂TaAlO₆)_{0.7} (LSAT) et LaAlO₃ (LAO) orientés (001). Les paramètres de mailles des substrats, dont les valeurs sont reportées dans le tableau 2, sont légèrement différents par rapport au SVO conduisant ainsi à un désaccord de maille au niveau de l'interface film/substrat. Selon l'équation (III. 1), le désaccord de maille théorique entre le SVO massif et les différents substrats est estimé à +1.66 % pour STO, +0.72% pour LSAT et -1.32% pour LAO. Ainsi, les films SVO déposés sur le STO et LSAT sont contraints en tension, tandis que celui déposé sur LAO est en compression dans le plan. Il est donc intéressant d'étudier l'influence de la contrainte en tension et en compression sur les propriétés fonctionnelles du SVO. De façon similaire aux échantillons étudiés dans la partie SVO/STO, les films SVO de mêmes épaisseurs (40 nm) ont été déposés respectivement sur LSAT et LAO à pression partielle d'oxygène $\sim 10^{-6}$ mbar et à différentes températures de croissance variant de 300 à 700 °C.

A. Caractérisation par diffraction des rayons X :

La caractérisation des propriétés structurales des différentes séries a été effectuée en configuration θ -2 θ (voir figure 15). De façon similaire au SVO/STO (voir figure 1), à basse température de croissance ~ 300 °C, seuls les pics de la raie (002) des substrats LSAT et LAO sont présents respectivement à $2\theta = 46.97$ et 47.98° . A partir de 400 °C, on note l'apparition du pic aux alentours de 46.5° relatif au SVO déposé sur LSAT et LAO, ce qui correspond à la température minimale de cristallisation comme pour le STO. Ceci indique que la cristallisation du SVO est indépendante de la nature de la contrainte exercée par les différents substrats.

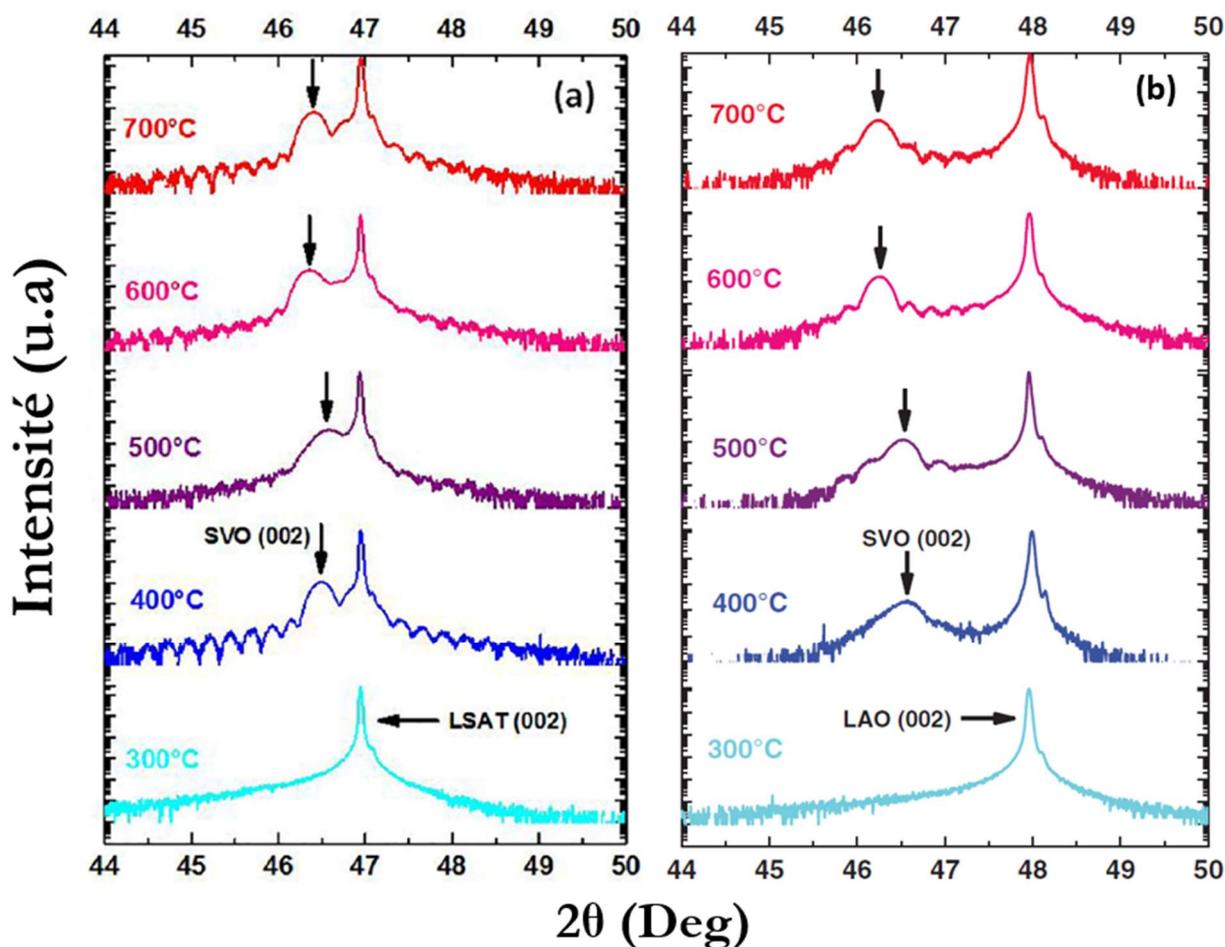


Figure 15 : Diffractogrammes des films SrVO_3 déposés respectivement sur un substrat de (a) LSAT et (b) LaAlO_3 entre 300 et 700 °C en configuration Bragg-Brentano autour de la raie symétrique (002) du LSAT et LAO.

De façon analogue au SVO/STO, à 400 °C le SVO/LSAT montre des oscillations de Laue autour de la raie (002) bien définies, ainsi qu'un pic du film intense. Cependant, ces oscillations ne sont pas observées sur le SVO/LAO. En effet, dans le cas du SVO/LSAT, le désaccord de maille est limité à 0.72 % cependant il tend vers 1.66 % pour SVO/STO et décroît vers -1.32% pour SVO/LAO. Etant donné que l'effet de la contrainte en tension induite par le STO est plus important que la contrainte compressive imposée par le LAO, l'élargissement du pic et surtout la disparition des oscillations indique l'effet négatif de la contrainte compressive sur la cristallisation du SVO. Lors de la croissance à 400 °C, une partie de l'énergie nécessaire pour cristalliser le SVO a été utilisée comme étant une énergie élastique afin d'adapter la structure du SVO à celui du LAO induisant ainsi une dégradation de la qualité cristalline. Au-delà de 400 °C, on note l'apparition des

oscillations de Laue ce qui indique que l'énergie thermique est suffisamment élevée afin d'assurer à la fois la déformation octaédrique et la cristallisation du SVO.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif du paramètre de maille des substrat STO, LSAT et LAO et le désaccord de maille dans le plan exercé par les substrats sur SVO.

Substrats	Paramètre de maille (Å)	Paramètre de maille du SVO massif (Å)	Désaccord de maille σ (%)
STO	3.905	3.840	1.66
LSAT	3.868		0.72
LAO	3.790		-1.32

Pour cette épaisseur, nous avons aussi étudié les phénomènes de relaxation par la cartographie du réseau réciproque RSM autour de la raie asymétrique (103) du LSAT et (103) du LAO (en considérant le LAO comme pseudocubique) réalisées à 400 et 700°C. Comme illustré sur la figure 16 (a) et (b), pour SVO sur LSAT, l'alignement verticale du nœud du réseau réciproque du SVO et du substrat LSAT indique que le film est parfaitement contraint. De plus, on note que la réflexion (103) du SVO à 400°C est plus intense que celle du SVO à 700°C traduisant la bonne qualité cristalline à basse température de croissance. Cependant, pour SVO déposé sur LAO, le nœud relatif au SVO est légèrement décalé par rapport à celle du substrat LAO ce qui traduit une relaxation de la maille du SVO (figure 16 (c) et (d)).

A partir des réflexions symétriques autour la raie (002) et asymétriques autour de la (103), l'évolution du paramètre de maille dans le plan $a_{//}$ et hors du plan c_{\perp} a été déterminée pour différentes T_G et reportées sur la figure 17. Le paramètre de maille $a_{//}$ du SVO déposé à 400 et 700 °C sur STO, LSAT et LAO prend des valeurs quasiment proches à celles des substrats confirmant l'effet de la contrainte. Concernant le paramètre de maille hors du plan, dans le cas du SVO/LAO, la contrainte compressive induit une elongation du c_{\perp} par rapport à celui du SVO massif. Ce dernier tend à croître linéairement de 3.904 et 3.928 Å avec la T_G , contrairement au SVO/STO. Comme on a vu précédemment, à 700 °C pour le SVO/STO, un échange d'oxygène entre le film

et le substrat semble être responsable de la diminution du paramètre hors du plan du SVO. Etant donné que le substrat LAO est relativement stable à haute température et basse pression d'oxygène par rapport au STO, aucun oxygène ne migre du substrat vers le film de SVO, ce qui induit que l'évolution du c_{\perp} en fonction de T_G pour SVO/LAO est dû à la création des lacunes d'oxygène au sein du SVO. En parallèle, la qualité cristalline du SVO est également améliorée sur ce substrat avec l'augmentation de T_G .

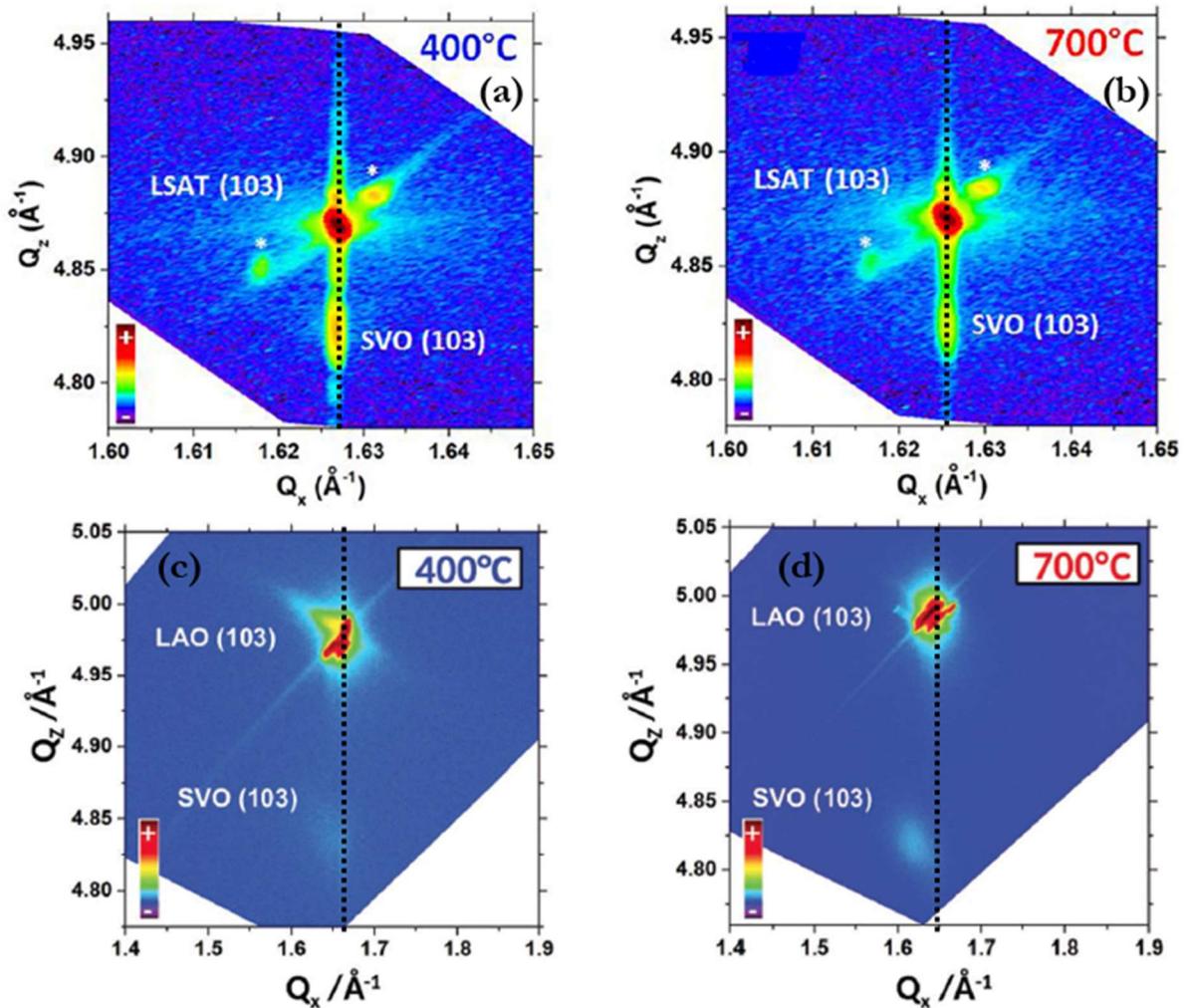


Figure 16 : Cartographie du réseau réciproque du SVO synthétisé respectivement à 400 et 700°C sur (a) LSAT et (LAO) autour de la raie asymétrique (103) des substrats. Les traits pointillés sont des guides pour les yeux.

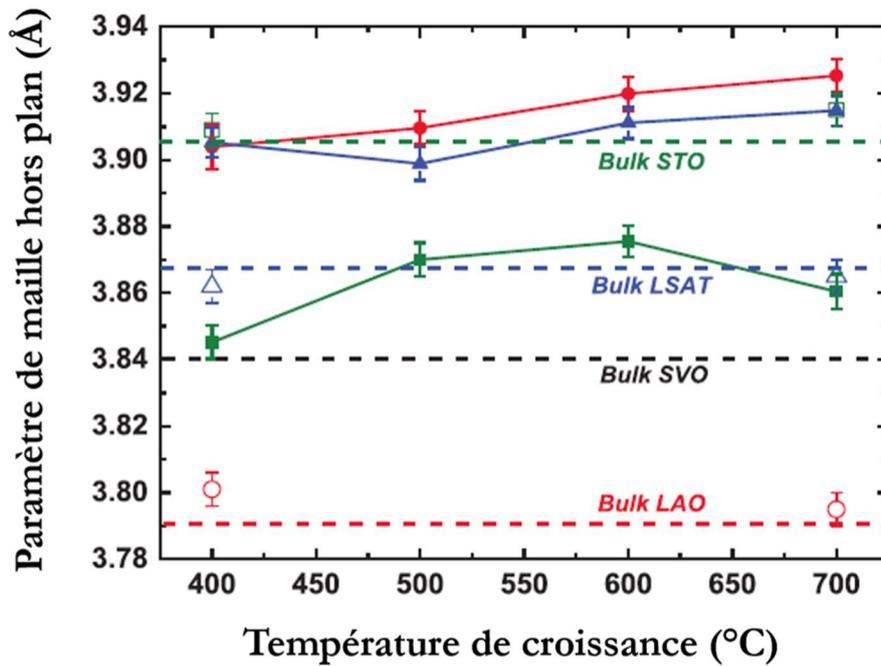


Figure 17 : Evolution du paramètre de maille hors du plan en fonction de la température de croissance (symboles pleins) et dans le plan (symboles vides) du SVO déposé sur STO (carré verts), LSAT (triangles bleus) et LAO (cercles rouges).

De façon similaire, une augmentation du c_{\perp} du SVO/LSAT est observé lorsque la T_G , dont les valeurs sont extrêmement supérieures à celle du SVO massif, ce qui est complètement contradictoire avec la présence d'une contrainte en tension (voir figure 17). En effet, une compression de la maille hors du plan par rapport à celle du SVO massif devrait avoir lieu, et donc un paramètre de maille hors du plan inférieur à celui du SVO massif devrait être mesuré. Une explication pourrait être liée à la contrainte en tension qui favorise l'apparition de lacunes d'oxygène afin d'assurer la déformation des octaèdres VO_6 et donc de compenser le désaccord de maille. Cet effet a été également observé par Petrie et ses Coll. sur des films de $SrCoO_3$ soumis à une contrainte en tension [20]. Une autre explication serait les conditions réductrices lors de croissance des films de SVO qui induisent les lacunes d'oxygènes dans le SVO et donc un paramètre hors du plan important.

B. L'effet de la contrainte sur les propriétés de transport électrique :

L'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température a été déterminée entre 5 et 300 K pour différents substrats afin d'étudier l'effet de la contrainte sur les propriétés

électriques du SVO. La figure 18 illustre la variation de la résistivité du SVO/LSAT et SVO/LAO à différentes températures de croissance T_G . En effet, tous les films cristallisés possèdent un comportement conducteur similaire à celui trouvé dans la littérature [18], [19]. Bien que la qualité cristalline des films dépend fortement de T_G et de la nature du substrat, à 300 K les résistivités du SVO déposé sur STO, LSAT et LAO sont du même ordre de grandeur. Cependant nous allons détailler finement les différences observées sur le transport électronique.

Contrairement au SVO/STO, la résistivité du SVO/LSAT et SVO/LAO décroît lorsque la T_G augmente (voir figure 18 et 19(a)). Ceci est accompagné d'une augmentation de RRR (équation III. 4)(voir figure 19 (a)). De plus pour chaque films, A et α ont aussi été extrait à partir de l'équation III. 5 et ont été reportés sur la figure 19(b). A haute T_G , le coefficient d'interaction A et l'exposant α prennent des valeurs proches de celles du SVO massif. De façon similaire, la densité de porteurs de charge mesurée à température ambiante diminue quand T_G croît, et atteint des valeurs entre 1.5 (5K) et $1.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (300K) à une température de croissance $T_G=700^\circ\text{C}$ (voir figure 20 (a)). Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celle du SVO massif $\sim 1.7 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ contenant un seul électron sur l'orbitale $3d^1$ du V^{4+} . En parallèle, la mobilité des porteurs de charges relative à des films déposés à 700°C tend à augmenter avec T_G et atteint des valeurs de $6-7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 5K (figure 20(b)). Nos résultats restent dans le même ordre de grandeur à ceux trouvés dans le SVO/LSAT déposé par PLD [14], cependant, ils restent inférieurs, d'un facteur deux à 300 K, par rapport aux films SVO déposés par la technique épitaxie par jet moléculaire (MBE) [2], [4].

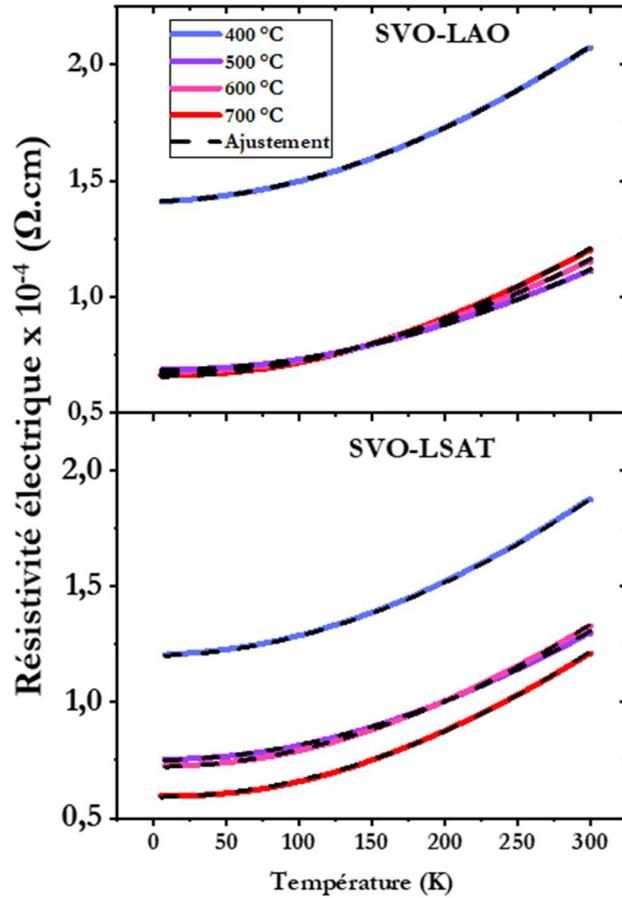


Figure 18 : Résistivité électrique du SVO déposé sur LAO et LSAT en fonction de la température pour différentes températures de croissance T_G . En pointillés l'ajustement des courbes à l'aide de l'équation III. 5.

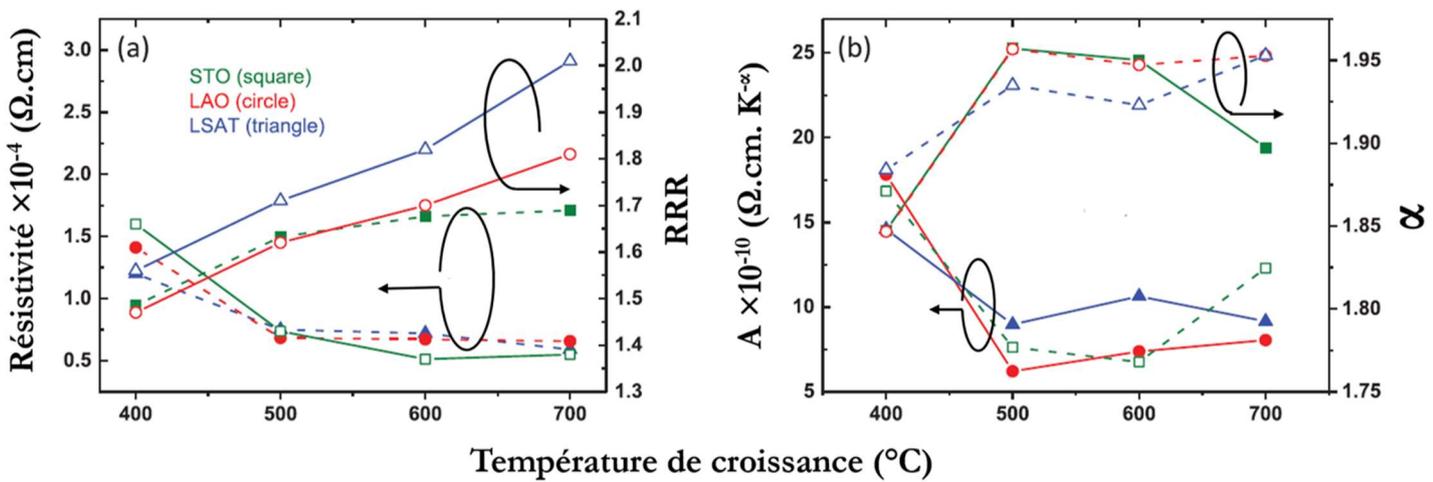


Figure 19 : Dépendance en température des propriétés de transport électrique du SVO déposé sur STO (carré vert), LSAT (triangle bleu) et LAO (cercle rouge) (a) résistivité électrique à 5K

(symbole plein) et le rapport RRR (symbole vide) (b) le coefficient d'interactions électroniques A (symbole plein) et l'exposant α lié aux types d'interactions (symbole vide).

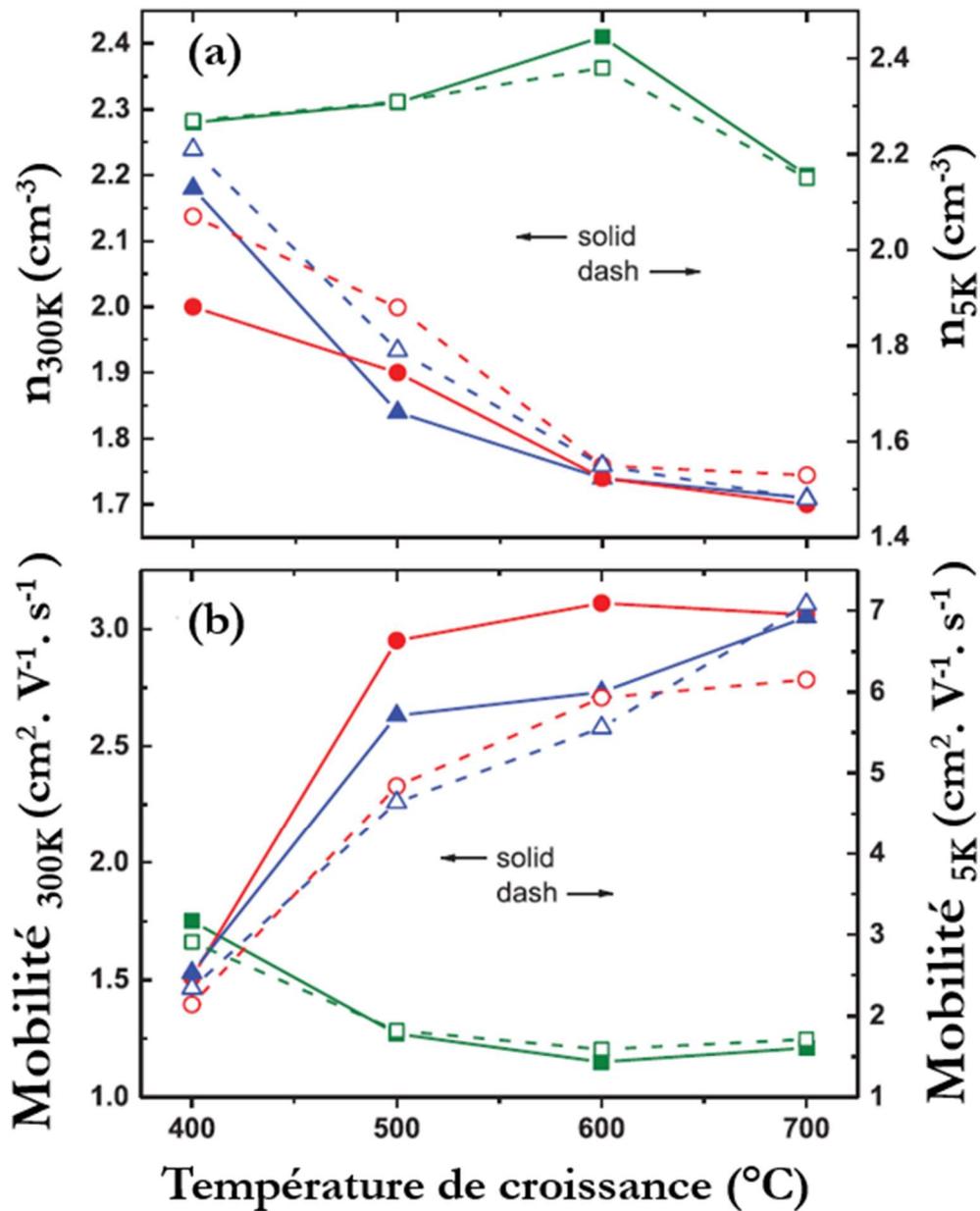


Figure 20 : Dépendance en température de croissance T_G de (a) la densité de porteurs de charges mobiles à 300 K (symboles pleins) et à 5 K (symbole vide) (b) la mobilité à 300 K (symbole plein) 5K (symbole vide) du SVO sur STO (carré vert), LSAT (triangle bleu) et LAO (cercle rouge).

Les films déposés sur LAO et LSAT possèdent des propriétés de transport électrique relativement proches de ceux du SVO massif. En effet, l'évolution des paramètres liés au désordre cristallin comme la résistivité électrique à basse température ρ_{5K} , RRR, α , et la mobilité électrique

en fonction de T_G indique une décroissance notable du désordre, ce qui se traduit par une haute qualité cristalline à haute $T_G \sim 700$ °C. Ceci est cohérent avec la caractérisation structurale par diffraction des rayons X réalisée sur SVO/LAO et SVO/LSAT.

Les films déposés sur STO montrent un comportement différent avec T_G comparé à celui des films déposés sur LAO et LSAT. Même si à $T_G \sim 400$ °C la résistivité électrique demeure comparable entre les films synthétisés sur STO, LSAT et LAO ; en fonction de T_G elle augmente sur STO et décroît sur LAO et LSAT. De façon similaire, le coefficient relatif aux interactions électroniques A et l'exposant α à 400 °C sont du même ordre de grandeur que ceux observés sur LAO et LSAT. Cependant, lorsque ces derniers tendent vers les valeurs du SVO massif à haute températures de croissance, les films déposés sur STO évoluent différemment (voir figure 19(b)).

D'après l'analyse des propriétés de transport électrique, à 400 °C il semble que les contraintes en compression et tension exercées respectivement par LAO, LSAT et STO induisent le même effet sur le SVO. Cette interprétation est basée sur le fait que l'énergie thermique et l'énergie cinétique pendant la croissance sont faibles. Faisons maintenant l'hypothèse que le film SVO est fortement contraint, le comportement du SVO doit indiquer une évolution notable en fonction de la nature de la contrainte imposée. Néanmoins, dans notre cas, la contrainte entraîne un effet indirect sur les propriétés du SVO à travers les lacunes d'oxygène. En effet, la croissance du SVO sur STO à haute température favorise le transfert d'oxygène du substrat vers le film à travers l'interface tandis que les films déposés sur LAO et LSAT sont moins sensibles au transfert d'oxygène.

Il semble donc clair que le transfert d'oxygène vers le SVO est favorisé à la fois par la présence d'une large contrainte en tension, comparé à celle du LSAT, et la croissance à haute températures. Le transport électrique du SVO/STO reflète cette évolution ce qui indique le rôle crucial des lacunes d'oxygènes ainsi que celui de la contrainte en tension.

Revenons maintenant à notre objectif initial basé sur l'étude de l'effet de la contrainte exercée par les différents substrats sur les corrélations électroniques du SVO. Comme représenté sur la figure 21, la différence observée entre la masse effective du SVO/STO et celles du SVO/LSAT et SVO/LAO illustre l'effet de la contrainte sur les corrélations électroniques du SVO. En effet, à 400 °C la masse effective reste proche pour les trois échantillons confirmant ainsi les propriétés de transport. Par contre, au-delà de 400°C, m^* relative au SVO/STO tend à augmenter tandis qu'elle décroît pour SVO/LSAT et SVO/LAO. Cette grande différence observée à haute température de croissance indique un renforcement des corrélations électroniques du SVO/STO comparé au SVO/LSAT et SVO/LAO. Ces résultats mettent donc en évidence que la variation

des propriétés structurales dues à la présence de la contrainte entre le film et le substrat influe fortement sur les corrélations électroniques du film SVO.

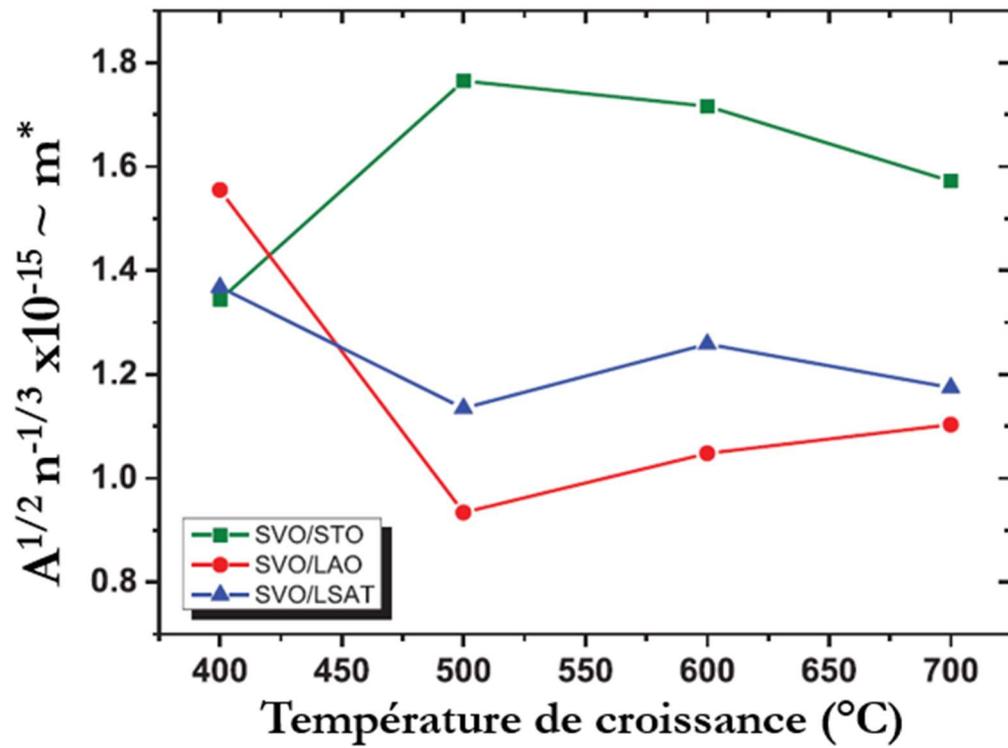


Figure 21 : L'évolution de la masse effective m^* étant directement proportionnelle à $A^{1/2} n^{-1/3}$ en fonction de T_G du SVO déposé respectivement sur STO, LSAT et LAO.

C. Caractérisation par spectrophotométrie en mode réflexion optique

URA :

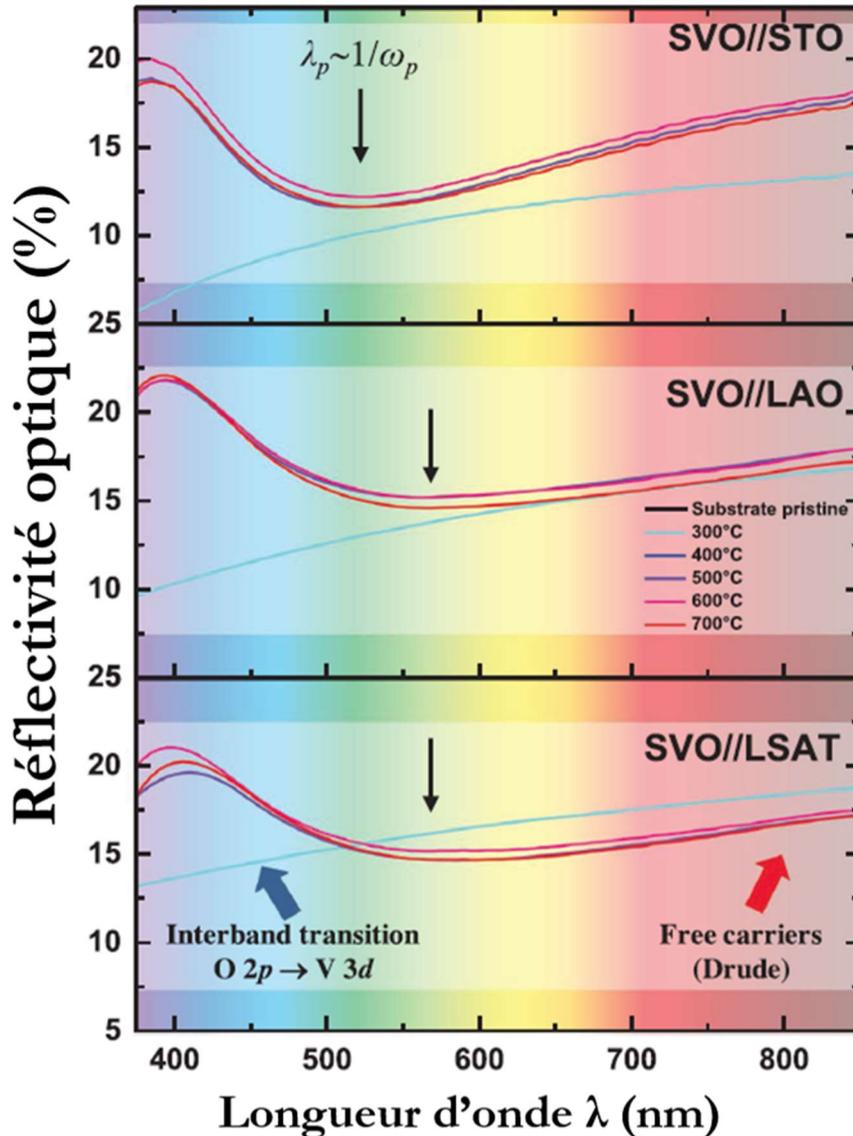


Figure 22 : La variation en longueur d'onde de la réflectivité optique du film SVO déposé respectivement sur STO, LSAT et LAO pour différentes températures de croissance T_G dans le domaine visible.

Dans cette partie, la variation de la résonance plasma du SVO/LAO et SVO/LSAT a été effectuée uniquement par spectrophotométrie en mode URA. Comme il a été constaté dans la partie SVO/STO et à l'aide des mesures ellipsométriques que le minimum de réflectivité correspond bien à la fréquence plasma, par conséquent, on s'est intéressé à suivre l'évolution de ce minimum afin d'explorer plus en détail l'influence de la contrainte sur la fréquence plasma. De

façon analogue au SVO/STO, le minimum de réflectivité du SVO/LAO et SVO/LSAT est situé entre une absorption optique liée à une transition intra-bande (à basse λ) et le seuil de réflexion de la lumière par les charges mobiles (à haute λ). A partir de la figure 22, il apparaît clairement que le minimum du SVO/STO est décalé vers les basses longueurs d'ondes (hautes énergies) comparé à ceux du SVO/LAO et SVO/LSAT. Etant donné que le minimum de la réflectivité optique λ_p est inversement proportionnelle à la fréquence plasma $\lambda_p = \frac{2\pi}{\omega_p}$, le ω_p a été déterminée optiquement pour les différentes hétérostructures, dont les valeurs sont rapportées dans le tableau 3. A partir du tableau 3, il est bien clair que le SVO/STO possède une fréquence plasma supérieure à celles du SVO/LSAT et SVO/LAO. Comme m^* est inversement proportionnelle à la fréquence plasma ($\omega_p = \frac{q}{\sqrt{\epsilon_0}} \sqrt{\frac{n}{m^*}}$ équation III. 16), nous pouvons comparer l'évolution de la masse effective m^* obtenues par les mesures de transport électrique (figure 21) et celles obtenues par l'optique.

Comme illustré sur la figure 23, à 400 °C la masse effective obtenue optiquement du SVO/STO ($m^* = 5.45$) est quasiment proche à celle du SVO/LAO ($m^* = 5.47$) et également inférieure à celle du SVO/LSAT ($m^* = 6.21$). De plus, on constate que la masse effective du SVO/LSAT et SVO/LAO tend à diminuer lorsque la température de croissance augmente tandis qu'elle augmente pour SVO/STO. Cette évolution est cohérente avec celle obtenue à partir des mesures de transport (voir figure 21). Cependant, à 700 °C la masse effective relative au SVO/STO tend vers celles du SVO/LSAT et SVO/LAO. Ceci indique un affaiblissement des corrélations électriques au sein du SVO/STO ce qui pourrait être lié à la compensation des lacunes d'oxygène dans le SVO à haute température.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif de la fréquence plasma ω_p et écrantée ω_p^* (obtenues par spectrophotométrie) du SVO/STO, SVO/LSAT et SVO/LAO.

	Hétérostructures	400(°C)	500(°C)	600(°C)	700(°C)
Fréquence plasma ω_p (eV)	SVO/STO	2.39	2.40	2.37	2.39
	SVO/LAO	2.24	2.20	2.22	2.18
	SVO/LSAT	2.20	2.13	2.18	2.09
Fréquence plasma écrantée ω_p^* (eV) $\omega_p^* = \omega_p / \sqrt{\epsilon_r}$, ($\epsilon_r = 4$)	SVO/STO	1.19	1.2	1.18	1.19
	SVO/LAO	1.12	1.10	1.11	1.09
	SVO/LSAT	1.10	1.06	1.09	1.04

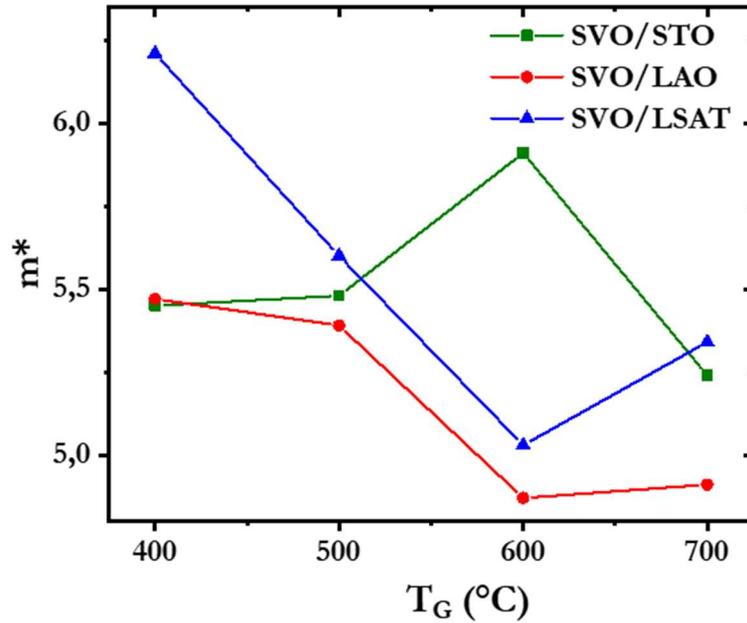


Figure 23 : L'évolution de la masse effective m^* étant inversement proportionnelle à la fréquence plasma ω_p (voir équation III. 16) en fonction de T_G du SVO déposé respectivement sur STO, LSAT et LAO.

L'évolution des corrélations électroniques en fonction de T_G induit également une variation de la transparence optique des échantillons étudiés. Des mesures de transmission optique ont été réalisées sur SVO/STO et SVO/LSAT à l'aide du spectrophotomètre en mode transmission (voir figure 24). En revanche, l'acquisition de transmission optique du SVO/LAO n'a pas eu lieu à cause de la présence de macles intrinsèques et donc de domaines légèrement désorientés les uns par rapport aux autres au sein du substrat LAO empêchant ainsi la détection du signal optique reçu.

Les deux hétérostructures SVO/STO et SVO/LSAT montrent l'ouverture d'une fenêtre de transparence optique ce qui confirme que la fréquence plasma écrantée ω_p^* est localisée en dehors de la gamme visible ($\omega_p^* < 1.75\text{eV}$) (voir tableau 3). En effet, à $\lambda=500\text{ nm}$, l'hétérostructure SVO/LSAT possède une transmission quasiment constante $\sim 80\%$ comparée à celle du SVO/STO qui tend à diminuer avec la température de croissance. En se basant sur les films SVO déposés à 400 °C qui sont moins sensibles aux lacunes d'oxygène et possèdent la même masse effective (obtenue à l'aide des mesures de transport électrique), l'écart de transparence optique de 10% observé entre les deux hétérostructures est dû à la variation de la fréquence plasma.

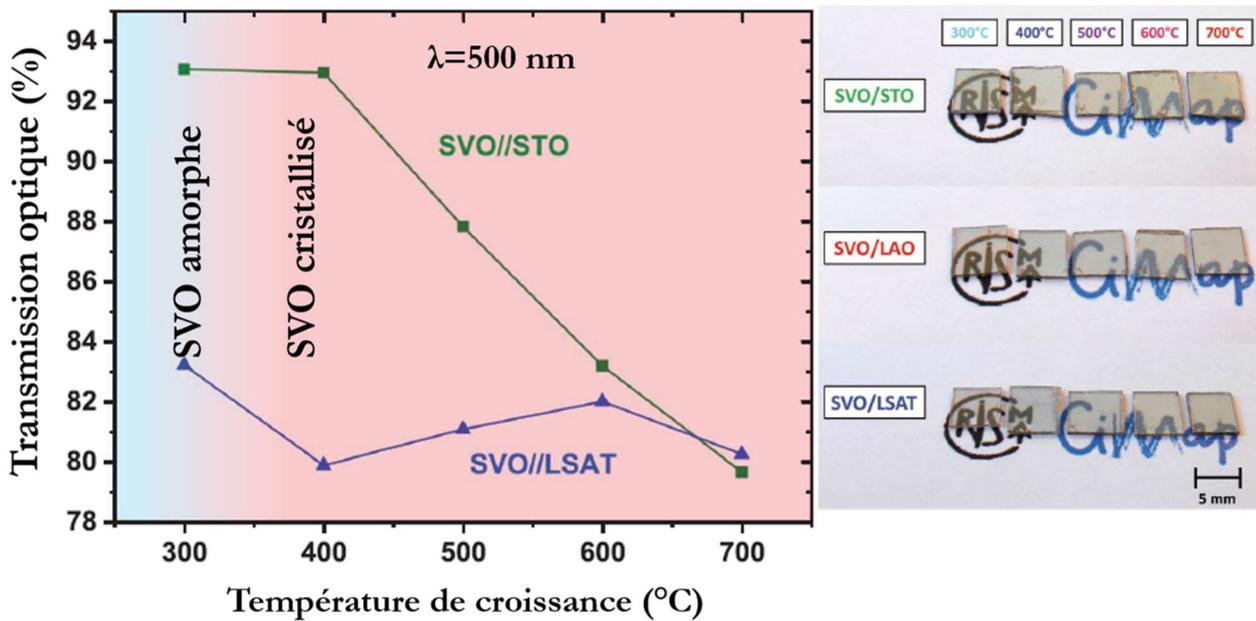


Figure 24 : Spectres de transmission optique en fonction de T_G du SVO synthétisé sur STO (carré vert) et sur LSAT (triangle bleu) à $\lambda = 500$ nm. Images indiquant la transparence optique du SVO déposé sur les différents substrats entre 300 et 700 °C.

V. Conclusions

Notre travail a porté sur l'optimisation du SVO comme matériau oxyde transparent et conducteur afin de l'utiliser dans les dispositifs optoélectroniques. On rappelle que notre objectif initial était d'étudier la possibilité de remplacer l'ITO par d'autres matériaux oxydes sans indium. Etant donné que les performances TCO de nos films minces de SrVO_3 sont comparables à celles de l'ITO, on peut considérer donc que cet objectif est atteint.

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X réalisée sur SVO/STO à différentes températures de croissance (300-700°C) met en évidence qu'au-delà de 400°C les films SVO sont cristallisés. Il a été également mis en évidence que les films déposés à 400 °C possèdent une meilleure qualité cristalline comparé à ceux déposés à 700 °C. Du point de vue électrique, nos hétérostructures SVO/STO possèdent une conductivité électrique du même ordre de grandeur par rapport aux valeurs typiquement rencontrées dans l'ITO cristallin. En parallèle, la caractérisation optique par URA met en évidence que nos échantillons possèdent une fréquence plasma écrantée ω_p^* situé en dehors de la gamme visible ouvrant ainsi une fenêtre de transparence optique. L'étude réalisée sur SVO déposé à différentes températures de croissance révèle que le film déposé à 400°C

est le plus performant de la série grâce à sa conductivité électrique estimée à $5 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ et sa transparence optique de 93%. Comme déjà discuté auparavant, le deuxième axe de cette étude a été d'intégrer le SVO comme étant un TCO déposé, plus précisément, en face arrière dans des applications électroniques à base d'hétérostructures. Pour cela, une croissance à basse température, soit en dessous de 400 °C, est nécessaire afin d'éviter l'endommagement des différents composés électroniques à hautes températures. Cependant, le film déposé à 300 °C possède un comportement isolant dû à l'absence des charges mobiles au sein de la matrice amorphe entravant ainsi son utilisation comme un TCO dans les applications électroniques.

Dans la deuxième partie, on a étudié l'effet de deux types de contrainte sur le seuil de cristallisation ainsi que les propriétés électriques et optiques du SVO. La caractérisation structurale réalisée sur SVO déposé sur STO, LSAT et LAO montre que la cristallisation du SVO débute à 400°C quel que soit le substrat utilisé. De plus, dans le cas d'une contrainte en tension exercée par STO et LSAT, les films déposés possèdent une haute qualité cristalline tandis que dans le cas d'une contrainte compressive imposée par LAO, on note une dégradation de la qualité structurale. D'après les mesures de transport électrique, la masse effective du SVO/STO indique un renforcement des corrélations électroniques au sein du SVO avec T_G comparé au SVO/LAO et SVO/LSAT. Les propriétés du SVO ne sont pas affectées par la contrainte épitaxiale exercée par les substrats. Cependant, le déficit en oxygène, lié à la température de croissance, influe fortement sur la conduction électrique du SVO. On peut donc conclure que la température de croissance influe indirectement à travers les lacunes d'oxygène sur les propriétés du SVO. Une étude complémentaire en perspective de ce travail serait de modifier la pression d'oxygène lors des dépôts afin de voir son influence sur le transport et les propriétés optiques.

Du point de vue optique, les fréquences plasma écartées de SVO/STO, SVO/LSAT et SVO/LAO se situent dans la gamme visible ($\omega_p^* < 1.75\text{eV}$) indiquant une ouverture d'une fenêtre de transparence optique. La transmission optique du SVO/STO tend à diminuer avec T_G ce qui est dû à la création des centres F, liée à la présence des lacunes d'oxygène, et qui favorisent l'absorption optique de la lumière. En revanche, dans le cas du SVO/LSAT, moins sensible aux lacunes d'oxygène, la transmission optique reste quasiment constante $\sim 80\%$ lorsque T_G augmente. La masse effective mesurée optiquement du SVO/STO indique un renforcement des corrélations électroniques avec T_G par rapport au SVO/LSAT et SVO/LAO, ce qui est en accord avec l'évolution de m^* obtenue par des mesures de transport électrique. En revanche, à haute $T_G = 700$ °C, la masse effective du SVO/STO tend vers celles du SVO/LSAT et SVO/LAO, ce qui pourrait

être expliqué par la diffusion des atomes d'oxygène du substrat vers le film et donc la compensation des lacunes d'oxygène au sein du SVO.

Les mesures de transport électrique combinées aux mesures optiques ne montrent aucun impact significatif de la contrainte imposée par les différents substrats sur les propriétés physiques du SVO. Par contre, c'est la température de croissance T_G qui influe à travers les lacunes d'oxygène sur les propriétés opto-électroniques du SVO. Enfin, nos couches SVO cristallisées sont à la fois transparentes et conductrices et pourront être intégrées comme des électrodes dans des futures applications dans le domaine photovoltaïque.

VI. Bibliographie :

- [1] H. Hartnagel, *Semiconducting transparent thin films*. Bristol [England]; Philadelphia, PA: Institute of Physics Pub., 1995.
- [2] L. Zhang et al., « Correlated metals as transparent conductors », *Nature Materials*, vol. 15, n° 2, Art. n° 2, févr. 2016, doi: 10.1038/nmat4493.
- [3] J. Macías, A. A. Yaremchenko, et J. R. Frade, « Redox transitions in strontium vanadates: Electrical conductivity and dimensional changes », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 601, p. 186-194, juill. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.02.148.
- [4] J. A. Moyer, C. Eaton, et R. Engel-Herbert, « Highly Conductive SrVO₃ as a Bottom Electrode for Functional Perovskite Oxides », *Advanced Materials*, vol. 25, n° 26, p. 3578-3582, 2013, doi: 10.1002/adma.201300900.
- [5] M. Brahlek et al., « Mapping growth windows in quaternary perovskite oxide systems by hybrid molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, n° 10, p. 101903, sept. 2016, doi: 10.1063/1.4962388.
- [6] M. Brahlek, L. Zhang, C. Eaton, H.-T. Zhang, et R. Engel-Herbert, « Accessing a growth window for SrVO₃ thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 14, p. 143108, oct. 2015, doi: 10.1063/1.4932198.
- [7] I. R. Shein, V. L. Kozhevnikov, et A. L. Ivanovskii, « First-principles calculations of the elastic and electronic properties of the cubic perovskites SrMO₃ (M=Ti, V, Zr and Nb) in comparison with SrSnO₃ », *Solid State Sciences*, vol. 10, n° 2, p. 217-225, févr. 2008, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.09.013.
- [8] A. Parveen et N. K. Gaur, « Elastic and thermodynamic properties of AVO₃ (A=Sr, Pb) perovskites », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, n° 3, p. 500-504, févr. 2012, doi: 10.1016/j.physb.2011.11.023.
- [9] « CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference of Chemical and Physical Data, 85th ed Edited by David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press LLC: Boca Raton, FL. 2004. 2712 pp. \$139.99. ISBN 0-8493-0485-7. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 12, p. 4542-4542, mars 2005, doi: 10.1021/ja041017a.

- [10] M. Onoda, H. Ohta, et H. Nagasawa, « Metallic properties of perovskite oxide SrVO₃ », *Solid State Communications*, vol. 79, n° 4, p. 281-285, juill. 1991, doi: 10.1016/0038-1098(91)90546-8.
- [11] K. L. Chopra, S. Major, et D. K. Pandya, « Transparent conductors—A status review », *Thin Solid Films*, vol. 102, n° 1, p. 1-46, avr. 1983, doi: 10.1016/0040-6090(83)90256-0.
- [12] H. S. Randhawa, M. D. Matthews, et R. F. Bunshah, « SnO₂ films prepared by activated reactive evaporation », *Thin Solid Films*, vol. 83, n° 2, p. 267-271, sept. 1981, doi: 10.1016/0040-6090(81)90678-7.
- [13] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, et K. L. Chopra, « Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F) », *Journal of Applied Physics*, vol. 53, n° 3, p. 1615-1621, mars 1982, doi: 10.1063/1.330619.
- [14] M. Gu, S. A. Wolf, et J. Lu, « Transport phenomena in SrVO₃/SrTiO₃ superlattices », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 51, n° 10, p. 10LT01, févr. 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aaabac.
- [15] V. Giannakopoulou, P. Odier, J. M. Bassat, et J. P. Loup, « SrVO₃ and Sr₂VO₄, electrical properties below and above room T », *Solid State Communications*, vol. 93, n° 7, p. 579-583, févr. 1995, doi: 10.1016/0038-1098(94)00834-Y.
- [16] I. H. Inoue, O. Goto, H. Makino, N. E. Hussey, et M. Ishikawa, « Bandwidth control in a perovskite-type 3d1-correlated metal Ca_{1-x}Sr_xV₃. I. Evolution of the electronic properties and effective mass », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 8, p. 4372-4383, août 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.4372.
- [17] A. Fouchet et al., « Study of the electronic phase transition with low dimensionality in SrVO₃ thin films », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 212, p. 7-13, oct. 2016, doi: 10.1016/j.mseb.2016.07.009.
- [18] M. Mirjolet et al., « Independent Tuning of Optical Transparency Window and Electrical Properties of Epitaxial SrVO₃ Thin Films by Substrate Mismatch », *Advanced Functional Materials*, vol. 29, n° 37, p. 1904238, 2019, doi: 10.1002/adfm.201904238.
- [19] L. Shoham, M. Baskin, M.-G. Han, Y. Zhu, et L. Kornblum, « Scalable Synthesis of the Transparent Conductive Oxide SrVO₃ », *Advanced Electronic Materials*, vol. 6, n° 1, p. 1900584, 2020, doi: 10.1002/aelm.201900584.
- [20] J. R. Petrie et al., « Strain Control of Oxygen Vacancies in Epitaxial Strontium Cobaltite Films », *Advanced Functional Materials*, vol. 26, n° 10, p. 1564-1570, 2016, doi: 10.1002/adfm.201504868.

Chapitre 4 : Hétérostructures LaVO_3 / SrTiO_3 :

Etudes des propriétés optiques et de transport

Récemment, dans le domaine du photovoltaïque, la recherche des nouveaux matériaux absorbants, chimiquement stables et qui pourront répondre aux limitations des performances électriques rencontrées par des matériaux absorbants déjà connus, a attiré l'attention de la communauté scientifique. Entre autre, une étude théorique d'Eliass Assman, a proposé une classe des matériaux absorbants pour produire des cellules solaires à haut rendement [1]. Parmi ces matériaux, la pérovskite à base de métal de transition LaVO_3 (LVO) synthétisée sur un substrat massif SrTiO_3 sous forme de couche mince. LVO a une bande interdite de 1.1 eV se situant dans la plage optimale pour le photovoltaïque [2], [3]. De plus, comme il a été démontré pour l'hétérostructure LAO/STO, le LVO possède un gradient de potentiel électrique interne favorisant ainsi la séparation des paires électron-trous [4]. De précédentes études ont mis en évidence l'apparition d'un comportement conducteur à l'interface LVO/STO [5], [6]. Différentes interprétations ont été émises. Tandis que, dans le cas d'un substrat STO de terminaison TiO_2 , Y. Hotta et ses *Coll.* ont expliqué cette conduction par la présence de la discontinuité polaire liée à la reconstruction électronique à l'interface film/substrat [5], une autre explication serait liée à l'apparition de lacunes d'oxygènes dans le substrat de STO [6]. En effet, à hautes températures de croissance, l'énergie thermique est assez élevée pour créer des lacunes d'oxygène au sein du substrat STO lui donnant ainsi un caractère métallique.

Ainsi le caractère métallique de l'interface est bien démontré mais les propriétés optiques suivant les conditions de dépôts sont cependant manquantes.

Durant ce chapitre on va étudier l'influence de la pression d'oxygène \mathbf{P}_G et également la température de croissance \mathbf{T}_G sur les propriétés optiques et électriques de l'hétérostructure LVO/STO. Pour cela, nous avons développé un modèle afin de déterminer plus efficacement la bande interdite par rapport au modèle de Tauc. Nous avons ainsi pu isoler les bandes optiques liées au LVO et STO. Ceci nous a permis d'étudier l'évolution en fonction des conditions de croissance des transitions optiques permises au sein du LVO. En parallèle, une étude des propriétés électriques a été effectuée afin de confirmer les mesures optiques.

I. Croissance et caractérisations structurales de l'hétérostructure LaVO₃/SrTiO₃ :

A. Synthèse et conditions de croissance du LaVO₃ sur SrTiO₃.

La croissance des films LaVO₃ sur un substrat SrTiO₃ de paramètre de maille $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ et orienté (001) a été réalisée à l'aide de la technique de l'Ablation Laser Pulsé (PLD). Les dépôts ont été effectués en focalisant un laser KrF avec un taux de répétition de 2 Hz pendant 25 minutes sur une cible céramique LaVO₄ dans une enceinte sous pression contrôlée. L'épaisseur des films a été fixée à 40-45 nm, ce qui correspond à un taux de dépôt de $0.14 \text{ \AA/impulsion}$. Afin d'étudier et de comprendre l'influence des conditions de dépôt sur la qualité des films déposés, deux séries ont été réalisées. Pour la première série, nous avons fait évoluer la température du substrat dans un intervalle compris entre 600 et 800 °C pendant que la pression d'oxygène au sein de l'enceinte était fixée à 10^{-6} mbar. Concernant la deuxième série, la température a été fixée à 600 °C alors que la pression d'oxygène a été variée de 10^{-6} à 10^{-4} mbar. Les différentes conditions de dépôt sont regroupées dans le tableau 1.

Afin d'étudier l'influence des conditions de croissance sur les hétérostructures LVO/STO, différentes caractérisations ont été réalisées sur ces films comme la diffraction des rayons X, des mesures optiques et électriques ainsi que l'étude de la morphologie de la surface des films.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des conditions de croissance des séries en fonction de la température de dépôt et en fonction de la pression d'oxygène. Pour chaque série est indiquée l'épaisseur du film déposé et son paramètre de maille hors du plan.

Echantillons	T_G (°C)	P_G mbar	fréquence (Hz)	distance cible- substrat (cm)	temps (min)	$C_{\text{horsduplan}}$ (Å)	épaisseur (nm)
LVO/STO	600	10^{-6}	2	5	25	4	40
	700					3.99	44
	800					3.98	43
	600	10^{-5}				3.97	37
		10^{-4}				3.95	20

B. L'effet de la température de croissance sur la qualité cristalline du LaVO_3 déposé :

Une fois les films déposés sur le substrat par PLD, l'obtention de la phase désirée a été étudiée par diffractions des rayons X à l'aide d'un diffractomètre D8 Discover. Cette analyse permet la détermination du paramètre de maille hors du plan en configuration θ - 2θ d'une part, mais aussi le paramètre dans le plan à l'aide de la cartographie du réseau réciproque (RSM) comme on a vu précédemment pour le SVO.

Les diagrammes de diffraction en configuration θ - 2θ de la série déposée à différentes températures de croissance T_G et à basse pression d'oxygène $P_G = 10^{-6}$ mbar sont présentés sur la figure 1 (a). Sur l'ensemble des diffractogrammes, le pic de diffraction localisé à $2\theta = 46.47^\circ$ correspond à la réflexion (002) du substrat STO. Cependant, à plus basse distribution angulaire (entre 45 et 46°), les pics moins intenses indiquent la présence de la phase LVO cristallisé. Le LVO massif cristallise selon une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pbnm$ avec des paramètres $a = 5.555 \text{ \AA}$, $b = 5.553 \text{ \AA}$, $c = 7.848 \text{ \AA}$ et $\gamma = 90^\circ$ [7].

Par mesure de simplification, on va dorénavant utiliser pour LVO une structure pseudo-cubique tel que $a_{pseudo-cubiqu} = \frac{a_{orth}}{\sqrt{2}} = \frac{b_{orth}}{\sqrt{2}} = \frac{c_{orth}}{2}$. Ainsi, le pic de diffraction de LVO entre 45 et 46° va être associés à la réflexion symétrique (002) du film LVO.

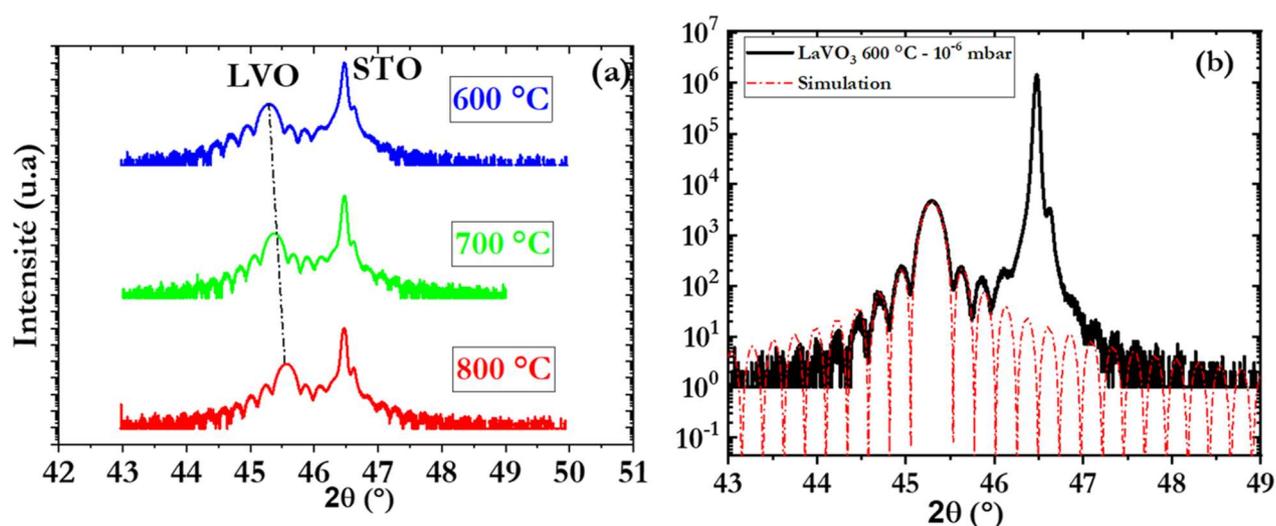


Figure 1 : (a) Diffractogramme de la série LVO/STO déposée à différentes températures de croissance T_G et à basse pression d'oxygène $P_G = 10^{-6}$ mbar en configuration Bragg-Brentano autour

de la raie (002) du substrat STO (le trait en pointillé montre l'évolution du pic du film en fonction de T_G). (b) L'ajustement du spectre de diffraction X du LVO déposé à 600 °C et 10^{-6} mbar.

Les oscillations de Laue observées autour de la réflexion relative au film sont liées aux interférences du faisceau diffracté entre la surface du film et l'interface film/substrat. Etant donné que le film est composé d'un arrangement de plans atomiques, la présence de ces oscillations indique l'alignement des plans atomiques ainsi que la bonne qualité cristalline du LVO. Ainsi, l'intensité et la position des oscillations peuvent être modélisés, à l'aide de l'équation (chapitre II, *équation II. 2*)), afin d'évaluer l'épaisseur du film déposé dont les valeurs sont combinées dans le tableau 1. Comme illustré sur la figure 1 (b), l'ajustement des oscillations autour de la réflexion du film déposé à $T_G = 600$ °C et $P_G = 10^{-6}$ mbar indique une épaisseur de 40 nm correspondant à une succession de 105 mailles atomiques hors du plan.

Le paramètre hors du plan calculé avec la position angulaire de la réflexion symétrique du film grâce à la loi de Bragg (voir chapitre II, *équation II. 1*) en fonction de la température de croissance a été reportée sur la figure 2. Il en résulte une diminution du paramètre de maille hors du plan du plan c_{LVO} avec l'augmentation de T_G .

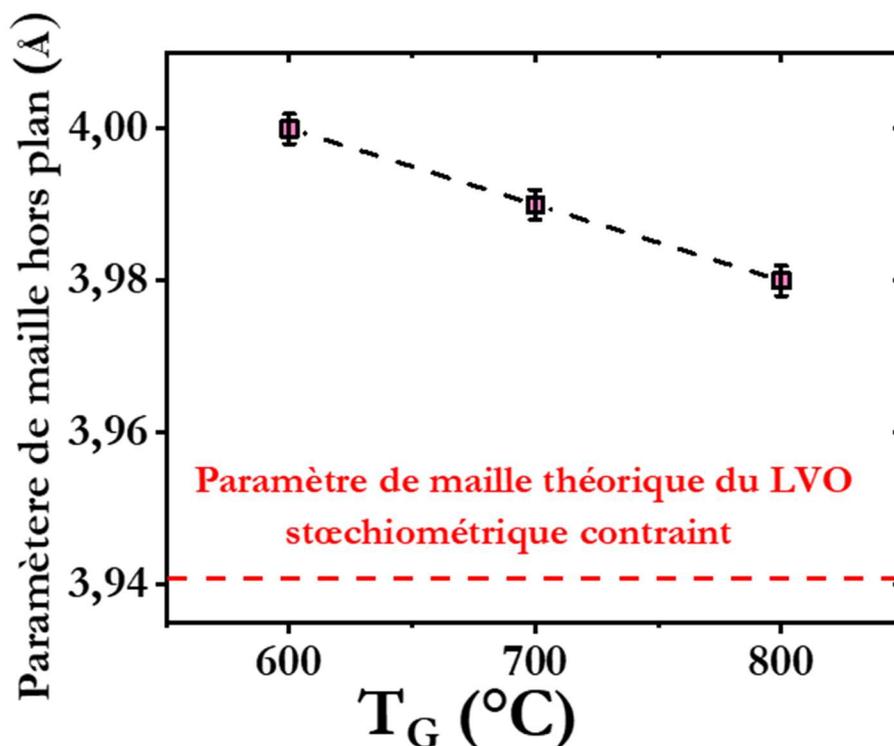


Figure 2 : Evolution du paramètre de maille hors du plan du film LVO en fonction de la température de croissance T_G .

Afin d'expliquer cette évolution, nous allons étudier l'état de contrainte des couches. Pour cela, la cartographie du réseau réciproque autour de la raie asymétrique (103) du substrat STO a été effectuée. L'alignement vertical de la réflexion asymétrique du film LVO et celle du substrat STO confirme que la couche est parfaitement contrainte par le substrat dans le plan (voir figure 3). Ainsi en considérant une conservation du volume de la maille de LVO, le film étant contraint en compression, cela se traduit par une augmentation du paramètre de maille hors du plan.

Le film LVO adapte ainsi son paramètre de maille dans le plan $a_{//}$ à celui du STO conduisant à une contrainte compressive $\varepsilon_{//}$ estimée à 0.38 % (voir chapitre I, *équation I. 2*).

D'après l'équation de Poisson (voir chapitre 3, section I.B, (*équation III. 2*)), le paramètre de maille théorique c_{\perp} du LVO contraint est directement proportionnel à la contrainte $\varepsilon_{//}$ par le coefficient de Poisson ν , tel que $\nu_{LVO} \sim 0.398$ [8], [9]. De façon similaire à l'hétérostructure SVO/STO, la contrainte imposée par le STO sur LVO induit un paramètre de maille théorique de $c_{\perp} \sim 3.94$ Å, inférieur à celui mesuré expérimentalement pour les différents films de LVO (voir figure 2). Une hypothèse pourrait être émise quant à la non-stœchiométrie en oxygène liée aux conditions de croissance. En effet d'après les tables de Shannon [10], le rayon ionique du V^{2+} ($r=0.79$ Å) en coordinance 6 est plus grand que celui de V^{3+} ($r= 0.64$ Å) qui sous l'effet des lacunes d'oxygènes induit un gonflement de la maille. De plus, le paramètre de maille hors du plan c_{LVO} tend à diminuer de 4 Å vers 3.98 Å lorsque la température croit de 600 à 800 °C. Ceci peut être associé à la concentration des lacunes d'oxygène au sein du LVO déposé qui évolue avec la température de dépôt.

En effet, en considérant le substrat STO comme étant un réservoir d'oxygène, à haute température $T_G \sim 800$ °C, le substrat a suffisamment d'énergie afin de déclencher la diffusion de l'oxygène du STO vers le film LVO à travers l'interface. Par conséquent, les lacunes d'oxygène au sein du film LVO tendent à être compensées avec l'augmentation de T_G , ce qui induit une diminution de c_{LVO} . Ceci est en parfaite adéquation avec l'évolution du paramètre hors du plan dans l'hétérostructure SVO/STO pour les mêmes conditions de dépôts (600-700 °C) (voir chapitre III, section I.B).

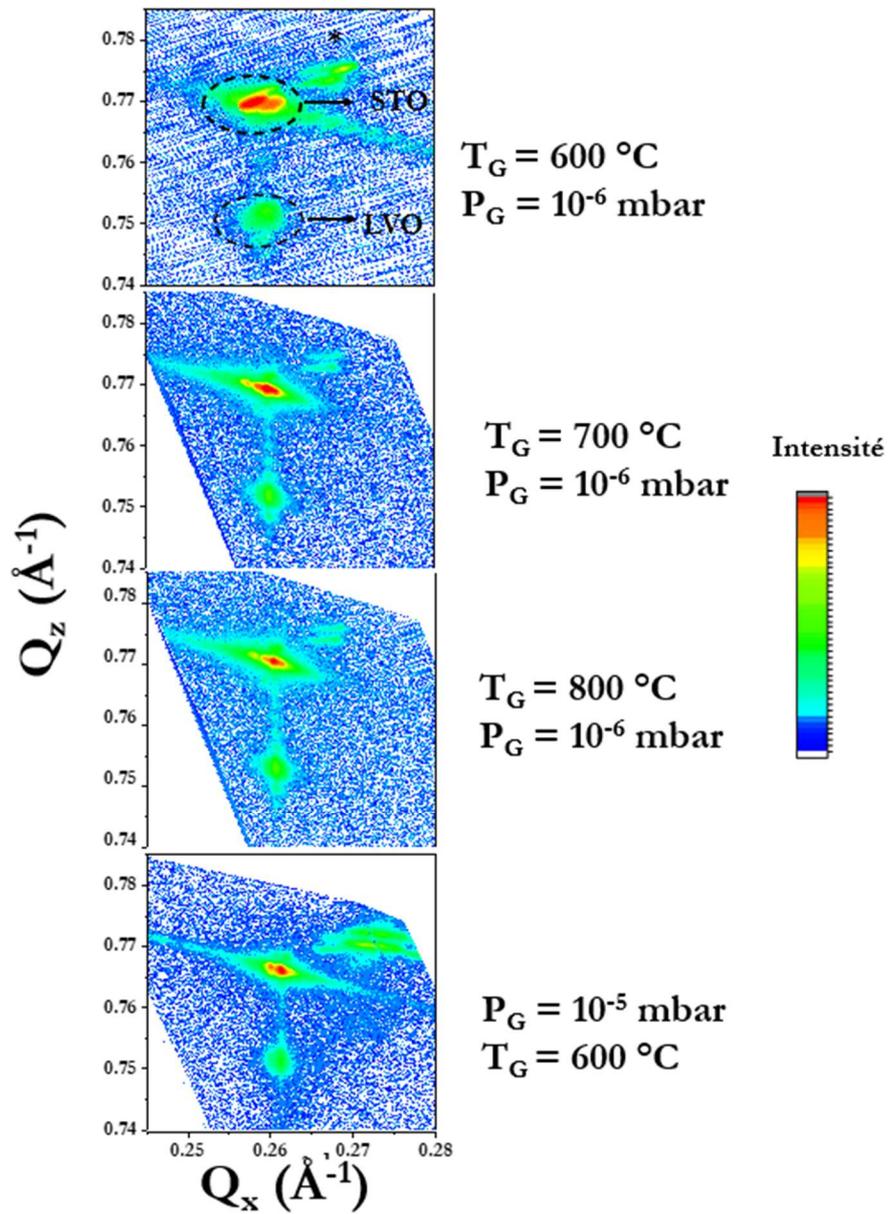


Figure 3 : Cartographie du réseau réciproque autour de la raie asymétrique (103) du substrat STO de la série déposée à différente T_G et de l'hétérostructure déposée à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et 10^{-5} mbar . L'étoile correspond à un signal parasite provenant du détecteur.

C. L'effet de la pression partielle d'oxygène sur la qualité cristalline du LaVO_3 déposé :

Afin de confirmer l'effet des lacunes d'oxygène sur l'évolution de c_{LVO} , nous allons nous intéresser à la série de films déposés en fonction de la pression partielle d'oxygène. La température de croissance a été maintenue à 600 °C tandis que la pression partielle d'oxygène lors du dépôt a été variée de 10^{-6} à 10^{-4} mbar. A partir de la diffraction des rayons X, l'augmentation de la pression d'oxygène s'accompagne par la disparition des oscillations de Laue indiquant une dégradation de qualité cristalline du LVO (voir figure 4 (a)). De plus, à haute pression $P_G = 10^{-4}$ mbar, nous constatons l'apparition d'une réflexion supplémentaire à $2\theta = 49.5^\circ$. Cette réflexion correspond à une phase secondaire de LaVO_4 orientée (040) [11], [12]. Dans cette nouvelle phase, le Vanadium est de valence V^{5+} par rapport au LaVO_3 qui présente de valence de V^{3+} . Ceci est lié à la pression partielle d'oxygène lors du dépôt qui est suffisante pour suroxyder le vanadium [11].

De façon analogue à la série en fonction de la température, le paramètre de maille hors du plan diminue lorsque la pression passe de 10^{-6} à 10^{-4} mbar (voir figure 4 (b)). De plus, le paramètre de maille du LVO déposé à 10^{-4} mbar tend vers celui du LVO stœchiométrique indiquant la compensation des lacunes d'oxygène. Comme illustré sur la cartographie du réseau réciproque (figure 3), les films déposés à différentes pressions d'oxygène ($P_G = 10^{-6}$ et 10^{-5} mbar) sont également contraints par rapport à la structure du LVO massif. A haute pression $P_G = 10^{-4}$ mbar, la mauvaise qualité du film empêche la détermination du nœud du réseau réciproque.

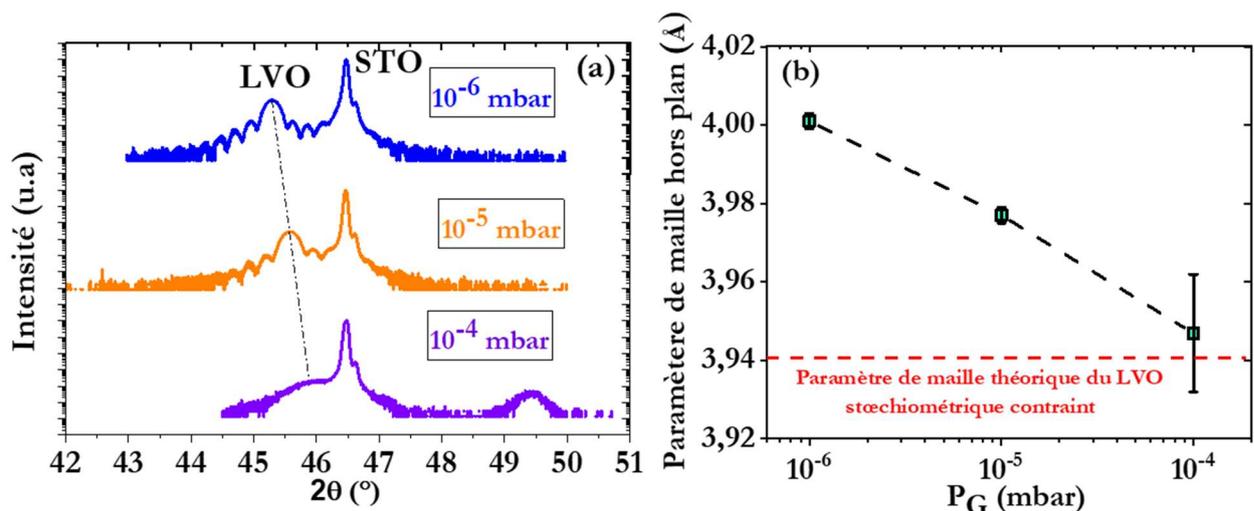


Figure 4 : (a) Diffractogramme de la série LVO/STO déposée à différentes pressions d'oxygène P_G et à une température $T_G = 600$ °C en configuration θ - 2θ autour de la raie (002) du substrat STO.

(b) Evolution du paramètre de maille hors du plan du film LVO en fonction de la pression d'oxygène P_G .

Ainsi, nous pouvons observer l'influence des lacunes d'oxygène sur le paramètre de maille hors du plan suivant les conditions de croissance. A faible pression P_G , le paramètre de maille augmente fortement par rapport à celui du LVO massif. Cet effet tend fortement à diminuer avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène en comblant les lacunes d'oxygène au sein de la couche LVO lors de la croissance. En parallèle, lorsque la température de croissance augmente à faible pression, le paramètre de maille diminue ce qui montrerait une diminution de la quantité des lacunes d'oxygène au sein du LVO. Donc, plus la température de croissance est élevée, plus les atomes d'oxygène vont diffuser du substrat vers la couche LVO et permettre de diminuer la non-stœchiométrie en oxygène.

D. L'effet des conditions de croissance sur l'état de surface du LVO :

L'étude de l'évolution de la morphologie du film LVO en fonction des conditions de dépôt a été effectuée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) en mode Tapping. La figure 5 regroupe les différentes topographies de surface d'une zone de balayage de $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$. La surface des films LVO déposés à basse pression d'oxygène 10^{-6} mbar et à hautes températures est quasiment plane et possède une faible rugosité moyenne RMS (Root mean square), dont les valeurs sont reportées sur la figure 5. Notamment à $T_G=800$ °C, on constate que la surface du film est peu rugueuse et possède également des terrasses (ou marches atomiques) imposées par le substrat STO. Cependant, la surface des films déposés à haute pression d'oxygène ($P_G = 10^{-4}$ mbar) se révèle légèrement plus rugueuse comparée à celle des films déposés à basse pression. Cette légère dégradation de l'état de surface peut être liée à la suroxydation du Vanadium à la surface du film ainsi que la présence d'une phase secondaire pour le film à pression de 10^{-4} mbar.

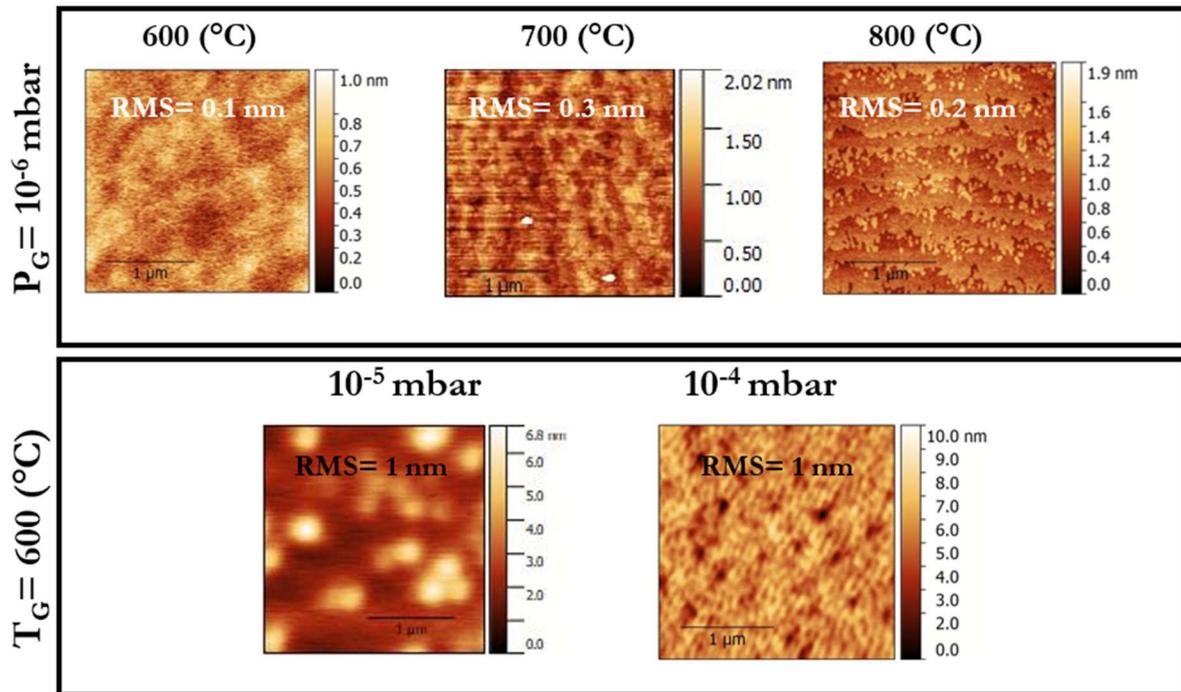


Figure 5 : Topographie AFM des films réalisés : (a) à $P_G=10^{-6}$ mbar et à différentes T_G et (b) à une température $T_G = 600$ °C et à différentes pressions d’oxygène P_G .

II. Etude des propriétés optiques des hétérostructures à base

de LVO :

A. L’effet des conditions de croissance sur les propriétés optiques

LVO/STO :

L’objectif de cette partie est d’étudier les propriétés optiques (la largeur de bande interdite et les différentes transitions optiques) des hétérostructures et leur évolution en fonction des conditions de croissance. Pour cela, l’analyse de l’absorbance optique a été effectuée en collaboration avec Julien Cardin et Christophe Labbé du laboratoire CIMAP. La mesure de l’absorbance optique à température ambiante a été réalisée à l’aide d’un spectrophotomètre équipé d’une sphère intégrante dans le domaine visible et proche infrarouge.

Le spectre d’absorbance optique en fonction de l’énergie du film déposé à 600°C et 10^{-6} mbar est présenté en rouge sur la figure 6 (a) et montre la présence de quatre transitions optiques (nommées respectivement A, B, C et D). Afin de déterminer l’origine de chaque transition optique

et de distinguer la contribution optique du substrat STO à celle du film LVO, le film LVO a été déposé sur un substrat LSAT dans les mêmes conditions de croissance ($T_G = 600$ °C et sous pression partielle d'oxygène 10^{-6} mbar). Ce substrat possède un paramètre de maille $a_{LSAT} \sim 3.86$ Å proche de celui du STO et une bande interdite $E_{LSAT} \sim 5.4$ eV supérieure à celle du STO $E_{STO} \sim 3.1$ eV [13]. En comparant, les spectres d'absorbance optique du LVO/LSAT et LVO/STO, nous constatons que les pics A et B sont également présents dans l'hétérostructure LVO/LSAT (voir figure 6 (a)). Ceci indique que les deux pics A et B sont quant à eux liés au LVO et donc aux transitions optiques entre la bande inférieure de Hubbard (LHB) et la bande supérieure de Hubbard (UHB) du Vanadium [14]. Cependant, l'absence des pics C et D dans l'hétérostructure LVO/LSAT indique qu'ils sont liés au substrat STO. De plus, afin de déterminer l'énergie de chaque pic d'absorption, on a estimé une ligne de base du spectre d'absorption pour pouvoir analyser proprement nos pics d'absorption. En soustrayant cette ligne de base au spectre d'absorption expérimental, on ajuste les pics d'absorbance à l'aide d'une fonction Gaussienne (voir tableau 2 et figure 2 en annexe). En comparant maintenant les deux hétérostructures LVO/STO et LVO/LSAT déposées à 600 °C et 10^{-6} mbar, on constate une légère variation de l'énergie des pics A et B, dont les valeurs sont regroupées sur le tableau 2. Ceci pourrait être liée à la contrainte épitaxiale exercée par les différents substrats.

En fonction de la pression d'oxygène (voir figure 6(a)), les différentes transitions optiques (A, B) des hétérostructures déposées à plus haute pression d'oxygène sont moins définies comparé à celles des films déposés à basse pression. Tous les films ayant la même épaisseur (voir tableau 1), ceci peut être dû non seulement à la dégradation de la qualité cristalline du LVO mais aussi au changement de valence du vanadium observé par diffraction des rayons X pour le film réalisé à $P_G = 10^{-4}$ mbar. De plus, aucune différence significative des énergies relatives aux pics A et B n'est observée lorsque P_G passe de 10^{-6} à 10^{-5} mbar (voir tableau 2 et figure 2 (a) en annexe). En revanche, si on tient compte maintenant de la série en fonction de la température de dépôt, les pics d'absorption (A et B) demeurent présents et ont tendance à augmenter à haute T_G (voir figure 6 (b)). De façon similaire à la série en fonction de P_G , aucune différence significative de la position énergétique des pics d'absorption n'a été constaté (voir tableau 2 et figure 2 (b) en annexe). De plus, on constate une augmentation de l'absorbance optique à base énergie entre 1 et 1.5 eV, ce qui pourrait être attribuer à la présence des lacunes d'oxygène qui se comportent comme des centres F « ou centres colorés ».

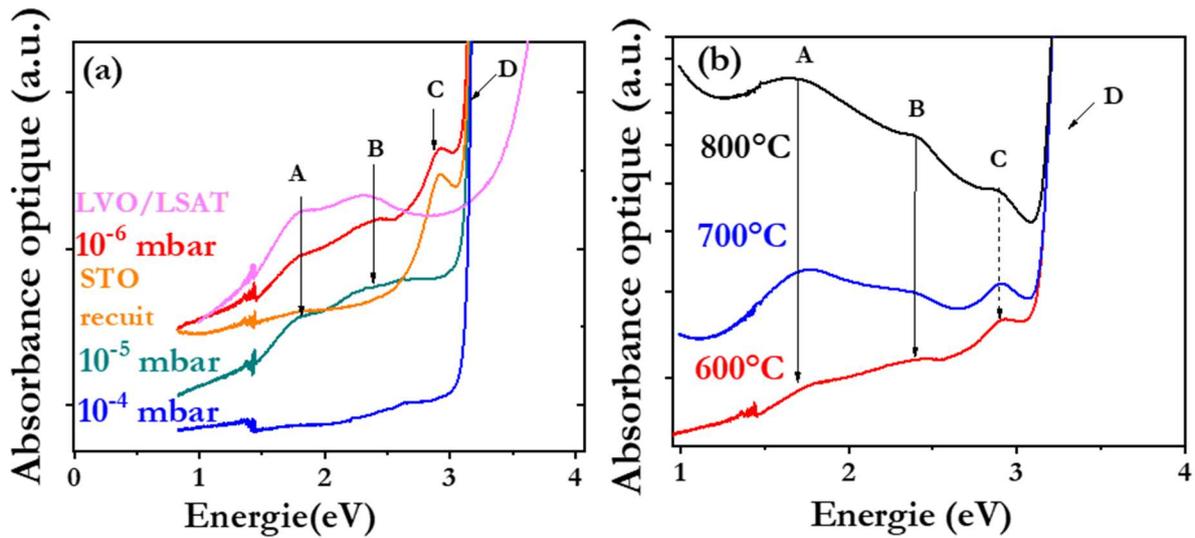


Figure 6 : (a) Spectre d'absorption optique de la série déposée à différentes pressions d'oxygène P_G et à une température $T_G = 600$ °C, STO recuit et celui du LVO/LSAT synthétisé à 600 °C et 10^{-6} mbar. (b) Spectre d'absorption de la série déposée à différentes températures de croissance T_G et à basse pression d'oxygène $P_G=10^{-6}$ mbar.

En comparant maintenant les deux pics d'absorption du STO non-recuit et recuit, on constate que le recuit du STO à haute température et sous vide conduit à l'apparition d'un pic C localisé à 2.9 eV (figure 6(a)). D'après la littérature [15], ce pic est lié à l'apparition d'états au sein de la bande interdite du substrat STO due à la création des lacunes d'oxygènes. On constate également une forte diminution de ce pic lorsque la pression lors du dépôt augmente. En revanche, si on considère maintenant la série synthétisée à différentes températures de croissance T_G , le pic demeure présent lorsque T_G passe de 600 °C à 800 °C (voir figure 6(b)). On peut ainsi conclure que la disparition de la transition C est attribuée à la compensation des lacunes d'oxygène à haute pression. La forte absorption en D situé à 3.1 eV demeure inchangée suivant les conditions de dépôt. Ce pic est attribué à la transition au sein de la bande interdite du STO [16].

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des différents pics d'absorption optique ajustés à l'aide d'une fonction Gaussienne sur les films LVO de 40 nm.

Échantillons	T_G (°C)	P_G (mbar)	pic d'absorption (eV)		
			A	B	C
LVO/STO	600	10^{-6}	1.76	2.37	2.88
		10^{-5}	1.77	2.28	2.70
		10^{-4}	-	-	-
	700	10^{-6}	1.76	2.36	2.90
	800		1.68	2.41	2.90
LVO/LSAT	600		1.81	2.28	-
STO	recuit		-	-	2.91

B. Influence de l'épaisseur des films de LVO sur les propriétés

optiques :

Les signaux optiques des films de LVO étant faibles pour une épaisseur de 40 nm particulièrement pour les pressions de 10^{-5} et 10^{-4} mbar, nous avons déposé une série de films de LVO (épaisseur de 400 nm) sur STO en fonction de la pression partielle d'oxygène à la température de 600°C, dont les diagrammes de diffraction en configuration θ -2 θ sont illustrés sur la figure 1 en annexe.

En comparant les spectres d'absorbance optique du LVO mince et épais déposé à 600 °C et 10^{-6} mbar (voir figure 7(a)), les pics d'absorption A et B du LVO épais sont respectivement situés à 1.74 et 2.34 eV, très proches de ceux du LVO mince localisés à 1.76 et 2.37 eV. De plus, on constate la disparition de la transition C située à 2.9 eV avec l'augmentation de l'épaisseur. Ceci est plutôt contre intuitif par rapport aux résultats précédents mais indique aussi que l'échange entre le STO et le LVO des oxygènes est fortement dépendant de l'épaisseur du film de LVO déposé. A faible épaisseur, il y aurait un échange important entre le film et le substrat et avec des épaisseurs plus importantes, l'effet serait inverse avec une ré-oxygénation des substrats de STO.

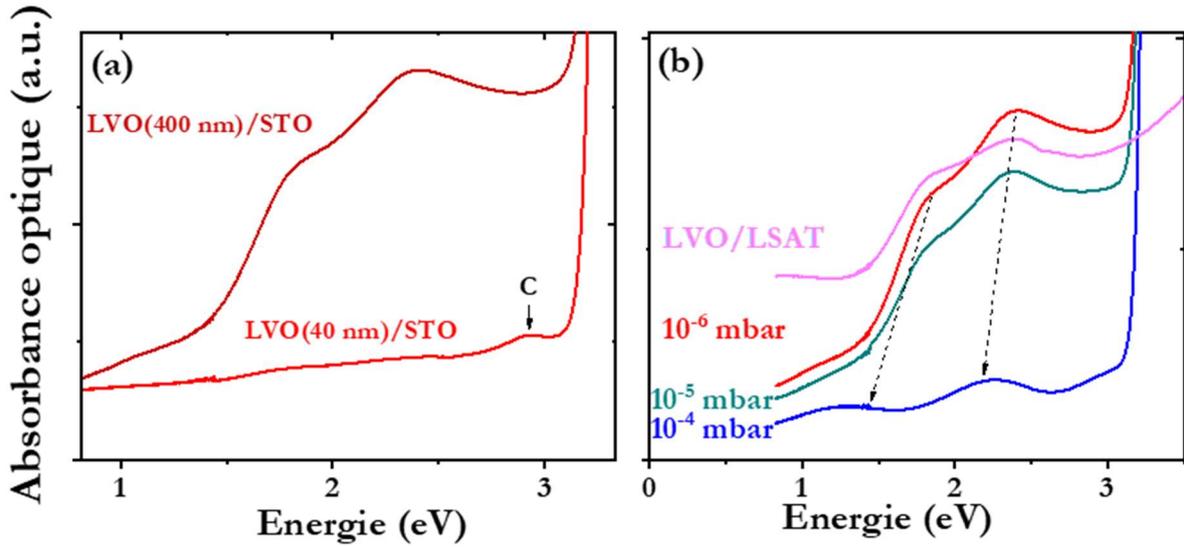


Figure 7 : Spectre d'absorption optique : (a) Comparaison de deux hétérostructures LVO (400 nm) /STO et LVO (40 nm) /STO synthétisés à 600 °C et 10⁻⁶ mbar. (b) Série **épaisse** déposée à différentes pressions d'oxygène P_G et à une température $T_G = 600$ °C ainsi que celui du LVO (210 nm) /LSAT synthétisé à 600 °C et 10⁻⁶ mbar.

Les pics d'absorbances optiques des films déposés à 10⁻⁶ et 10⁻⁵ mbar demeurent inchangés et situés à la même position énergétique, dont les valeurs sont reportées dans le tableau 3. Par contre, à 10⁻⁴ mbar, on observe une diminution notable de l'absorption optique générale qui se traduit par une haute transparence optique. Ceci pourrait être lié au comblement des lacunes d'oxygène. De plus, les transitions A et B sont décalées vers le domaine infrarouge (voir tableau 3).

C. La variation de la bande interdite en fonction des conditions de croissance :

Afin d'étudier l'évolution de la bande interdite en fonction des conditions de croissance, le modèle de Tauc linéaire a été utilisé dans un premier temps. Ce modèle permet de déterminer l'énergie de la bande interdite E_g à l'aide de :

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (IV.1)$$

Où $h\nu$ est l'énergie du photon incident et α est le coefficient d'absorption. L'indice n est liée au type de transition optique entre deux états d'énergie. En effet, lorsque la transition optique permise est directe, l'indice n vaut $\frac{1}{2}$, cependant lorsqu'elle est indirecte, n vaut 2.

Pour ce faire, il faut calculer le coefficient d'absorption (α) en mesurant la transmission optique (T) du LVO d'épaisseur (t) :

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (IV.2)$$

En traçant l'évolution de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ en fonction de l'énergie $h\nu$, l'ajustement linéaire donne la valeur de bande interdite. Comme illustré sur la figure 8 (a), l'extrapolation de la partie linéaire de l'hétérostructure LVO (400nm) /STO déposée à 600 °C et 10^{-6} mbar indique une transition directe et permise ($n=1/2$) à 1.47 eV (décalée de 0.38 eV par rapport à celle du LVO massif 1.1 eV [3]). En pratique, la détermination de la zone linéaire reste imprécise ce qui conduit à des valeurs expérimentales décalées par rapport à celle du composé massif. De façon similaire, la transition indirecte et permise ($n=2$) située à 0.89 est décalée de 0.21 eV par rapport à celle du composé massif (voir tableau 3). En effet, l'ajustement linéaire, à l'aide du modèle de Tauc, ne donne pas les bonnes valeurs de l'énergie de gap. Comme on peut le voir sur la figure 7 (b), on constate la présence d'une absorption à basse énergie, ce qui entrave de déterminer plus précisément la zone linéaire. Ceci engendre des erreurs et des incertitudes expérimentales au niveau de l'énergie de gap obtenue. Afin de passer outre cette limitation, on a utilisé le modèle TEU (modèle Tauc, Exciton, et Urbach), développé par Julien Cardin au laboratoire CIMAP, qui ne prend pas seulement en compte du modèle de Tauc mais permet aussi d'ajuster la partie à plus basse énergie et plus haute énergie que le pic d'absorption.

Pour ce faire on utilise le modèle exciton $\alpha_{exciton}(E)$ pour ajuster le pic d'absorption lié à une transition optique de la bande inférieure d'Hubbard (LHB) vers la bande supérieure d'Hubbard (UHB). Ce modèle est défini par une combinaison d'un profil Lorentzien et Gaussien (voir figure 8 (c), (d)):

$$\alpha_{exciton}(E) = f. Gauss(E) + (1 - f) Lorentz \quad (IV.3)$$

Tel que :

$$Gauss(E) = \frac{A_e}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left(\frac{-2(E-E_c)^2}{w^2}\right) \quad (IV.4)$$

$$Lorentz(E) = \frac{2 A_e}{\pi} \frac{w}{4 ((E - E_c)^2 + w^2)} \quad (IV.5)$$

Où A_e est un paramètre ajustable, w est la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption et E_c est l'énergie du pic d'absorption optique.

La deuxième partie consiste à utiliser la loi de Tauc $\alpha_{Tauc}(E)$ qui permet de déterminer l'écart énergétique (énergie de gap E_g) entre la bande inférieure d'Hubbard (UHB) et un quantum constitué de la bande LHB et eg du Vanadium (voir figure 8 (b)) :

$$\alpha_{Tauc}(E) = \frac{A}{E} (E - E_g)^n \quad (IV.6)$$

Tel que A est un paramètre ajustable et E_g est l'énergie de gap [17].

La troisième partie consiste à appliquer le modèle d'Urbach $\alpha_{Urbach}(E)$ à basse énergie. Ce modèle prend en considération la présence des défauts intrinsèques au sein de l'hétérostructure LVO/STO ainsi que la présence des queues de bandes au sein de la bande interdite [18] [19] :

$$\alpha_{Urbach}(E) = \alpha_0 \exp\left(\frac{E - E_0}{E_u}\right) \quad (IV.7)$$

Où α_0 est un paramètre ajustable et E_u est l'énergie d'Urbach. E_0 est un changement d'origine de l'énergie d'Urbach pour faire la jonction avec le modèle d'Urbach et Exciton.

L'ajustement du spectre d'absorbance optique est réalisé à l'aide des conditions suivantes :

$$(i) \text{ si } E > E_0 \quad Y = y_0(E) + \alpha_{exciton}(E) + \alpha_{tauc}(E) \quad (IV.8)$$

$$(ii) \text{ si } E < E_0 \quad Y = y_0(E) + \alpha_{exciton}(E) + \alpha_{urba}(E) \quad (IV.9)$$

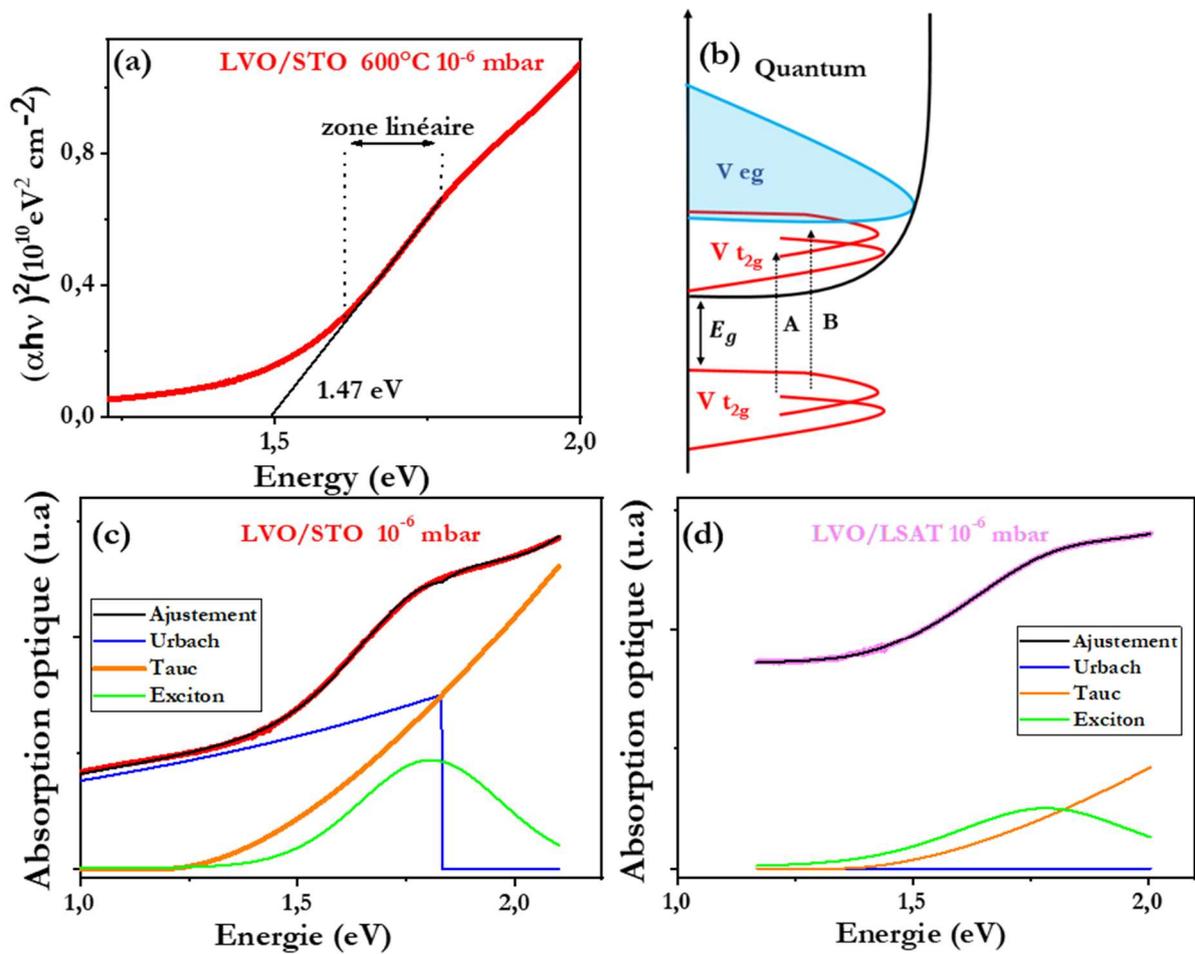


Figure 8 : (a) Modèle de Tauc d'une transition optique directe et permise du LVO/STO synthétisé à 600 °C et 10^{-6} mbar. (b) Schéma descriptif du diagramme de bande du LVO. Les deux flèches illustrent les transitions optiques au sein du Vanadium, adapté de [14]. (c) Ajustement de l'absorption optique du LVO/STO 600 °C et 10^{-6} mbar à l'aide du modèle Exciton, Tauc et Urbach pour des transitions indirectes permises ($n= 2$). (d) Ajustement du spectre d'absorbance optique du LVO/LSAT 600 °C et 10^{-6} mbar à partir du modèle Exciton et Tauc pour $n= 2$.

Les valeurs obtenues à partir du modèle TEU de la bande interdite ont été reportées dans le tableau 3 (dont les valeurs de paramètres d'ajustement sont regroupées dans le tableau 1 et 2 en annexe). En comparant maintenant les valeurs de transition directe ($n=1/2$) et indirecte ($n=2$) par rapport à celle obtenue par le modèle de Tauc, l'énergie de gap directe et indirecte du film LVO (400 nm) /STO déposé à 600°C et 10^{-6} mbar ont été déterminées cette fois-ci à 1.18 eV très proche de celle du matériau massif. Cette méthode permet ainsi de s'affranchir de l'incertitude subjective de la partie linéaire du modèle de Tauc.

Ce modèle a été également utilisé sur une hétérostructure LVO/LSAT réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. L'ajustement de l'absorption optique a été réalisé en se basant uniquement sur le modèle de Tauc et Exciton sans utiliser le modèle d'Urbach (voir figure 8 (d)). Ceci indique que les états de piégeage liés aux lacunes d'oxygène sont moins présents au sein du LVO/LSAT comparé à l'hétérostructure LVO/STO pour $n=2$. On peut donc clairement conclure que ce modèle permet d'évaluer plus précisément la valeur de la bande interdite en prenant en compte la présence des défauts au sein de l'hétérostructure.

Dans tous les cas, nous avons essayé de déterminer si le gap était direct $n=1/2$ ou indirect $n=2$ à l'aide du modèle de TEU, dont les différents ajustements sont illustrés sur la figure 3 et 4 en annexe et les paramètres de fit sont donnés dans les tableaux 1 et 2 de l'annexe.

Pour le film réalisé à 10^{-5} mbar (LVO/STO avec une épaisseur de 400 nm), les lacunes d'oxygène au sein du film sont partiellement compensées conduisant ainsi à une diminution des états de piégeages au sein de la bande interdite du LVO. Ceci se traduit par une légère augmentation de l'énergie de gap vers 1.24 eV pour $n=2$ et 1,27 eV pour $n=1/2$. Cependant, à haute $P_G=10^{-4}$ mbar, l'hétérostructure LVO/STO est transparente ainsi que les pics d'absorbance (A et B) sont moins intenses comparé à ceux du 10^{-5} et 10^{-6} mbar ce qui entrave l'ajustement du spectre d'absorption (voir figure 7 (b)).

En parallèle, si on considère maintenant la série en fonction de la température, l'augmentation de T_G montre un léger élargissement de la bande interdite de 1.18 à 1.21 eV lorsque T_G passe de 600 à 800 °C pour $n=2$. Pour $n=1/2$, la bande interdite passe de 1.18 à 1.37 eV lorsque la température de croissance augmente de 600 °C à 800 °C. Cette augmentation paraît très importante et il semblerait qu'une bande interdite indirecte serait plus adéquate pour décrire notre système.

Enfin pour l'hétérostructure LVO/LSAT, la largeur de bande interdite varie de 1.23 à 1.32 pour $n=1/2$ et $n=2$ respectivement. Dans le premier cas, on a dû prendre une petite composante avec le modèle d'Urbach afin d'ajuster l'absorption optique (voir figure 4 (b) en annexe). Cependant, l'énergie d'Urbach E_u est aux alentours de 4.14 eV (voir tableau 2 en annexe), largement supérieure à la gamme énergétique étudiée, ce qui est inattendu. Ceci explique le décalage de E_g à la valeur à 1.23 eV.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différents pics d'absorption optique ainsi que des transitions optiques permises obtenues à l'aide du modèle de Tauc et TEU sur les films LVO de 400 nm.

Échantillons	T_G (°C)	P_G (mbar)	T(nm)	pic d'absorption (eV)		loi de Tauc		TEU modèle	
						Directe $n=\frac{1}{2}$	indirecte $n=2$	Directe $n=\frac{1}{2}$	indirecte $n=2$
LVO/STO	600	10^{-6}	400	1.74	2.34	1.47	0.89	1.18	1.18
		10^{-5}		1.76	2.35	1.48	0.82	1.27	1.24
		10^{-4}		1.18	2.14	-			
	800	10^{-6}	1.80	2.36	1.50	0.95	1.37	1.21	
LVO/LSAT	600	10^{-6}	215	1.83	2.37	1.49	0.5	1.23	1.32
STO	recuit	10^{-6}		2.9 lacunes d'oxygène		3.1	-		

Enfin, afin de comparer la qualité de nos films déposés à celles des films stœchiométriques et lacunaires en La et V reportés dans la littérature [20], on s'est intéressé à calculer la conductivité optique $\sigma_{optique}$ à une énergie 1.1 eV inférieure à la bande interdite. En effet, la conductivité optique est proportionnelle au coefficient d'absorption α par la permittivité du vide ϵ_0 et la vitesse de la lumière c tel que $\sigma_{optique} = \frac{c \epsilon_0}{4\pi} \alpha$ (IV. 10). Comme illustré sur la figure 9, la conductivité optique des films déposés à 10^{-6} et 10^{-5} mbar atteint 2.52 et $2.08 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivement, étant proche de celle du LVO stœchiométrique en lanthane et vanadium déposé par MBE $\sim 2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, inférieure d'un ordre de grandeur du LVO riche en Lanthane ($30 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et de deux ordres de grandeur du LVO riche en Vanadium ($70\text{-}300 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)[20]. Tandis qu'à $P_G = 10^{-4}$ mbar, la conductivité tend à diminuer légèrement vers $1.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ce qui pourrait être lié à la présence d'une phase secondaire de LaVO_4 . En parallèle, concernant l'effet de la température de croissance, on constate que la conductivité tend à augmenter de 2.52 à $3.78 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ en se rapprochant de celle du LVO massif $7 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ lorsque T_G passe de 600 à 800 °C. Enfin pour le LVO déposé sur LSAT, qui possède une conductivité de $10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ quasiment proche de celle du LVO massif. On peut ainsi conclure que nos films sont relativement proches de la stœchiométrie $\text{La}/\text{V}=1$ et que la variation des lacunes d'oxygènes au sein du LVO a un effet beaucoup moins important sur la conductivité que les défauts liés à la non stœchiométrie cationique.

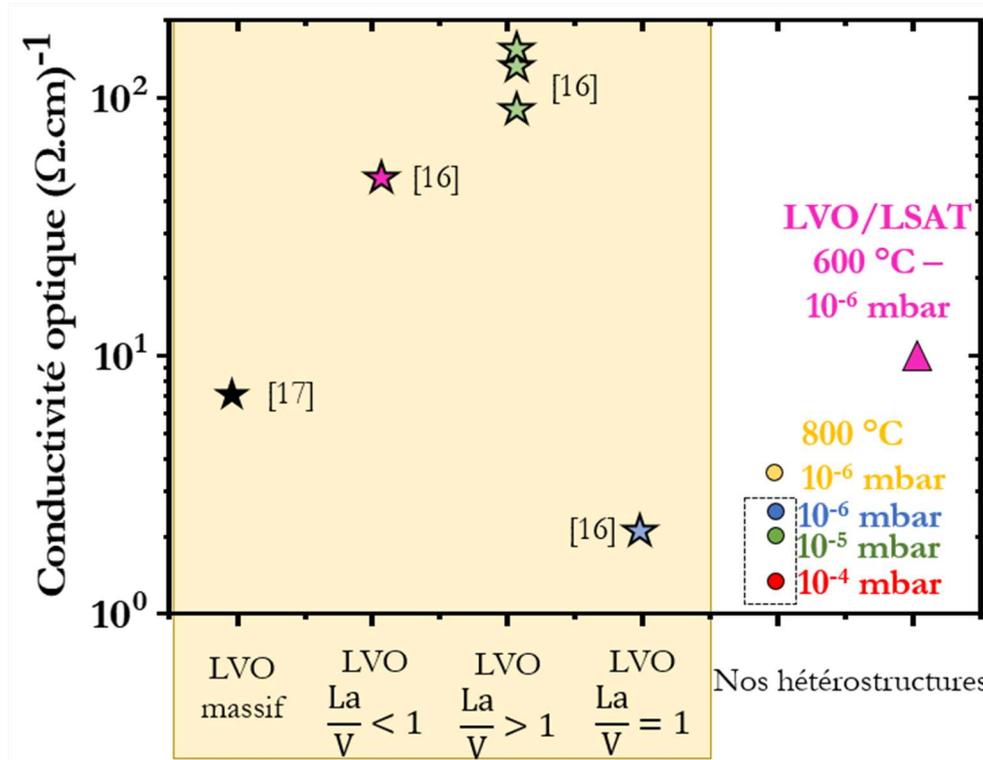


Figure 9 : Conductivité optique du LVO massif [21], LVO stœchiométrique ($La/V=1$), riche en Vanadium et lanthane élaborés par la technique MBE [20] et les différents films épais déposés pendant ce travail de thèse à différentes conditions de dépôt, adaptée de [20].

III. Etude du transport électrique de l'hétérostructure

LVO/STO :

Il a été constaté à partir de l'étude des propriétés optiques que des lacunes d'oxygène sont présentes dans le STO lors de la croissance de l'hétérostructure LVO/STO et cela dépend fortement de la pression et la température de croissance. Afin de confirmer la présence des lacunes d'oxygène, on a étudié la variation du comportement électrique de LVO/STO en fonction des conditions de croissance.

A. La variation du comportement électrique en fonction de la pression et la température de croissance :

Au cours de cette étude, l'évolution des propriétés de magnéto-transport a été effectuée en configuration 4 pointes à l'aide d'un PPMS 9 Tesla.

Comme vu précédemment dans ce genre de systèmes [4], [6], [22], la conductivité dans le substrat de STO n'est pas seulement à l'interface, mais résulte de la diffusion des lacunes d'oxygène

lors de la croissance. Il est ainsi très difficile de savoir la profondeur de diffusion des lacunes d'oxygène dans le substrat. Pour cela, on va négliger l'épaisseur de conduction et on va s'intéresser uniquement à la résistance surfacique définie par $R_{\square} = R * \frac{l}{L}$ tel que R est la résistance mesurée aux bornes des contacts électriques caractérisés par une longueur L et espacés d'une distance l (voir chapitre II).

1. L'effet de la pression d'oxygène sur le comportement électrique du LVO/STO : Transition métal-isolant

L'évolution de la résistance surfacique (carrée) de la série déposée à $T_G = 600$ °C et à différentes P_G pour des épaisseurs de LVO de 40 nm a été mesurée entre 2 et 300 K (voir figure 10(a)). A basse pression d'oxygène $P_G \sim 10^{-6}$ mbar, l'hétérostructure possède un caractère purement conducteur alors que le substrat STO et le LVO sont respectivement un isolant de bande dans son état stœchiométrique et un isolant de Mott. La métallicité de l'hétérostructure est due soit à la discontinuité polaire à l'interface [5] soit à la présence des lacunes d'oxygène dans STO [6], [22]. Il est intéressant de noter que l'hétérostructure LVO (40 nm)/STO déposé à 600 °C possède une résistivité à température ambiante plus faible ($95 \Omega \cdot \square^{-1}$) à celle rapportée dans la littérature pour LVO (40 nm)/STO (environ $2 \times 10^4 \Omega \cdot \square^{-1}$) [5]. On constate également que l'hétérostructure présente un caractère métallique entre 300 et 5 K tandis que Hotta et Coll. observent une légère remontée de la résistivité entre 40 et 2K [5]. Ceci indique que les conditions de dépôts influent fortement sur la conductivité aux interfaces de nos hétérostructures LVO/STO.

En comparant maintenant l'évolution de la résistance surfacique en fonction de la pression d'oxygène, on observe une augmentation de la R_{\square} jusqu'à ce que le système présente un comportement isolant à 10^{-4} mbar. Ceci est cohérent avec la disparition de la transition optique à 2.9 eV liée à la compensation des lacunes d'oxygène au sein du STO à haute P_G . De plus, il est intéressant de noter qu'en comparant le LVO/STO déposé à 10^{-6} et 10^{-4} mbar, R_{\square} tend à augmenter de $95 \Omega \cdot \square^{-1}$ à $2 \times 10^4 \Omega \cdot \square^{-1}$, soit 3 ordres de grandeur et ainsi montre un contrôle sur l'ajustement de la conduction des interfaces LVO/STO. Ce même phénomène a aussi été observé dans les hétérostructures de LAO/STO [4].

Cette étude permet de conclure que l'ajustement de la pression d'oxygène est un facteur critique pour contrôler le comportement électrique des interfaces LVO/STO.

L'épaisseur de LVO semble aussi un paramètre important sur la conductivité des interfaces. Ainsi H. Rotella et *Coll.* [6] montre que pour des films épais LVO(100 nm)/STO réalisés à 10^{-5} mbar, une transition d'un caractère semi-conducteur à température ambiante vers un caractère conducteur lorsque la température diminue a été observé. Ceci est dû au fait qu'ils ont mesuré par le transport en même temps le comportement électrique relatif au film LVO ainsi que celui du substrat STO. En revanche, l'évolution de la résistance surfacique entre 300 et 140 K de nos hétérostructures composées de 400 nm du LVO indique que seul le comportement conducteur relatif au substrat STO est mesuré (voir figure 10 (b)). En comparant maintenant LVO (40 nm)/STO et LVO (400 nm)/STO déposés à 600 °C et 10^{-6} mbar, les valeurs à température ambiantes de R_{\square} tendent à augmenter de $95 \Omega \cdot \square^{-1}$ vers $2 \times 10^3 \Omega \cdot \square^{-1}$ avec l'épaisseur. De façon analogue, à haute pression d'oxygène $P_G = 10^{-5} - 10^{-4}$ mbar, une augmentation de résistance à température ambiante est également observée avec l'augmentation de l'épaisseur (voir figure 10 (b)).

Afin d'extraire le comportement électrique de LVO, nous nous sommes intéressés à l'hétérostructure LVO/LSAT. En effet, le LSAT est beaucoup plus stable que le substrat de STO, en gardant sa nature isolante même à haute T_G et à basse P_G . Comme représentée sur la figure 10 (a), le film LVO présente un comportement isolant. Ainsi, en fixant l'épaisseur de conduction à l'épaisseur du film ($t \sim 45$ nm), le LVO possède une haute résistivité de $0.27 \Omega \cdot \text{cm}$, étant inférieure à celle du LVO massif ($2.71 \Omega \cdot \text{cm}$) [23]. En parallèle, l'augmentation de l'épaisseur du LVO ($t \sim 215$ nm) s'accompagne par une légère augmentation de la résistance de 6.17×10^4 à $1.6 \times 10^5 \Omega \cdot \square^{-1}$. Ainsi nous pouvons comparer pour le film épais la conductivité électrique et celle obtenue optiquement (voir figure 9). Cela correspond à une conductivité électrique de $0.30 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, soit un ordre de grandeur inférieur à $\sigma_{optique} = 10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Une telle différence de valeur entre les deux méthodes (optique et électrique) n'est pas encore expliquée pour ce type de matériaux.

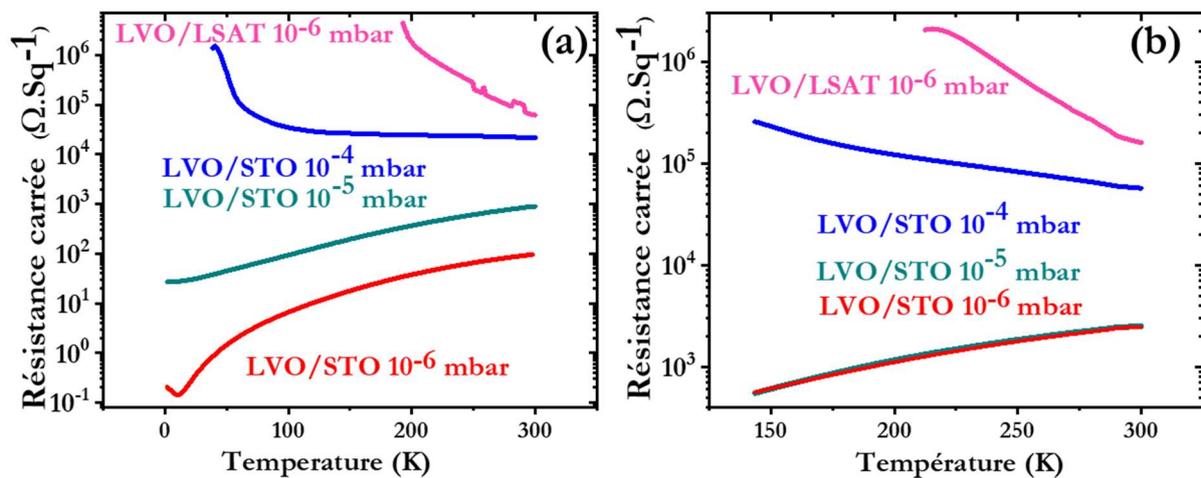


Figure 10 : Dépendance en température de la résistance carrée de (a) la série mince LVO (~ 40 nm)/STO déposée à différentes pressions d'oxygène P_G et à $T_G=600$ °C ainsi que celle du LVO/LSAT synthétisée à 600°C et 10^{-6} mbar. (b) de la série épaisse LVO (400 nm)/STO et LVO(215 nm)/LSAT.

2. L'effet de la température de croissance sur le comportement électrique du LVO/STO :

L'évolution de la résistance surfacique a été étudiée sur une gamme de température entre 2 et 300 K, pour différentes températures de dépôt. Comme illustré sur la figure 11 (a), la résistance surfacique de la série mince déposée à basse $P_G=10^{-6}$ mbar diminue lorsque T_G augmente. En effet, avant le dépôt, l'augmentation de la température du substrat STO sous une atmosphère réductrice ($P_G \sim 10^{-6}$ mbar) favorise la création des lacunes d'oxygène. De plus, lors de la croissance, le dépôt du LVO à basse P_G et à haute T_G va amplifier ce phénomène et stabiliser la surface du STO en le protégeant de toute réoxydation. Comme le taux de création de lacunes d'oxygène dans le STO croît avec la température, à hautes températures de croissance ($T_G = 800$ °C), le substrat STO devient plus conducteur. En parallèle, une remontée de la R_\square est observée à basse température ($T \sim 5\text{K}$) liée à une localisation faible des porteurs de charges [5].

Afin de voir l'influence de la température sur la R_\square , le modèle de liquide de Fermi de type T^α entre 5 et 300K a été appliqué (voir chapitre III équation III. 5). Comme illustré sur la figure 12, un ajustement très satisfaisant de la résistance surfacique est obtenu. L'ajustement du LVO/STO 600°C suit un comportement qui dévie légèrement du liquide de Fermi $\alpha \sim 2$ (un comportement typique d'un STO dopé avec des lacunes d'oxygènes [24], [25]). De plus, l'hétérostructure LVO/STO synthétisé à 600 °C possède un paramètre d'interactions électroniques A largement

supérieur à ceux des hétérostructures déposées à 700 et 800 °C. Ceci est relatif à une masse effective élevée des électrons indiquant un renforcement des corrélations électroniques au sein du STO. En revanche, on constate une diminution du paramètre A qui s'accompagne d'une augmentation de α qui tend vers 3 lorsque T_G passe de 700 à 800 °C (voir figure 12 (d)). Un tel comportement est qualifié de non-liquide de Fermi qui pourrait être associé à un changement du mode de conduction électron-électron (liquide de Fermi) vers un mode électron-phonon ($\alpha=3$), ceci est cohérent avec l'étude réalisée sur LAO/STO [26]. De façon similaire à la série déposée à différentes P_G , on constate une augmentation de la résistivité surfacique du LVO/STO déposé respectivement à 600 °C et 800 °C lorsque l'épaisseur augmente (voir figure 11 (b)). Plus précisément, à hautes $T_G=800$ °C, dont la concentration de lacunes d'oxygène est élevée, la R_{\square} augmente de 0.35 à 120 $\Omega \cdot \square^{-1}$ lorsque l'épaisseur du film augmente de 40 à 400 nm.

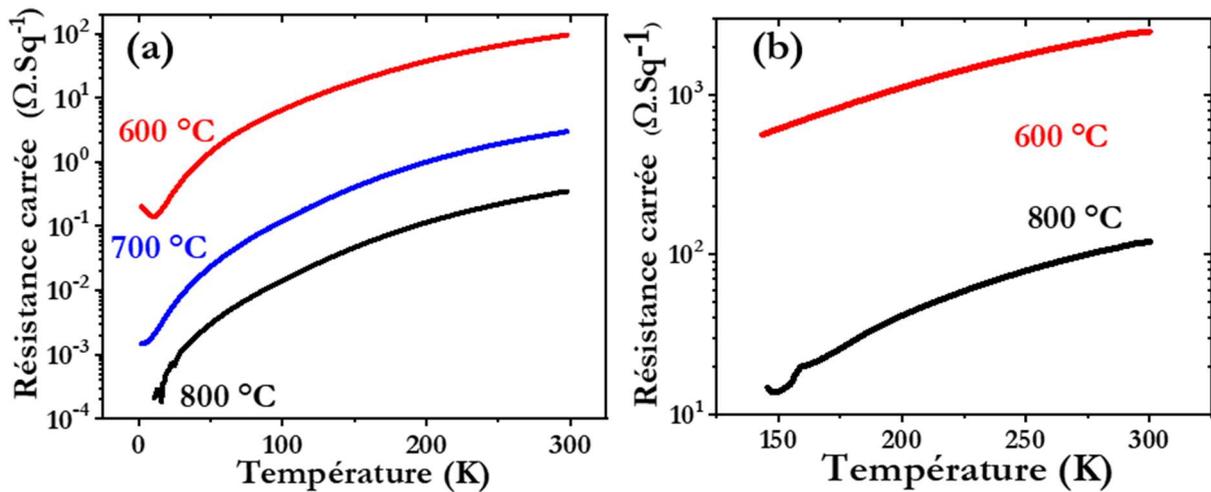


Figure 11 : Dépendance en température de la résistance carrée de : (a) la série mince du LVO/STO et (b) la série épaisse déposée à différentes températures de croissance T_G et à basse pression d'oxygène $P_G=10^{-6}$ mbar.

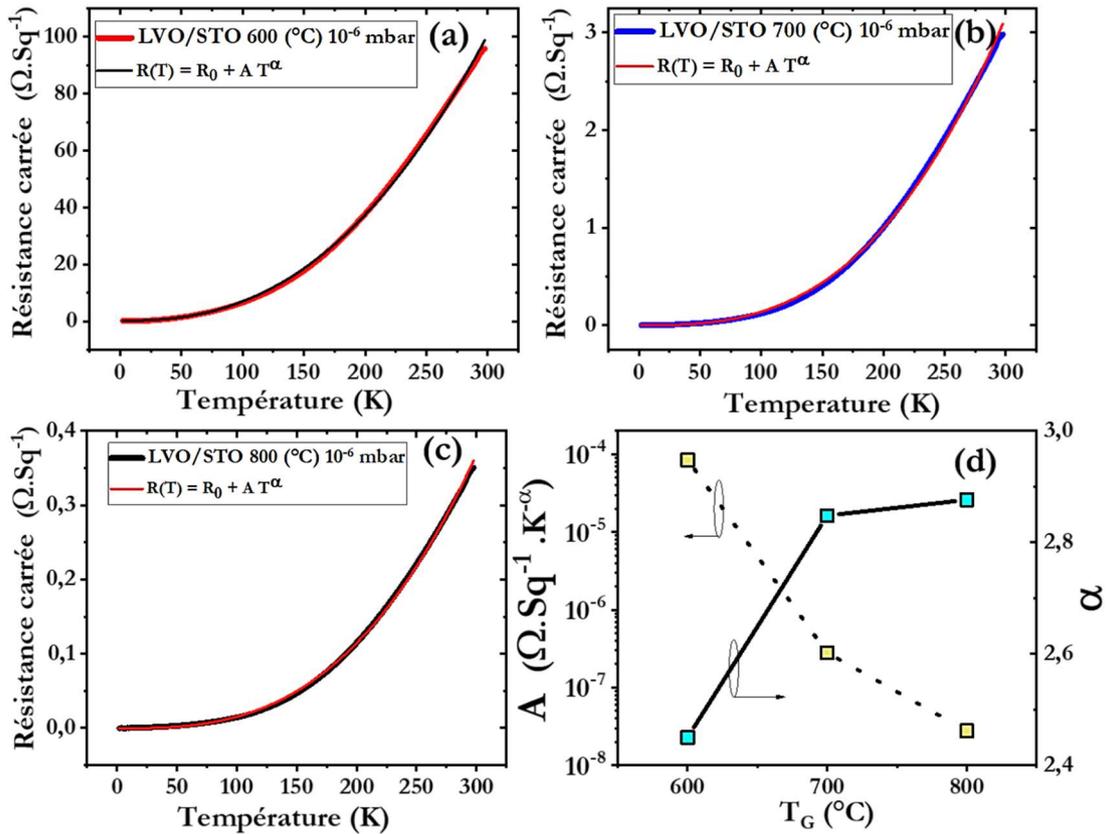


Figure 12 : (a), (b) et (c) L'ajustement de la résistance carrée de la série déposée à différentes températures de croissance T_G et à basse pression d'oxygène $P_G=10^{-6}$ mbar. (d) Les paramètres d'ajustement du modèle liquide de Fermi $\rho(t) = \rho_0 + A * T^\alpha$ tel que le coefficient d'interactions A électroniques et l'exposant α .

B. Propriétés de transport électrique sous effet d'un champ magnétique

1. Mesure de la magnétorésistance à l'interface LVO/STO :

Une fois la variation du comportement électrique en fonction des conditions de dépôt a été déterminée, on a étudié l'évolution de la résistance sous un champ magnétique H variant de -9 à $+9T$ en configuration 4 points.

La magnétorésistance du LVO/STO déposé à 600 °C et 10^{-6} mbar se révèle être positive, faible entre 300 et 50 K puis tend à augmenter à partir de $25K$ (figure 13 (a)) jusqu'à atteindre une valeur de 914% à $2K$ (9 Tesla). De plus, la MR dépend fortement de la température de croissance

T_G. Comme illustré sur la figure 13 (b), à basse température ($T = 2\text{K}$), l'hétérostructure déposée à 800 °C possède une magnétorésistance géante d'environ 4000% à $\pm 9\text{T}$. De telles valeurs sont cohérentes avec celle de l'hétérostructure LAO/STO réalisées à basse pression d'oxygène où la MR peut atteindre 1500% [27], ainsi que le STO réduit $\text{MR} \sim 3000\%$ [28]. A l'inverse à plus haute pression d'oxygène ($P_{\text{O}_2} = 10^{-5}\text{ mbar}$), la magnétorésistance diminue d'environ 2 ordres de grandeur et atteint une valeur de 28% à 2K (voir insert de la figure 13 (b)). Cette différence de MR a été attribuée à différents types de conceptions avec des interfaces 3D et quasi-2D [27].

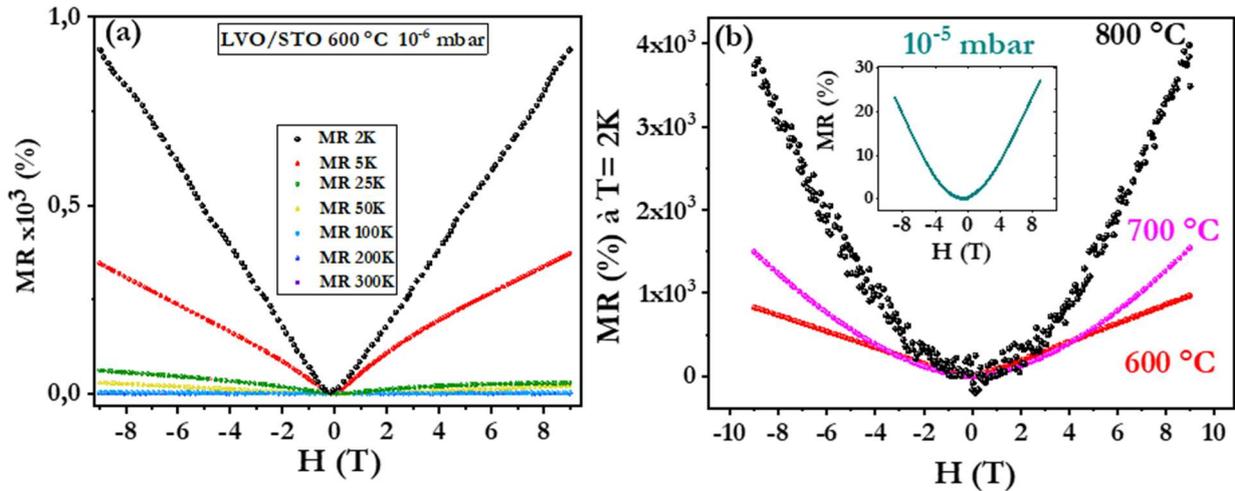


Figure 13 : (a) Evolution de la magnétorésistance en fonction du champs magnétique $H(T)$ du LVO/STO 600 °C et 10^{-6} mbar pour différentes températures. (b) La variation de la MR à 2K pour différentes températures de croissance T_{G} , en insert : MR du LVO/STO synthétisé à 10^{-5} mbar et 600 °C .

2. Effet Hall : Densité et mobilité des porteurs de charges.

Afin d'étudier l'évolution de la densité n et la mobilité μ des porteurs de charge en fonction des conditions de dépôt, on a mesuré la résistance de Hall en fonction du champ magnétique pour différentes températures T . Pour cela, les mesures de l'effet Hall ont été réalisées en configuration van der Pauw.

A des températures de mesure $T \geq 100\text{ K}$, l'effet Hall de la série déposée à 10^{-6} mbar et à différentes T_{G} est linéaire et indique la présence des porteurs de charge de type n (voir figure 14). Cependant en dessous de 100 K , l'effet Hall est non linéaire (figure 14). La densité de porteurs de charge sur la partie linéaire a été reportée sur la figure 15 (a). A température ambiante, la densité de porteurs augmente de 8×10^{14} à $1.2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ lorsque la température croît de 600 à 800 °C .

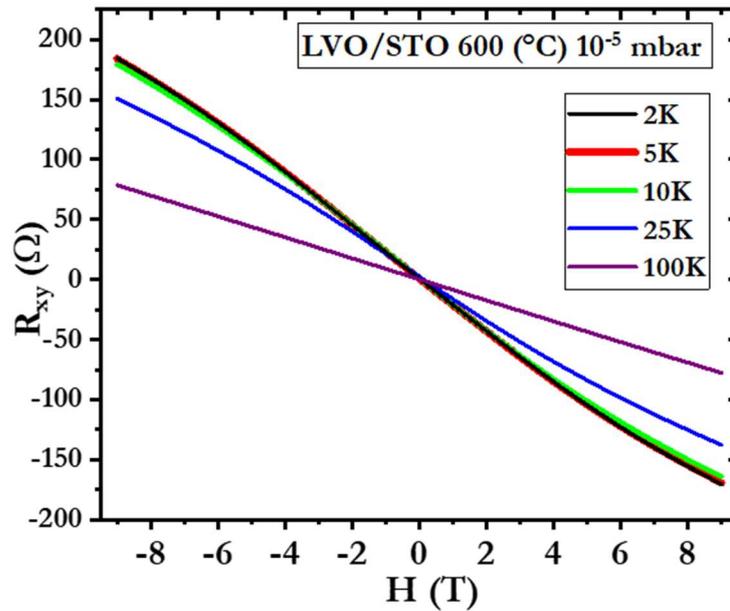


Figure 14 : Evolution de la résistance en fonction du champ magnétique à basse température ($2 < T < 100$ K) du LVO/STO synthétisé à 10^{-5} mbar et 600 °C.

A l'interface LVO/STO, afin d'obtenir un gaz bidimensionnel, si on considère un électron entre deux atomes de titane, nous devrions trouver une densité de $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [29]. Ainsi, pour une T_G de 700 et 800 °C, nous obtenons une densité de porteurs largement supérieure, ce qui est une signature d'une conduction tridimensionnelle [30]. A 600 °C, cependant on tend à se rapprocher de cette valeur théorique de gaz bidimensionnel.

La mobilité est également affectée par les différentes conditions de dépôts et tend à augmenter de 70 à $129 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K lorsque T_G augmente (voir figure 15 (b)). De façon similaire, la série déposée à 600 °C et à différentes P_G possède un effet Hall linéaire. La densité de porteurs de charge à température ambiante décroît de 1 ordre de grandeur de 8×10^{14} à $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ lorsque la pression passe de 10^{-6} à 10^{-4} mbar limitant ainsi la conduction électrique à l'interface film/substrat (voir figure 15 (c)). On a constaté également que l'augmentation de la pression s'accompagne d'une diminution de la mobilité de 70 à $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K.

Concernant le film LVO, il n'est pas évident de déterminer son comportement électrique lorsqu'il est déposé sur STO. Pour cela, des essais réalisés sur un substrat isolant LSAT montrent que le film LVO possède un comportement de type n, une densité de porteur charge 10^{13} cm^{-2} (voir figure 15 (c)), et une mobilité de $3.05 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ similaires à celles reportée par [6] (voir figure 15 (d)).

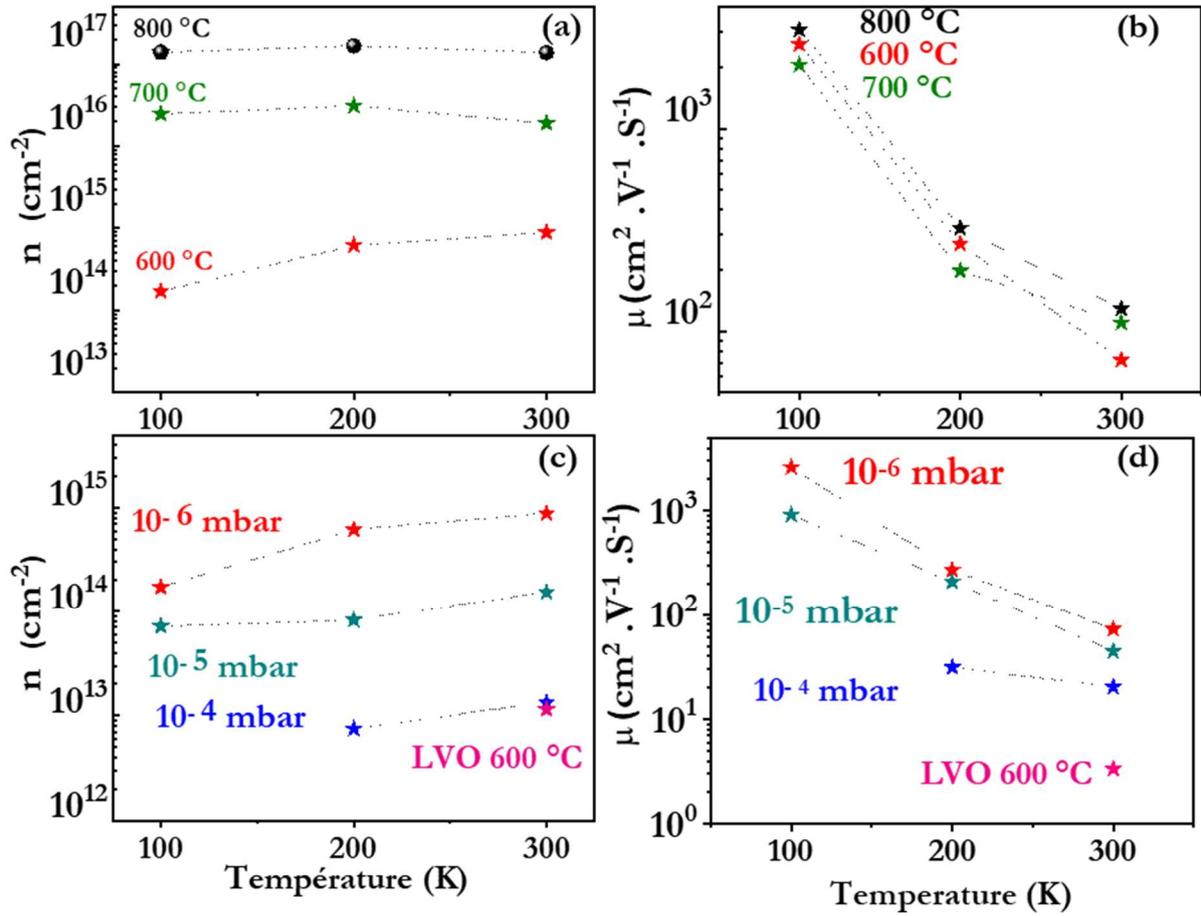


Figure 15 : L'évolution de la densité et la mobilité à haute température ($100 < T < 300$ K) dans l'hypothèse d'un seul type de porteurs de : (a), (b) la série déposée à différente température de croissance T_G et à basse pression d'oxygène $P_G = 10^{-6}$ mbar. (c),(d) la série LVO/STO synthétisée à différentes pressions d'oxygène P_G et à $T_G = 600$ °C ainsi que LVO/LSAT déposé à 600°C et 10^{-6} mbar.

A des températures de mesure $T \leq 100$ K, un effet Hall non-linéaire est observé (voir figure 14). Un tel phénomène peut être expliqué soit par des fluctuations magnétiques à l'interface film/substrat [31] soit par la présence de deux types de porteurs de charge (LVO/STO [6], mais aussi LAO/STO [32] et LaTiO₃ (LTO)/STO [33]). Bien que le LVO soit antiferromagnétique à $T_N = 143$ K [34], les effets magnétiques n'ont été observés qu'à basses températures $T < 10$ K dans LAO/STO, dont le LAO n'est pas magnétique [35]. De plus, pour des températures $T > 10$ K, la non-linéarité de l'effet Hall observée dans l'hétérostructure LAO/STO a pu être modélisée par le modèle à deux bandes. Ce modèle prend en considération la présence de type de porteurs de charge n_1, n_2 de différente mobilité μ_1, μ_2 , la variation du coefficient de Hall $R_H = \frac{R_{xy}}{H}$ en fonction du champ magnétique H est définie par [33] :

$$R_H = \frac{R_0 + R_\infty \mu_*^2 H^2}{1 + \mu_*^2 H^2} \quad (IV.11)$$

Le coefficient de Hall est ajustable à l'aide des deux paramètres μ_* et R_∞ . Le paramètre R_0 correspond au coefficient de Hall à champ nul. La densité ainsi que la mobilité de chaque type de porteurs de charge sont liées aux deux paramètres R_∞ et μ_* par :

$$\mu_1 = A + \left(A^2 - \mu_* \frac{R_0}{R_{xx}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.12) \quad \text{et} \quad \mu_2 = A - \left(A^2 - \mu_* \frac{R_0}{R_{xx}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.13) \quad \text{tel que}$$

$$A = \frac{\left(\frac{R_0}{R_{xx}} + \mu_*\right)}{2} \quad (IV.14)$$

$$n_1 = \frac{1}{e R_\infty (1+C)} \quad (IV.15) \quad \text{et} \quad n_2 = \frac{C}{e R_\infty (1+C)} \quad (IV.16)$$

tel que $C = \frac{\mu_1 (\mu_* - \mu_2)}{\mu_2 (\mu_1 - \mu_*)}$ (IV.17) et R_{xx} est la résistance surfacique mesurée à basse température .

Comme illustré sur la figure 16, le coefficient de Hall du LVO/STO 600 °C et 10⁻⁵ mbar mesuré à 10 K s'ajuste parfaitement à l'aide du modèle à deux bandes expliquant ainsi la non-linéarité de l'effet Hall par la présence de deux types de porteurs de charge.

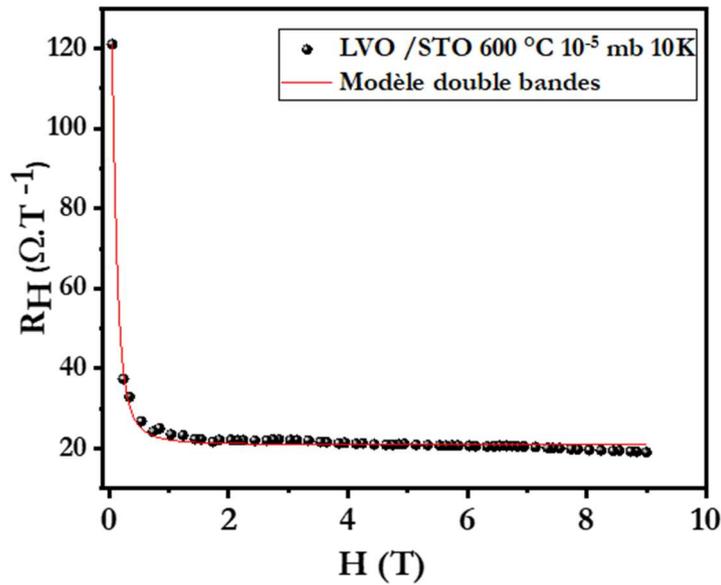


Figure 16 : Evolution du coefficient de Hall R_H et son ajustement par le modèle à deux bandes.

A l'aide du modèle à deux bandes, la densité et la mobilité de chaque type de porteurs ont été évaluées, dont les valeurs sont représentées sur la figure 17. On constate que l'hétérostructure LVO/STO 600 °C-10⁻⁶ mbar possède deux types de porteurs de différentes mobilités : on observe par exemple à 10 K (i) un type ayant une très faible densité $n_1=2.56 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité élevée $\mu_1 = 3.16 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ tandis que le (ii) deuxième type possède une densité très élevée $n_2= 1.57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et une faible mobilité $\mu_2=4.8 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En effet, le rapport de densité $\frac{n_1}{n_2}$ est de l'ordre de 0.16 ainsi que le rapport de mobilité $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ est de l'ordre de 64 ce qui indique que les porteurs de charge majoritaires possèdent une très faible mobilité par rapport au deuxième type (voir figure 17 (a)). On constate également que lorsque la température passe de 600 °C à 800 °C (voir figure 17 (a) et (b)), la densité des porteurs de faible mobilité (n_2, μ_2) tend à augmenter de $1.57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ($T=10\text{K}$) à $1.46 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. De plus, on constate que les porteurs ayant une mobilité très élevée (n_1, μ_1) tendent à disparaître avec l'augmentation de la température de croissance T_G . En effet, à 800 °C, seuls les porteurs ayant une faible mobilité (n_2, μ_2) ont été mesurés. L'interprétation physique de cette disparition n'est pas encore identifiée et nécessite des études complémentaires afin de confirmer son origine. Il semblerait cependant venir de la forte densité de porteurs de type n_2 par rapport aux autres températures de croissance.

Comme illustré sur la figure 17 (c), (d), lorsque la pression d'oxygène augmente de 10⁻⁶ à 10⁻⁵ mbar, la diminution de la densité des porteurs ayant une faible mobilité (n_2, μ_2) de $1.57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ($T=10\text{K}$) à $3.09 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ s'accompagne par une diminution de la mobilité de $4.80 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ vers $1.22 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. De façon similaire, la diminution de la densité des porteurs possédant une mobilité élevée (n_1, μ_1) de $1.45 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ à $3.06 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ s'accompagne par une décroissance de la mobilité de $2.58 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $4.20 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A basse température de mesure, les hétérostructures réalisées à 10⁻⁴ mbar sont isolantes et donc n'ont pas pu être mesurées avec notre dispositif de mesure.

Dans tous les cas, ce modèle à deux types de porteurs permet de bien expliquer l'origine de la non-linéarité de R_{xy} à basse température T . Ceci est parfaitement cohérent avec les hétérostructures LAO/STO. Ainsi nous avons pu montrer que les conditions de dépôts influencent fortement sur les propriétés de transport de l'hétérostructure LVO/STO. Enfin, nous pouvons confirmer que le STO peut servir d'électrode inférieure.

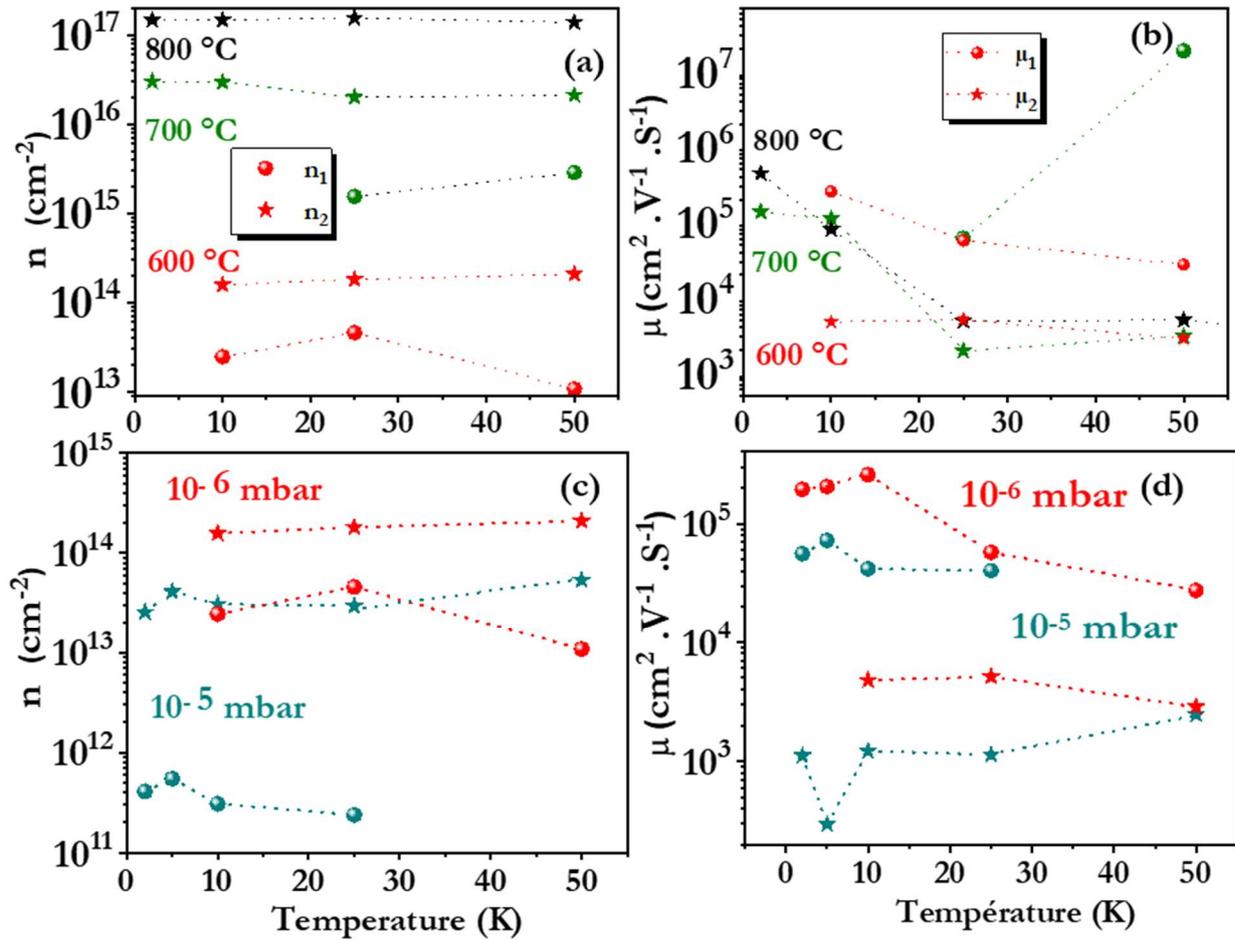


Figure 17 : Evolution de la densité et la mobilité à basse température ($2 < T < 50\text{K}$) de chaque type de porteur de charge : (a), (b) La série déposée à différentes températures de croissance T_G et à basse pression d'oxygène $P_G = 10^{-6}$ mbar, (c), (d) la série LVO/STO synthétisée à différentes pressions d'oxygène P_G et à $T_G = 600$ °C. Les étoiles représentent la densité et la mobilité des porteurs de charge ayant une faible mobilité tandis que les cercles représentent celles des porteurs ayant une mobilité élevée.

IV. Conclusions :

Les différentes études réalisées mettent en évidence la variation des propriétés physiques de l'hétérostructure LVO/STO en fonction des conditions de croissance. La caractérisation structurale montre que les films LVO synthétisés à basse pression d'oxygène possèdent une haute qualité cristalline. Cependant il a été constaté que l'augmentation de la pression d'oxygène s'accompagne d'une dégradation de la qualité cristalline. Ainsi, la croissance à basse pression d'oxygène est recommandée afin d'obtenir des films homogènes et monophasés.

Concernant le transport électrique, il a été mis en évidence des variations importantes dans le comportement électrique de l'hétérostructure LVO/STO en fonction de la pression et la température. En effet, lorsque la pression partielle d'oxygène lors du dépôt augmente, une transition d'un état métallique vers un état isolant est observée. Cet effet a été attribué à la quantité des lacunes d'oxygènes qui a une très grande importance sur le comportement électrique du système. Notamment, toutes les hétérostructures déposées à haute température et à basse pression d'oxygène sont conductrices avec une haute densité de porteurs de charge. Cette conduction résulte de la présence des lacunes d'oxygène dans le STO et ce qui a été confirmé par des mesures d'absorbance optique. Par conséquent, le substrat STO dopé par des lacunes peut être intégré dans les applications photovoltaïques comme étant une électrode inférieure afin d'extraire les différents porteurs de charge.

Concernant le LVO, il est très difficile d'extraire son type de porteur lorsqu'il est déposé sur STO. Cependant, des mesures réalisées sur un substrat isolant LSAT montrent que le film possède un comportement électrique de type n.

Enfin, un effet Hall non-linéaire a notamment été observé à basse température que l'on a pu simuler à l'aide d'un modèle à deux bandes afin de démontrer la présence de deux types de porteurs de charge.

Du point de vue optique, il a été démontré que l'augmentation de la pression d'oxygène en injectant l'oxygène au sein de l'enceinte s'accompagne par une disparition des transitions optiques provenant des lacunes d'oxygène. Cela confirme que le comportement conducteur provient de la présence des lacunes d'oxygène dans le substrat. En parallèle, un modèle a été développé afin de déterminer plus précisément la bande interdite des films de LVO en tenant compte de la présence des défauts au sein de notre système. Nos mesures ont montré que la bande interdite des films de LVO est de 1.18 eV, proche de celle du matériau massif. Les résultats obtenus montrent que

l'hétérostructure constitué d'un absorbeur optique (LVO) et une électrode inférieure (STO) forme un système prometteur pour des applications photovoltaïques.

La surface du LVO se révèle plane et peu rugueuse permettant ainsi la reprise d'épitaxie d'autre pérovskites d'oxyde. Cela est très intéressant par exemple pour réaliser une hétérostructure à gradient de bande interdite comme par exemple le LaFeO_3 qui possède une bande interdite supérieure (2.2 eV dans le matériau massif). Dans le prochain chapitre, nous allons nous intéresser aux hétérostructures à base de LFO et étudier ses propriétés optiques et électriques.

V. Bibliographie

- [1] E. Assmann, P. Blaha, R. Laskowski, K. Held, S. Okamoto, et G. Sangiovanni, « Oxide Heterostructures for Efficient Solar Cells », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, n° 7, p. 078701, févr. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.110.078701.
- [2] T. Arima, Y. Tokura, et J. B. Torrance, « Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 23, p. 17006-17009, déc. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.17006.
- [3] T. Arima et Y. Tokura, « Optical Study of Electronic Structure in Perovskite-Type RMO_3 ($\text{R}=\text{La}, \text{Y}; \text{M}=\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 64, n° 7, p. 2488-2501, juill. 1995, doi: 10.1143/JPSJ.64.2488.
- [4] A. Ohtomo et H. Y. Hwang, « A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface », *Nature*, vol. 427, n° 6973, Art. n° 6973, janv. 2004, doi: 10.1038/nature02308.
- [5] Y. Hotta, T. T. Susaki, et H. Y. Hwang, « Polar discontinuity doping of the $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. », *Phys. Rev. Lett.*, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.236805.
- [6] H. Rotella *et al.*, « Two components for one resistivity in $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, n° 9, p. 095603, févr. 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/9/095603.
- [7] P. Bordet *et al.*, « Structural Aspects of the Crystallographic-Magnetic Transition in LaVO_3 around 140 K », *J. Solid State Chem.*, vol. 106, n° 2, p. 253-270, oct. 1993, doi: 10.1006/jssc.1993.1285.
- [8] M. Brahlek *et al.*, « Mapping growth windows in quaternary perovskite oxide systems by hybrid molecular beam epitaxy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, n° 10, p. 101903, sept. 2016, doi: 10.1063/1.4962388.
- [9] H. Weng et K. Terakura, « Phase diagram of LaVO_3 under epitaxial strain: Implications for thin films grown on SrTiO_3 and LaAlO_3 substrates », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 11, p. 115105, sept. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.115105.
- [10] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [11] L. Fitting Kourkoutis, Y. Hotta, T. Susaki, H. Y. Hwang, et D. A. Muller, « Nanometer Scale Electronic Reconstruction at the Interface between LaVO_3 and LaVO_4 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, n° 25, p. 256803, déc. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.256803.
- [12] Y. Hotta, Y. Mukunoki, T. Susaki, H. Y. Hwang, L. Fitting, et D. A. Muller, « Growth and epitaxial structure of LaVO_x films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 3, p. 031918, juill. 2006, doi: 10.1063/1.2227786.

- [13] R. B. Comes, P. Xu, B. Jalan, et S. A. Chambers, « Band alignment of epitaxial SrTiO₃ thin films with (LaAlO₃)_{0.3}-(Sr₂AlTaO₆)_{0.7} (001) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, n° 13, p. 131601, sept. 2015, doi: 10.1063/1.4932063.
- [14] L. Wang *et al.*, « Device Performance of the Mott Insulator LaVO₃ as a Photovoltaic Material », *Phys. Rev. Appl.*, vol. 3, n° 6, p. 064015, juin 2015, doi: 10.1103/PhysRevApplied.3.064015.
- [15] I. W. Seo, Y. S. Lee, S. A. Lee, et W. S. Choi, « Optical investigation of oxygen defect states in SrTiO₃ epitaxial thin films », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, n° 8, p. 1148-1151, août 2017, doi: 10.1016/j.cap.2017.05.005.
- [16] K. van Benthem, C. Elsässer, et R. H. French, « Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, p. 6156-6164, déc. 2001, doi: 10.1063/1.1415766.
- [17] J. Tauc, R. Grigorovici, et A. Vancu, « Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium », *Phys. Status Solidi B*, vol. 15, n° 2, p. 627-637, 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [18] R. C. Rai, M. Guminiak, S. Wilser, B. Cai, et M. L. Nakarmi, « Elevated temperature dependence of energy band gap of ZnO thin films grown by e-beam deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 7, p. 073511, avr. 2012, doi: 10.1063/1.3699365.
- [19] R. C. Rai, « Analysis of the Urbach tails in absorption spectra of undoped ZnO thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 15, p. 153508, avr. 2013, doi: 10.1063/1.4801900.
- [20] H.-T. Zhang *et al.*, « High-Quality LaVO₃ Films as Solar Energy Conversion Material », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 14, p. 12556-12562, avr. 2017, doi: 10.1021/acsami.6b16007.
- [21] S. Tomimoto, S. Miyasaka, T. Ogasawara, H. Okamoto, et Y. Tokura, « Ultrafast photoinduced melting of orbital order in LaVO₃ », *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 3, p. 035106, juill. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.035106.
- [22] G. Herranz *et al.*, « High Mobility in LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures: Origin, Dimensionality, and Perspectives », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n° 21, p. 216803, mai 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.216803.
- [23] D. B. Rogers, A. Ferretti, D. H. Ridgley, R. J. Arnott, et J. B. Goodenough, « Single-Crystal Growth and Properties of the Perovskites LaVO₃ and YVO₃ », *J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 3, p. 1431-1432, mars 1966, doi: 10.1063/1.1708499.
- [24] D. van der Marel, J. L. M. van Mechelen, et I. I. Mazin, « Common Fermi-liquid origin of T-squared resistivity and superconductivity in n-type SrTiO₃ », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 20, p. 205111, nov. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.205111.
- [25] X. Lin, B. Fauqué, et K. Behnia, « Scalable T² resistivity in a small single-component Fermi surface », *Science*, vol. 349, n° 6251, p. 945-948, août 2015, doi: 10.1126/science.aaa8655.
- [26] F. Schoofs, M. Egilmez, T. Fix, J. L. MacManus-Driscoll, et M. G. Blamire, « Impact of structural transitions on electron transport at LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 8, p. 081601, févr. 2012, doi: 10.1063/1.3687706.
- [27] X. Wang *et al.*, « Magnetoresistance of two-dimensional and three-dimensional electron gas in LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures: Influence of magnetic ordering, interface scattering, and dimensionality », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 7, p. 075312, août 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.075312.
- [28] A. David *et al.*, « Colossal positive magnetoresistance in surface-passivated oxygen-deficient strontium titanite », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, mai 2015, doi: 10.1038/srep10255.
- [29] S. A. Pauli et P. R. Willmott, « Conducting interfaces between polar and non-polar insulating perovskites », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, n° 26, p. 264012, juin 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/26/264012.
- [30] G. Herranz *et al.*, « Vacancy defect and carrier distributions in the high mobility electron gas formed at ion-irradiated SrTiO₃ surfaces », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 10, p. 103704, mai 2010, doi: 10.1063/1.3369438.

- [31] A. Brinkman *et al.*, « Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides », *Nat. Mater.*, vol. 6, n° 7, Art. n° 7, juill. 2007, doi: 10.1038/nmat1931.
- [32] C. Bell *et al.*, « Dominant Mobility Modulation by the Electric Field Effect at the LaAlO₃/SrTiO₃ Interface », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, n° 22, p. 226802, nov. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.226802.
- [33] J. S. Kim *et al.*, « Nonlinear Hall effect and multichannel conduction in LaTiO₃/SrTiO₃ superlattices », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 20, p. 201407, nov. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.201407.
- [34] S. Miyasaka, Y. Okimoto, M. Iwama, et Y. Tokura, « Spin-orbital phase diagram of perovskite-type RVO₃ (R=rare-earth ion or Y) », *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 100406, sept. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.100406.
- [35] H. R. Zhang *et al.*, « Magnetic two-dimensional electron gas at the manganite-buffered LaAlO₃/SrTiO₃ interface », *Phys. Rev. B*, vol. 96, n° 19, p. 195167, nov. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.195167.

Chapitre 5 : Ingénierie d'hétérostructure tout oxyde de différentes bandes interdites pour des applications solaires

L'enjeu principal de ce chapitre est d'élaborer une hétérostructure composée de deux pérovskites adaptées structuralement et de différentes bandes interdites pour améliorer les plages d'absorption optique à haute énergie. En effet, comme montré au chapitre précédent, le LVO déposé sur STO à basse P_G possède une bande interdite de 1.18 eV se situant parfaitement dans le spectre solaire. Un autre intérêt du LVO est sa structure cristalline commune à celle d'autres pérovskites à base de métaux de transition possédant une valeur de bande interdite beaucoup plus importante. Parmi ces matériaux, la pérovskite LFO caractérisée par une bande interdite d'environ 2.2 eV à son état massif [1]. La combinaison de ces deux matériaux sous forme d'un empilement LFO/LVO déposé sous forme de couche mince sur STO est d'un très grand intérêt afin de réaliser des cellules multi-jonction.

Comme déjà démontré théoriquement par E. Assman [2], l'hétérostructure LFO (type p)/LVO (type n), composée de deux matériaux de différente polarité, possède un gradient de potentiel permettant la séparation efficace des paires électron-trou photo-générées (voir figure 1 (a)). En effet, l'étude du transport électrique réalisée sur LVO/STO indique la présence d'une interface conductrice qui servira de contact électrique.

De plus, nous allons aussi utiliser une alternative avec l'utilisation du SVO comme électrode inférieure que l'on a étudiée au chapitre 3. Enfin, pour extraire les porteurs de charge sur la couche supérieure (LFO), une électrode d'argent sera déposée directement sur le LFO par pulvérisation cathodique, comme illustré sur le schéma descriptif (figure 1 (b)).

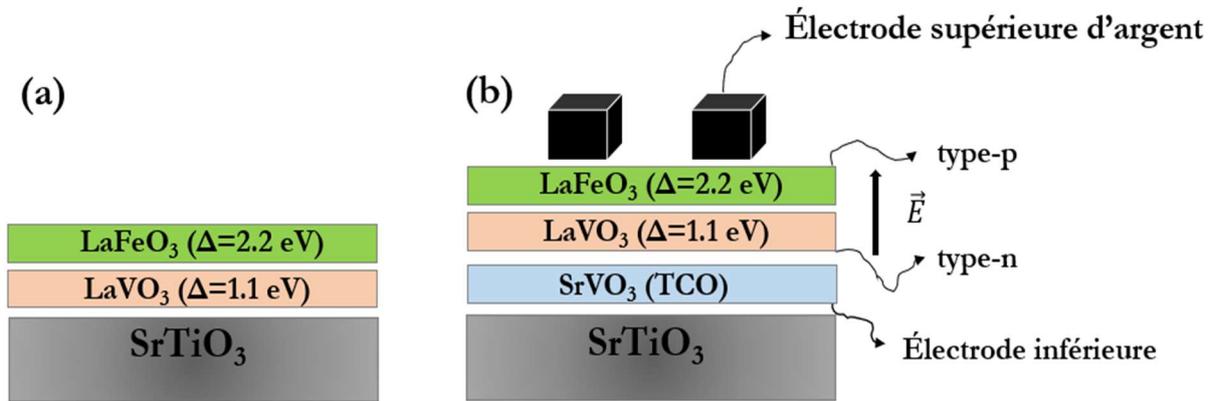


Figure 1 : Schéma descriptif de l'hétérostructure : (a) LFO/LVO//STO proposée par E. Assman [2], (b) LFO/LVO/SVO déposé sur un substrat STO aussi étudiée dans ce travail de thèse.

Etant donné que l'on devra reprendre l'épitaxie du LFO sur LVO, durant ce chapitre, on va s'intéresser dans un premier temps à étudier l'effet des conditions de croissance du LFO sur un substrat STO en adéquation avec celles déjà étudiées pour le LVO/STO. On va également analyser les propriétés des interfaces de LFO avec STO ainsi que l'effet des conditions de croissance sur la bande interdite du LFO, afin d'établir les liens entre les propriétés physiques optimales du matériau et la structure cristalline.

Dans un deuxième temps, on va optimiser la croissance de l'hétérostructure LFO/LVO sur un substrat STO et LFO/LVO/SVO/STO et réaliser une ingénierie de différentes bandes interdites afin d'intégrer notre système dans des cellules solaires multi-jonction tout oxyde.

I. Croissance et caractérisations des propriétés optiques et électriques de l'hétérostructure $\text{LaFeO}_3/\text{SrTiO}_3$:

De façon similaire aux autres systèmes (SVO et LVO), le dépôt des films LaFeO_3 sur un substrat SrTiO_3 orienté (001) a été effectué par PLD.

Lors de l'optimisation des conditions de croissance, on a constaté dans un premier temps la présence des phases secondaires en plus de la phase de LaFeO_3 . Dans un deuxième temps, on a rencontré des problèmes de reproductibilité des échantillons, de telle manière que les films déposés sous les mêmes conditions de croissance ne montrent pas les mêmes propriétés structurales. Afin de résoudre cette problématique, une analyse de composition chimique de la cible (non montrée ici) à l'aide de la technique EDX est effectuée sur deux zones : (i) avant (ii) et après l'impact du laser lors de la croissance. Une légère variation de composition chimique a été observée ce qui serait liée à un problème de densification de la cible LaFeO_3 . Afin d'y remédier, un deuxième recuit de la cible à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures a été réalisé pour améliorer la densification. De plus, la cible a été resurfacée avant chaque dépôt pour repartir avec la bonne stœchiométrie cationique. Ceci a permis d'obtenir des films monophasés que l'on va présenter par la suite.

Les taux de dépôt du LFO par rapport au LVO étant beaucoup plus faibles (0.08 par rapport à $0.14\text{ \AA}/\text{impulsion}$), la fréquence du laser a été fixée à 5Hz pendant 40 min pour déposer 100 nm du LFO sur STO. Afin d'étudier les films de LFO dans les mêmes conditions de croissance que le LVO, deux séries de LFO ont été réalisées : pour la première série, nous avons étudié l'influence de la température de croissance sur les propriétés des hétérostructures en faisant varier la température T_G entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ et $700\text{ }^\circ\text{C}$ tandis que la pression partielle de dépôt (P_G) était fixée à 10^{-6} mbar. En parallèle, pour la deuxième série, la température a été maintenue à $600\text{ }^\circ\text{C}$ tandis que la pression partielle d'oxygène a été ajustée de 10^{-6} à 10^{-4} mbar. Les différentes conditions de dépôt sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des conditions de croissance de la série en fonction de la température de dépôt et de la série en fonction de la pression d'oxygène. Pour chaque série, l'épaisseur du film déposé est indiquée.

Echantillons	T_G (°C)	P_G mbar	fréquence (Hz)	distance cible-substrat (cm)	temps (min)	épaisseur (nm)
LFO/STO	500	10^{-6}	5	5	40	90
	600					100
	700					79
	600	10^{-5}				132
		10^{-4}				123

A. L'effet des conditions de croissance sur la structure cristalline du

LaFeO₃:

Les diagrammes de diffraction en configuration θ -2 θ des deux séries déposées respectivement en fonction de la température et de la pression d'oxygène révèlent la présence de la phase du LFO cristallisée. Comme indiqué sur l'ensemble des diffractogrammes (voir figure 2), un dédoublement du pic de diffraction relative à la phase LFO a été observé.

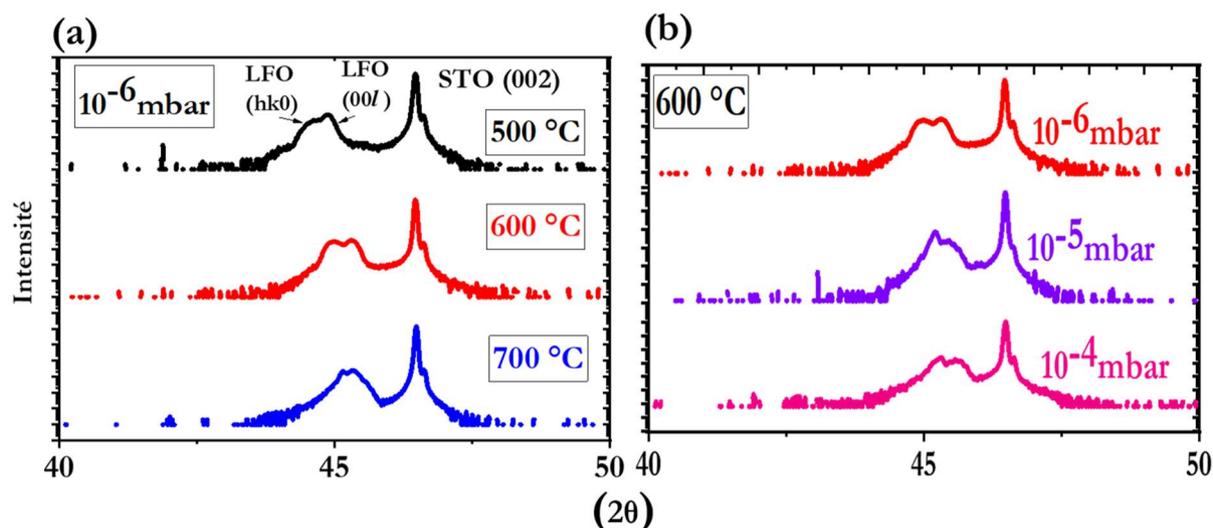


Figure 2 : Diffractogramme du LaFeO₃ en configuration θ -2 θ dans la gamme (40 - 50°) de (a) la série déposée à basse pression d'oxygène $P_G = 10^{-6}$ mbar et à différentes températures de croissance T_G , (b) la série synthétisée à $T_G = 600$ °C et à différentes P_G .

Ceci peut être expliqué par la structure orthorhombique du LFO massif de paramètre de maille $a_0 = 5.557 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.65 \text{ \AA}$ et $c_0 = 7.854 \text{ \AA}$ dans le groupe d'espace $Pbnm$ (l'indice o représente la maille orthorhombique). Pour des raisons de simplification, on pourra associer au LFO une structure pseudo-cubique tel que $a_{pc} = a_0/\sqrt{2} = b_0/\sqrt{2} = c_0/2 = 3.93 \text{ \AA}$ (l'indice pc représente la symétrie pseudo-cubique). Ainsi, comme illustré sur la figure 3, différents domaines de LFO peuvent être obtenus avec l'axe long $c_0 = 2a_{pc}$ le long d'un axe du substrat STO dans le plan (domaine α), ou l'axe long c_0 hors du plan (domaine β). Les deux domaines α et β possèdent respectivement deux domaines α' et β' désorientés de 90° les uns par rapport aux autres. Les différents désaccords de maille dans le plan entre le domaine α du LFO et le substrat STO ainsi que le domaine β du LFO et STO sont regroupés dans le tableau 2.

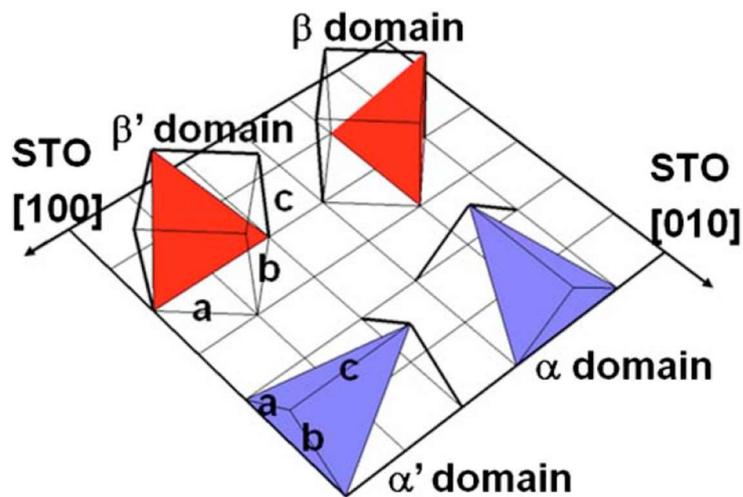


Figure 3 : Représentation schématique des domaines α et β (α' et β') du LFO déposé sur STO adapté de [3].

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des différentes directions dans le plan du LFO déposé sur STO ainsi que le désaccord de maille dans le plan entre les deux domaines (α et β) du LFO et le substrat STO.

Domaines	LFO/STO	
	α	β
Diréctions : Dans le plan	$[001]_{LFO} // [100]_{STO}$	$[110]_{LFO} // [010]_{STO}$
Désaccord de maille : $\sigma = \frac{a_{STO} - a_{LFO \text{ ortho}}}{a_{LFO \text{ ortho}}}$	-0.5 %	-0.3 %
Schéma		

Ceci a déjà été observé avec les études précédentes réalisées sur l'hétérostructure LFO/MgO [4] et LFO/STO[3]. On constate également l'absence des oscillations de Laue autour de la réflexion du film si l'on compare au LVO/STO et ceci est peut-être dû au fait que 2 domaines sont observés dans les films de LFO mais aussi aux épaisseurs de LFO de l'ordre de 100 nm.

Afin d'analyser les différents domaines présents dans le film de LFO, nous allons nous intéresser à la réflexion asymétrique $(111)_O$ du LFO. Comme montré précédemment, le film de LFO peut adopter deux domaines cristallographiques selon la symétrie $Pbnm$: (i) domaine α orienté $(hk0)_O$ dont l'axe long est parallèle au plan du substrat, (ii) domaine β orienté $(00l)_O$ dont l'axe long est hors du plan.

Il est intéressant de noter que pour la réflexion asymétrique $(111)_O$, nous avons la possibilité de discriminer les deux domaines en jouant sur l'angle ψ pour mettre ce plan en condition de diffraction tel que $\psi = 26.7^\circ$ pour α (figure 3 et 4 (a)) et $\psi = 63.2^\circ$ pour β (figure 3 et 5 (a)).

Dans le cas du domaine α , il est intéressant de noter que cela correspond avec le $\psi = 26.5^\circ$ pour la réflexion 102 du STO. Ainsi avec un angle ψ de 26.5° , nous pouvons obtenir sur le même scan θ - 2θ entre 20 et 60° la réflexion asymétrique (102) du substrat STO à $20 \sim 51^\circ$ et la réflexion $(111)_O$ du LFO à $20 \sim 25^\circ$ (voir figure 4(b)). Ceci montre bien que le domaine α est présent avec la

relation d'épitaxie : $[110]_o // [001]_c$. Enfin, un φ -scan pour les réflexions du STO et LFO ont été effectués. Comme illustré sur la figure 4(c), l'apparition de quatre réflexions relatives à la réflexion (102) du STO tous les 90° indique bien une symétrie d'ordre quatre du substrat cubique. Le LFO montre aussi une symétrie d'ordre 4 aux mêmes valeurs de φ que le STO ce qui montre bien la croissance cube-sur-cube du film LFO sur le substrat STO. La symétrie d'ordre 4 est liée au fait que dans le plan l'axe long du LFO peut être suivant les 2 directions $[010]$ (domaine α , voir figure 3) et $[100]$ (domaine α' , voir figure 3) du STO.

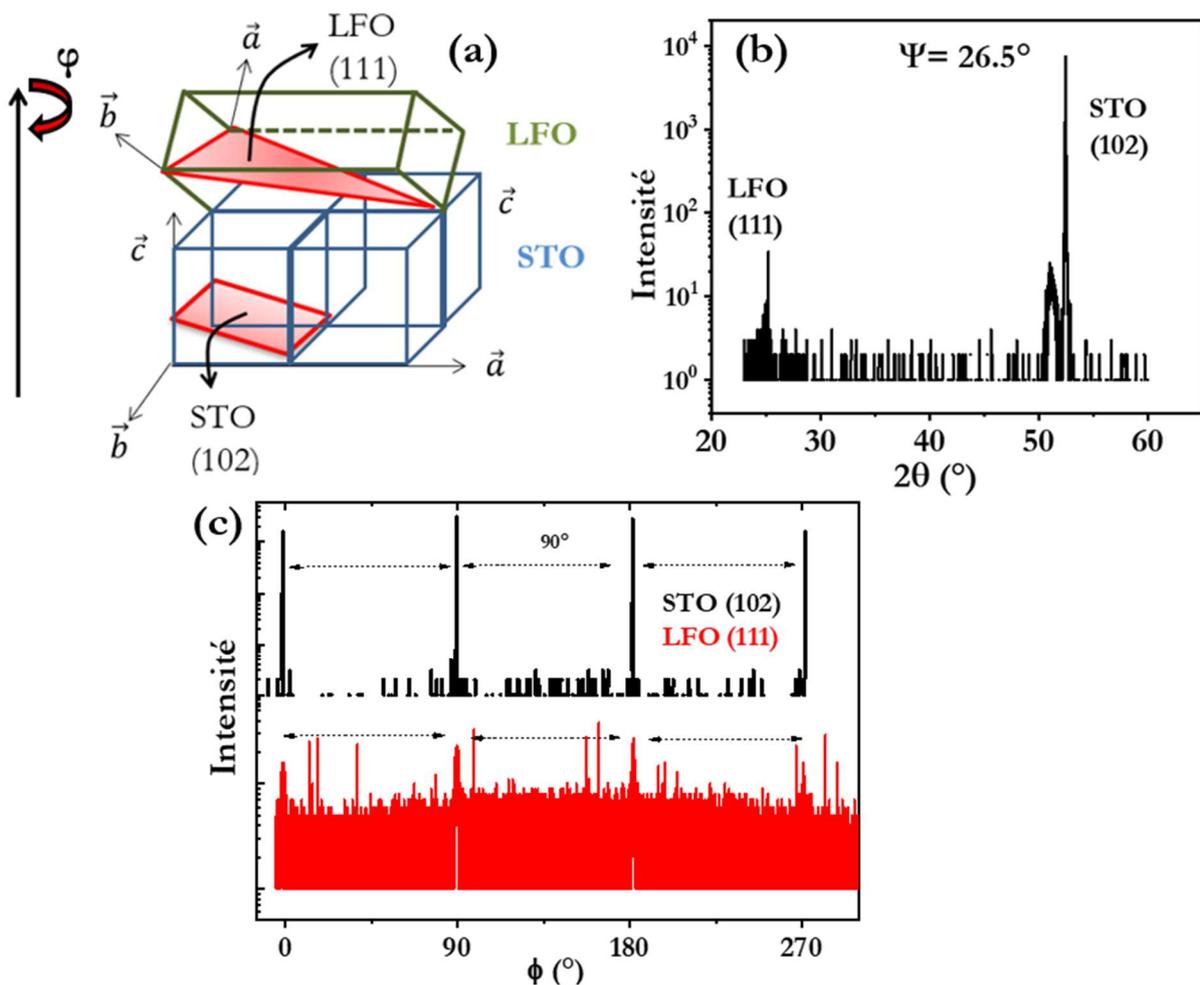


Figure 4 : (a) Schéma descriptif du LaFeO_3 orienté $(hk0)$ hors du plan, dont l'axe long c est parallèle au substrat STO. (b) Spectre de diffraction en configuration θ - 2θ , avec un angle $\psi = 26.5^\circ$, de la réflexion asymétrique $(111)_o$ du film LFO synthétisé à 600°C et 10^{-6} mbar et la réflexion (102) du substrat STO. Le pic présent à 51° est lié à la présence des plans atomiques au sein du STO

légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. (c) φ -scan à $\psi = 26.5^\circ$ sur la réflexion (102) du STO et la réflexion (111)_o du LFO.

Nous avons réalisé la même démarche pour le domaine β . Dans ce cas, le domaine β correspond avec le $\psi = 63.5^\circ$ pour la réflexion 201 du STO. Le scan θ - 2θ entre 20 et 60° montre la réflexion (201) du STO ainsi que la réflexion (111)_o du LFO (voir figure 5 (b)) et confirme ainsi la présence du domaine β lié à la relation d'épitaxie $[001]_o // [001]_c$. Enfin, le φ -scan met bien en évidence 4 réflexions du LFO séparés de 90° et qui sont aux mêmes valeurs que le STO.

Ainsi, nous avons pu montrer la présence de 2 domaines dans les films de LFO (α , β) orientés respectivement $(hk0)_o$ et $(00l)_o$.

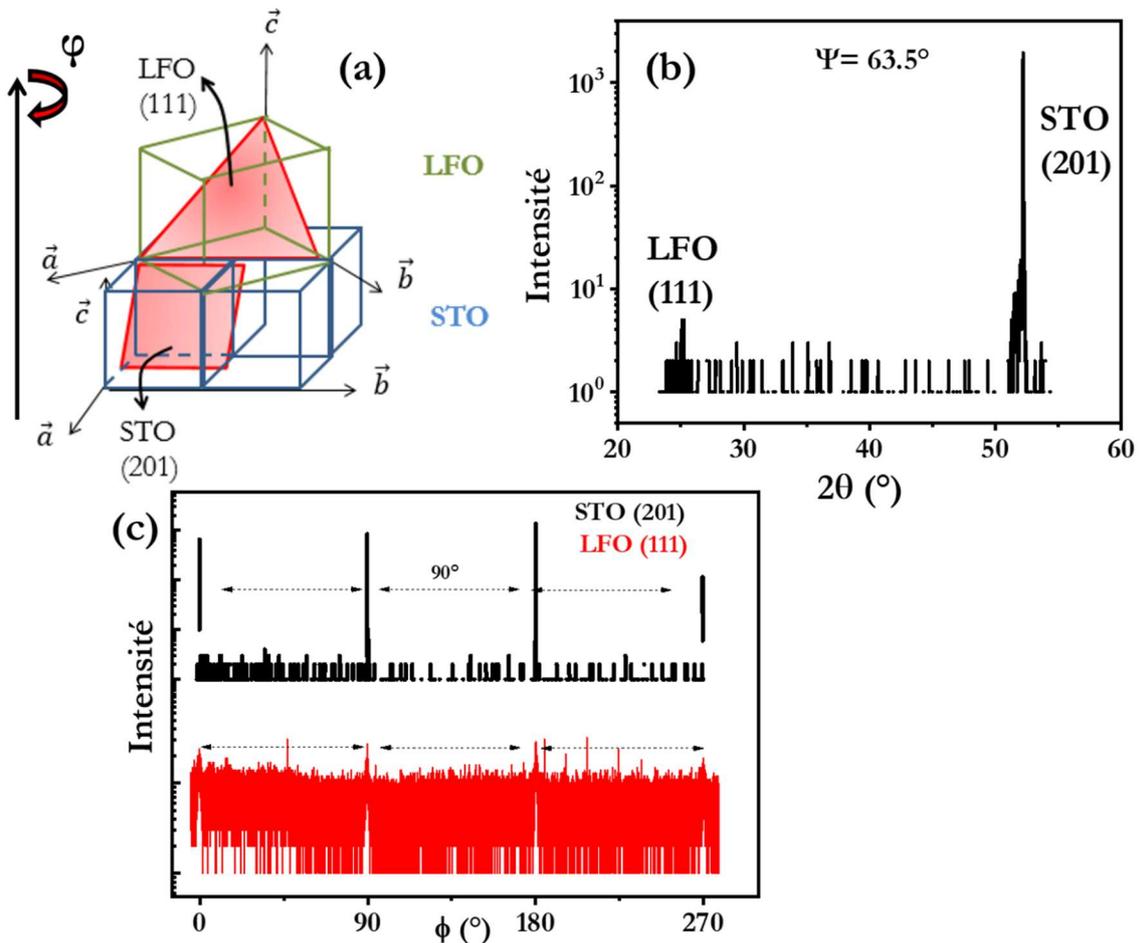


Figure 5 : (a) Schéma descriptif du LaFeO_3 orienté $(00l)_o$ dont l'axe long c est hors plan. (b) Diffractogramme en configuration θ - 2θ avec un angle $\psi = 63.5^\circ$ de la réflexion asymétrique (111)_o du film LFO synthétisé à 600°C et 10^{-6} mbar et de la réflexion (201) du substrat STO. (c) φ -scan à $\psi=63.5^\circ$ sur la réflexion (102) du STO et la réflexion (111)_o du LFO.

Les paramètres de maille hors du plan des domaines α et β ont été extraits de la figure 2 et reportés en fonction de la température de croissance et de la pression partielle d'oxygène (figure 6 (a) et (b)). Par mesure de simplification, nous allons utiliser la notation pseudocubique. De plus, comme pour le LVO nous avons reporté le paramètre de maille théorique pour un LFO contraint par le substrat de STO ($c_{pc}=3.95 \text{ \AA}$).

Les paramètres de maille hors du plan du domaine α et du domaine β tendent vers celui du LFO théorique lorsque T_G augmente (voir figure 6(a)). Ce paramètre de maille du LFO théorique contraint a été calculé de la même manière que pour l'hétérostructure LVO/STO, (voir chapitre 4 section I. B).

L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température de croissance T_G est interprétée par la compensation des lacunes d'oxygène au sein du film LFO. Ceci est confirmé par l'étude en pression partielle d'oxygène (voir figure 6 (b)) où le paramètre de maille tend à diminuer avec l'augmentation de l'oxygène lors du dépôt.

Enfin, nous avons étudié la relaxation du film à l'aide de la cartographie du réseau réciproque autour de la raie (103) du substrat STO. La cartographie autour de la réflexion asymétrique du film LFO déposé à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et 10^{-6} mbar indique un dédoublement du nœud du réseau réciproque, ce qui correspond à la présence des deux domaines α et β (voir figure 6(c)). De plus, ces deux derniers sont légèrement décalés à la verticale par rapport à celui du substrat STO indiquant ainsi une relaxation du film LFO pour cette épaisseur (voir tableau 1).

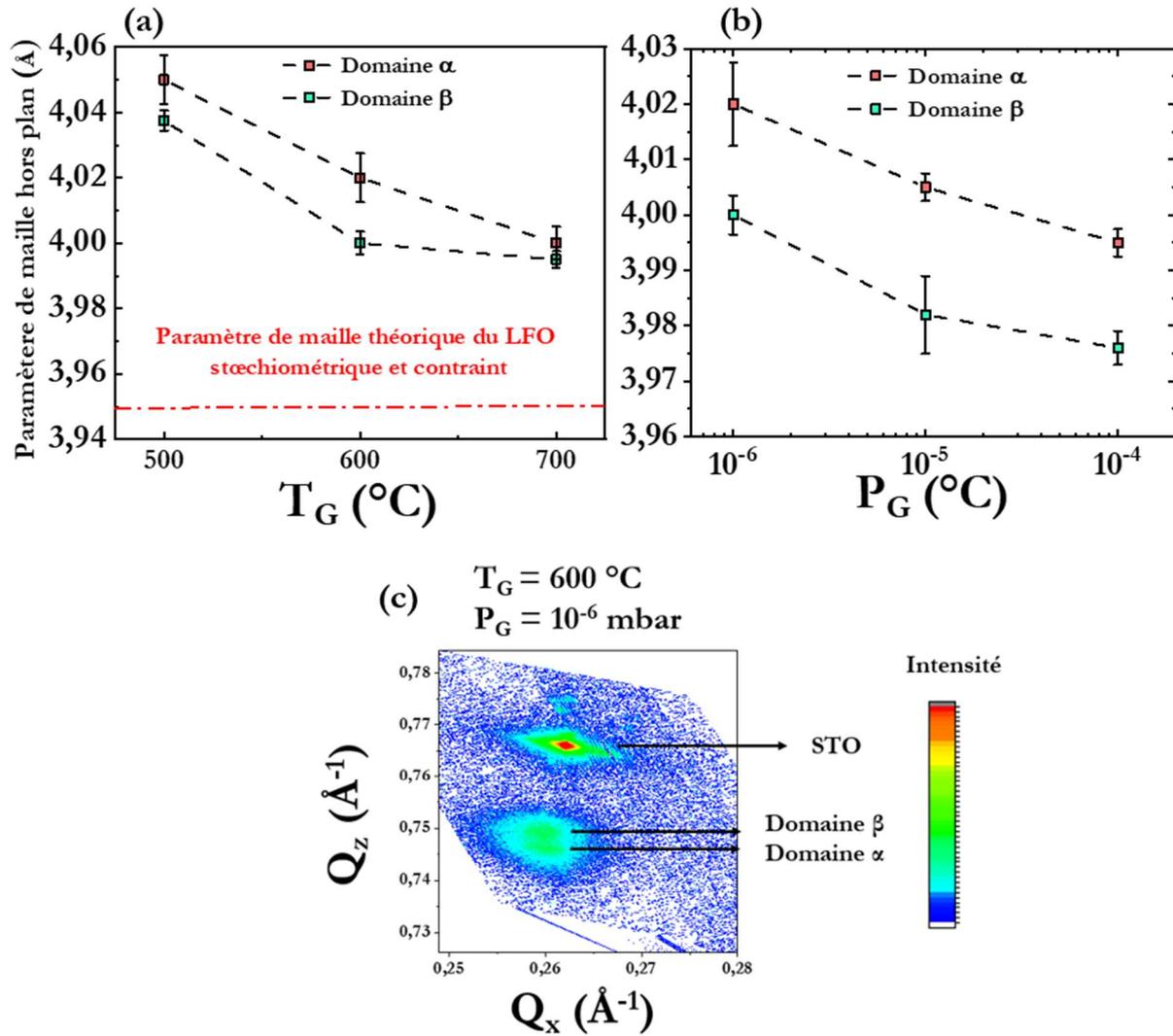


Figure 6 : (a) Evolution du paramètre de maille hors du plan du domaine α et du domaine β en fonction de la température de croissance T_G (b) Variation du paramètre de maille en fonction de la pression d'oxygène P_G . (c) Cartographie du réseau réciproque RSM du LFO synthétisé à 600°C et 10^{-6} mbar autour de la réflexion (103) du STO.

B. Etude morphologique de la surface du film LFO par AFM :

L'évolution de l'état de surface du film LFO en fonction des conditions de dépôt a été étudiée à l'aide de la technique AFM en mode Tapping. La figure 7 illustre la surface des films pour des zones de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. Les surfaces des films LFO déposés à différentes conditions de dépôt sont un peu plus rugueuses comparées à celles du LVO déposé sur STO et possèdent une rugosité qui varie entre 1 à 4.5 nm. De plus, aucune différence significative de la qualité de surface en fonction de la pression ou/et la température de croissance n'est observée.

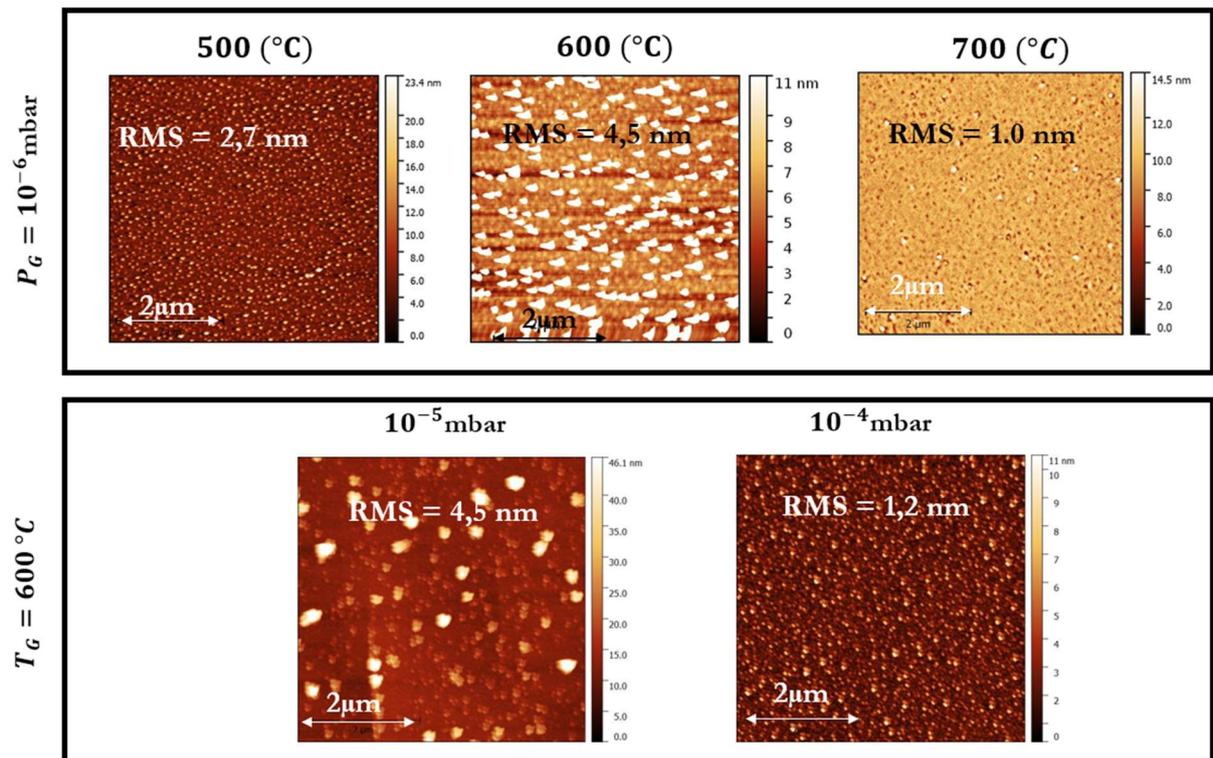


Figure 7 : Variation de l'état de surface des films LaFeO₃ synthétisés sous différentes conditions de croissance mesuré à l'aide de la technique AFM.

C. Etude des propriétés optiques des films LFO synthétisés à différentes conditions de croissance :

L'absorbance optique des films de LFO de 1 à 3.5 eV a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer dans la gamme visible et proche infrarouge. La variation de l'absorbance optique effectuée sur les hétérostructures LFO/STO révèle la présence de trois transitions optiques nommées A, B et C (voir figure 8). De façon similaire à l'hétérostructure LVO/STO, on a suivi le même protocole en déposant le LFO sur LSAT à 600 °C et 10^{-6} mbar afin de déterminer l'origine de chaque transition optique. En se basant sur l'absorbance optique du LFO/LSAT, on constate que seules les transitions A et B situées à 2.72 et 2.95 eV sont présentes. Ceci indique qu'elles sont liées au film LFO. D'après la littérature [5], les deux pics A et B représentent les transitions optiques entre l'orbitale 2p de l'oxygène et l'orbitale 3d_{eg} du Fe. De plus, les différents pics d'absorption du LFO/LSAT ont les mêmes énergies que LFO/STO, ce qui pourrait être lié à la relaxation des films pour les épaisseurs analysées (voir figure 7 en annexe).

On observe également qu'à plus haute pression d'oxygène lors du dépôt $P_G = 10^{-5}$ et 10^{-4} mbar les transitions sont présentes (voir figure 8(b)) et semblent localisées à la même énergie. Cela montre que contrairement au LVO, le LFO est plus stable dans les gammes de dépôts étudiées. En comparant maintenant les hétérostructures LFO/STO et LFO/LSAT, on constate l'absence du pic d'absorption C dans l'hétérostructure LFO/LSAT, ceci indique qu'il est attribué au substrat (bande interdite du STO).

L'étude de l'évolution de la bande interdite en fonction des conditions de dépôt a été réalisée à l'aide de la loi de Tauc. Comme déjà traité dans le chapitre précédent section II. B, l'extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ pour un facteur $n = 1/2$ du LFO/STO déposé à 600 °C - 10^{-6} mbar met en évidence une bande interdite relative à une transition directe et permise de 2.39 eV (voir figure 9(a)). Notons que cette valeur est décalée de 0.19 eV par rapport à celle du LFO massif rapportée dans la littérature ~ 2.2 eV [1]. De même, la bande interdite extraite avec une transition optique indirecte et permise ($n=2$) est de 1.6 eV, largement inférieure à celle du composé massif (voir figure 9(b)).

En effet, cette différence notable est fortement liée à l'imprécision de l'ajustement linéaire engendrant ainsi des erreurs au niveau de l'énergie de gap. De façon similaire au LVO/STO, on a utilisé le modèle de TEU afin de surpasser cette limitation. En revanche, les pics d'absorption optique du LFO/STO sont moins définis par rapport à ceux du LVO/STO, ce qui entrave l'ajustement de la largeur à mi-hauteur ainsi que la position du pic du modèle Exciton. Pour cela, il

est intéressant de noter que l'ajustement de l'absorption optique est effectué cette fois-ci en se basant uniquement sur le modèle d'Urbach et de Tauc (voir équation *IV. 6* et *IV. 7*).

D'après le modèle TEU, mis à part la couche LFO déposée à 500 °C, les couches LFO déposées à 600 °C et à 700 °C possèdent respectivement une bande interdite indirecte ($n=2$) de 2.06 et 2.12 eV (voir tableau 3 et figure 9 (c)). Ces valeurs obtenues par le modèle TEU sont relativement proches de celle du composé massif. Revenons maintenant sur la couche déposée à 500°C, elle possède une bande interdite de 2.66 eV. En effet, le meilleur ajustement de l'absorption optique de cet échantillon est obtenu avec un paramètre de Urbach E_0 de 5.66 eV, ce qui est largement supérieur à la gamme énergétique étudiée [1-3 eV]. Or, d'après les conditions d'ajustement $E < E_0$ (voir équation *IV. 9* dans le chapitre IV), seul le modèle d'Urbach est appliqué dans cette gamme donnant lieu à des valeurs de bandes interdites non fiables.

De façon similaire, les couches déposées à 10^{-5} et 10^{-4} mbar possèdent respectivement une bande interdite indirecte de 2.02 et 2.18 eV proche à celle du LFO massif. Cependant, malgré un ajustement satisfaisant de l'absorption optique, le paramètre E_0 prend des valeurs supérieures à la gamme étudiée (dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 3).

En parallèle, l'étude de la bande interdite directe ($n=1/2$) a été également réalisée sur les deux séries (figure 9 (d)). Cependant, comme indiqué sur le tableau 3, les valeurs obtenues sont largement décalées (entre 2.26 et 2.7 eV) à celle du composé massif. En revanche, la couche synthétisée à 600 °C et 10^{-5} mbar possède une bande interdite de 2.08 eV mais avec un paramètre d'ajustement E_0 (~ 3.91 eV) hors de la gamme énergétique étudiée.

Pour récapituler, seules les couches synthétisées à 600 et 700 °C possèdent un paramètre d'ajustement E_0 dans la gamme étudiée avec des bandes interdites proches de celle du LFO massif. En parallèle, bien que les couches déposées à 10^{-5} et 10^{-4} mbar possèdent des énergies de gap satisfaisantes, cependant le paramètre E_0 reste supérieure à la gamme énergétique étudiée. Afin de s'affranchir de cette limitation, il conviendrait en perspective de ce travail, de réaliser des couches plus épaisses pour améliorer les pics d'absorption. Ceci permettra par la suite d'intégrer la partie Exciton dans le modèle pour plus de précision.

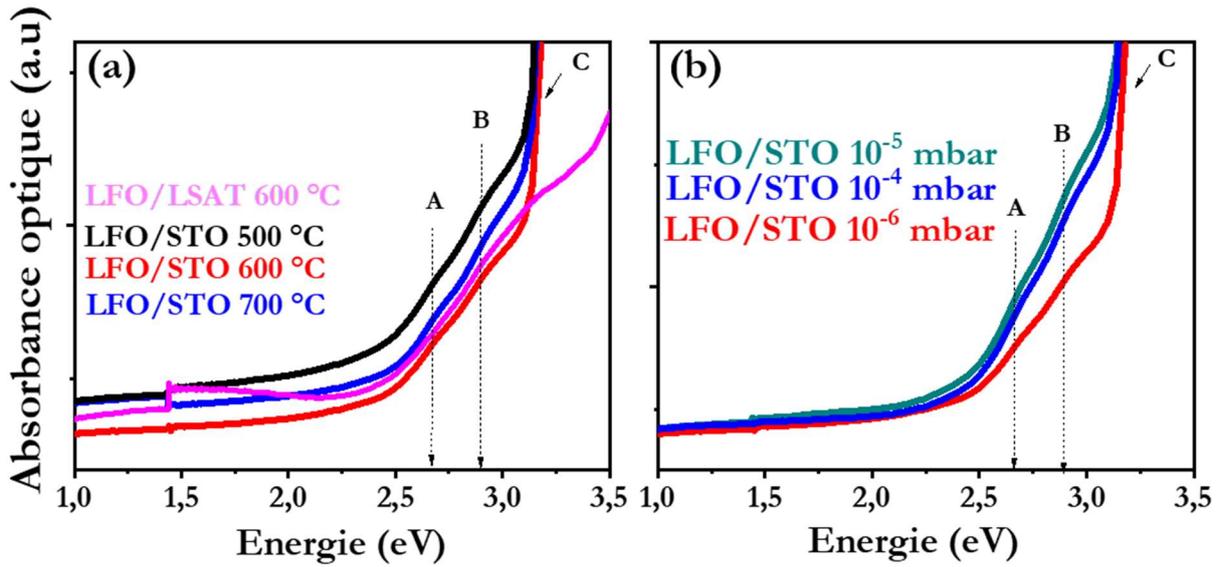


Figure 8 : Variation de l'absorbance optique en fonction de l'énergie (a) LFO/STO synthétisés à basse pression d'oxygène $P_G = 10^{-6}$ mbar et à différentes T_G et également un LFO/LSAT déposé à 600 °C et 10^{-6} mbar, (b) LFO/STO déposé à $T_G = 600$ °C et à différentes P_G .

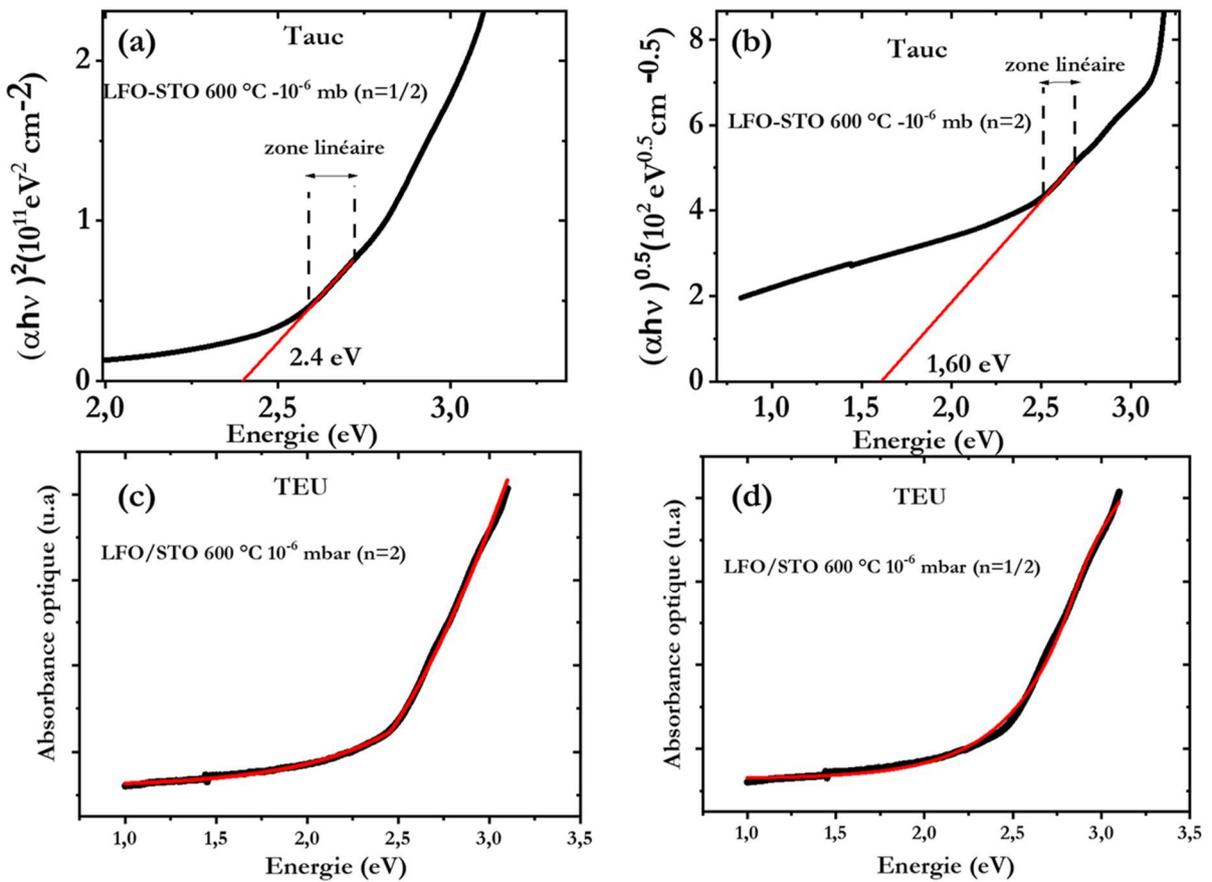


Figure 9 : Modèle de T_{auc} (a) d'une transition optique directe permise ($n=1/2$) et (b) d'une transition indirecte permise ($n=2$) du LFO/STO synthétisé à 600 °C et 10^{-6} mbar. Modèle TEU

d'une (c) transition indirecte et (b) directe du LFO/STO 600°C- 10⁻⁶ mbar (dont les paramètres d'ajustement sont regroupés dans le tableau 3 et 4 en annexe).

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des différentes bandes interdites directes (n=1/2) et indirectes (n=2) obtenues à l'aide du modèle de Tauc et TEU ainsi que les valeurs du paramètre d'ajustement E₀. Les valeurs de E₀ colorées en rouge se trouvent dans la plage énergétique étudiée [1-3 eV] tandis que les valeurs en bleu se trouvent hors de cette gamme.

Hétérostructure	T _G °C	P _G (mbar)	loi de Tauc		TEU modèle			
			E _G (eV)		E _G (eV)		E ₀ (eV)	
			Direct n=1/2	Indirect n=2	n=1/2	n=2	n=1/2	n=2
LFO/STO	500	10 ⁻⁶	2.37	1.44	2.26	2.66	4.72	5.66
	600		2.39	1.60	2.69	2.06	2.84	2.45
	700		2.40	1.59	2.70	2.12	2.86	2.46
	600	10 ⁻⁵	2.39	1.82	2.08	2.02	3.91	3.89
		10 ⁻⁴	2.45	1.83	2.34	2.18	5.41	3.87

D. Etude des propriétés électriques de l'interface LFO/STO synthétisé à différentes conditions de dépôts :

1. La variation du comportement électrique en fonction des conditions de croissance :

Dans cette partie, on s'est intéressé à étudier la variation du comportement électrique des hétérostructures LFO/STO en fonction des conditions de croissance afin de comparer l'influence du LFO par rapport au LVO sur les propriétés de transport. Pour cela, on a mesuré l'évolution de la résistance carrée R_{\square} entre 5 et 300 K en configuration 4 pointes sans l'effet d'un champ magnétique.

Comme indiqué sur la figure 10, la R_{\square} de l'hétérostructure synthétisée à basse pression $P_G = 10^{-6}$ mbar et à différentes T_G montre un comportement conducteur pour les différentes températures qui sont du même ordre de grandeur. Aucune différence notable n'a été observée à part à 300K ou la résistance carrée décroît légèrement lorsque la température de croissance augmente de 500 à 700 °C. Comme il a été déjà expliqué précédemment, ce comportement conducteur est dû à la création des lacunes d'oxygène dans le substrat lors de la croissance.

Il est intéressant de noter, que les valeurs de résistivité pour ces trois températures à 10^{-6} mbar du LFO/STO est similaire à la résistivité obtenue pour le film LVO/STO synthétisé à 600 °C et à plus haute pression $P_G=10^{-5}$ mbar (voir figure 10 du chapitre 4).

L'ajustement de la résistance carrée à l'aide du modèle liquide Fermi de type $A * T^\alpha$ (équation III. 5) est reporté sur la figure 11. On constate que le paramètre d'interaction A du LFO/STO synthétisé à 600 °C et 10^{-6} mbar ($1.13 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{Sq}^{-1} \cdot \text{K}^{-\alpha}$) est quasiment proche à celui du LVO/STO synthétisé à 600 °C et à $P_G=10^{-5}$ mbar ($5.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{Sq}^{-1} \cdot \text{K}^{-\alpha}$) (voir figure 5 en annexe). De même pour l'exposant α , les deux hétérostructures possèdent des valeurs quasiment similaires (2.32 pour LFO/STO et 2.38 pour LVO/STO).

Les films réalisés à 500 et 600°C présentent les mêmes caractéristiques, cependant à 700°C, l'augmentation de la température de croissance s'accompagne par une diminution du coefficient d'interaction A indiquant un affaiblissement des corrélations électroniques.

Afin de mieux comprendre pourquoi les hétérostructures LFO/STO réalisées à 10^{-6} mbar présentent un comportement similaire de l'hétérostructure LVO /STO réalisée à 10^{-5} mbar, on a mesuré les films réalisés à pression d'oxygène de 10^{-6} à 10^{-4} mbar. En effet, l'augmentation de la pression a pour objet de déposer un film LFO moins déficitaire en oxygène afin de limiter le taux de diffusion de l'oxygène à travers l'interface. En effet, l'hétérostructure déposée à basse pression 10^{-6} mbar possède un comportement purement métallique. Une augmentation brutale, d'environ 3 ordres de grandeur, de la résistance carrée est mesurée entre les films déposés à pressions partielles de 10^{-6} à 10^{-5} mbar (voir figure 10). La résistivité de l'hétérostructure déposée à 10^{-4} mbar dépasse la limite de mesure du PPMS (4 M Ω) indiquant un système résistif à haute pression. Par conséquent, la transition du comportement électrique du substrat STO, d'un état conducteur à 10^{-6} mbar vers un état isolant à haute P_G , est liée à la diminution du taux de diffusion des atomes d'oxygène à travers l'interface au cours de la croissance et donc la compensation des lacunes d'oxygène au sein du STO.

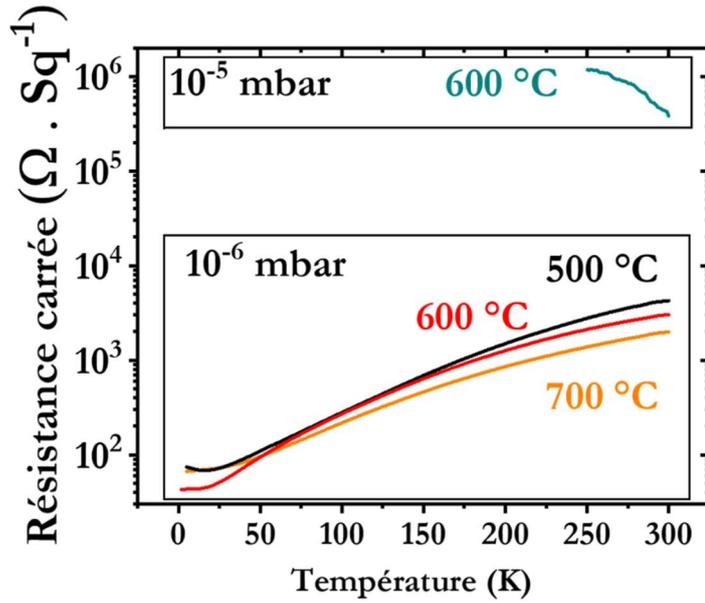


Figure 10 : Evolution de la résistance carrée R_{\square} des hétérostructures LFO/STO pour différentes conditions de croissance.

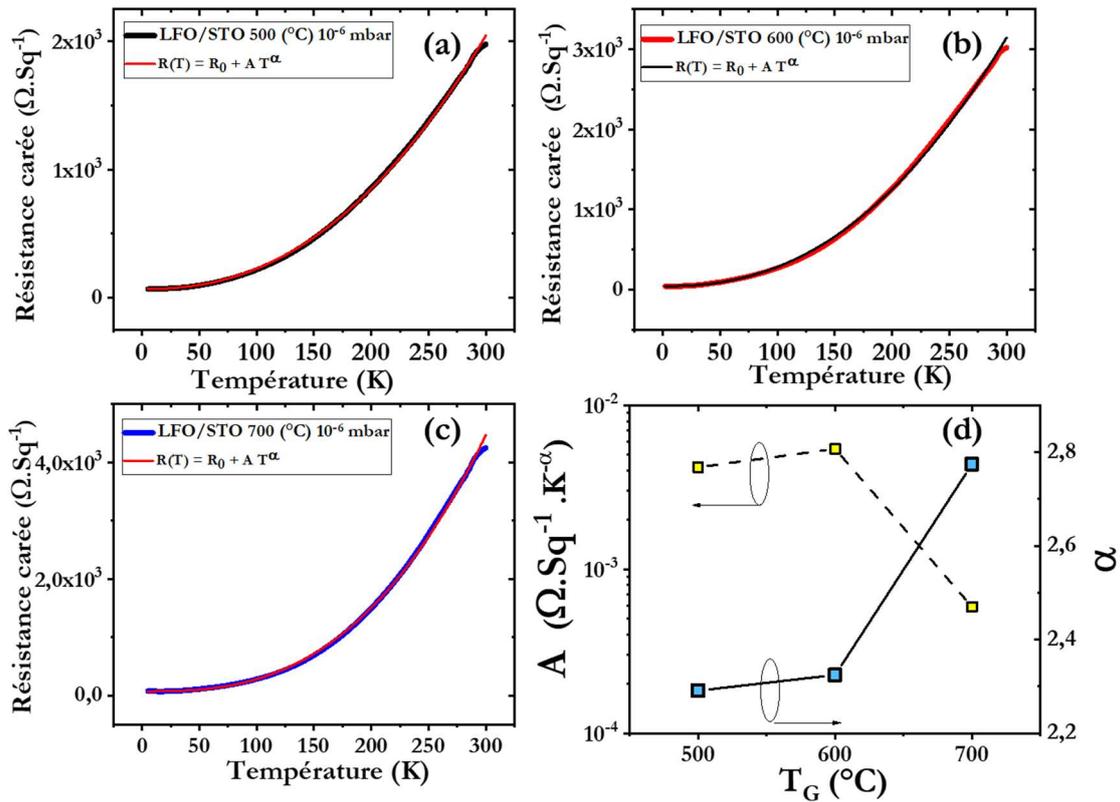


Figure 11 : (a), (b) et (c) Ajustement de la résistance carrée de l'hétérostructure LFO/STO synthétisée à basse pression P_G et à différentes températures de croissance T_G à l'aide du modèle liquide de Fermi. (d) Le coefficient d'interactions électroniques A et l'exposant α lié aux types d'interactions en fonction de la température de croissance.

2. Mesure de la magnétorésistance à l'interface LFO/STO :

Des études complémentaires de magnéto-transport de l'hétérostructure LFO/STO ont été réalisées en configuration 4 pointes sous l'effet d'un champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'échantillon.

De façon similaire aux résultats observés sur l'hétérostructure LVO/STO, la magnétorésistance du LFO/STO synthétisée à 600 °C et 10^{-6} mbar est positive entre 300 et 100K et sature à 10K (voir figure 12 (a)). A basse température (2K), l'hétérostructure LFO/STO atteint une MR d'environ 58%, une valeur inférieure de deux ordres de grandeurs à celle du LVO/STO pour la même température de dépôt ($T_G = 600$ °C) et pression partielle $P_G = 10^{-6}$ mbar (voir chapitre 4, figure 13 (a)), mais par contre est du même ordre de grandeur que le LVO/STO réalisé à 10^{-5} mbar. Contrairement au LVO/STO, une évolution non significative de la magnétorésistance à 5K en fonction de la température de croissance est observée (figure 12(b)). En effet, une baisse de la MR est observée à 700°C, alors que dans le LVO/STO on observait une augmentation.

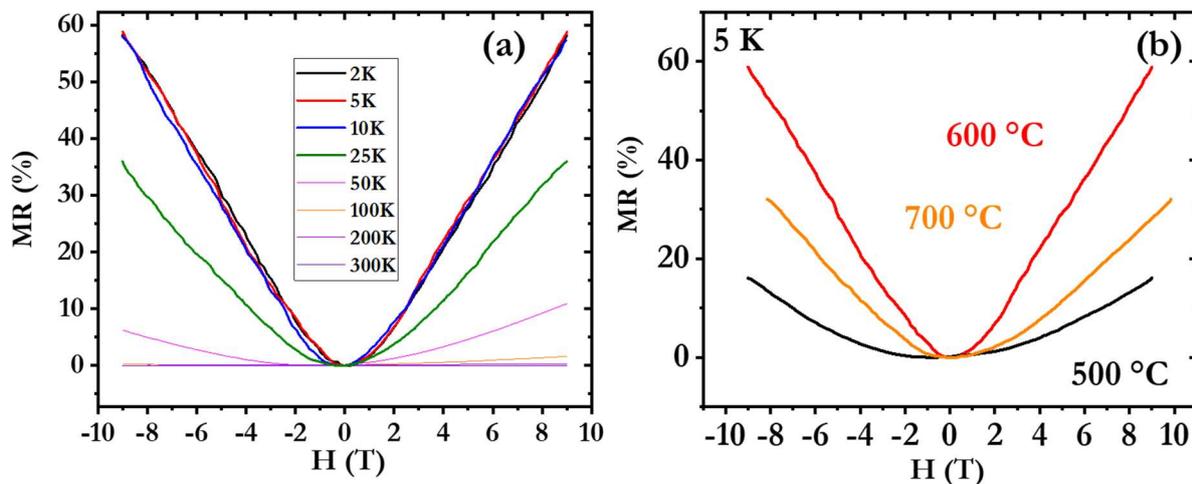


Figure 12 : (a) Evolution de la magnétorésistance en fonction du champ magnétique pour différentes températures du film déposé à 600 °C et 10^{-6} mbar. (b) La magnétorésistance à 5K pour différentes températures de croissance T_G .

3. Mesure de transport électrique : Densité et mobilité des porteurs de charge :

Afin d'aller plus loin dans la compréhension du transport de ces interfaces, nous avons étudié l'effet Hall sur nos hétérostructures. De façon analogue à l'hétérostructure LVO/STO, à haute température de mesure $T > 50$ K, la variation en fonction du champ H de la résistance de

Hall R_{xy} du LFO/STO 600 °C- 10^{-6} mbar révèle être linéaire, comme illustré sur la figure 14 (a). Cependant pour des températures $T < 50$ K, on observe un effet Hall non-linéaire (voir figure 14(a)).

Sur la partie linéaire, la densité de porteur de charge à température ambiante augmente légèrement de 4.58×10^{13} à 1.2×10^{14} cm^{-2} lorsque la température de croissance augmente de 500 à 700 °C (figure 13 (a)). En revanche, la mobilité des porteurs tend à diminuer de 11 à 7 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (figure 13 (b)) lorsque T_G passe de 500 à 700 °C.

Par comparaison avec LVO/STO (voir figure 13(c)), on observe que la densité de porteurs de charges présente au sein de l'hétérostructure LVO/STO synthétisé à 600 et 700 °C, est supérieure de un et deux ordres de grandeurs à celle obtenue dans LFO/STO par contre elle est en parfaite adéquation avec le LVO/STO 10^{-5} mbar (voir figure 13(c)).

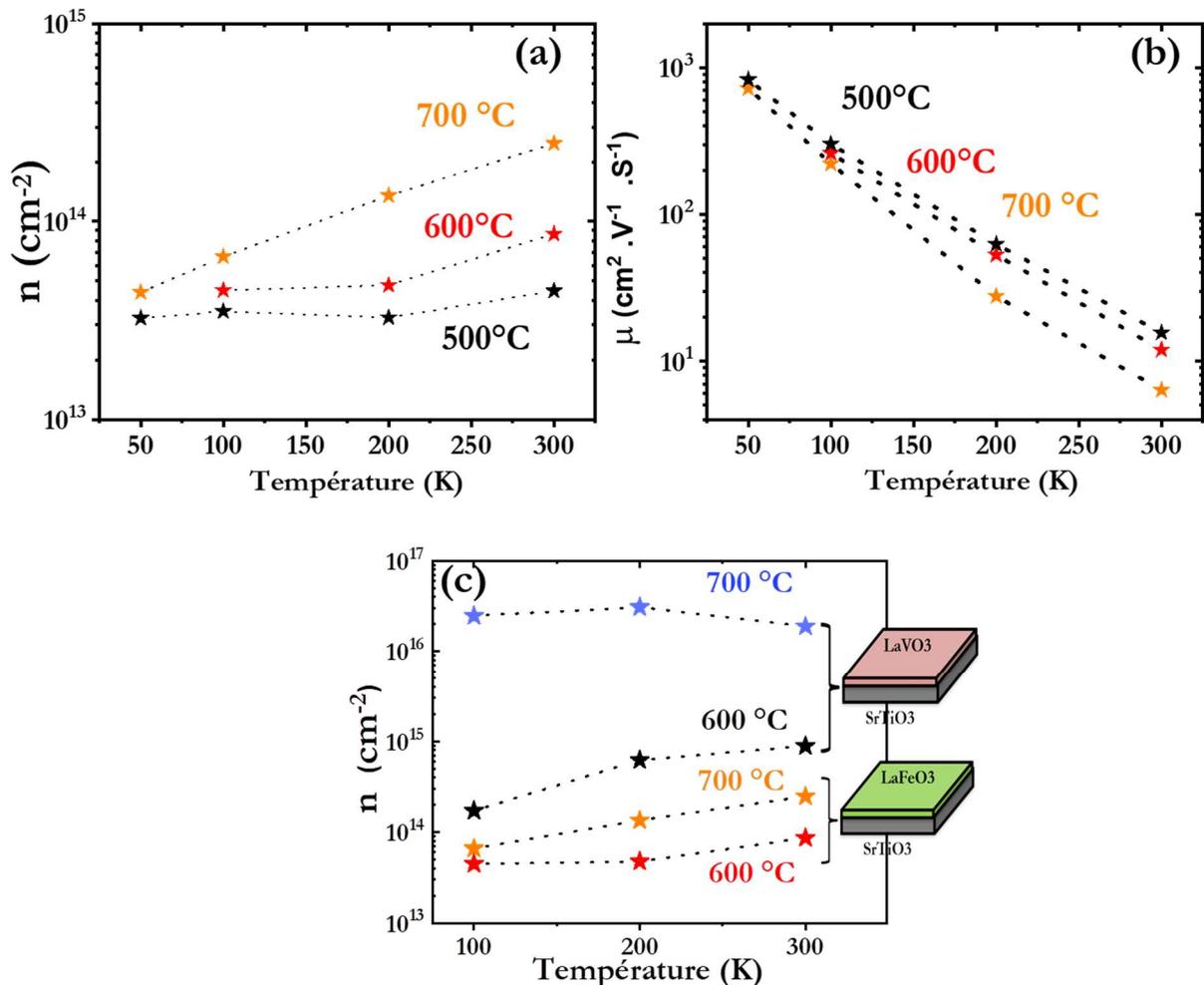


Figure 13 : Evolution de la densité (a) et de la mobilité (b) des porteurs de charges pour différentes T_G . (c) Comparaison de la densité de porteur de charge du LVO/STO et LFO/STO synthétisées à une température de croissance $T_G = 600$ et 700 °C et une pression $P_G = 10^{-6}$ mbar.

A température de mesure en dessous de 50 K, un effet non-linéaire est observé sur l'effet Hall (voir figure 14(a)). De façon similaire au LVO/STO, l'ajustement du coefficient de Hall $R_H = \frac{R_{xy}}{H}$ à l'aide du modèle à deux bandes permet d'extraire la densité et la mobilité de chaque type de porteurs de charge (figure 14 (b)). On constate qu'à basse température $T=10$ K, l'hétérostructure LFO/STO synthétisée à $600^\circ\text{C}-10^{-6}$ mbar possède deux types de porteurs de différentes mobilités: (i) le premier type possède une faible densité $n_1 = 5.47 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et une mobilité élevée $\mu_1 = 1.06 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et (ii) le deuxième type ayant une densité élevée $n_2 = 3.07 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et une faible mobilité $\mu_2 = 4.44 \times 10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le rapport de densité $\frac{n_1}{n_2}$ est de l'ordre de 0.01 ainsi que le rapport de mobilité $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ est de l'ordre de $2.38 \cdot 10^2$. Ces résultats mettent en évidence qu'à basse température les porteurs de charge ayant une très forte mobilité sont en faible proportion. En revanche, à haute température, les porteurs ayant une faible mobilité prédominent.

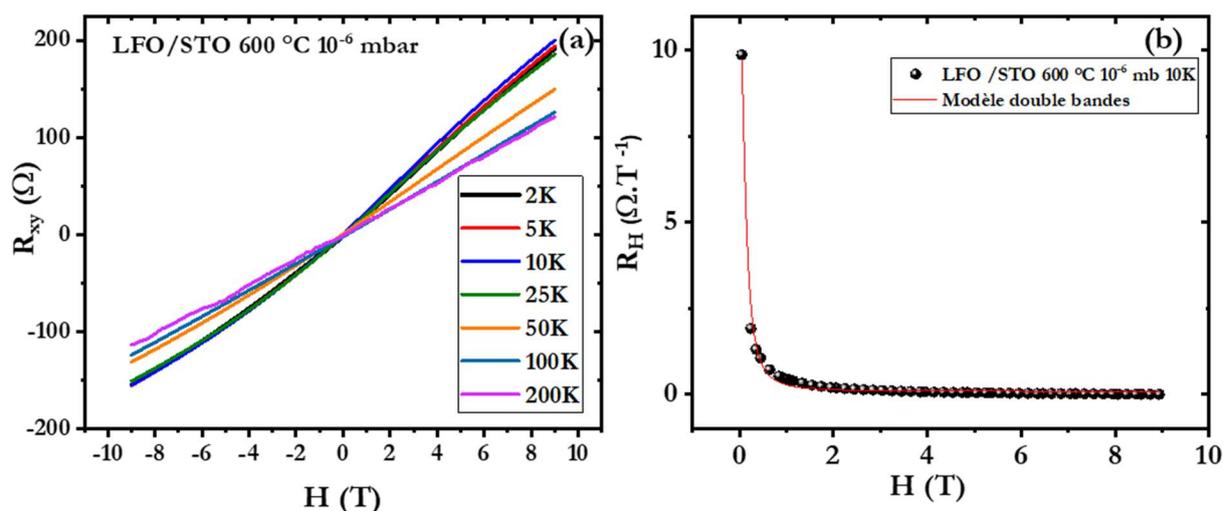


Figure 14 : (a) La dépendance en champ magnétique de la résistance de Hall pour différentes températures. Un effet Hall non-linéaire est observé entre 2 et 25 K et (b) évolution du coefficient de Hall R_H du LFO-STO $600^\circ\text{C } 10^{-6}$ mbar à 10 K.

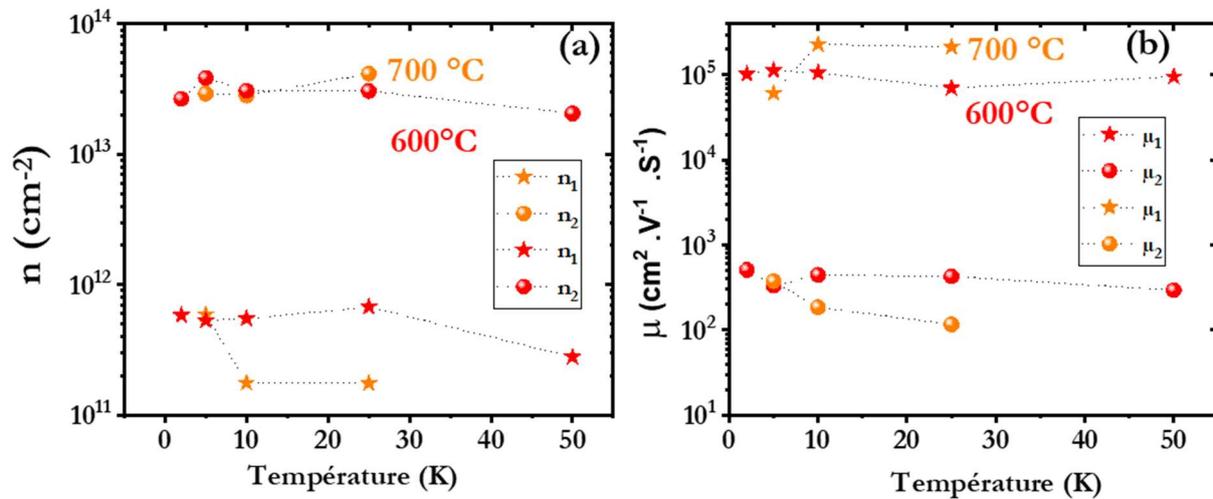


Figure 15 : L'évolution (a) de la densité et (b) la mobilité de chaque type de porteurs de charge.

Divers phénomènes peuvent expliquer les différences notables que l'on peut observer entre les interfaces LVO/STO et LFO/STO.

Premièrement, d'un point de vue chimique, lors de la croissance, si l'on considère le digramme d'Ellingham (voir figure 6 en annexe), nous observons que l'oxydation du Fer se fait à des énergies beaucoup plus hautes que l'aluminium, vanadium et bien sûr le titane. Ainsi une manière un peu naïve permettrait de penser que le dépôt de LFO réduirait beaucoup moins le STO que le LVO et LAO qui sont beaucoup plus avides d'oxygène pour les mêmes conditions de croissance. Ceci permettrait de comprendre pourquoi les hétérostructures de LFO/STO sont beaucoup plus isolantes que le LVO/STO et LAO/STO.

Une autre hypothèse est liée aux interfaces. P. Xu et ses *coll.* [6] ont montré qu'à l'interface LFO/STO, différents défauts comme l'inter-diffusion Fe/Ti ou/et La/Sr à travers l'interface peuvent se produire. Ces défauts se comportent comme des porteurs de type p qui se recombinent par la suite avec les porteurs de type n (lacunes d'oxygène) au sein du substrat STO expliquant ainsi cette diminution de la densité de porteurs de charge entre les hétérostructures LVO/STO et LFO/STO.

II. Ingénierie de couche mince de différentes bandes

interdites :

Jusqu'à présent les différentes propriétés optiques et électriques des trois hétérostructures SVO/STO, LVO/STO et LFO/STO ont été optimisées. Comme déjà traité dans le chapitre 4, le film LVO synthétisé à 600 °C et à 10^{-6} mbar, ayant une bande interdite de 1.18 eV, va être utilisé comme un absorbeur de lumière dans notre système. Le substrat de STO étant dopé en lacunes d'oxygène lors de la croissance, il peut donc être utilisé comme électrode inférieure. De plus nous avons pu mettre en évidence que le LVO est de type n dans le chapitre 4. En parallèle, le film LFO déposé dans les mêmes conditions possède une bande interdite supérieure de 2.06 eV. En revanche, le film LFO possède une très haute résistance électrique dépassant la limite de notre appareil de mesure ce qui entrave la détermination de son caractère électrique. D'après la littérature [7], [8], le composé massif de LFO a un caractère électrique de type p. Faisant maintenant l'hypothèse que le film LFO déposé garde toujours son caractère semi-conducteur de type p, sa combinaison avec le composé LVO de type n donnera lieu à une jonction p-n et avec un gradient de bande interdite. Le but de cette dernière partie est d'étudier la croissance structurale de l'empilement LFO/LVO déposé sous forme de couche mince sur un substrat de STO à basse pression d'oxygène 10^{-6} mbar et à 600 °C. Tout d'abord, une étude préliminaire des propriétés électriques a été réalisée sur l'hétérostructure LFO(100 nm)/LVO(40 nm)/STO. Le système possède un comportement conducteur entre 300 et 260 K et une résistance surfacique R_{\square} de $350 \Omega \cdot \square^{-1}$ à température ambiante (voir figure 10 en annexe). En parallèle, bien que le SVO possède une haute conductivité électrique (voir chapitre 3), on s'est intéressé de l'intégrer dans notre système comme électrode inférieure LFO(100 nm)/LVO(40 nm)/SVO(35 nm)/STO. En comparant maintenant les deux systèmes, l'étude des propriétés électriques montre que l'intégration du SVO dans notre système s'accompagne par une chute de R_{\square} à température ambiante de $350 \Omega \cdot \square^{-1}$ à $5.38 \Omega \cdot \square^{-1}$, ce qui indique une forte amélioration de la conductivité électrique (voir figure 10 en annexe). Pour cela, dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur la croissance et l'étude structurale de l'empilement LFO/LVO(40 nm)/SVO(35 nm)/STO ainsi que l'évolution des propriétés optiques et électriques en faisant varier l'épaisseur du LFO déposé. Nous n'avons malheureusement pas eu l'occasion de réaliser une série sur LFO/LVO/STO à cause de soucis techniques sur la PLD. Ainsi les résultats obtenus par la suite vont surtout se focaliser sur les hétérostructures LFO/LVO/SVO/STO.

A. Croissance et caractérisation structurale de l'empilement

LFO/LVO/SVO//STO :

Après avoir optimisé les conditions de croissance des trois pérovskites déposées séparément sur un substrat STO, il est le temps de combiner ces derniers sous forme d'un empilement. De façon analogue aux dépôts des films SVO, LVO et LFO présentées auparavant, la synthèse de l'empilement LFO/LVO/SVO sur un substrat STO a été effectuée en un seul dépôt à l'aide de la technique de l'ablation laser pulsé. Cette étude consiste à étudier l'évolution des propriétés physiques en fonction de l'épaisseur du LFO déposé directement sur LVO. Pour cela, trois échantillons avec différentes épaisseurs de LFO (10, 50 et 100 nm) ont été synthétisés à 600 °C et à 10^{-6} mbar. En parallèle, les épaisseurs du LVO et SVO ont été fixées respectivement à 40 et 30 nm tout en gardant les mêmes paramètres de croissance déjà décrites dans les chapitres précédents.

Une fois la croissance de l'empilement a été réalisée, on a étudié les propriétés structurales de l'empilement par diffraction des rayons X en configuration θ - 2θ autour de la réflexion (002) du substrat STO. Afin de déterminer l'origine des réflexions observées sur le spectre de l'empilement LFO/LVO/STO et LFO/LVO/SVO//STO, on a superposé sur la figure 16 (a) les différents films seuls déposés dans les mêmes conditions qui seront utilisés comme référence. En comparant ces derniers avec celui de l'empilement, on constate la présence du LFO et LVO cristallisés pour tous les films.

Notamment, on note que la réflexion du LVO inséré dans l'empilement LFO/LVO/STO est localisée à $2\theta \sim 45.45^\circ$ et celle dans LFO/LVO/SVO/STO est située à $2\theta \sim 45.34^\circ$. Ces deux réflexions sont légèrement décalées vers les hautes valeurs de 2θ par rapport à celle de l'hétérostructure LVO/STO ($2\theta \sim 45.27^\circ$). Comme déjà traité auparavant, ce décalage se traduit par une diminution du paramètre de maille hors du plan. Ceci pourrait être lié à un échange d'oxygène entre les différentes couches déposées. De plus, il est intéressant de noter que dans le cadre de multicouches, le pic du SVO est bien moins défini et se décale légèrement vers les basses distributions angulaires que sa référence SVO/STO. Ceci a déjà été mis en évidence par Bérini et ses *Coll.* [9] et serait lié à une réduction du SVO. Enfin, la réflexion (hk0) du LFO est située à $2\theta \sim 44.80^\circ$ pour LFO/LVO/STO et à 44.95° pour LFO/LVO/SVO/STO décalées par rapport à celle du LFO/STO (située à $44,71^\circ$). De façon similaire, cette variation est liée à une diminution du paramètre de maille hors du plan dû à un échange d'oxygène dans le système. De plus, on constate une convolution de la réflexion (00l) du LFO et celle du LVO ce qui nous empêche à mener une étude comparative des deux empilements.

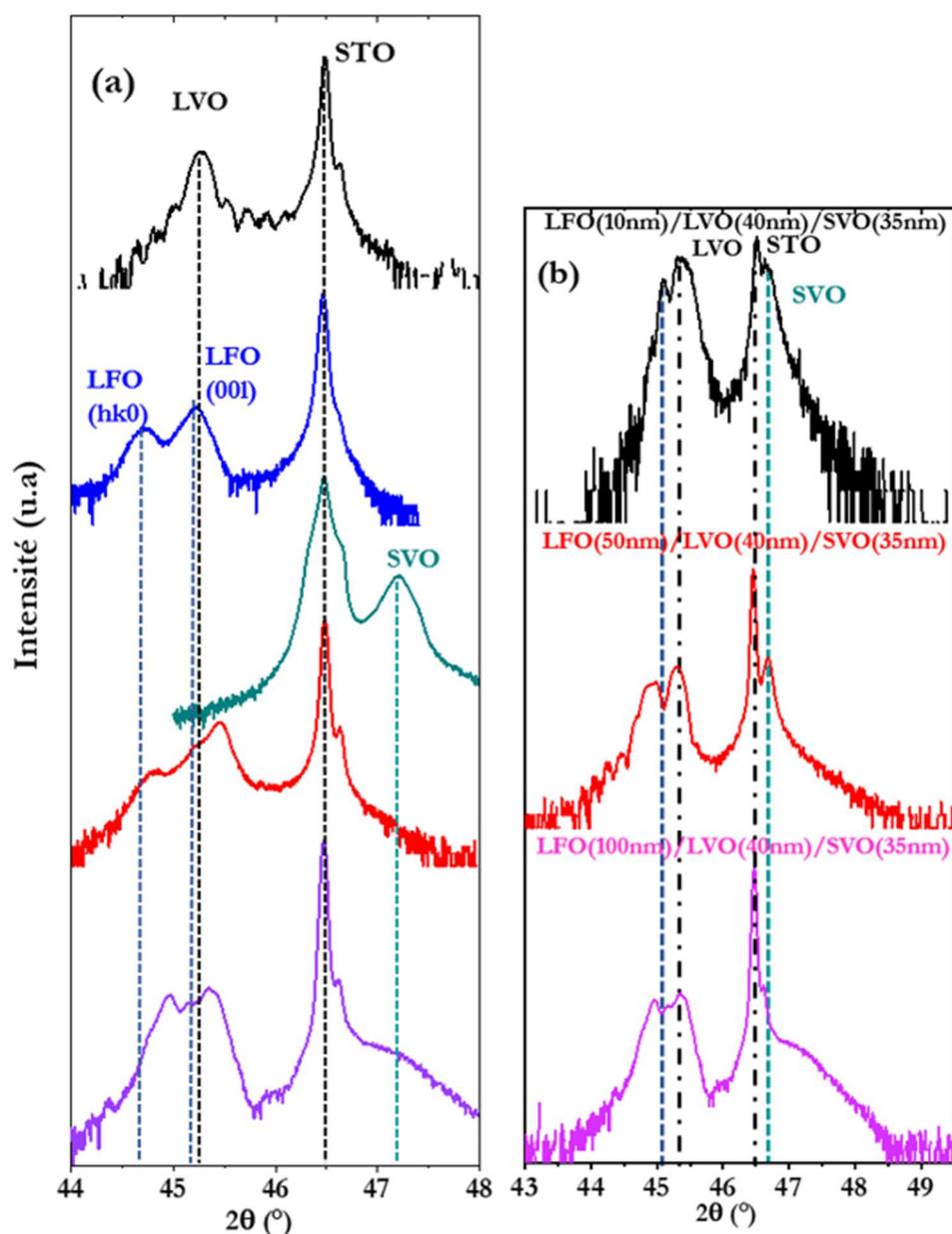


Figure 16 : (a) Diffractogrammes des échantillons de références : LVO(40 nm)/STO (noir), LFO(100 nm)/STO (bleu), SVO(30 nm)/STO (turquoise), LFO(100 nm)/LVO(100 nm)/STO (rouge) et l'empilement LFO(100 nm)/LVO(40 nm)/SVO(35 nm)/STO (mauve) déposés à 600 °C et 10^{-6} mbar (b) Diffractogrammes d'empilement synthétisés à 600 °C- 10^{-6} mbar et à différentes épaisseurs de LFO.

Afin d'étudier ce phénomène, on a synthétisé trois empilements composés de 10, 50 et 100 nm de LFO à 600 °C et à basse pression 10^{-6} mbar tout en gardant les mêmes épaisseurs pour le LVO et SVO. En comparant les différents spectres de diffraction sur la figure 16 (b), aucune variation significative du pic de LVO en fonction de l'épaisseur du LFO déposé n'est observée. En

revanche pour le LFO, l'augmentation de l'épaisseur du LFO s'accompagne par une légère déconvolution des pics de LVO et LFO, ce qui conduit à la détection de la réflexion (00l) du LFO. En parallèle, la réflexion (hk0) du LFO se décale vers les basses distributions angulaires.

Pour le SVO, le pic est bien cristallisé dans LFO (10 nm)/LVO/SVO//STO tandis qu'il tend à diminuer et s'élargir avec l'augmentation de l'épaisseur de LFO (lorsque l'épaisseur de LFO passe de 10 nm à 100 nm). Ceci montre bien que lors de la croissance des échanges d'oxygènes ont lieu. Afin d'approfondir ce phénomène, des mesures optiques et de transport ont été réalisées.

B. Etude des propriétés optiques de l'empilement LFO/LVO/SVO/STO :

L'objectif de cette dernière partie est d'étudier les propriétés optiques de l'empilement LFO/LVO/SVO//STO. Pour cela, la mesure de l'absorbance optique a été effectuée à partir d'un spectrophotomètre à trois détecteurs dans la gamme visible et proche infrarouge. Comme illustré sur la figure 17 (a), le spectre d'absorbance optique en fonction de l'énergie de l'hétérostructure LFO/LVO/STO possède quatre transitions optiques A, B, C et D. En comparant avec les spectres du LFO/STO (courbe noir) et LVO/STO (courbe rouge), les transitions optiques A et B proviennent du LVO, cependant les transitions C et D liées à la couche LFO sont moins définies. Il est à noter que les transitions A et B sont moins prononcées que la couche de référence LVO /STO étant donné la différence d'épaisseur. Du fait que les pics sont ténus, il est difficile d'extraire des valeurs précises de ces absorptions.

Pour l'empilement LFO (100 nm)/LVO/SVO//STO, en se basant à la fois sur le spectre optique du SVO/STO et celui de l'échantillon de référence (LFO/LVO//STO), on peut en déduire que la transition F provient de la couche SVO (voir figure 17 (b)). Pour le pic E, il serait une convolution du SVO et LVO. En parallèle, pour l'empilement LFO (50 nm)/LVO/SVO//STO, les pics E et F sont décalées vers les hautes énergies. Les systèmes devenant très complexes, on constate la disparition des transitions liées à la couche LFO localisées à haute énergies (C et D), indiquée par un contour pointillé sur la figure 17(b).

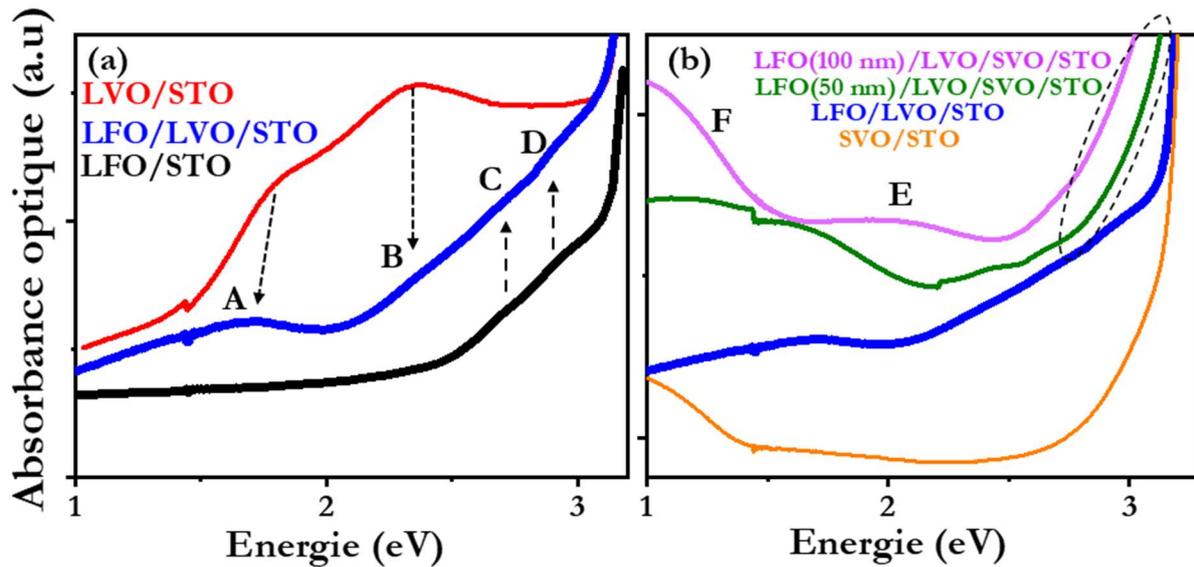


Figure 17 : Spectres d'absorption optique en fonction de l'énergie : (a) des échantillons de référence : LVO(400 nm)/STO, LFO(100 nm)/STO et LFO(100 nm)/LVO(100 nm)//STO, (b) SVO(35 nm)/STO , l'empilement LFO (100 nm) /LVO(40 nm)/SVO(35 nm)//STO et LFO (50 nm) /LVO(40 nm)/SVO(35 nm)//STO.

C. Etude du comportement électrique de l'empilement

LFO/LVO/SVO//STO :

De façon similaire aux autres systèmes étudiés auparavant, la variation du comportement électrique en fonction de la température pour différentes épaisseurs de LFO a été déterminée en configuration 4 pointes à l'aide d'un PPMS 9T. L'évolution de la résistivité électrique de l'empilement LFO (10 nm) /LVO (40 nm) /SVO (35 nm) entre 2 et 300 K indique que le système possède un comportement purement métallique (figure 18). De plus, il possède une résistivité électrique à 300K de $0.36 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ quasiment similaire à celle du LVO (40 nm) /SVO (35 nm) /STO ($0.28 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) et inférieure d'un ordre de grandeur à celle du SVO (35 nm) /STO synthétisé à 600°C ($2.25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) (voir figure 4 dans le chapitre 3).

En comparant avec le comportement électrique de l'échantillon référent LVO (40 nm) /SVO (35 nm) /STO, illustré sur la figure 18, on observe que l'empilement LFO (10 nm) /LVO (40 nm) /SVO (35 nm) reproduit le même comportement que celui de l'échantillon référent. Ceci permet de conclure que le dépôt de LVO et LFO influent que très peu sur les propriétés du SVO.

Pour les épaisseurs plus importantes du LFO, on constate une transition métal-isolant à 220 K au-delà de 50 nm de LFO (figure 18) qui peut être lié aux contacts électriques. Cependant à température ambiante, les différents empilements montrent des résistivités similaires, ce qui montre que le SVO reste stable avec l'augmentation de l'épaisseur de LFO et peut ainsi être utilisé comme électrode inférieure du dispositif électronique.

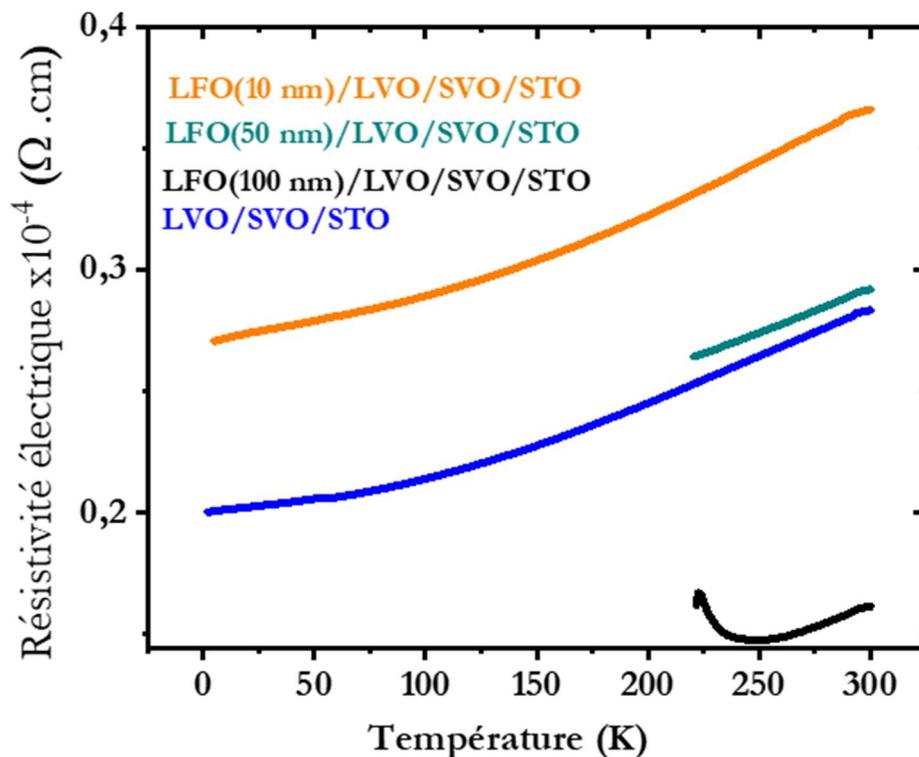


Figure 18 : La dépendance en température de la résistivité électrique de l'empilement LFO/LVO (40 nm) /SVO (35 nm) /STO pour différentes épaisseurs de LFO et de l'empilement référent LVO (40 nm) /SVO (35 nm)/STO.

Enfin des essais de photoconductivité ont été réalisés sur nos hétérostructures. Ces mesures ont été réalisées à la fin de cette thèse et ne pourront malheureusement pas être approfondies. Comme il a été bien détaillé auparavant, notre système LFO (100 nm) /LVO (40 nm) /SVO (35 nm) possède les propriétés optiques pour absorber la lumière dans le domaine visible. Cette caractéristique optique est obtenue grâce à un LVO de bande interdite de 1.18 eV et un LFO de bande interdite de 2.06 eV. Pour cela, des mesures de la caractéristique courant-tension (I-V) sans et avec éclairage ont été réalisées en collaboration avec Thomas Fix du laboratoire I-Cube à Strasbourg. Cette mesure consiste à étudier l'évolution du courant en fonction de la tension variant

entre -1 et 1 Volt en illuminant la face supérieure LFO à l'aide d'un simulateur de spectre solaire. D'après la caractéristique I-V réalisée sur la première architecture (figure 19 (a)), notre système ne montre aucun effet de diode sans et avec éclairage (voir figure 19 (b)). De plus, cette architecture n'est pas idéale car le contact électrique relié à l'électrode inférieure SVO à travers les différentes couches pourrait générer des fuites de courant court-circuitant ainsi notre système. Pour cela, on a réalisé une deuxième architecture, illustrée sur la figure 19(c), permettant d'accéder directement à l'électrode inférieure. De façon similaire, aucun photo-courant n'est collecté. Cela laisse penser à un dysfonctionnement de la couche LFO (voir figure 19(d)) mais peut être aussi un problème de fuite de l'hétérostructure.

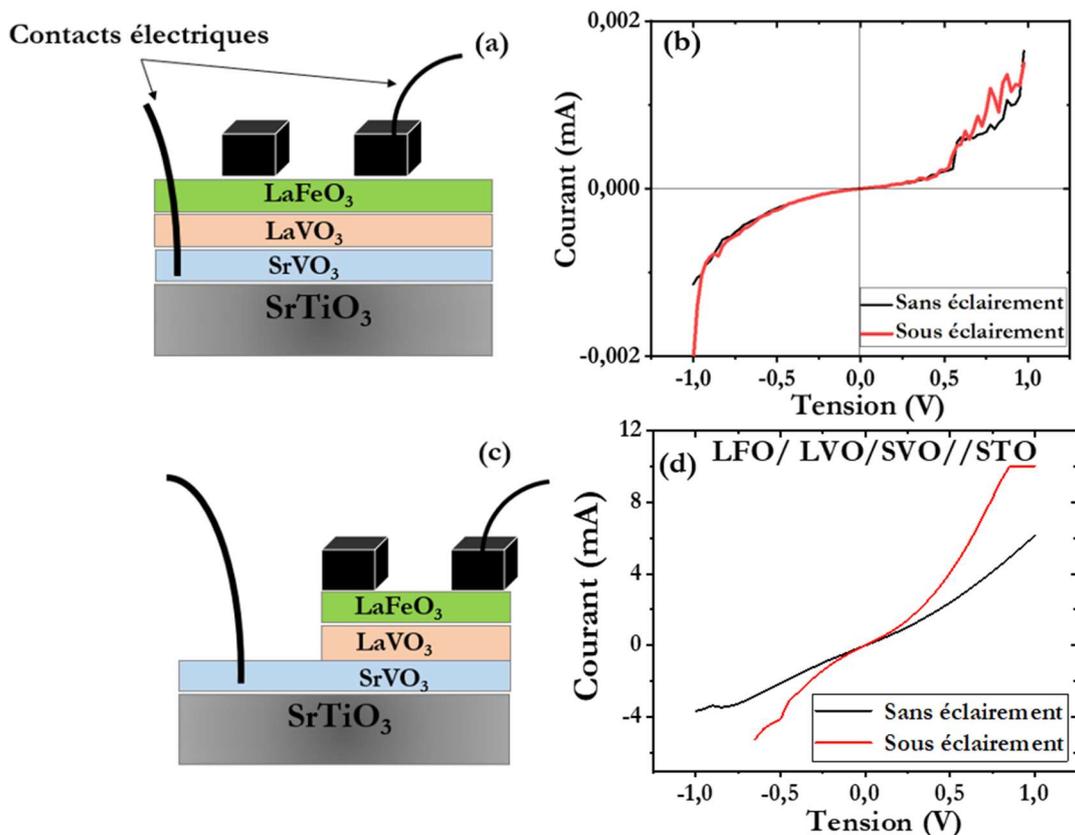


Figure 19 : (a) et (c) Schéma descriptif des deux configurations étudiées. (b) et (d) Caractéristique courant-tension (I-V) sans et sous éclairage des deux configurations.

Afin de vérifier que notre LFO peut servir d'absorbeur, nous nous sommes inspirés de précédentes études réalisées sur un LFO déposé sous forme de couche mince sur un substrat SrTiO₃ dopé Nb (STO : Nb) de type n qui mettent en évidence la présence d'un courant photo-généré dû à une jonction p-n [10]–[12]. Ainsi, nous avons déposé du LFO sur un substrat STO : Nb, beaucoup plus conducteur que le STO dopé en lacunes d'oxygène, à 600 °C et 10⁻⁶ mbar. Les

mesures I-V réalisées sur cet échantillon confirment l'absence de photo-courant généré à l'interface (voir figure 20).

Le dysfonctionnement de notre système comme étant une cellule photovoltaïque peut avoir différentes origines :

1/ La présence de deux domaines α et β dans le LFO induit de nombreuses parois de domaines qui peuvent servir de centre de recombinaison.

2/ le LFO dans ces conditions de croissance est trop isolant pour être utilisé comme semiconducteur de type p valide dans une jonction p-n.

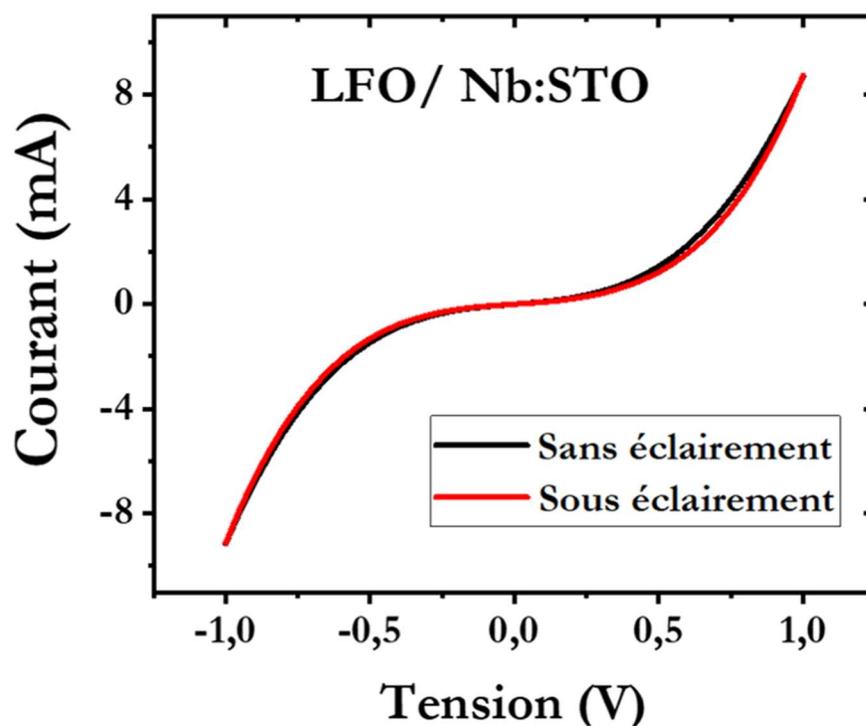


Figure 20 : La caractéristique courant-tension de l'hétérostructure LFO déposée sur un substrat STO dopé Nb.

III. Conclusions

Au cours de ce chapitre, on a étudié la dépendance des propriétés physiques de l'hétérostructure LFO/STO ainsi que la possibilité d'intégrer le LFO dans un empilement tout oxyde afin de réaliser une ingénierie d'hétérostructure de différentes bandes interdites. Tout d'abord, l'étude des propriétés structurales du LFO/STO met en évidence la présence de deux domaines orientés (hk0) et (00l) hors du plan. En parallèle, les mesures d'absorbance optiques réalisées sur

L'hétérostructure indiquent la présence de deux absorptions relativement moins définies comparé à celles de la couche LVO. En se basant sur le modèle d'Urbach et Tauc, la couche LFO possède une bande interdite de 2.06 eV supérieure à celle de la couche LVO. De plus, la comparaison des propriétés électriques des hétérostructures LFO/STO et LVO/STO dans les mêmes conditions de croissance met en évidence une faible conductivité à l'interface qui pourrait être lié à l'interdiffusion Fe/Ti et/ou La/Sr qui se comportent comme des dopants de type p limitant ainsi les porteurs de charge à l'interface LFO/STO. De façon similaire au LVO/STO, le système étudié montre la présence d'un effet Hall non-linéaire lié aux deux types de porteurs de charges à basse température.

Une fois l'étude de l'hétérostructure LFO/STO a été réalisée, on a intégré la couche LFO dans les empilements LFO/LVO et LFO/LVO/SVO comme étant une couche supérieure afin d'absorber les photons à haute énergie. Les hétérostructures LFO/LVO/STO étant moins conductrices, nous avons utilisé le SVO comme électrode inférieure. Divers empilements avec différentes épaisseurs de LFO ont été réalisées. Les mesures de diffraction en configuration Bragg-Brentano indiquent qu'avec l'augmentation de l'épaisseur du LFO, le pic de la couche de SVO tend à s'élargir. Cependant le transport de cette électrode reste important à température ambiante pour les différentes épaisseurs de LFO ce qui permet d'utiliser le SVO comme électrode inférieure.

Dans un deuxième temps, nous avons testé un empilement LFO/LVO/SVO avec des mesures de photoconductivité. Les mesures de la caractéristique I-V réalisées sur l'empilement indiquent un dysfonctionnement de la jonction p-n.

Différentes perspectives pour la réalisation de jonction p-n toute oxyde peuvent être mise en avant : premièrement, il faudrait réussir à déposer le LFO avec une seule orientation cristalline afin de diminuer les différents variants qui peuvent être des centres de recombinaison. Deuxièmement, le LFO ainsi déposé est très isolant et un dopage du LFO serait peut-être intéressant afin de le rendre moins isolant.

Enfin une autre possibilité serait d'utiliser une autre pérovskite de type p comme $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ possédant une bande interdite de 2 eV [13], ou encore l'oxyde binaire Cr_2O_3 dopé par Mg (Mg : Cr_2O_3) caractérisé par une bande interdite de 3.1 eV [14].

IV. Bibliographie

- [1] T. Arima et Y. Tokura, « Optical Study of Electronic Structure in Perovskite-Type RMO₃ (R=La, Y; M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 64, n° 7, p. 2488-2501, juill. 1995, doi: 10.1143/JPSJ.64.2488.
- [2] E. Assmann, P. Blaha, R. Laskowski, K. Held, S. Okamoto, et G. Sangiovanni, « Oxide Heterostructures for Efficient Solar Cells », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, n° 7, p. 078701, févr. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.110.078701.
- [3] L. Bi, H.-S. Kim, G. F. Dionne, C. A. Ross, H. Paik, et Y. C. Park, « Orientation control and self-assembled nanopyramid structure of LaFeO₃ films epitaxially grown on SrTiO₃(001) substrates », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 12, p. 121908, sept. 2009, doi: 10.1063/1.3222912.
- [4] J. W. Seo, C. Dieker, J. Fompeyrine, H. Siegwart, et J.-P. Locquet, « Structural domains in antiferromagnetic LaFeO₃ thin films », *IJMR*, vol. 97, n° 7, p. 943-947, juill. 2006, doi: 10.3139/146.101323.
- [5] M. D. Scafetta, A. M. Cordi, J. M. Rondinelli, et S. J. May, « Band structure and optical transitions in LaFeO₃: theory and experiment », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 26, n° 50, p. 505502, nov. 2014, doi: 10.1088/0953-8984/26/50/505502.
- [6] P. Xu *et al.*, « Reversible Formation of 2D Electron Gas at the LaFeO₃/SrTiO₃ Interface via Control of Oxygen Vacancies », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 10, p. 1604447, 2017, doi: 10.1002/adma.201604447.
- [7] A. Jones et M. S. Islam, « Atomic-Scale Insight into LaFeO₃ Perovskite: Defect Nanoclusters and Ion Migration », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 12, p. 4455-4462, mars 2008, doi: 10.1021/jp710463x.
- [8] H. Fan, T. Zhang, X. Xu, et N. Lv, « Fabrication of N-type Fe₂O₃ and P-type LaFeO₃ nanobelts by electrospinning and determination of gas-sensing properties », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 153, n° 1, p. 83-88, mars 2011, doi: 10.1016/j.snb.2010.10.014.
- [9] B. Bérimi *et al.*, « Control of High Quality SrVO₃ Electrode in Oxidizing Atmosphere », *Advanced Materials Interfaces*, vol. 3, n° 18, p. 1600274, 2016, doi: 10.1002/admi.201600274.
- [10] J. Wu, Y. Sun, X. Wu, K. Huang, et S. Feng, « Tune turn-on voltage of LaFeO_{3-x}/Nb:SrTiO₃p-n junctions by oxygen vacancy », *Mater. Res. Express*, vol. 4, n° 7, p. 075909, juill. 2017, doi: 10.1088/2053-1591/aa7c0a.
- [11] M. Nakamura *et al.*, « Spontaneous Polarization and Bulk Photovoltaic Effect Driven by Polar Discontinuity in LaFeO₃/SrTiO₃ Heterojunctions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, n° 15, p. 156801, avr. 2016, doi: 10.1103/PhysRevLett.116.156801.
- [12] K. Nakamura, H. Mashiko, K. Yoshimatsu, et A. Ohtomo, « Impact of built-in potential across LaFeO₃/SrTiO₃ heterojunctions on photocatalytic activity », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, n° 21, p. 211605, mai 2016, doi: 10.1063/1.4952736.
- [13] K. H. L. Zhang *et al.*, « Perovskite Sr-Doped LaCrO₃ as a New p-Type Transparent Conducting Oxide », *Advanced Materials*, vol. 27, n° 35, p. 5191-5195, 2015, doi: 10.1002/adma.201501959.
- [14] L. Farrell, K. Fleischer, D. Caffrey, D. Mullarkey, E. Norton, et I. V. Shvets, « Conducting mechanism in the epitaxial p-type transparent conducting oxide Cr₂O₃:Mg », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 12, p. 125202, mars 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.125202.

Conclusions générales :

Les travaux réalisés dans ce travail de thèse se basent spécifiquement sur la réalisation d'un empilement à base pérovskites tout oxydes de matériaux de différentes bandes interdites pour des prochaines intégrations dans le domaine de l'énergie et la conversion de lumière en énergie électrique. La réalisation de ce système est centrée sur trois axes majeurs, (i) l'étude d'une pérovskite d'oxyde à la fois transparente et conductrice pouvant servir d'électrode dans des dispositifs tout oxyde, (ii) un absorbeur optique dont la bande interdite est parfaitement localisée dans la plage optimale pour le photovoltaïque et également (iii) l'insertion d'une couche déposée en face avant et de bande interdite supérieure à celle du matériau absorbant afin d'améliorer l'absorbance optique à haute énergie.

Le premier axe de ce travail de thèse s'articule sur l'étude d'un conducteur optiquement transparent afin de l'utiliser comme étant une électrode inférieure dans les applications optoélectroniques et industriels. Dans un premier temps, l'optimisation des conditions de croissance du SVO sur un substrat STO, à l'aide de la technique ablation laser pulsé PLD, à basse pression a été réalisée. L'étude de l'évolution de la structure cristalline du SVO en fonction de la température de croissance T_G met en évidence qu'au-delà de 400 °C le SVO commence à cristalliser et possède une haute qualité cristalline. De plus, l'augmentation du paramètre de maille hors du plan du SVO déposé entre 400 et 600 °C indique une réduction du V^{4+} vers V^{3+} lié à l'incorporation des lacunes d'oxygène dans la couche lors de la croissance. En revanche, à 700 °C la température de croissance est assez élevée pour activer la diffusion des atomes d'oxygène du substrat STO vers le film SVO et donc la compensation des lacunes d'oxygène dans le SVO ce qui se traduit par une légère diminution du paramètre de maille hors du plan du SVO.

Etant donné que la conduction électrique est l'une des propriétés majeures des conducteurs transparents oxydes, on s'est intéressé à étudier le comportement électrique de la couche SVO. Les résultats obtenus ont mis en évidence que le SVO possède un caractère métallique. De plus, lorsque la température de croissance passe de 400 à 600 °C, on observe une augmentation de la résistivité électrique à 5K (ρ_{5K}) qui s'accompagne par une diminution du rapport de la résistance résiduelle RRR. Ceci révèle une augmentation du désordre cristallin au sein de la couche SVO. Cependant, à 700 °C, une légère augmentation du rapport RRR a été observée ce qui indique une diminution des défauts par rapport à celle du SVO déposé à 600 °C. L'évolution de la résistivité électrique du SVO en fonction de la température indique un comportement métallique du type liquide de Fermi. A

température ambiante, le film SVO déposé à 400 °C est l'échantillon le plus conducteur de la série grâce à sa conductivité électrique de $6.5 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ et sa densité de porteurs de charge estimé à $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ confirmant ainsi sa haute qualité cristalline. En parallèle, la diminution de la conductivité électrique du SVO lorsque la température de croissance passe de 400 à 700 °C est liée relativement à la diffusion des porteurs de charge sur les défauts intrinsèques au sein de la couche SVO. De plus, l'ajustement de la résistivité électrique en $\sim AT^\alpha$ met en évidence un renforcement des corrélations électroniques lié à un désordre cristallin au sein du SVO déposé entre 400 et 600°C. En revanche, le SVO synthétisé à 700 °C montre un affaiblissement des corrélations électroniques relative au comblement des lacunes d'oxygène dû à la diffusion de l'oxygène du STO vers le film SVO à travers l'interface. L'étude des propriétés électrique a révélé que les corrélations électroniques au sein du SVO sont fortement liées à la quantité des lacunes d'oxygène dans le système.

Du point de vue optique, l'ouverture d'une fenêtre de transparence optique consiste à réduire l'absorption optique des photons incidents d'un côté et de décaler le seuil de réflexion optique hors du domaine visible d'un autre coté tout en préservant une haute densité de porteurs. Les mesures de réflexion optique indiquent que le seuil de réflexion, définit par la fréquence plasma écranté ω_p^* , de nos échantillons synthétisés entre 400 et 700 °C est localisé entre 1.33 et 1.4 eV en dehors de la gamme visible, alors que l'absorption optique, liée aux transitions interbandes, est située à hautes énergies (>3.25 eV) ouvrant ainsi une fenêtre de transparence optique. En effet, les mesures de la résistivité électrique combinées avec les mesures de réflexion optique indiquent que le film SVO déposé à 400 °C est le plus performant de la série grâce à sa conductivité de $6.5 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ et sa transparence optique, à $\lambda = 500$ nm, estimée à 93% en s'approchant des performances typiquement rencontrées dans l'ITO.

Dans un deuxième temps, on a étudié l'effet de la contrainte exercée par différents substrats sur les propriétés fonctionnelles du SVO. Pour cela, on a synthétisé notre SVO sur un substrat LSAT exerçant une légère contrainte en tension de 0.72 % sur SVO d'un côté, et sur un substrat LAO imposant une contrainte en compression de -1.32 % d'un autre côté. A 400 °C, on constate une dégradation de la qualité cristalline du SVO synthétisé sur LAO comparé à ceux déposés sur LSAT et STO ce qui indique l'impact négatif de la contrainte compressive sur la structure du SVO. En revanche, au-delà de 400 °C, l'énergie thermique est assez élevée afin d'assurer à la fois la déformation octaédrique et la cristallisation du SVO conduisant ainsi à une amélioration de la structure cristalline du SVO/LAO. Les mesures électriques réalisées sur SVO/LAO et SVO/LSAT indiquent que le film SVO possède des propriétés de transport électrique comparables à celles du

SVO massif à haute T_G . Cependant à basse T_G , le désordre a augmenté. Bien que les films SVO déposés sur LAO (large contrainte en compression), LSAT (légère contrainte en tension) et STO (large contrainte en tension) possèdent les mêmes propriétés à basse T_G , ils tendent à évoluer différemment à haute T_G pour SVO/STO. Il semble que la contrainte appliquée par les différents substrats ne montre que peu d'influence directe sur les propriétés électroniques du SVO. Par contre, la variation des propriétés électroniques du SVO, notamment dans le cas du SVO/STO, est plutôt liée à la présence d'une énergie thermique élevée qui favorise l'échange de l'oxygène entre le film et le substrat. Dans tous les cas, il est intéressant de noter que les films de SVO peuvent être synthétisés à relativement basse température, ce qui les rendent très intéressants pour les intégrer dans des dispositifs optoélectroniques.

De plus, les caractéristiques du transport indiquent une augmentation de la masse effective du SVO/STO lorsque T_G augmente tandis qu'elle diminue pour SVO/LAO et SVO/LSAT. Cet effet est particulièrement important pour les matériaux à fortes corrélations comme le SVO, car elles permettent de contrôler la fréquence plasma et donc la fenêtre de transparence du matériau. Ainsi, les films de SVO déposés sur un substrat STO se révèlent plus performants que ceux déposés sur LSAT et LAO.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'optimisation et l'étude des propriétés physiques des systèmes LVO et LFO pour les utiliser comme absorbeurs à différentes bandes interdites. L'étude des propriétés structurales de l'hétérostructure LVO/STO indique que le dépôt à basse pression d'oxygène et à température de croissance au-dessus de 600°C sont recommandées afin d'obtenir des films de haute qualité cristalline et monophasés. La caractérisation des propriétés électriques met en évidence que l'interface LVO/STO à basse pression et à haute température, est conductrice. Cependant, le comportement électrique de l'interface peut être modulé selon les conditions de croissances et une transition d'un état isolant vers un état métallique peut être ajusté avec la pression d'oxygène. Ce phénomène a été attribué à la création de lacunes d'oxygène dans le substrat lors de la croissance. Cette transition a été confirmée, de façon convaincante, par la disparition des transitions optiques liées aux lacunes d'oxygène. Les mesures de transport électrique effectuées sur le système LVO/LSAT indiquent que le film LVO possède un comportement électrique de type n avec une densité de porteurs de charge de 10^{13} cm^{-3} .

Afin de déterminer correctement la largeur de bande interdite, nous avons développé un modèle TEU que nous avons comparé au modèle de T_{auc} utilisé classiquement. Ce modèle est très intéressant car il nous a permis de s'affranchir de l'incertitude liée à la méthodologie pour extraire la bande interdite par la méthode de T_{auc} et d'obtenir des valeurs de bande interdite en parfaite

adéquation avec le LVO massif. Pour les films minces, une transition optique indirecte à 1.18 eV située au sein du spectre solaire a été obtenue.

Dans le cas du LFO/STO, l'étude des propriétés structurales indique la présence de deux domaines dans les films différemment orientés (hk0) et (00l) hors du plan qui sont présents quel que soit les conditions de dépôt utilisées. L'interface LFO/STO, de façon similaire au LVO/STO, possède un comportement conducteur pour les films réalisés à basse pression d'oxygène. Par ailleurs, en comparant les propriétés de transport électrique des deux systèmes LVO/STO et LFO/STO déposés dans les mêmes conditions de croissance, on a constaté que la densité des porteurs de charge du LFO/STO est inférieure de deux ordres de grandeur par rapport à celle du LVO/STO. Cette différence observée s'interprète par une inter-diffusion cationique à l'interface LFO/STO limitant les porteurs de charge à l'interface film/substrat. Enfin, les mesures d'absorbance optique réalisées indiquent que les pics d'absorption du LFO sont moins définies par rapport à ceux du LVO ainsi qu'une transition optique serait indirecte et de l'ordre de 2 eV.

Une fois les conditions de croissance des différents matériaux ont été optimisées, on a synthétisé l'empilement LFO/LVO et LFO/LVO/SVO sur un substrat STO à 600 °C et à 10^{-6} mbar. Pendant cette étude, on a étudié la variation des propriétés physiques de l'empilement en faisant varier l'épaisseur du LFO. L'étude structurale de l'empilement en fonction de l'épaisseur du LFO met en évidence un échange d'oxygène entre les différents matériaux déposés. Enfin, des mesures de photoconductivité ont été réalisées sur nos hétérostructures. Malheureusement, la mesure I-V avec et sans lumière effectuée sur l'empilement LFO/LVO/SVO ne montre aucun courant photovoltaïque. Différentes possibilités pourraient expliquer ce phénomène tel que : (i) la présence de deux domaines α et β dans le LFO induit de nombreux joints de grain qui se comportent comme des centres de recombinaison ainsi que (ii) le LFO est trop résistif afin d'être utilisé comme étant un semiconducteur de type p dans une jonction p-n.

En perspective de ce travail, dans un premier temps, il serait intéressant de refaire des hétérostructures LFO/LVO/STO afin de les comparer aux hétérostructures LFO/LVO/SVO/STO.

Dans un deuxième temps, il serait intéressant d'essayer de trouver d'autres conditions de croissance de la couche de LFO afin d'obtenir qu'un seul type de domaine cristallographique. En effet les différents domaines peuvent être des centres de recombinaison des paires électrons-trous et ainsi diminuer l'extraction des porteurs de charge. La caractéristique courant-tension de l'hétérostructure LFO/Nb : STO a soulevé aussi de nombreuses questions sur le dysfonctionnement de la couche LFO. Tout d'abord, il serait intéressant de vérifier le type électrique

du LFO à l'aide des mesures de transport haute impédance. Une autre possibilité serait de doper le LFO afin de le rendre moins isolant.

De plus, il serait intéressant de regarder l'inter-diffusion des éléments aux interfaces entre le LFO/STO mais aussi LFO/LVO à partir de la microscopie électronique en transmission en mode balayage (STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy). Ceci permettrait de comprendre plus en détail le rôle des défauts aux interfaces et les mesures de transport.

Enfin, une autre possibilité serait le remplacement du LFO par un autre matériau de type-p et d'une bande interdite supérieure à celle du LVO. Or, comme il a été rapporté par L. Farrell et ses *Coll.* [1] l'oxyde binaire Cr_2O_3 dopé par Mg ($\text{Mg} : \text{Cr}_2\text{O}_3$) pourrait être considéré comme un choix alternatif au LFO grâce à son comportement électrique de type-p ainsi que sa bande interdite de 3.1 eV. En parallèle, Zhang et ses *Coll.* [2] ont mis en évidence que le $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ est de type p et possède une bande interdite de 2 eV, similaire à celle du LFO. Cela permettrait de comparer nos résultats avec un nouvel empilement de type $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3/\text{LaVO}_3$.

Bibliographies:

- [1] L. Farrell, K. Fleischer, D. Caffrey, D. Mullarkey, E. Norton, et I. V. Shvets, « Conducting mechanism in the epitaxial p-type transparent conducting oxide $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Mg}$ », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 12, p. 125202, mars 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.91.125202.
- [2] K. H. L. Zhang *et al.*, « Perovskite Sr-Doped LaCrO_3 as a New p-Type Transparent Conducting Oxide », *Adv. Mater.*, vol. 27, n° 35, p. 5191-5195, 2015, doi: 10.1002/adma.201501959.

Annexe :

Chapitre 4 : LaVO_3 / SrTiO_3 hétérostructures : Etudes des propriétés optiques et de transport

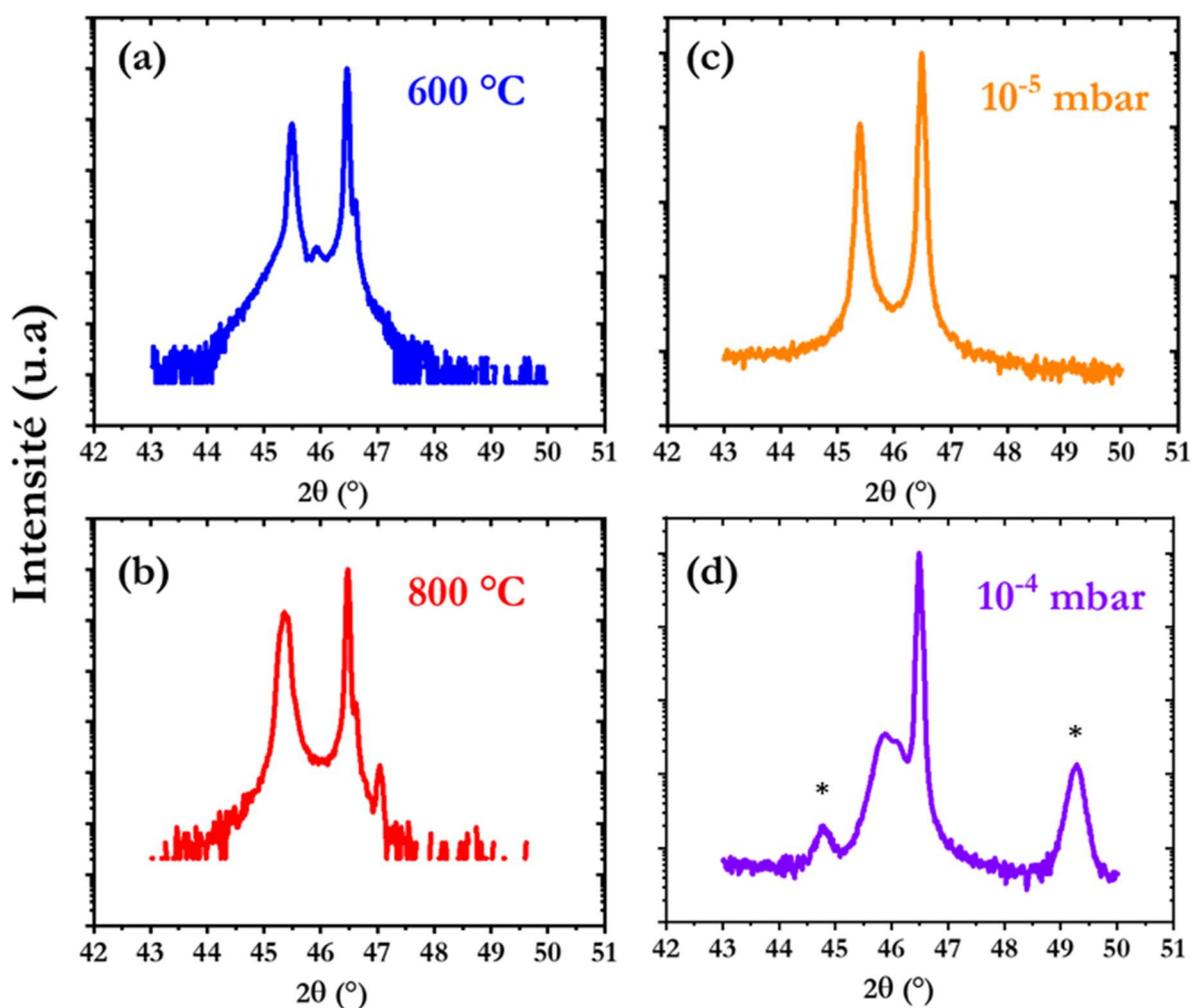


Figure 1 : Diffractogramme de la série LVO (400 nm)/STO déposée : (a),(b) à différentes températures de croissance T_G et à basse pression d'oxygène $P_G=10^{-6}$ mbar en configuration θ - 2θ autour de la raie (002) du substrat STO. (c),(d) différentes pression d'oxygène P_G et à hautes températures de croissance $T_G = 600\text{ }^\circ\text{C}$, les étoiles indiquent les réflexions liées au LaVO_4 .

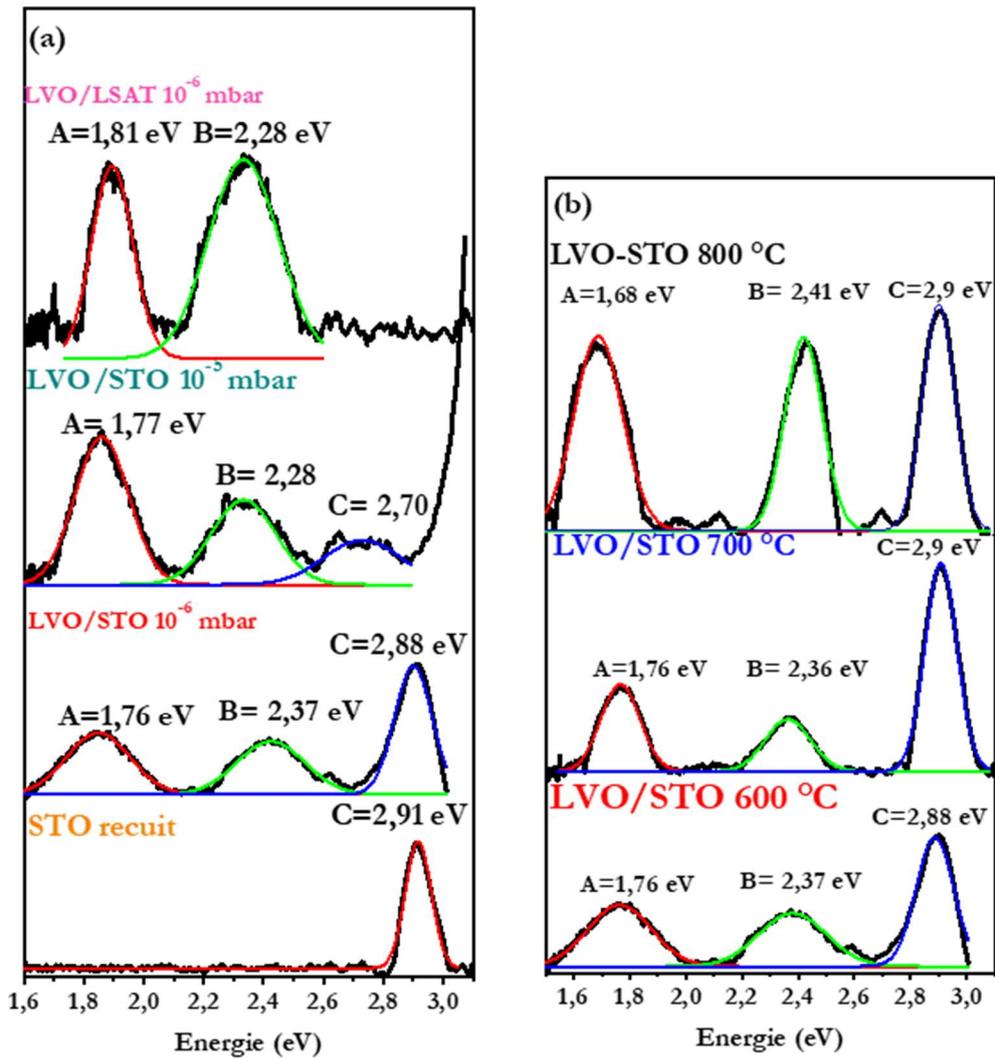
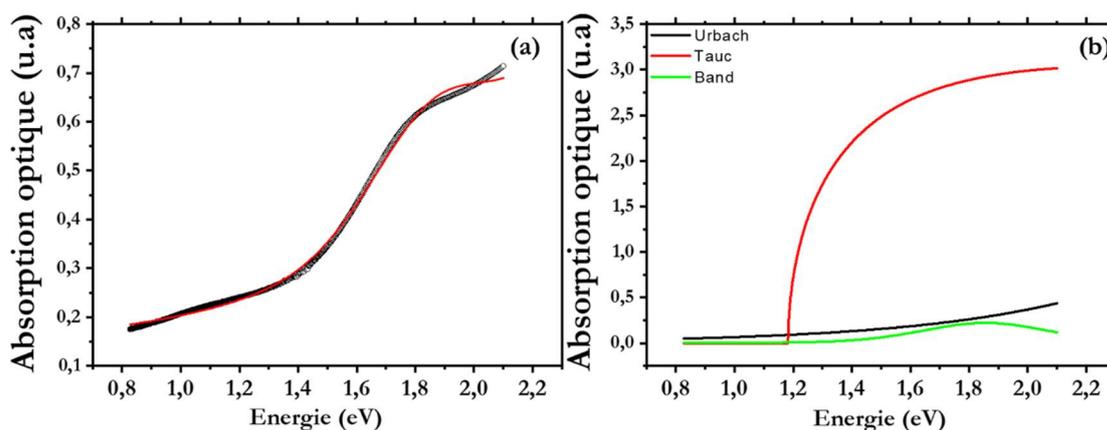


Figure 2 : l'ajustement des différents pics d'absorption optique à l'aide d'une Gaussienne de : (a) la série déposée à différentes pressions d'oxygène P_G et à une température $T_G = 600$ °C, STO recuit et celui du LVO/LSAT synthétisé à 600 °C et 10^{-6} mbar et (b) la série déposée à différentes températures de croissance T_G et à basse pression d'oxygène $P_G=10^{-6}$ mbar.

LVO/STO 600 °C- 10⁻⁶ mbar



LVO/STO 600 °C- 10⁻⁵ mbar

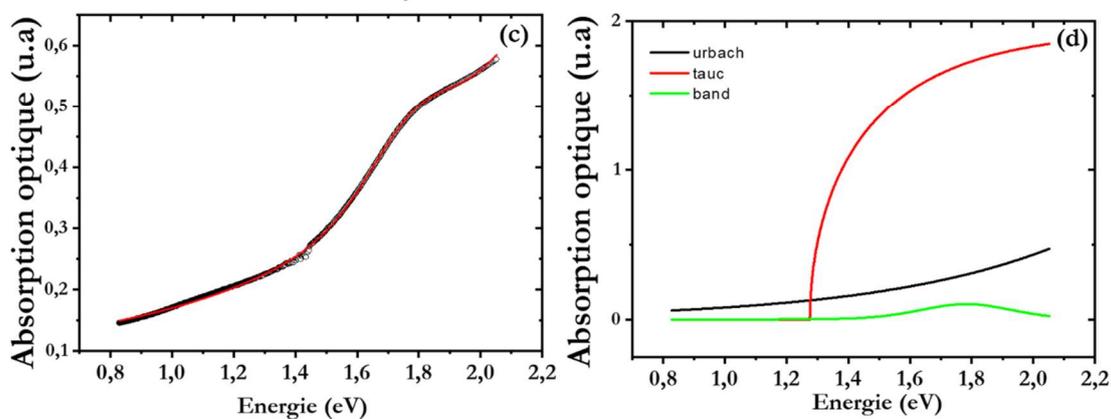
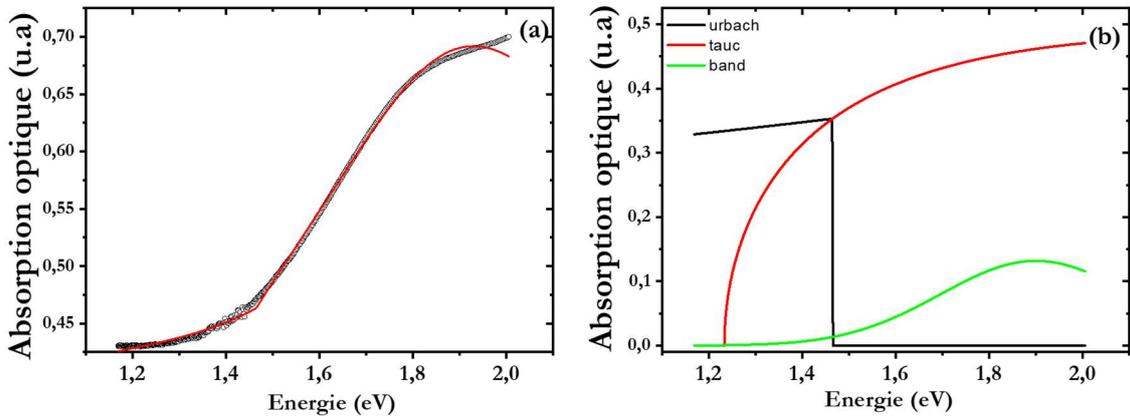


Figure 3 : (a), (c) Ajustement de l'absorption optique du LVO/STO 600 °C et 10⁻⁶ mbar et 600°C- 10⁻⁵ mbar pour des transitions directes permises ($n= \frac{1}{2}$). (b), (d) figures récapitulatifs des trois modèles : Urbach (noir), Tauc (rouge) et Exciton (vert).

LVO/LSAT 600 °C- 10⁻⁶ mbar



LVO/STO 800 °C- 10⁻⁶ mbar

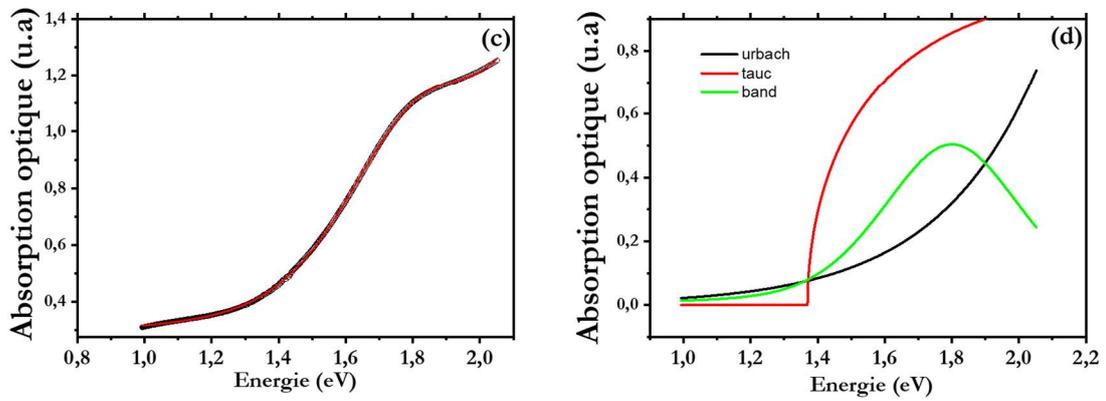


Figure 4 : Ajustement de l'absorption optique du LVO/LSAT 600 °C et 10⁻⁶ mbar et 600°C-10⁻⁵ mbar pour des transition directe permise ($n= \frac{1}{2}$) à l'aide du modèle Exciton, Tauc et Urbach (TEU).

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement du modèle TEU pour des transitions optiques indirectes et permises (n=2).

Transition indirect (n=2)	LVO/STO 600 °C 10 ⁻⁶ mbar	LVO/STO 600 °C 10 ⁻⁵ mbar	LVO/STO 800 °C 10 ⁻⁶ mbar	LVO/LSAT 600 °C 10 ⁻⁶ mbar
A _c	0,10	0,14	0,31	7,2
w (eV)	0,38	0,44	0,52	0,46
E _c (eV)	1,80	1,81	1,8	1,78
F	0,19	0,89	1	0,45
E _g (eV)	1,18	1,24	1,21	1,32
A	1,63	1,48	2,3	0,92
y ₀	1,29	9,1	0,27	0,42
E _u (eV)	1,22	1,32	0,11	0,12
E ₀ (eV)	1,83	1,83	1,44	0,16

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement du modèle TEU pour des transitions optiques directes et permises ($n=1/2$).

Transition direct ($n=0,5$)	LVO/STO 600 °C 10^{-6} mbar	LVO/STO 600 °C 10^{-5} mbar	LVO/STO 800 °C 10^{-6} mbar	LVO/LSAT 600 °C 10^{-6} mbar
A_c	0,13	4,4	0,30	7,2
w (eV)	0,51	0,35	0,48	0,46
E_c (eV)	1,85	1,78	1,8	1,78
F	0,3	0,31	0,41	0,45
E_g (eV)	1,18	1,27	1,37	1,23
A	6,61	4,3	2,35	1,07
y_0	0,13	8,78	0,27	9,66
E_u (eV)	0,58	0,6	0,3	4,14
E_0 (eV)	3,21	2,87	2,13	1,46

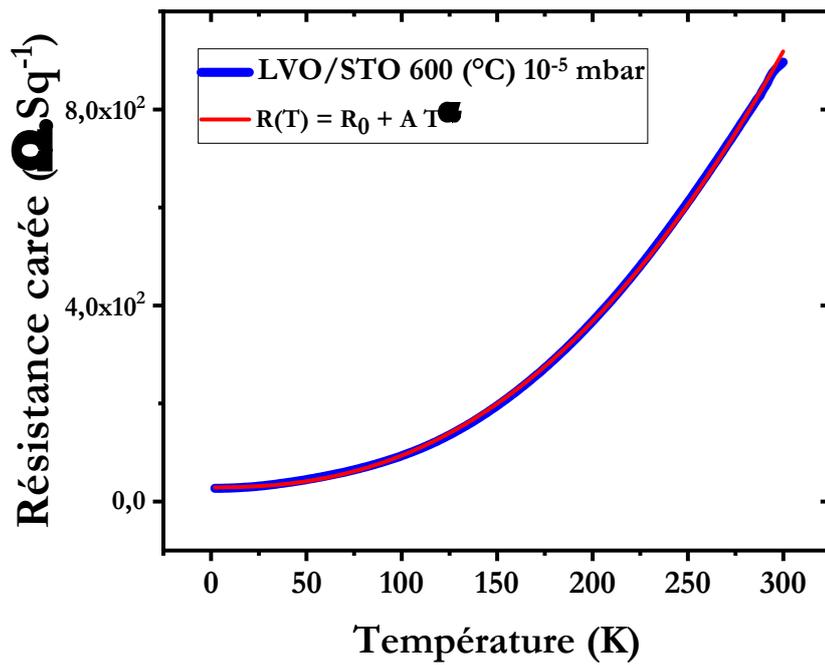


Figure 5 : L'ajustement de la résistance carrée du LVO/STO synthétisé à $T_G = 600$ °C et $P_G = 10^{-6}$ mbar à l'aide du modèle liquide de Fermi $\rho(t) = \rho_0 + A * T^\alpha$.

Chapitre 5 : Ingénierie d'hétérostructure tout oxyde de différentes bandes interdites pour des applications solaires

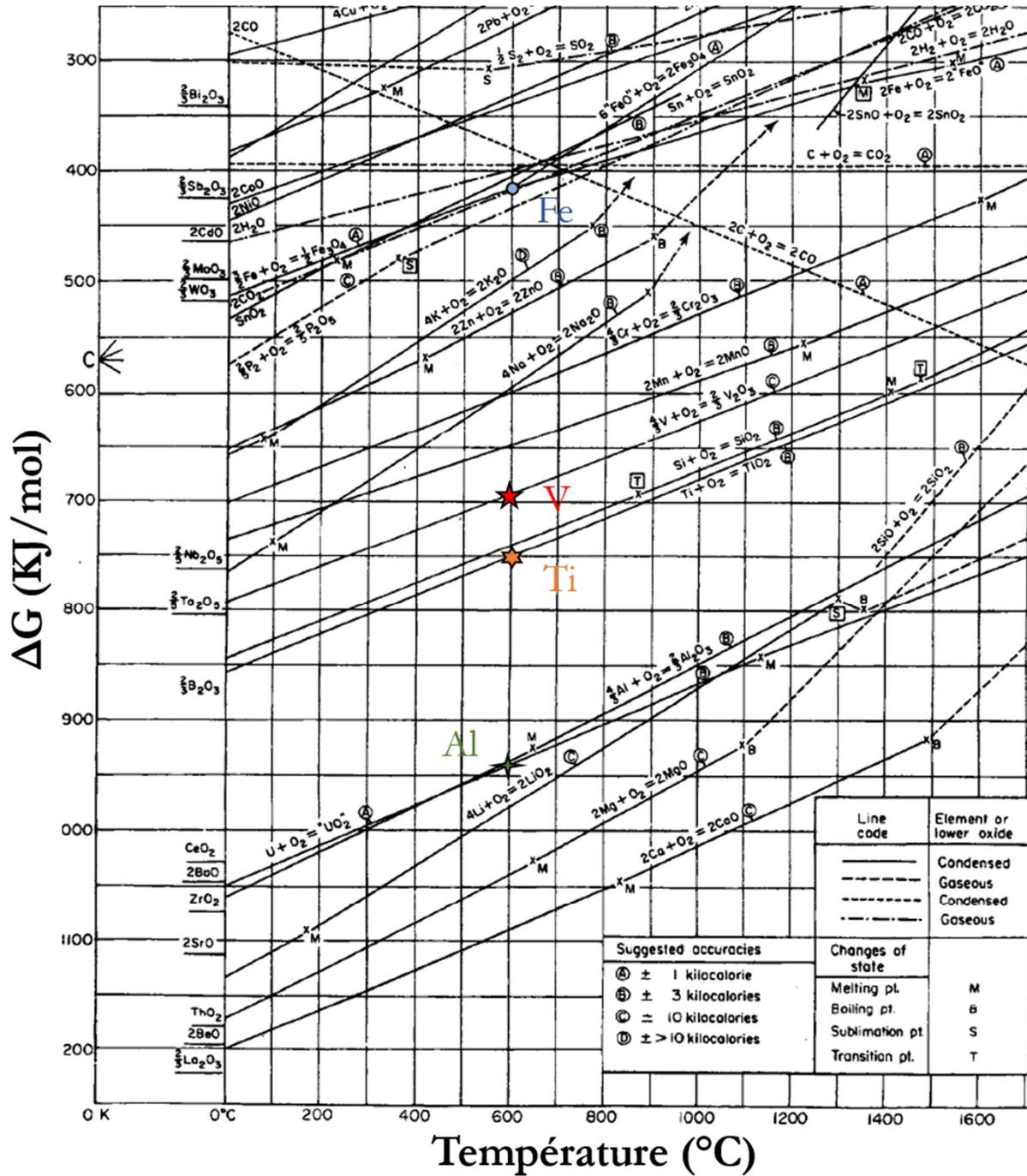


Figure 6 : Digramme d'Ellingham des oxydes.

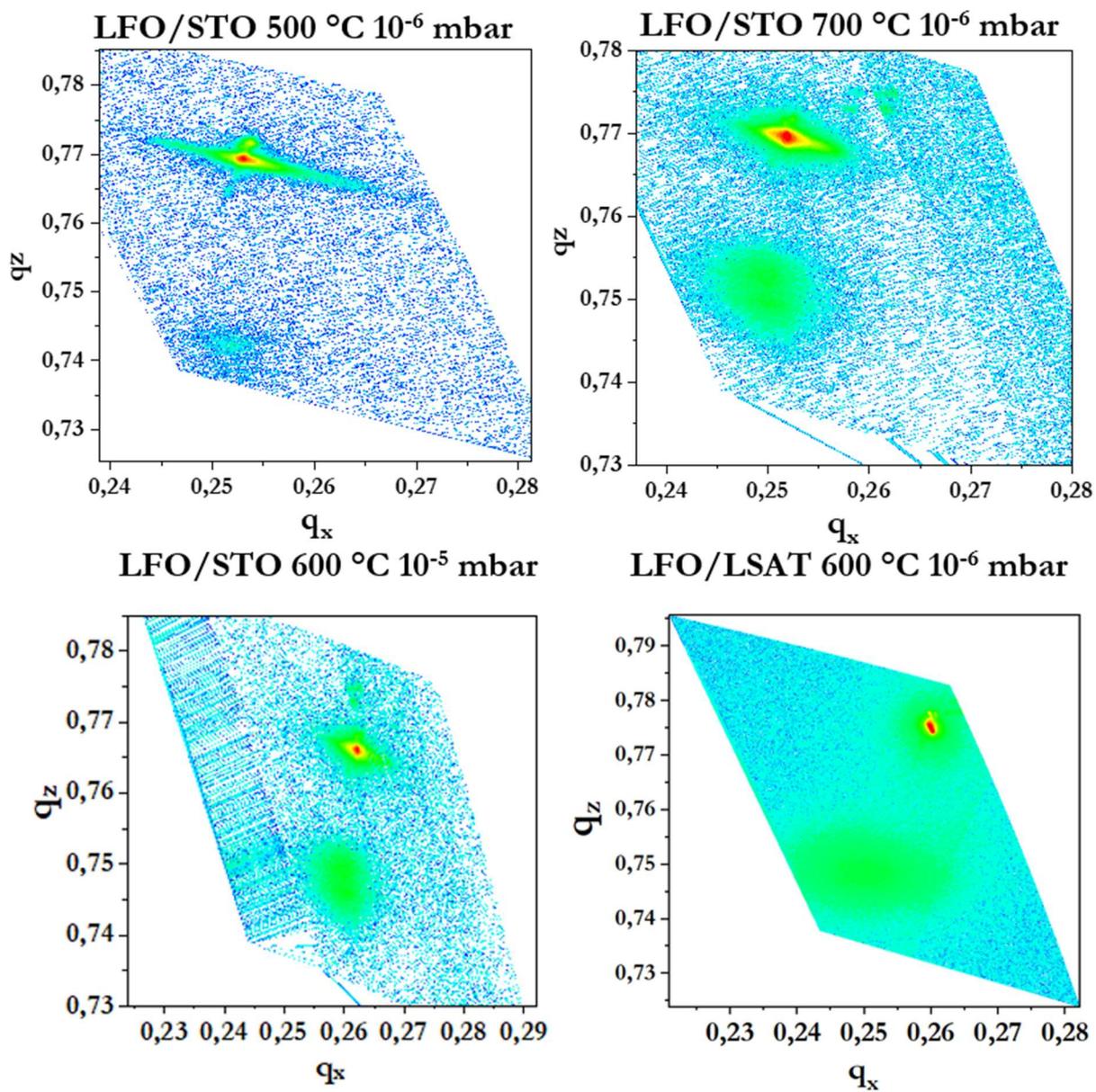


Figure 7 : Cartographie du réseau réciproque de l'hétérostructure LFO/STO et LFO/LSAT.

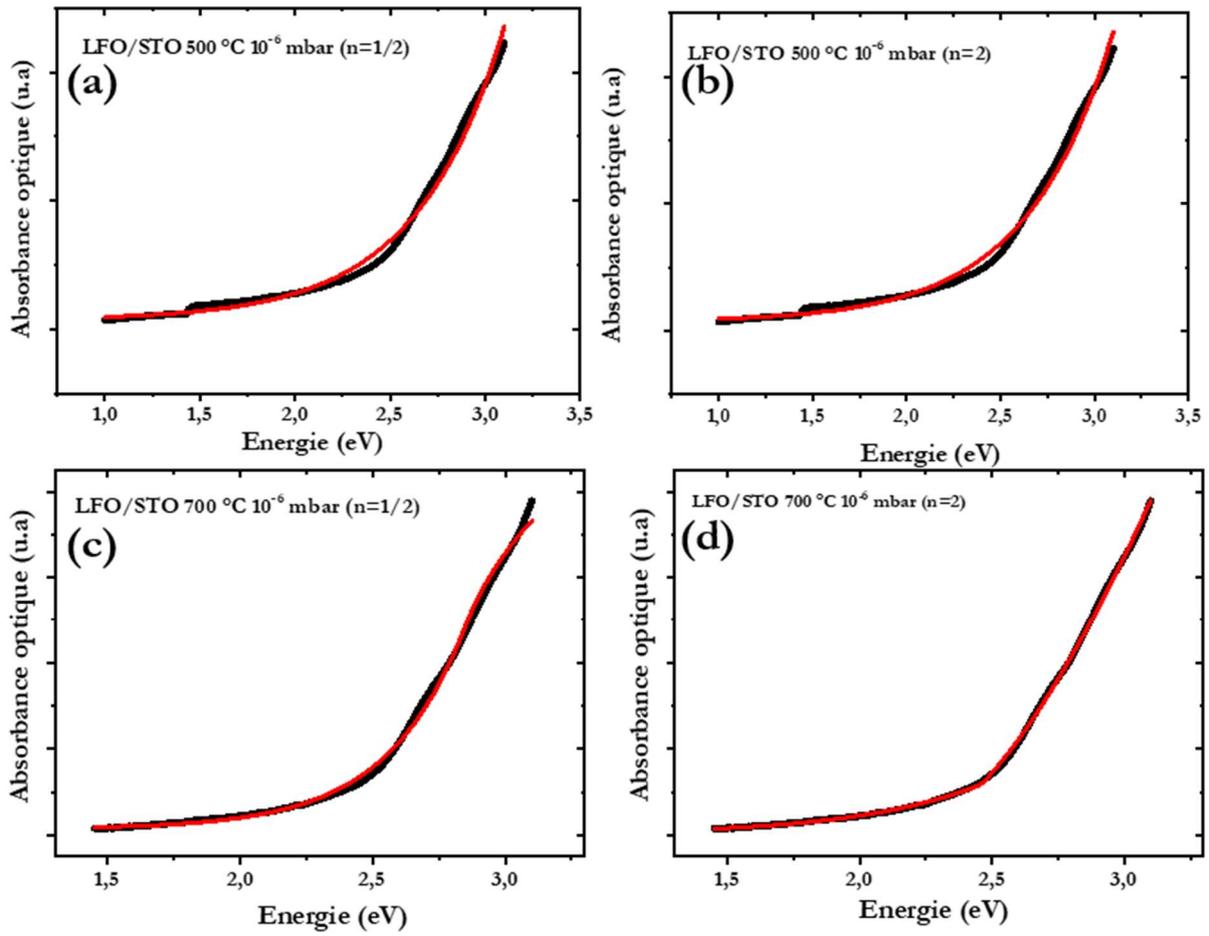


Figure 8 : Ajustement de l'absorption optique à l'aide du modèle d'Urbach et Tauc pour des transitions directes ($n=1/2$) et indirecte ($n=2$) du LFO/STO synthétisés à 500 et 700 °C.

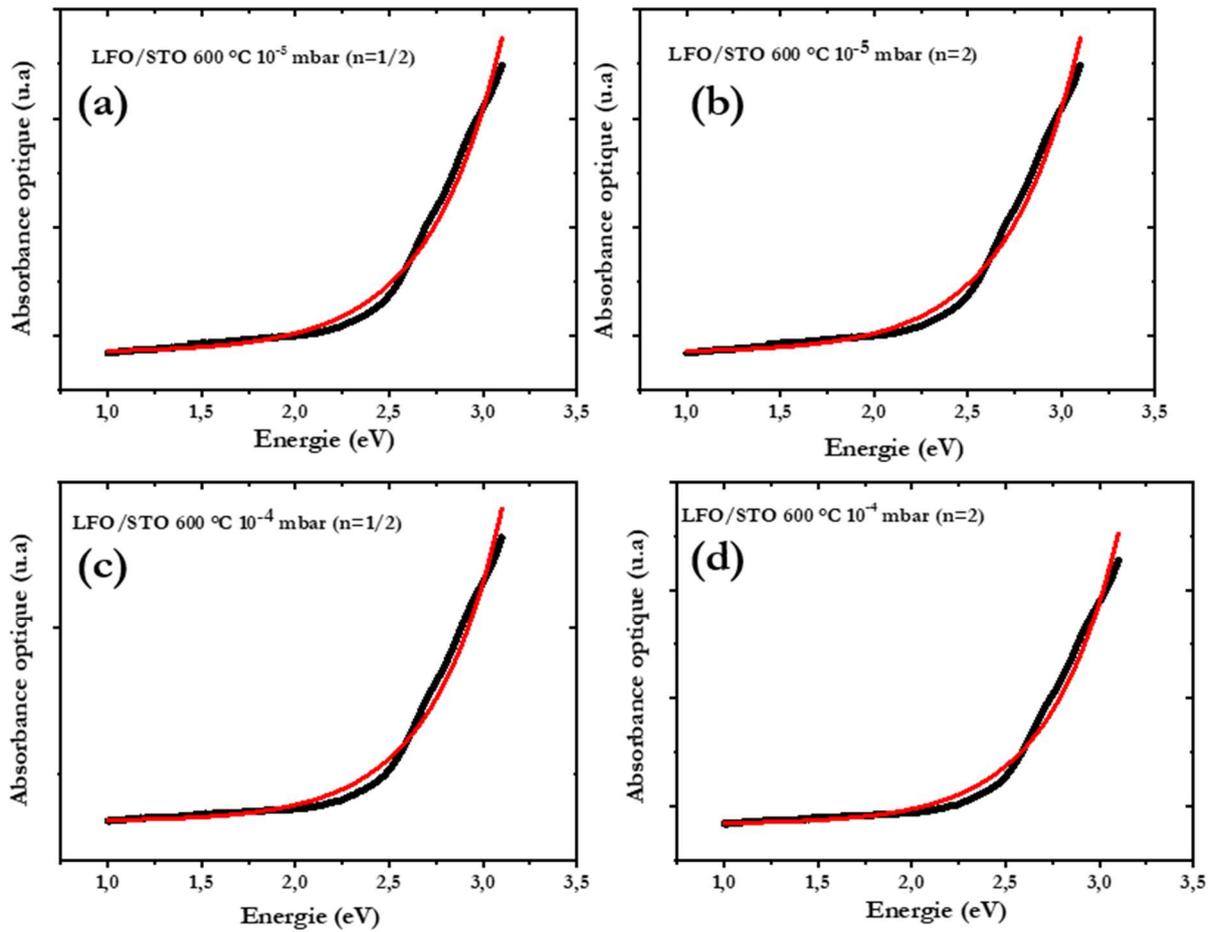


Figure 9 : Ajustement de l'absorption optique à l'aide du modèle d'Urbach et Tauc pour des transitions directes ($n=1/2$) et indirecte ($n=2$) du LFO/STO synthétisés à 10^{-5} et 10^{-4} mbar.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement du modèle d'Urbach et τ_{auc} pour des transitions optiques directes et permises ($n=1/2$) du LFO/STO.

Transition direct ($n=0,5$)	LFO/STO 600 °C 10^{-6} mbar	LFO/STO 600 °C 10^{-5} mbar	LFO/STO 600 °C 10^{-4} mbar	LFO/STO 500 °C 10^{-6} mbar	LFO/STO 700 °C 10^{-6} mbar
E_g (eV)	2.69	2.08	2.33	2.26	2.7
A	1.60	13.34	814	46.55	1.76
y_0	0.16	0.17	0.16	0.21	0.20
E_u (eV)	0.34	0.39	0,37	0.46	0.29
E_0 (eV)	2.84	3.91	5.41	4.72	2.86

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement du modèle d'Urbach et τ_{auc} pour des transitions optiques indirectes et permises ($n=2$) du LFO/STO.

Transition indirect ($n=2$)	LFO/STO 600 °C 10^{-6} mbar	LFO/STO 600 °C 10^{-5} mbar	LFO/STO 600 °C 10^{-4} mbar	LFO/STO 500 °C 10^{-6} mbar	LFO/STO 700 °C 10^{-6} mbar
E_g (eV)	2.06	2.08	2.18	2.66	2.12
A	1.04	13.34	5.88	76.96	1.26
y_0	0.16	0.17	0.16	0.21	0.20
E_u (eV)	0.52	0.39	0,37	0.46	0.47
E_0 (eV)	2.45	3.91	3.87	5.67	2.46

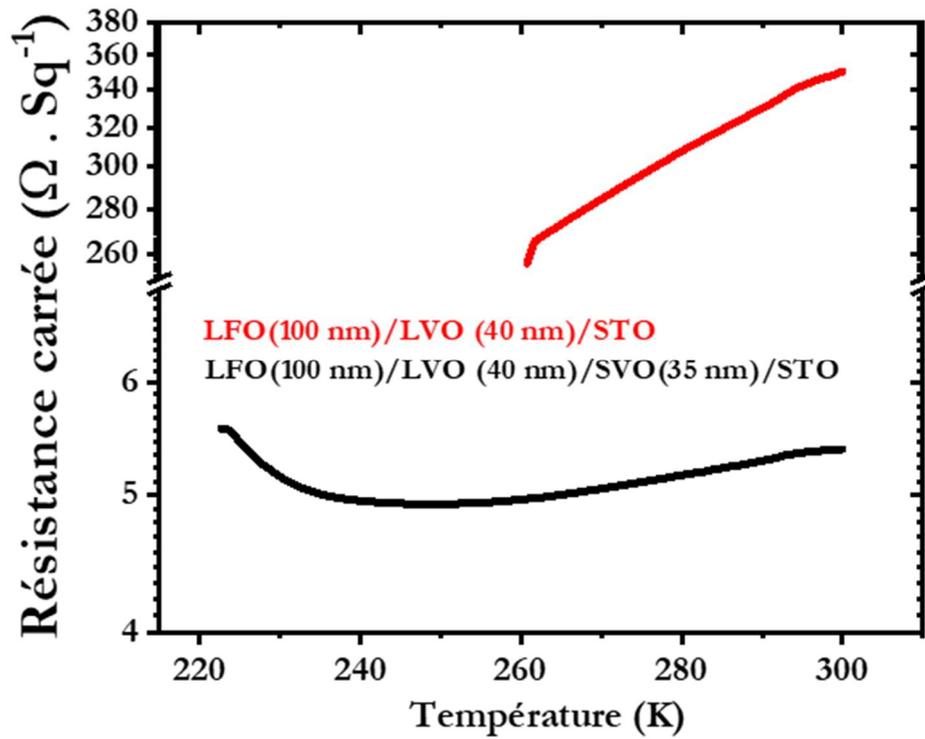


Figure 10 : Evolution de la résistance carrée R_{\square} de l'empilement LFO(100 nm)/LVO(40 nm)//STO et de LFO(100 nm)/LVO (40 nm)/SVO(35 nm)//STO synthétisés à 600 °C et 10^{-6} mbar.

Publications :

- a. **Optical and electrical properties of the transparent conductor SrVO₃ without long-range crystalline order**
A. Boileau, A. Cheikh, A. Fouchet, A. David, R. Escobar-Galindo, C. Labbé, P. Marie, F. Gourbilleau, and U. Lüders, Appl. Phys. Lett. 112, 021905 (2018).
- b. **Tuning of the Optical Properties of the Transparent Conducting Oxide SrVO₃ by Electronic Correlations.**
A. Boileau, A. Cheikh, A. Fouchet, A. David, C. Labbé, P. Marie, F. Gourbilleau, and U. Lüders, Advanced Optical Materials 7, 1801516 (2019).
- c. **Investigation of optical transitions and electrical properties in LaVO₃/SrTiO₃ heterostructure (en cours de soumission).**
A. Cheikh, A. David, U. Lüders, J. Cardin, C. Labbé, S. dupery, D.Kumar, A. Pautrat, W. Prellier
A. Fouchet.

Résumé

Grace à leurs propriétés fonctionnelles prometteuses, l'étude des oxydes ternaires à base de vanadium déposés sous forme de couche mince ont suscité beaucoup d'intérêt et ont fait l'objet d'une activité intense en recherche dans le domaine optoélectronique et photovoltaïque.

Durant ce travail de thèse, on a étudié dans un premier temps la possibilité d'utiliser les métaux fortement corrélés tel que SrVO_3 comme étant un oxyde transparent et conducteur (TCO). Pour cela, on a étudié l'évolution des propriétés optoélectroniques en fonction des conditions de croissance du SrVO_3 déposé sous forme de couche mince. Dans un deuxième temps, notre étude s'est focalisée sur la réalisation d'une ingénierie de cellule solaire basée sur les hétérostructure tout oxyde de différentes bandes interdites. Pour cela, par un choix judicieux de la largeur de bande interdite de certaines pérovskites, nous avons synthétisé le LaVO_3 , dont l'absorption est optimale dans le spectre solaire, sur un substrat SrTiO_3 sous différentes conditions de croissance. Du point de vue optique, l'étude des hétérostructures $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ déposé à basse pression d'oxygène a mis en évidence que le film LaVO_3 possède une bande interdite de 1.18 eV se situant dans la plage optimale pour le photovoltaïque. Du point de vue électrique, l'interface polaire $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ génère une couche d'interface conductrice qui servira de contact électrique pour les cellules solaires. Un autre intérêt du LaVO_3 est sa structure cristalline commune à un grand nombre d'oxydes possédant des différentes valeurs des bandes interdites. Pour réaliser notre système, nous avons choisi en particulier la pérovskite LaFeO_3 ayant une bande interdite de 2.2 eV, supérieure à celle du LaVO_3 afin d'améliorer l'absorption optique à haute énergie. Une fois les propriétés optoélectroniques ont été établies, nous avons synthétisé l'empilement LFO/LVO sur un substrat SrTiO_3 à basse pression d'oxygène. L'évolution des propriétés de notre système en fonction de l'épaisseur de LaFeO_3 déposé est également étudié, mais jusqu'à présent aucune propriété de photoconductivité n'a été obtenue.

Mots clés : Couches minces, Ablation laser pulsé (PLD), Oxydes des métaux de transition, oxydes transparents et conducteurs (TCO), Interfaces.

Abstract

Due to their promising functional properties, ternary oxide thin films based on Vanadium have gained much research interest in photovoltaic technologies.

During this work, we first studied the possibility to use the strongly correlated metal SrVO_3 as a transparent conducting oxide (TCO). For this reason, we have studied the optoelectronic properties of SrVO_3 under different growth conditions. Second, our study was focused on making band gap-graded design solar cells based on oxide heterostructures. LaVO_3 is particularly interesting due to its optical band gap localized in the optimal range for harvesting solar light. Accordingly, the LaVO_3 was synthesized on SrTiO_3 substrate under different growth conditions. Optical measurements reveal that $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure grown at low oxygen pressure possess a band gap of 1.18 eV in the ideal energy range for photovoltaic. Electrical properties show that the interface $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ is conducting, serving as an electrical contact for solar cells. Another interest of LaVO_3 is its crystalline structure offering the possibility to combine it with other structurally compatible transition metal oxides with larger band gap such as LaFeO_3 (2.2 eV) in order to enhance the optical absorption at high energy. Once the optoelectronic properties have been established, the LFO/LVO heterostructure was synthesized on SrTiO_3 substrate at low oxygen pressure. The physical properties of our system have been also investigated for different LaFeO_3 thickness but, to date, no photoconductivity was obtained.

Keywords: Thin film, Pulsed laser deposition (PLD), Transition metal oxides, Transparent conducting oxide (TCO), Interface.