

École Doctorale de Physique et Chimie-Physique (ED 182)

Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR 7504)

THÈSE

présentée par :

Laurianne WENDLING

soutenue le : **16 Décembre 2022**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité: Science des Matériaux

Couches minces de double pérovskite $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ pour des applications en photovoltaïque

THÈSE dirigée par :

Dr. COLIS Silviu

Professeur, ECPM - Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Dr LE CALVEZ LEMEE Nathalie

Dr. FOUCHET Arnaud

Maître de conférences, LPMC, Université de Picardie Jules Verne
Chargé de recherche, CRISMAT, Université de Caen

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Dr. VIART Nathalie

Professeur, ECPM- Université de Strasbourg

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pas pu se faire sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Tout d'abord je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse Silviu COLIS qui m'a encadrée pendant ses trois dernières années pour son intérêt et son soutien, sa grande disponibilité et ses nombreux conseils durant la rédaction de ma thèse.

Je remercie les membres du jury, Nathalie LE CALVEZ LEMEE, maître de conférences à l'université de Picardie Jules Verne, Arnaud FOUCHET, chargé de recherches au CRISMAT à Caen ainsi que Nathalie VIART, professeure à l'université de Strasbourg, pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Je tiens plus particulièrement à remercier Nathalie VIART, pour l'excellente enseignante qu'elle est. Ce sont ses cours qui m'ont donné envie d'explorer plus en détail le monde passionnant des couches minces. C'est aussi elle, en tant que directrice de département, qui m'a permis de trouver mon stage de master 1 au sein de l'institut. Je la remercie aussi pour les nombreux conseils scientifiques qu'elle a pu amener pendant mes stages de master, ma préparation pour le concours de l'école doctorale et pour mes travaux de thèse.

Je remercie aussi spécialement François ROULLAND, qui a été mon encadrant de stage de master 1 et 2, qui m'a particulièrement aidé lors de la préparation du concours de l'école doctorale et a même continué à m'encadrer lors de cette thèse. C'est grâce à toi et à ton aide que j'ai pu et surtout eu envie de continuer en thèse.

Je tiens à remercier Gilles VERSINI et Laurent SCHLUR pour leur aide sur la PLD ainsi que leur patience quand R2D2 faisait des siennes. Je remercie aussi Marc LENERTZ pour toute l'aide que tu m'as apportée pour les RX depuis mon stage de master 1 et toutes les fois où tu as pu dépanner le Rigaku, outil essentiel aux couches minces ! Je remercie Cédric LEUVREY pour les belles images MEB, les analyses EDS. Je remercie Xavier LEDOUX de m'avoir aidé parfois avec l'informatique et pour les conversations qu'on a pu partager. Je remercie aussi Corinne BOUILLET, pour m'avoir formé à la préparation d'échantillons TEM, pour les analyses TEM et pour sa patience avec mes échantillons. Ce fut très agréable de travailler avec toi.

Je remercie Mircea RASTEI, pour ta gentillesse ainsi que ton implication lors de mes travaux et ton aide sur les manip AFM/PFM. Merci aussi à Xavier HENNING, de m'avoir passé beaucoup d'échantillons, l'aide que tu m'as apporté et pour les conversations scientifiques qu'on a pu avoir. Je remercie aussi Thomas FIX qui nous a permis de faire quelques mesures à l'ICUBE ainsi que pour ses conseils scientifiques lors de ses trois dernières années. Je remercie également Aziz DINIA pour son implication dans le projet.

Je remercie l'ensemble du département de chimie des matériaux inorganique et plus particulièrement l'équipe d'oxydes en couche mince. Suvidyakumar HOMKAR, Guillaume KRIEGER et Antonio PENA-CORREDOR, avec qui j'ai pu partager le bureau 2006 et partager les joies (et les galères) de la PLD même si vous étiez team BB8 et moi R2D2. Je tiens aussi à remercier Chenyue HU, qui a fait un stage à mes côtés lors de ma dernière année de thèse c'était un vrai plaisir de travailler avec toi. Tu es une personne formidable, toujours joyeuse dès le matin (ton prénom te définit bien) et je te souhaite vraiment le meilleur pour la suite.

Je tiens également à remercier les personnes de l'IPCMS qui au fil de ses trois années sont devenus mes amis. Je vais commencer par Nesrine BENAMARA que j'ai rencontré pendant mon master 1, tu es vite devenue une de mes meilleures amies, tu as été comme une sœur pour moi et tu m'as soutenue et guidée depuis notre rencontre. L'IPCMS est bien vide depuis que tu ne cries plus dans les couloirs ! Je vais continuer par une autre personne tout aussi importante pour moi, Amira GHARBI, avec qui j'ai pu sympathiser grâce à Nesrine (et Sparrow !). Tu es avec Nesrine une des plus belles amitiés que j'ai pu me créer ici, merci pour ton soutien surtout lors de ces derniers mois ! Merci pour toutes les soirées qu'on a pu partager, nos escapades Parisienne, d'aimer mon petit Spa, ... Je suis vraiment chanceuse d'avoir rencontré une amie comme toi ! Samiul ISLAM (you will have to learn french to understand what I'm writing about you haha) merci pour ton amitié et ton soutien tu as toujours été présent pour moi, Amira et toi vous êtes les piliers de ma dernière année de thèse. Ne pleure pas trop à mon départ par contre ! Merci à Ilias NIKOLINAKOS, Krystyna HERASYMENKO (good luck for you PhD that just started!), Hualan, Maté KURUCZ, Daniel Siebadji et Adrien GIRAULT je me souviendrais longtemps de nos soirées barbecues à danser et chanter, les cinés, les bars, les restos et de tous les moments qu'on a pu partager!

Je remercie aussi mes amis pour leur soutien indéfectible depuis très longtemps : Emily, Biddwan, Victor, Mélanie, Cyril, Priscilla, Alok, Salma, Johanna G-V, Samuel, Adil, Aziz, Célia, Vildan, Romain, Robin.

Et enfin je tiens à remercier toute ma famille pour leur soutien sans-faillie. Mon frère, Jérémy, ma mamie ainsi que tous ceux qui sont parti bien trop tôt. Et plus particulièrement, je remercie mes parents qui ont toujours fait de leur mieux pour me donner la meilleure des éducations, qui m'ont donné la chance de pouvoir faire des études, m'ont donné le goût du travail depuis mon enfance et m'ont toujours poussé à croire en moi pour aller le plus loin possible. Et puis bien sûr mon petit Sparrow, qui est né le lendemain du début de ma thèse, m'a accompagné pendant tous les confinements, dont la photo est présente partout sur mon bureau. Sans lui ses trois dernières années n'auraient pas été aussi belles.

Merci à tous!

Sommaire

INTRODUCTION	1
I. ETAT DE L'ART	5
I.1. Le photovoltaïque	7
I.1.1. Principe	7
I.1.1.1. Le soleil comme source d'énergie	8
I.1.1.2. Matériaux semi-conducteurs comme couche photoactive	9
I.1.1.2.2. L'absorption de la lumière	10
I.1.2. Technologies photovoltaïque dites conventionnelles	10
I.1.3 La limite de Schokley-Queisser	11
I.2 Les pérovskites-Généralités	12
I.2.1 Description de la structure pérovskite	13
I.2.2 Facteur de tolérance de Goldschmidt	13
I.2.3 La structure double pérovskite	13
I.2.4 L'ordre sur le site B de la structure pérovskite	14
I.2.5 Les propriétés physiques des pérovskites	15
I.3. Les pérovskites multiferroïques pour le photovoltaïque	15
I.3.1 Le multiferroïsme	15
I.3.1.1 La ferroélectricité.....	15
I.3.1.2 Le ferromagnétisme	17
I.3.2 Les oxydes ferroélectrique pour le photovoltaïque	19
I.3.2.1 Le BiFeO ₃	19
I.3.2.1.1 La structure cristalline d'une couche mince épitaxié de BFO	19
I.3.2.1.2 Les propriétés ferroïques de BFO.....	20
I.3.2.1.3 Les propriétés optiques de BFO	21
I.3.2.2 Le BiCrO ₃	21
I.3.2.3 Le Bi ₂ FeCrO ₆	21
I.3.2.3.1 Description de la structure cristalline du Bi ₂ FeCrO ₆	21
I.3.2.3.2 Croissance de couches minces de BFCO	22
I.3.3 Le photovoltaïque à base de matériaux ferroélectriques	24
I.4. Les propriétés macroscopiques du BFCO	25
I.4.1 La polarisation dans les matériaux ferroélectriques	25
I.4.1.1 Les domaines ferroélectriques.....	25
I.4.1.2 Le renversement de la polarisation au sein des matériaux ferroélectriques	26
I.4.2 Les jonctions de Schottky	27

Conclusion	28
II. TECHNIQUES D'ELABORATION ET METHODES DE CARACTERISATIONS.....	29
II.1. Techniques d'élaboration.....	31
II.1.1 Préparation des céramiques de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, BiFeO_3 et BiCrO_3	31
II.1.1.1 Préparation des céramiques par voie sol-gel.....	31
II.1.1.2 Préparation des céramiques par voie céramique	32
II.1.2 Croissance des couches minces par ablation laser pulsé	33
II.2.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	34
II.2.1.1 Diffraction des rayons X en mode Θ - 2Θ	35
II.2.1.2 La réflectométrie par rayons X.....	36
II.2.1.3 ϕ -scans.....	37
II.2.1.4 Cartographie du réseau réciproque	37
II.2.2 Les caractérisations microscopiques	38
II.2.2.1 Microscopie à force atomique	38
II.2.2.2 La microscopie à force piézoélectrique	39
II.2.2.3 La microscopie à force atomique conductrice.....	40
II.2.2.4 La microscopie électronique à balayage.....	41
II.2.2.5 La microscopie électronique à transmission.....	43
II.2.3 Caractérisations magnétiques par magnétométrie SQUID-VSM.....	44
II.2.4 Caractérisation optique à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible	44
II.2.5 Spectrométrie de photoélectrons X	45
II.2.6 Mesure des caractéristiques I-V sous simulateur solaire	46
Conclusion	47
III. ELABORATION ET CARACTERISATION DU MATERIAU $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$: SYNTHÈSE DE POUDRES ET CROISSANCE DE COUCHES MINCES	49
III.1 Préparation des cibles de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, BiFeO_3 et BiCrO_3	51
III.1.1 Préparation des cibles de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, BiFeO_3 et BiCrO_3 par voie sol-gel	51
III.1.2 Caractérisations structurales des poudres synthétisées par voie sol-gel.....	51
III.1.3 Préparation des cibles de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, BiFeO_3 et BiCrO_3 par voie céramique.....	53
III.1.4 Caractérisation structurales des poudres synthétisées par voie céramique	53
III.2 Préparation des substrats	55
III.2.1 Choix du substrat.....	55
III.2.2 Motivation d'une préparation de substrats	55
III.2.3 Traitement de surface du substrat	56
III.3 Croissance de couches minces de BFCO.....	57
III.3.1 Croissance de couches minces de BFCO à partir d'une cible de BFCO	57

III.3.2.1 Conditions de croissance de couches minces de BFO.....	59
III.3.2.2 Conditions de synthèse de couches minces de BCO.....	60
III.3.2.3 Synthèse d'une couche mince de BFCO par co-dépôt à partir de deux cibles de BFO et BCO ..	61
III.3.3 Etudes de couches minces de BFCO en fonction de la fréquence des tirs laser	63
III.3.4 Etudes de multicouches à base de BFCO	71
III.3.5 Etude de la réponse photovoltaïque du BFCO.....	74
Conclusion	75
IV. ETUDES DES PROPRIETES LOCALES DU $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ PAR MICROSCOPIE EN CHAMP PROCHE.....	77
IV.1. Effet d'un champ électrique interne sur une couche ferroélectrique de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$	79
IV.1.1. Caractérisations structurales et morphologiques	79
IV.1.2 Renversement de la polarisation par un champ électrique externe	81
IV.1.3 Effet de charges de surfaces sur l'état de polarisation	82
IV.1.4 Effet du champ électrique interne sur l'état de polarisation à l'interface et renversement de la polarisation.....	83
IV.1.5 Influence de l'épaisseur de la couche	84
IV.2 Propriétés structurales et renversement de la polarisation dans une couche de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ déposée sur $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ (111)	87
IV.2.1 Caractérisations structurales et morphologiques	87
IV.2.2 Renversement de la polarisation avec un champ électrique externe	89
IV.3 Etude de l'influence de la lumière sur les propriétés électriques d'une couche de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$	93
Conclusion	96
CONCLUSION & PERSPECTIVES.....	99
BIBLIOGRAPHIE.....	105

Introduction

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques à base de silicium sont largement utilisées afin de convertir l'énergie solaire en énergie électrique. Leur rendement maximal, autour de 26%, est proche de la limite théorique de Shockley-Queisser qui est, elle, autour de 30% pour ce type de cellule. L'utilisation de matériaux alternatifs peut alors présenter un intérêt pour améliorer les performances des cellules solaires par rapport à celles existantes. Pour cela, les oxydes ferroélectriques (FE) sont des candidats particulièrement intéressants. Ils sont en effet stables chimiquement et ne nécessitent pas la présence d'une jonction p-n pour séparer les paires électrons-trous cette dernière se faisant intrinsèquement à l'aide du champ électrique interne au matériau. Un des matériaux multiferroïques les plus étudiés est le BiFeO_3 (BFO). Ce matériau présente d'excellentes propriétés ferroélectriques, avec une polarisation atteignant $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, et une largeur de bande interdite entre 2.2 et 3 eV selon les différentes sources. La forte polarisation assure un champ électrique interne fort pouvant servir à la séparation de paires électron-trou. Néanmoins, il reste difficile de convertir de la lumière visible en courant électrique car la largeur de la bande interdite est trop élevée, ce qui a un impact à la fois sur l'absorption des photons du visible (dont l'énergie est comprise entre 1.7 et 3 eV) ainsi que sur la conduction électrique, trop faible pour un tel matériau. Par ailleurs le BFO présente des interactions magnétiques fortes entre les moments de Fe^{1+} . Le BFO pur est antiferromagnétique mais montre une très faible aimantation à l'ambiante². Ceci est dû à l'interaction de superéchange entre les moments du Fe, qui induit une orientation relative antiparallèle des moments et donc une aimantation résultante nulle est alors attendue. La faible valeur de l'aimantation du matériau ($0.05 \mu_B/\text{u.f.}$) est due à un phénomène de « canting » ce qui signifie que les moments ne sont pas strictement antiparallèles mais présentent un angle légèrement différent de 180° entre deux moments voisins.

Dans cette thèse on s'intéressera plus particulièrement à un oxyde FE dérivant du BFO : le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO). En effet, en substituant un atome de Fe sur deux par du Cr un comportement ferrimagnétique est attendu et donc une aimantation résultante non nulle. Cette propriété autorise la manipulation des moments à l'aide d'un champ magnétique externe. Si les électrons *d* des atomes de Fe et Cr sont responsables du magnétisme du BFCO, les paires non-appariées d'électrons 6s du Bi sont, eux, responsables de la ferroélectricité. Du point de vue des propriétés optiques, essentielles pour des applications photovoltaïques, la substitution d'un atome de Fe sur deux du BFO par du Cr conduit à une réduction de la largeur de la bande interdite de 2.2-3.0 eV jusqu'à 1.4-1.5 eV pour une structure BFCO parfaitement ordonnée selon la direction [111], direction dans laquelle les atomes Fe et Cr se suivent dans une alternance parfaite. Une telle réduction du gap est essentielle car elle assure d'une part une absorption optique efficace des photons du spectre solaire (UV-visible) et une réduction de la résistivité du matériau permettant l'évacuation (conduction) des charges générées vers le circuit extérieur. Pour se faire, il est essentiel de contrôler le taux d'ordre Fe-Cr dans du BFCO et pour cela plusieurs techniques sont envisagées et décrites dans le cadre de ces travaux de thèse. Cette thèse sera décomposée en quatre chapitres :

Le **chapitre I** présente l'état de l'art où le principe du photovoltaïque y sera décrit avant de s'intéresser à l'aspect général des pérovskites et plus précisément à sa structure et ses propriétés physiques. Un intérêt particulier sera porté aux pérovskites multiferroïque pour le photovoltaïque où notre matériau d'intérêt, le BFCO, y sera présenté. Ce chapitre se terminera par la présentation des propriétés macroscopiques de ce matériau.

Le **chapitre II** présente tout d'abord les différentes techniques d'élaboration que ce soit pour le matériau massif (synthèses par voies chimiques) ou pour les couches minces (dépôts par ablation laser). On détaillera par la suite les différentes techniques de caractérisation structurales, morphologiques, magnétiques, électriques et optiques.

Le **chapitre III** est consacré dans un premier temps à l'élaboration du matériau massif et en couche minces notamment en modulant les conditions de dépôts de celles-ci. Dans un deuxième temps une étude plus poussée de l'ordre Fe-Cr au sein des couches sera effectuée notamment à l'aide de différents types de mesures telles que : la diffraction de rayons X, les mesures magnétiques, la spectroscopie UV-Visible, la spectrométrie de photoélectrons X ainsi que la microscopie électronique en transmission.

Dans le **chapitre IV** seront présentées des mesures locales réalisées avec un microscope à force atomique. En effet, l'obtention des dispositifs photovoltaïques repose sur une bonne compréhension des propriétés électriques et optiques à une échelle la plus fine possible. Ainsi, des mesures locales par la microscopie à réponse piézoélectrique (PFM) et la microscopie à force atomique en mode conducteur (C-AFM) ont été effectuées. Ce chapitre présentera ainsi les propriétés du BFCO à l'échelle microscopique.

Le manuscrit s'achèvera avec une **conclusion générale** résumant l'ensemble des résultats de ce travail ainsi que les **perspectives** envisagées pour la suite de ces travaux.

I. Etat de l'art

I.1. Le photovoltaïque

L'augmentation croissante de la population mondiale ainsi que la montée en puissance de certains pays en voie de développement tels que l'Inde et la Chine, mènent à une hausse constante en besoin énergétique³. A l'heure actuelle, ces demandes énergétiques croissantes sont majoritairement comblées par l'utilisation des énergies fossiles (Fig. I.1). Ces sources d'énergies sont cependant, au vu du contexte actuel, limitées et contribuent amplement au réchauffement climatique de par leur émission de gaz à effet de serre (comme le CO₂ par exemple).

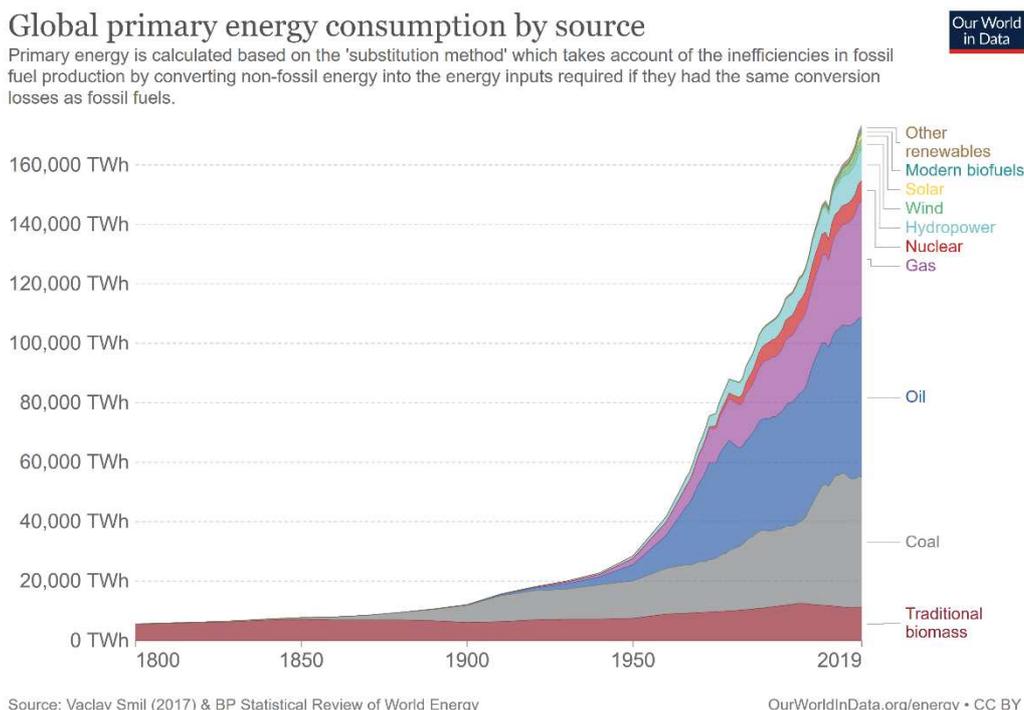


Fig I.1 : Evolution de la consommation mondiale en énergie primaire de 1800 à 2019⁴.

Afin de réduire ces émissions de gaz à effet de serre, l'utilisation d'énergies renouvelables telles que l'énergie géothermique, hydroélectrique, éolienne, biomasse et solaire est primordiale. Cette dernière étant l'une des plus abondante sur Terre n'est malheureusement encore pas assez exploitée de nos jours par l'avancée des technologies actuelles. En effet, l'énergie solaire photovoltaïque représente 4.1 % des énergies renouvelables utilisées en France en 2020, contre 3.2 % en 2019⁵. Une avancée non négligeable qui reste cependant insuffisante. Pour favoriser l'essor de celle-ci, différents accords internationaux sont mis en place tels que l'accord de Paris et l'Alliance Solaire Internationale. Celles-ci ont été signées dans le but de changer radicalement d'échelle dans le déploiement de l'énergie solaire étant donné que le potentiel énergétique du soleil à la surface de la Terre est de $1.8 \cdot 10^{14}$ kW⁶. Une des technologies les plus intéressante pour convertir cette énergie solaire en énergie électrique est le photovoltaïque (PV).

I.1.1. Principe

La découverte de l'effet photovoltaïque a été attribuée à Antoine Becquerel en 1839 qui observa que certains matériaux produisaient de l'électricité lorsqu'ils étaient éclairés. En 1887, Heinrich Hertz mit en évidence l'effet photovoltaïque externe qui résulte de l'extraction d'électrons de métaux

alcalins. Ce phénomène n'a pu être expliqué qu'en 1905 par Albert Einstein qui propose une théorie démontrant la nature corpusculaire de la lumière ainsi que l'existence de niveaux d'énergie discrets au sein des atomes. En 1939 Russel Ohl, un ingénieur américain au laboratoire Bell, a découvert la jonction p-n, dispositif à la base des cellules PV actuelles. En 1954, Gerald Pearson, Calvin Fuller et Darryl Chapin, eux aussi ingénieurs au laboratoire Bell, ont mis au point des cellules photovoltaïques en silicium. En 1958, le satellite américain Vanguard 1 est le premier satellite mis en orbite équipé de six cellules photovoltaïques permettant d'alimenter un émetteur de 5mW.

I.1.1.1. Le soleil comme source d'énergie

Le soleil est l'étoile centrale de notre système solaire. Celui-ci émet des ondes électromagnétiques qui constituent le rayonnement solaire allant des rayons gamma (<10 pm), de l'ultraviolet lointain (200-120 nm), du domaine du visible (400-700 nm) aux ondes radioélectrique (>1 000 nm). L'émission de celles-ci peuvent facilement être modélisées par un corps noir à 6 000 K avec un maximum d'émission dans le vert (504 nm). Ces émissions peuvent donc être décrites par la loi de Planck-Einstein :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

où E représente l'énergie (en J) du photon, h la constante de Planck ($6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s), λ la longueur d'onde (en m) du photon associé, c la célérité de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), et ν la fréquence (en Hz) du photon considéré.

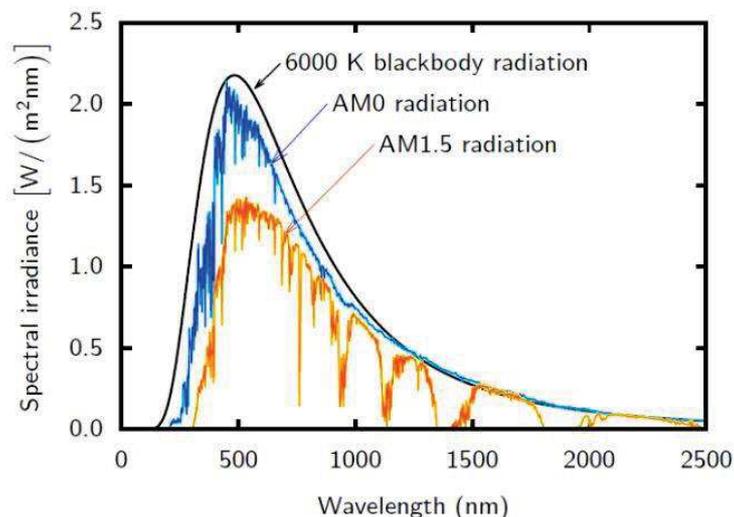


Fig.1.2 : Spectre solaire mesuré à différentes énergies d'irradiation : le spectre d'un corps noir à 6 000 K, le spectre extra-terrestre AM0 et le spectre AM1.5.⁷

Pour pouvoir comparer l'irradiation du soleil à différentes positions sur la Terre il est important de mettre en place une référence appelée masse d'air, ou encore, air mass (AM) en anglais. La masse d'air est le rapport entre l'épaisseur de l'atmosphère traversée par le rayonnement solaire direct et l'épaisseur traversée à la verticale du lieu⁸. Celle-ci est définie par : $AM = \frac{1}{\cos\theta}$ avec θ l'angle à la verticale (l'angle du zénith). Deux AM standards sont généralement utilisés : AM0 et AM1.5. AM0 représente le rayonnement solaire hors atmosphère, c'est le standard utilisé pour les applications

spatiales avec $I_e=1\ 361\ \text{W.m}^{-2}$. AM1.5 ($\Theta= 48.2^\circ$) représente le coefficient retenu comme référence pour les cellules photovoltaïques avec $I_e= 1\ 000\ \text{W.m}^{-2}$ (Fig.I.2), I_e représentant l'intensité du rayonnement solaire.

I.1.1.2. Matériaux semi-conducteurs comme couche photoactive

Les semi-conducteurs ont acquis une importance primordiale dans notre société, étant à la base de l'intégralité des composants électroniques et optoélectroniques entrant dans les composants pour l'informatique, les télécommunications, la télévision, les appareils électroménagers, l'automobile etc. Un semi-conducteur est un matériau qui peut être conducteur d'électricité sous certaines conditions. Il est isolant à 0 K et la conductivité électrique dépend des impuretés qui y sont introduites par dopage n (conduction par porteurs négatif, à savoir électrons) ou p (conduction par porteurs positif, à savoir des trous). Dans un matériau semi-conducteur les électrons et les trous se déplacent en sens inverse sous l'effet d'un champ⁹.

I.1.1.2.1. La bande interdite

La bande interdite (E_g), ou encore le band gap en anglais, d'un semi-conducteur varie typiquement entre 0.3 et 3 eV (limite supérieure d'énergie des photons du spectre visible correspondant au bleu (400 nm)). Celle-ci est assez petite pour facilement permettre aux électrons de passer de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB).

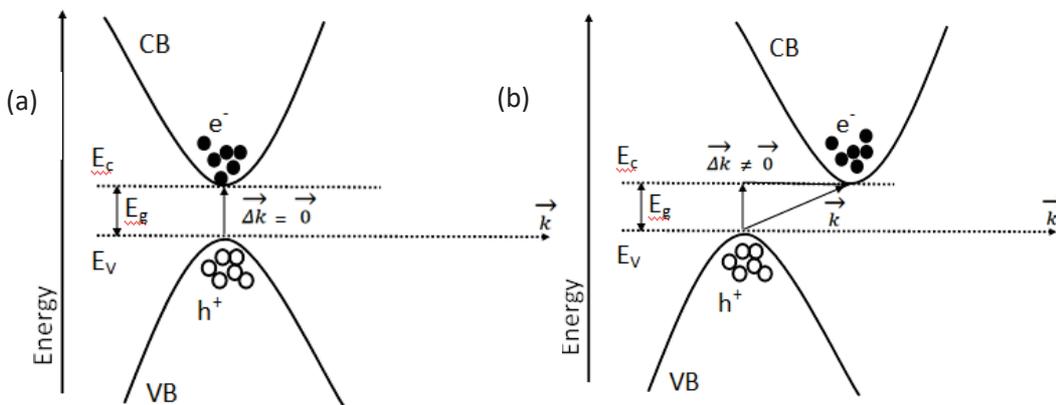


Fig.I.3 : Schéma illustrant la bande interdite directe (a) et indirecte (b) d'un semi-conducteur.

La bande interdite peut être de deux types : directe ou indirecte. La bande interdite est directe (Fig.I.3(a)) lorsque le maximum de VB et le minimum de CB ont une position caractérisée par le même vecteur d'onde \vec{k} . La transition est verticale et radiative. Un exemple typique est l'arséniure

de gallium (GaAs) très utilisé dans les cellules photovoltaïques et qui peut en effet facilement absorber et émettre de la lumière¹⁰. La bande interdite est indirecte (Fig.I.3(b)) lorsque le minimum de CB est situé à une distance $\vec{k}_1 \neq \vec{k}_2$ du maximum de VB. La transition n'est donc pas verticale et est

non-radiative. Le silicium est un des semi-conducteurs avec un gap indirect les plus utilisés en photovoltaïque. En effet, les photons pourvus d'une énergie proche de sa bande interdite (1.12 eV) pénètrent plus profondément que dans un semi-conducteur à bande interdite directe étant donné

que dans un premier temps l'absorption des photons requièrent l'intervention simultanée d'un phonon.

I.1.1.2.2. L'absorption de la lumière

Les photons émis par le soleil peuvent interagir de différentes manières avec un matériau semi-conducteur selon leur énergie et la largeur de la bande interdite du matériau absorbeur. Quand l'énergie des photons est inférieure au gap les photons peuvent passer au travers du semi-conducteur, celui-ci pouvant donc être considéré comme transparent. Au contraire, les photons peuvent être absorbés par le semi-conducteur s'ils ont une énergie plus grande que la largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

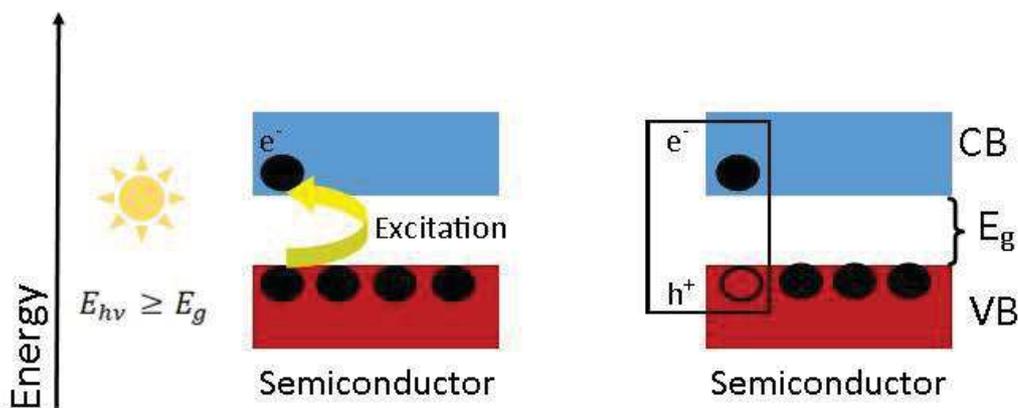


Fig.I.4 : Schéma décrivant la création d'une paire électron-trou dans un matériau semi-conducteur après absorption d'un photon.

Quand un photon est absorbé, son énergie est transférée à un électron de la bande de valence. Celui-ci est donc excité vers les états supérieurs disponibles de la bande de conduction laissant une vacance dans la bande de valence qui agit comme une charge positive, appelée trou ou lacune. Une paire électron-trou est ainsi formée (Fig.I.4). Si l'électron de la bande de conduction se désexcite vers des états libres de la bande de valence, il y a fusion entre l'électron et le trou, encore connue sous le nom de recombinaison électron-trou. Ces processus de recombinaison et de création de paires électrons-trous a lieu en continu dans un semi-conducteur¹¹.

I.1.2. Technologies photovoltaïque dites conventionnelles

Depuis le milieu du 20^{ème} siècle la recherche sur le photovoltaïque suit une évolution constante dû à la demande croissante d'énergie à faible coût, non polluante et renouvelable. Actuellement, la technologie PV la plus répandue est basée sur les jonctions p-n à base de Si¹². Cela signifie que la couche supérieure de la cellule est composée d'un semi-conducteur (le Si) de type n (chargée négativement) tandis que la couche inférieure est composée du Si de type p (chargée positivement). En raison de leur dopage différent, leurs niveaux de Fermi respectifs n'ont pas la même énergie. Or, lorsqu'ils sont en contact les deux niveaux de Fermi vont s'aligner et une différence de potentiel de contact apparait entre les deux régions (n et p). La présence de cette tension est associée à la migration de porteurs majoritaires n et p de part et d'autre de l'interface à cause d'un gradient de concentration de charges libres, ce qui donne lieu à des régions n et p appauvries en porteurs majoritaires appelées zones de déplétion (Fig.I.5), avec un champ électrique

(E_{b-i}) dirigé du Si de type n vers le Si de type p. Ce champ électrique (E_{b-i}) empêche la recombinaison des paires e^-h^+ , et s'oppose au courant de porteurs majoritaires (courant de diffusion) dû au gradient de concentration des porteurs majoritaires. Cependant, ce champ interne va favoriser le déplacement d'un courant de porteur minoritaires à travers l'interface (courant de conduction), qui s'oppose au courant de diffusion. Lorsque les courants de diffusion (porteurs majoritaires) et de conduction (porteurs minoritaires) deviennent égaux le courant total traversant la jonction est alors nul.

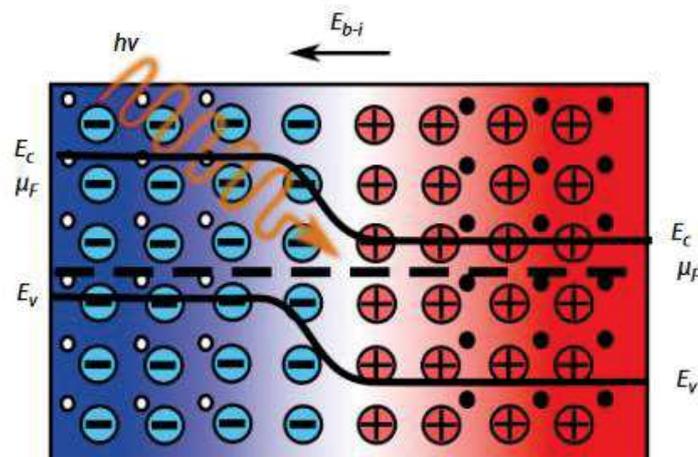


Fig.1.5 : Schéma d'une jonction p-n. La zone bleue représente le semi-conducteur dopé p et la zone rouge représente le semi-conducteur dopé n¹².

1.1.3 La limite de Schokley-Queisser

Le rendement de conversion d'énergie, ou encore power conversion efficiency en anglais, (PCE, η) est défini par la production d'énergie électrique divisée par l'énergie solaire absorbée, comme indiqué par l'équation :

$$\eta = \frac{FF \times J_{SC} \times V_{OC}}{P_{in}}$$

où FF représente le facteur de forme, J_{SC} la densité de courant de court-circuit, V_{OC} la tension de circuit ouvert et P_{in} la puissance de la lumière incidente.

La limite de Schokley-Queisser (S-Q)¹¹ correspond au maximum de PCE théorique d'une cellule solaire de Si à jonction p-n unique et se base sur des considérations purement thermodynamiques. Pour établir cette limite quelques hypothèses sont faites :

- Le soleil et la cellule solaire sont assimilés à des corps noirs avec une température respective de 6 000 °K et 300 °K.
- La recombinaison entre les charges est uniquement radiative.
- La cellule solaire absorbe les photons avec une énergie plus grande que sa bande interdite.
- Chaque photon absorbé génère une paire électron-trou qui est immédiatement totalement dissociée.
- Chaque charge non recombinaison est efficacement collectée.

Le nombre d'électrons générés est donc égale au nombre de photon avec une énergie plus grande que la bande interdite du matériau moins le nombre de photons émis par recombinaison radiative. Il a donc été déterminé que la bande interdite optimale pour un matériau absorbeur de photons dans une cellule PV serait de 1.1 eV pour un rendement maximal de 44 % (Fig.1.6). Dans le cas d'une cellule solaire à jonction p-n ce rendement est d'environ 30 %.

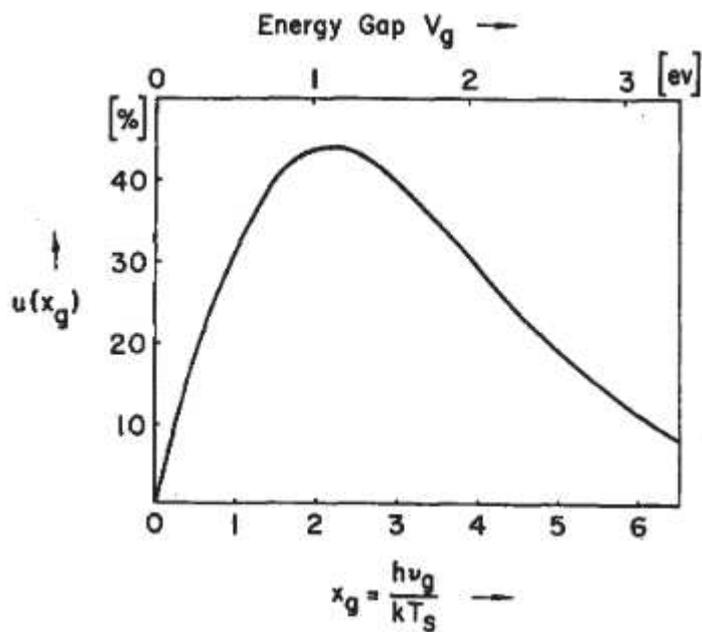


Fig.1.6 : Dépendance du rendement maximum théorique en fonction de la bande interdite du semi-conducteur calculé par Shockley et Queisser¹³.

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques conventionnelles à base de silicium ont atteint cette limite¹⁴. Il est donc important de trouver de nouvelles alternatives afin de rendre les technologies PV plus compétitives, augmenter les rendements et limiter les coûts. En travaillant sur le BaTiO₃, un matériau ferroélectrique, Spanier a pu mettre en évidence que malgré une absorption inférieure à un dixième du spectre solaire le PCE d'un dispositif photovoltaïque à base de ce matériau (E_g= 3.2 eV) pourrait dépasser de loin la limite de S-Q¹⁵.

1.2 Les pérovskites-Généralités

En 1839, le minéralogiste Prussien du nom de Gustav Rose à découvert dans les montagnes de l'Oural un minéral de formule chimique CaTiO₃. Il nomma celui-ci *Perovskite* en hommage au minéralogiste russe Lev Alekseevich von Perovski. Ce composé fut longtemps considéré comme cubique pour plus tard s'avérer être plutôt orthorhombique.

Le nom de pérovskite fut ensuite donné à une famille de composées de formule générale proche ou dérivée de ABO₃. Une centaine de composés adoptant la structure pérovskite sont maintenant connus¹⁶. L'importance de comprendre plus en détail la structure pérovskite a émergé après la découverte du titanate de Barium BaTiO₃ dans les années 1940. Ce matériau fut rapidement utilisé pour la fabrication de composants électroniques tels que les condensateurs et les transducteurs. Il a donc été nécessaire de comprendre les propriétés du matériau liées à sa structure. Un large nombre de nouvelles phases a donc pu être synthétisé. Il a vite été démontré que les matériaux issus de la

famille des pérovskites présentent des propriétés physiques et chimiques variées et remarquables, permettant leur intégration dans de nombreux dispositifs.

I.2.1 Description de la structure pérovskite

Dans le cas d'une phase non polaire la structure pérovskite, de formule ABO_3 , est considérée comme une structure cubique. Le cation A, de plus grande taille que le cation B, est coordonné avec 12 atomes d'oxygène tandis que le cation B est lui coordonné avec 6 atomes d'oxygènes. Les oxygènes sont quand-à-eux présents au milieu des faces des cubes comme montré en Fig.I.7.

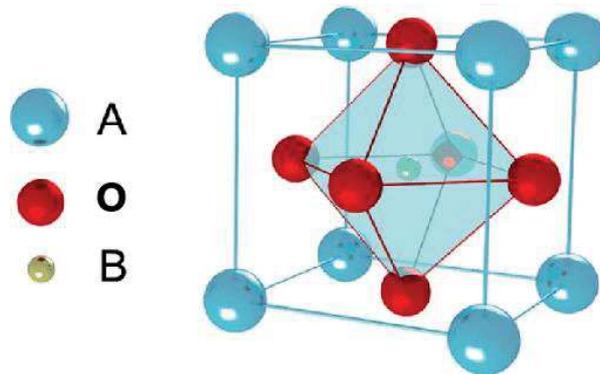


Fig.I.7 : Schéma d'une structure pérovskite¹⁷.

I.2.2 Facteur de tolérance de Goldschmidt

Pour prédire si la phase pérovskite a une structure cubique considérée comme stable ou si une distorsion entraînant un changement de structure est présente, il est nécessaire d'introduire un facteur de tolérance, appelé facteur de Goldschmidt t ¹⁸. Pour une pérovskite simple de structure ABO_3 celui-ci s'exprime comme $t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ où r_A , r_B et r_O correspondent aux rayons ioniques des atomes A, B et O respectivement. Dans le cas d'une structure double pérovskite de structure $A_2BB'O_6$, en remplaçant r_B par \bar{r}_B , la valeur moyenne des rayons ioniques B et B'.

La phase pérovskite est considérée comme stable pour $0.8 < t < 1.1$.

- Si $t > 1$, la phase est hexagonale.
- Si $0.95 < t < 1$, la phase est cubique (idéale).
- Si $0.9 < t < 0.95$, la phase est tétragonale.
- Si $0.8 < t < 0.9$, la phase est orthorhombique.
- Si $t < 0.8$, la phase est à nouveau hexagonale.

I.2.3 La structure double pérovskite

A la différence de la structure simple pérovskite, la structure double pérovskite présente deux cations différents sur le même site B nommés B et B'. Les ions occupants les sites B et B' se suivent selon une alternance parfaite. La structure finale est de type $A_2BB'O_6$, structure qui peut être décrite par l'empilement des deux mailles pérovskites ABO_3 et $AB'O_3$.

La structure double pérovskite présente trois types d'arrangements différents :

- La structure en sel de gemme type NaCl pouvant être considérée comme un arrangement OD (Fig.I-8 (a)). Cette structure est la plus symétrique, les octaèdres BO_6 et $B'O_6$ sont alternativement isolés les uns des autres. Cet arrangement est prédominant quand un des cations B' ou B est plus chargé que l'autre. Les doubles pérovskites présentant un arrangement en OD sont : Ba_2CaIrO_6 , Ba_2CeIrO_6 , Ba_2YIrO_6 , Ca_2MgWO_6 , etc.
- Un arrangement en colonnes ou encore à 1D (Fig.I.8 (b)). Les octaèdres BO_6 et $B'O_6$ sont interconnectés afin de former des colonnes. Un cation B' a deux voisins B' et quatre voisins B . La double pérovskite $LaCaMn^{3+}Mn^{4+}O_6$ présente un arrangement en 1D.
- Un arrangement par couches ou encore à 2D (Fig.I.8 (c)). Chaque bloc est formé soit par des octaèdres BO_6 ou $B'O_6$. C'est l'arrangement le moins observé où le cation B' a deux voisins B et quatre voisins B' . La double pérovskite La_2CuZrO_6 présente un arrangement en 2D.

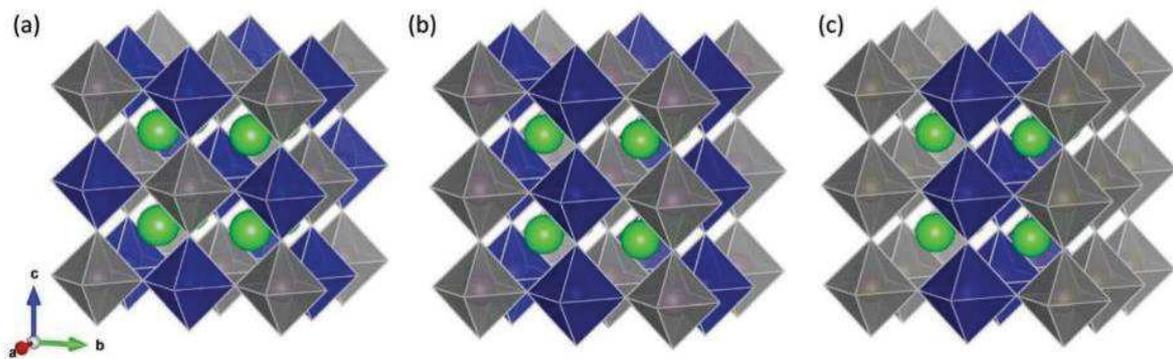


Fig.I.8 : Arrangement des octaèdres BO_6 dans la structure double pérovskite : (a) arrangement OD ou structure sel de gemme, (b) arrangement 1D ou en colonnes et (c) arrangement 2D ou par couches.¹⁹

Plusieurs facteurs peuvent faire dévier la structure pérovskite de sa structure cubique idéale :

- Le facteur ordre/désordre des cations B et B' .
- Les lacunes d'oxygène.
- Les distorsions dues aux rotations des octaèdres d'oxygène.
- Les facteurs d'ordre électronique. Ceux-ci peuvent être dus à l'activité stéréochimique de la paire non appariée d'électrons de l'orbitale ns du site A ou du site B (ex : Bi^{3+}) ou encore à la présence d'ions causant l'effet Jahn-Teller décrivant une distorsion de la structure du matériau vers une géométrie plus stable (ex : Mn^{3+}).

I.2.4 L'ordre sur le site B de la structure pérovskite

Lorsque les charges et les tailles des cations B et B' sont proche, il est difficile d'obtenir une double pérovskite parfaitement ordonnée. Il existe quatre types d'ordres cationiques :

- Un ordre complet de type sel de gemme.
- Un ordre partiel de type sel de gemme.
- Un désordre complet.
- Une structure parfaitement ordonnée.

Afin de contrôler cet ordre plusieurs paramètres sont à prendre en compte tel que :

- Les conditions de synthèse du matériau.
- La polarisabilité des cations.
- La différence entre les charges des cations B et B'.
- La différence de taille des cations B et B'.

*Kleibeucker et al.*²⁰ a montré qu'en déposant une double pérovskite sur un substrat orienté (111), la contrainte dans le plan va agir sur les octaèdres d'oxygènes intrinsèquement inclinées ce qui permet d'obtenir deux cages sur le site B qui diffèrent en taille et en forme. Cela permet donc d'obtenir une double pérovskite parfaitement ordonnée en site B. Ils ont en effet réussi à obtenir un arrangement en OD pour l'isolant ferromagnétique $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ en utilisant un substrat orienté (111).

I.2.5 Les propriétés physiques des pérovskites

Les pérovskites présentent de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui dépendent de la nature chimique (si différente de celle du composé idéal), de l'existence de valences multiples des ions, ou des distorsions structurales²¹. Les pérovskites peuvent présenter diverses propriétés physiques comme la piézoélectricité et la ferroélectricité comme c'est le cas pour le titanate de baryum (BaTiO_3) par exemple. Beaucoup de pérovskites sont aussi multiferroïques (MF) ce qui veut dire qu'elles possèdent à minima deux ordres parmi la ferroélectricité, le ferromagnétisme et la ferroélasticité²². Certaines pérovskite comme par exemple l'oxyde de baryum de cuivre et d'yttrium (YBaCuO) peuvent même devenir supraconducteurs à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'azote liquide²³. Les pérovskites présentent aussi des propriétés de optiques et optoélectroniques intéressantes pour les dispositifs photovoltaïques et émetteurs de lumière²⁴.

I.3. Les pérovskites multiferroïques pour le photovoltaïque

Les pérovskites peuvent après manipulations chimiques produire un large éventail de phases présentant toutes des propriétés totalement différentes tels que la ferroélectricité, la supraconductivité, etc. Selon une étude publiée par Rethink Energy en février 2021, celles-ci pourraient diminuer le coût de la technologie solaire de 80% d'ici 2030²⁵.

I.3.1 Le multiferroïsme

Un matériau MF est un matériau présentant simultanément plusieurs ordres ferroïques en une seule phase. Ces ordres ferroïques sont de nature électrique, magnétique et élastique²⁶.

I.3.1.1 La ferroélectricité

La ferroélectricité a été mise en évidence par J. Valasek en 1920 dans le sel de Seignette, de formule $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ²⁷. Cette propriété est longtemps restée connue uniquement dans ce matériau. Au début des années 1950, avec la découverte des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite tels que BaTiO_3 , PbTiO_3 , etc un bond majeur dans l'étude de la ferroélectricité a été fait. Ce type de matériau est actuellement utilisé dans la conception des capteurs, des condensateurs, des mémoires RAM ferroélectriques (FeRAM), etc^{28,29}.

Un matériau ferroélectrique est caractérisé par une température de Curie (T_C) correspondant à une température de transition structurale. Pour une température supérieure à T_C le composé présente un comportement paraélectrique, ce qui veut dire que l'application d'un champ électrique mène à une polarisation électrique qui s'annule en même temps que le champ. Pour une température inférieure à T_C , le composé possède une polarisation électrique spontanée qui peut être renversé par l'application d'un champ électrique externe. La polarisation peut être anisotrope et présenter des axes de polarisation préférentielles. En général, l'axe d'anisotropie préférentielle dépend de la structure orbitale du composé.

Après application d'un champ électrique faible, une relation linéaire entre la polarisation et le champ électrique est observée (segment OA sur la Fig.1.9). Cela est dû au fait que le champ électrique n'est pas assez fort pour renverser la polarisation d'un domaine et le matériau se comportera donc comme un paraélectrique sur le segment OA. En augmentant le champ électrique, certains nombres de domaines polarisés négativement vont graduellement voir leur moment se renverser pour s'aligner dans la direction positive du champ. Ce renversement va s'effectuer rapidement et correspond au segment AB. Le segment BC correspond à une portion où tous les dipôles sont alignés dans la direction positive du champ. La polarisation à saturation (P_s) est atteinte lorsque tous les moments dipolaires sont parallèles au champ appliqué. En diminuant le champ électrique, la polarisation diminue jusqu'au point D, sans passer par une polarisation nulle et certains domaines restent donc alignés positivement. Le matériau présente, ici, une polarisation rémanente (P_r). En extrapolant le segment BC sur l'axe des ordonnées, on obtient le point E qui représente la valeur de la polarisation à saturation (P_s). La polarisation rémanente du matériau ne peut pas être enlevée tant que le champ électrique appliqué dans la direction opposée n'est pas assez important pour lui faire atteindre la valeur F. L'intensité du champ électrique requis pour réduire la polarisation à zéro est celle du champ coercitif (E_c). En augmentant le champ électrique dans la direction négative, tous les domaines du matériau sont alignés vers une polarisation négative correspondant au point G. Le cycle peut donc être complet en renversant le champ électrique vers une valeur positive. La polarisation et le champ électrique sont donc reliés par un cycle d'hystérèse comme montré en Fig.1.9.

Au sein d'une pérovskite l'ordre ferroélectrique peut être induit par trois situations différentes :

- Le cation B est entouré d'un octaèdre d'oxygène chargé négativement. Un déplacement de la position du site B rompt alors la symétrie d'inversion et mène ainsi à la création d'un moment dipolaire. Ces déplacements peuvent se produire durant une transition de phase structurale d'une haute vers une basse symétrie comme montré en Fig.1.10. Un des exemples le plus connu est la pérovskite BaTiO_3 .
- Dans la majorité des pérovskites ferroélectriques, la ferroélectricité est due aux ions du site B qui contiennent une couche électronique d vide. Cela permet la création d'une liaison covalente avec les orbitales p pleines des atomes d'oxygènes.
- La ferroélectricité peut aussi se produire dû à l'existence de paires d'électrons libres sur l'ion A qui est très susceptible à la polarisation, comme c'est le cas pour BiFeO_3 ³⁰ et BiMnO_3 ³¹.

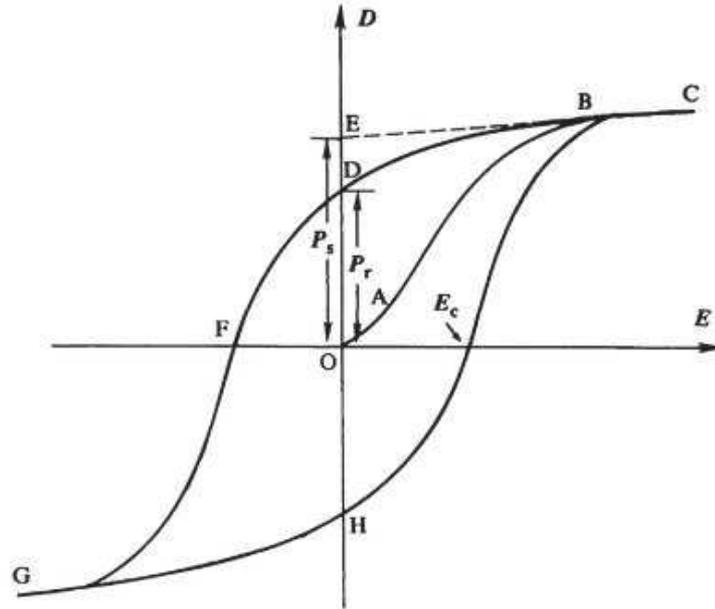


Fig.1.9: Un cycle typique d'hystérèse de la polarisation selon le champ électrique d'un ferroélectrique³².

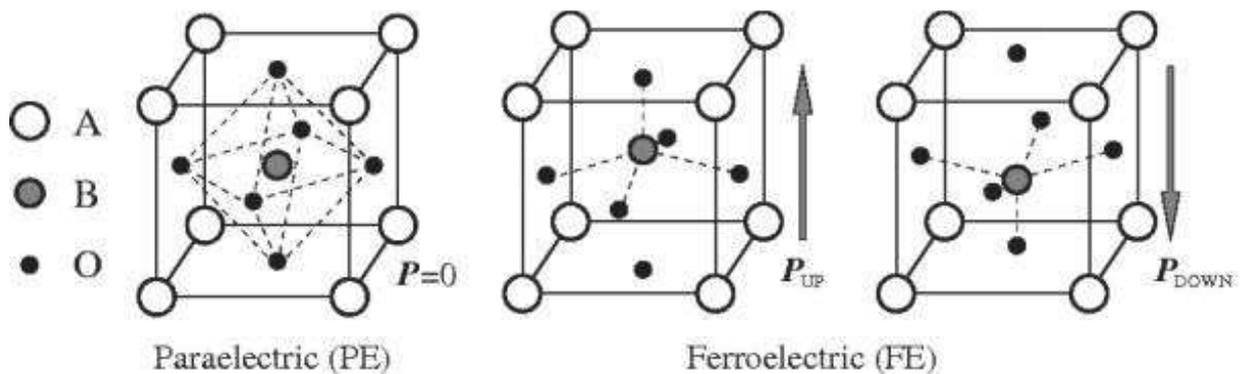


Fig.1.10 : Pérovskite ABO_3 dans sa phase paraélectrique et ferroélectrique avec une polarisation UP et DOWN³³.

1.3.1.2 Le ferromagnétisme

Les matériaux magnétiques ont longtemps été considérés comme un des grands miracles de la nature. Le premier matériau magnétique connu fût la magnétite Fe_3O_4 . En effet, les matériaux magnétiques sont majoritairement des matériaux à base fer, nickel, cobalt, manganèse (et la plupart de leurs alliages) ou de terres rares (éléments 4f) et leurs composés. La première discussion scientifique sur le phénomène remonte à Aristote en 300 A.J-C. La première description du compas magnétique, quant à elle, remonte à seulement 1088 avec le scientifique chinois Shen Kuo dans son ouvrage *Mengxi bitan* où il décrit le comportement d'une aiguille indiquant le sud après avoir été frottée à de la pierre d'aimant. A l'heure actuelle, les matériaux magnétiques sont largement utilisés notamment pour tout ce qui est électroaimants, générateurs, transformateur, mémoires magnétiques, etc.

Les matériaux ferromagnétiques possèdent la propriété de devenir magnétiques lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe. Ce magnétisme peut être conservé même lorsque le champ appliqué est supprimé. Ces matériaux sont organisés en petits domaines à l'intérieur desquels les moments magnétiques s'alignent parallèlement dans la même direction (Fig.I.11). Il existe deux sous-catégories de matériaux ferromagnétique : les ferromagnétiques durs aussi connus sous le nom d'aimants permanents et les ferromagnétiques doux dont l'aimantation est facile à renverser. Ces derniers nécessitent moins d'énergie pour créer ou annuler l'aimantation du matériau.

Dans les matériaux antiferromagnétiques, les moments magnétiques des atomes voisins s'alignent de manière antiparallèle. Ces matériaux ne présentent pas de moments magnétiques nets. Les matériaux ferrimagnétiques possèdent, eux aussi, des moments magnétiques alignés antiparallèlement mais pas de même valeur. La résultante est donc un petit moment net non nul. Enfin, les matériaux paramagnétiques possèdent des moments magnétiques sur chaque atome qui, en l'absence d'un champ magnétique externe, tous orientés aléatoirement de tel sorte que la somme vectorielle est toujours nulle.

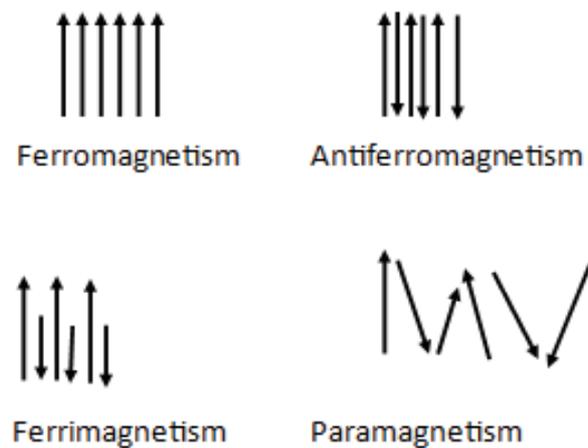


Fig.I.11 : Schéma représentant les moments magnétiques de matériaux ferromagnétique, antiferromagnétique, ferrimagnétique et paramagnétique.

Dans le cas de la structure pérovskite, il existe quatre types de structures magnétiques dépendant de l'empilement des plans dans lesquelles les moments magnétiques sont alignés parallèlement. En plus du ferromagnétisme, où tous les moments magnétiques sont alignés dans le même sens, il existe trois types d'antiferromagnétismes communément identifiés par les lettres G, A et C. L'antiferromagnétisme de type G représente un arrangement parallèle des moments magnétiques des ions magnétiques dans le plan (111) avec un alignement antiparallèle des moments magnétiques entre les plans (111) adjacents. L'antiferromagnétisme de type A représente un arrangement parallèle des moments magnétiques dans le plan (100) avec un alignement antiparallèle des moments magnétiques entre les plans (100) adjacents. L'antiferromagnétisme de type C, quant à lui, représente un arrangement parallèle des moments magnétiques dans le plan (110) avec un alignement antiparallèle des moments magnétiques entre les plans (110) adjacents (Fig.I.12).

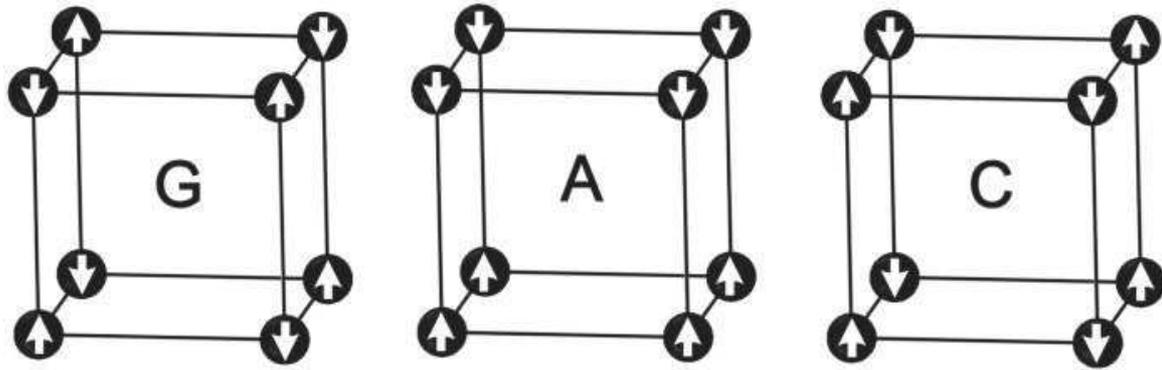


Fig.I.12 : Les différents types de structures antiferromagnétiques dans les pérovskites³⁴.

I.3.2 Les oxydes ferroélectrique pour le photovoltaïque

En 1956, la première observation d'un effet photovoltaïque dans les matériaux ferroélectriques est réalisée lorsqu'un courant photoinduit stable est mesuré sur un monocristal de BaTiO_3 ³⁵. Les pérovskites ferroélectriques font partie des candidats les plus intéressants pour les applications en photovoltaïque de par l'inversion de la rupture de symétrie qui favorise la séparation des charges³⁶. Les recherches sont majoritairement portées sur LiNbO_3 ^{37,38}, BaTiO_3 ^{39,40}, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ^{41,42} et BiFeO_3 ^{43,44}. Ce dernier composé présente un intérêt particulier à cause de ses propriétés électriques.

I.3.2.1 Le BiFeO_3

Le ferrite de bismuth BiFeO_3 (BFO) est un des matériaux multiferroïques le plus connu et étudié en raison de ses propriétés ferroélectriques à température ambiante, ce qui ouvre plusieurs possibilités pour des applications industrielles et technologiques^{1,45-48}. En effet, il possède une température de Curie ferroélectrique (T_C) de 1103 K ainsi qu'une température d'ordre antiferromagnétique (ou température de Néel T_N) de 643 K bien au-dessus de la température ambiante avec une remarquable réponse photoélectrique dans le domaine du visible^{1,46,49}. L'étude de ce matériau, notamment sous forme de couche mince, a explosé à partir de 2003 quand *Wang et al.* ont découvert une grande polarisation rémanente $\sim 55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, soit 10 à 15 ordres de magnitude supérieure à celle du matériau sous sa forme massique ($6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)¹. BFO peut donc être utilisé pour de nombreuses applications mais une attention plus particulière se portera ici sur son application dans le domaine du photovoltaïque⁵⁰⁻⁵².

I.3.2.1.1 La structure cristalline d'une couche mince épitaxié de BFO

BFO présente une structure rhomboédrique de groupe $R3c$ qui peut être approximée par une maille cubique légèrement distordue⁴⁹. Pour décrire une maille pseudo-cubique de BFO, seul un nombre de motifs par maille ($Z=1$) est pris en compte. Le paramètre de maille a_{pc} est de 3.96 Å pour un angle $\alpha_{pc}=89.47^\circ$. Pour décrire la véritable maille rhomboédrique du BFO il faut considérer deux motifs par maille ; les paramètres de maille deviennent donc $a_{rh}= 5.63 \text{ \AA}$ pour un angle $\alpha_{rh}= 59.35^\circ$ ⁵³ comme représenté en Fig.I.13. La maille de BFO peut aussi être décrite par une structure hexagonale en considérant six motifs par maille. Les paramètres de maille deviennent donc $a_{hex}= 5.58 \text{ \AA}$ et $c_{hex}= 13.87 \text{ \AA}$ ⁵⁴.

I.3.2.1.2 Les propriétés ferroïques de BFO

Le BFO présente deux ordres ferroïques : la ferroélectricité et l'antiferromagnétisme. Comme montré en I.3.1.1, la ferroélectricité au sein du BFO est due aux paires d'électrons libres sur le Bi^{3+} et présente une température de Curie de 1103 K, bien supérieure à la température ambiante. La valeur de la polarisation des couches minces de BFO est de $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ le long de la direction $[111]_p$ de la maille pseudo-cubique, proche de la valeur théorique prédite⁵⁵ et également plus grande que la valeur de la polarisation dans le BFO sous forme massive⁴⁸. Cette différence peut être due soit aux contraintes épitaxiales ou encore aux effets des courants de fuite dans le matériau qui peuvent, eux, être dus à la présence de phases secondaire, aux contraintes mécaniques ou encore aux défauts chimiques.

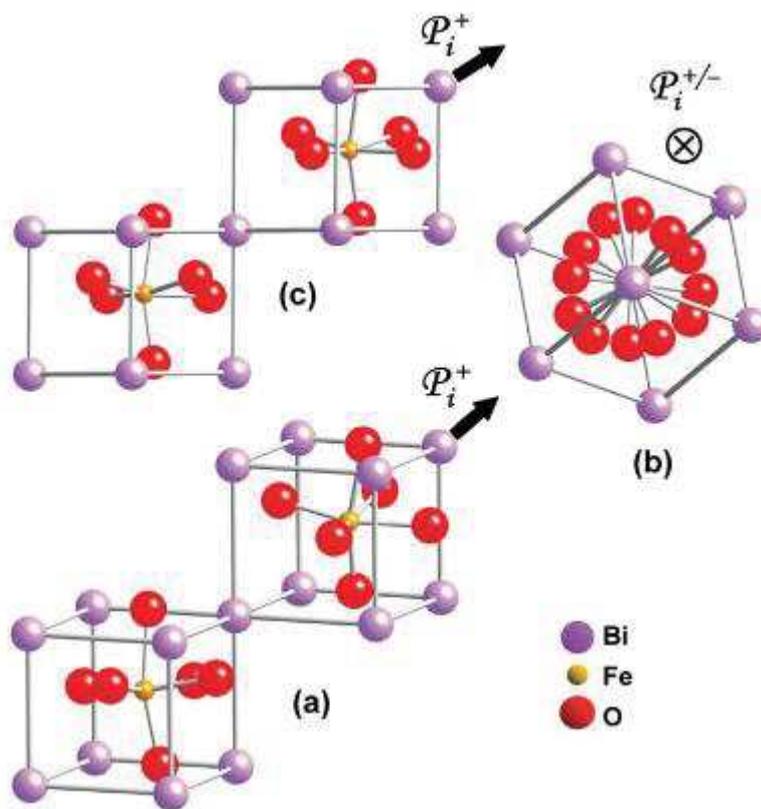


Fig.I.13 : Maille élémentaire rhomboédrique de BFO $[001]$ vue selon différentes directions. (a) Représentation 3D. (b) Maille élémentaire vue selon la direction pseudo-cubique $[111]$. (c) Vue selon la direction pseudo-cubique (110) perpendiculaire à la direction de polarisation. ⁴⁹

Sous sa forme massive, le BFO est magnétiquement ordonné, présentant plus précisément un ordre antiferromagnétique de type G (décrit en I.3.1.2). Cela veut dire que les moments magnétiques de Fe^{3+} sont parallèles dans les plans $(111)_p$ et antiparallèle entre les plans $(111)_p$ adjacents. Comme attendu, sous forme de couche mince, le BFO présente une faible aimantation à température ambiante de $0.05 \mu_B/\text{u.f.}$ sans champ⁵⁶. La structure cristalline singulière du ferrite de bismuth permet une inclinaison de 1° entre les sous réseaux antiferromagnétiques amenant à cette faible aimantation en dessous de T_N .

I.3.2.1.3 Les propriétés optiques de BFO

Le BFO est un semi-conducteur présentant une bande interdite directe comprise autour de 2,6 eV^{57,58}. Les propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption, la constante diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, et la réflectivité du matériau ont pu être déterminés par *Huang et al.* par des calculs *ab initio* en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)⁵⁹.

I.3.2.2 Le BiCrO₃

Le BiCrO₃ (BCO) présente des propriétés multiferroïques encore assez méconnues du fait du peu d'études théoriques et expérimentales réalisées. Ce matériau est antiferromagnétique avec une température de Néel de 123 K⁶⁰ en dessous de laquelle il présente un ferromagnétisme faible pour le matériau massif⁶¹ et sous forme de couches minces⁶². Ce matériau présente également une transition de phase structurale de orthorhombique à monoclinique à 410K⁶¹. *Niitaka et al.*⁶¹ affirment également que le BCO présente un comportement ferroélectrique en dessous de 420K mais ne le démontrent pas. Ce comportement ferroélectrique s'accorde avec celui déjà observé dans le composé (1-x) [LaCrO₃] x [BiCrO₃] massif⁶³.

I.3.2.3 Le Bi₂FeCrO₆

Le BFO possède une bande interdite trop importante ce qui conduit à une absorption des photons bien trop faible pour une utilisation dans le PV et des courants de courts circuits trop faibles. Il est donc nécessaire de trouver un matériau alternatif avec une bande interdite réduite (de l'ordre de 1.5 eV ; la bande interdite de 1.1 eV du Si est légèrement en dessous de la valeur idéale si on considère l'absorption réduite de rayonnement pour les photons UV). La double pérovskite Bi₂FeCrO₆ (BFCO) dont les propriétés ont pu être prédites en 2005 par le groupe de *Spaldin et al.* à l'aide de calculs *ab. initio* semble être un bon candidat⁶⁴. Ces travaux sont fortement inspirés de ceux de *Ueda et al.* qui ont réussi à ordonner des super réseaux de couches monoatomique dans la double pérovskite de La₂FeCrO₆⁶⁵. Il est très difficile d'obtenir simultanément un ordre à la fois ferroélectrique et ferromagnétique^{66,67}. En effet, l'absence de symétrie entre les métaux de transition mène à la création d'une polarisation électrique dans les matériaux ferroélectriques conventionnels entraîné par une distorsion Jahn-Teller de second ordre qui requiert une couche d'électrons d vide⁶⁶. Cependant, dans le cas du ferromagnétisme, il faut des électrons non appariés qui sont souvent fourni par les électrons d des métaux de transition. Dans le cas du BFCO, la ferroélectricité sera amené à l'aide des électrons 6s² du cation de bismuth comme cela a déjà pu être montré dans le cas du BiMnO₃⁶⁸ et du BiFeO₃⁵⁵. La polarisation électrique prédite pour le BFCO est de 79.6 μC/cm².⁶⁴ Le comportement magnétique est quant à lui ferrimagnétique (décrit en I.3.1.2) grâce aux cations Cr³⁺ (d³, 5μ_B) et Fe³⁺ (d⁵, 3μ_B) induisant un moment magnétique de 2μ_B par paire Fe-Cr, soit 160.53 emu/cm³ à 0K⁶⁴.

I.3.2.3.1 Description de la structure cristalline du Bi₂FeCrO₆

Le BFCO présente une structure de type rhomboédrique R3 avec un paramètre de maille a_{rh}= 5.477 Å, c_{rh}= 13.390 Å et un angle a_{rh}= 60.09° (Fig.I.14 lignes noires). La maille pseudo-cubique du BFCO est aussi représentée en Fig.I.14 avec un paramètre de maille a_{pc}=b_{pc}=c_{pc}= 3.930 Å. Celle-ci permet de mettre en évidence l'alternance des ions Fe³⁺ et Cr³⁺ dans la direction [111].

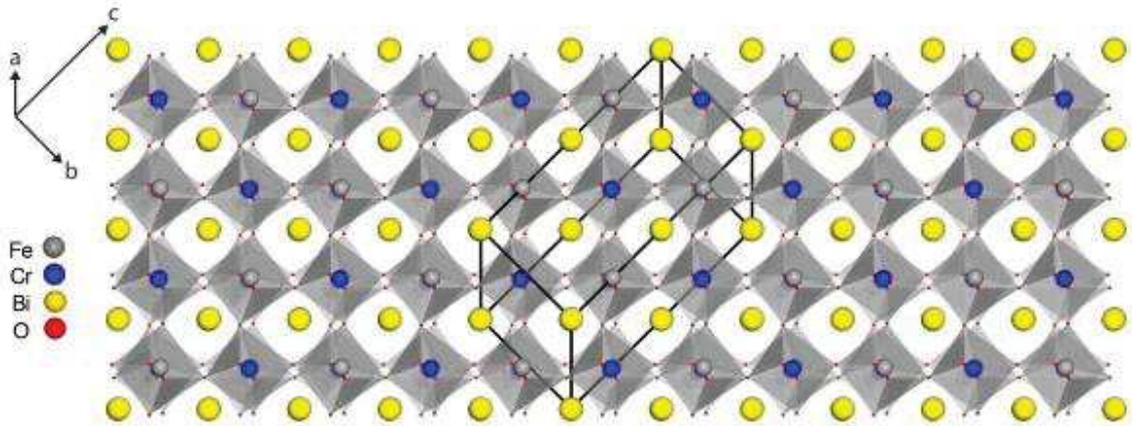


Fig.I.14 : Schéma de la structure cristalline du BFCO montrant l'équivalence entre la structure pseudocubique et la structure hexagonale (lignes noires)⁶⁹.

I.3.2.3.2 Croissance de couches minces de BFCO

Ce matériau a fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières années. Des couches minces de BFCO ont pu être obtenues pour la première fois sur des substrats adaptés en 2006 par le groupe de *Nechache et al.*⁷⁰ à l'aide de l'ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition = PLD). L'obtention d'une couche mince épitaxiée de BFCO sur des substrats adéquats est soumise à une plage restreinte de température du substrat et de pression d'oxygène (Fig.I.15). Ces couches minces présentent des propriétés ferroélectriques et magnétiques à température ambiante dépassant les prédictions faites par *Baettig et al.*^{64,71}.

*Nechache et al.*⁷⁰ a indiqué que la température idéale pour un dépôt de BFCO se situe autour de 680 °C avec une pression d'oxygène de 0.01 mbar. En s'éloignant de ses conditions, des phases secondaires peuvent apparaître durant la croissance comme de l'oxyde de bismuth (Bi₂O₃) à des hautes températures et hautes pressions, le Bi³⁺ étant très volatile au-dessus de sa température d'évaporation, ou du (FeCr)₃O₄ à des conditions de basses températures et basses pressions (Fig.I.15). La croissance du BFCO par PLD se fait généralement sur des substrats de SrTiO₃ (STO)^{69,72,73}, LaAlO₃ (LAO)⁷², (LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂AlTaO₆)_{0.7} (LSAT)⁷², MgO⁷² et plaquette de silicium avec une couche d'oxyde conducteur telle que Nb:STO/MgO/Si wafer⁷⁴.

Par la suite, plusieurs équipes se sont intéressées à l'étude de l'ordre Fe/Cr selon l'axe de croissance (111), celui-ci jouant un rôle crucial dans l'institution des propriétés ferrimagnétiques et optiques du matériau, avec un impact sur la largeur de la bande interdite et donc sur les applications en PV. *Nechache et al.*⁷¹ ont pu montrer la présence d'un ordre Fe/Cr. En sondant le pic (111) de la réflexion cubique du STO à l'aide de la cartographie du réseau réciproque par diffraction des rayons X, ils ont observé deux pics de surstructure supplémentaires autour de celle-ci, qu'ils ont pu attribuer à la partie ordonnée et désordonnée du BFCO. Ils ont aussi démontré que les couches épitaxiées de BFCO contraintes par le STO manifestent une variation des propriétés multiferroïques selon l'épaisseur de celles-ci.⁷⁵ Cette variation a pu être attribuée à l'ordre Fe/Cr au sein de la couche celle-ci dépendant de la distance ainsi que de l'angle des liaisons Fe-O-Cr, Fe-O-Fe et Cr-O-Cr. *Shabadi et al.*⁷⁶ a démontré que les pics de surstructures n'étaient pas nécessairement dû à l'ordre Fe/Cr au sein du BFCO mais plutôt aux modifications structurales provenant des déplacements inégaux des cations en site A et B le long de l'axe pseudo-cubique (111) menant à l'apparition de ces pics de surstructure.

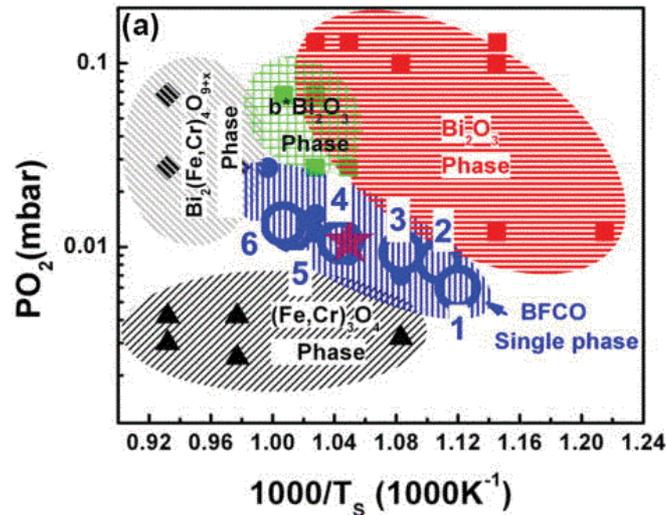


Fig.I.15 : Diagramme de phase de la pression d'oxygène (P_{O_2}) en fonction de la température du substrat (T_s) pour des couches mince de BFCO déposées à l'aide de la PLD⁷¹.

Quattropani *et al.*⁶⁹ et Rastei *et al.*⁷⁷ ont quant à eux montré qu'en raison de la contrainte imposée par le substrat, la couche de BFCO présente un ordre Fe/Cr variable en fonction de l'épaisseur de la couche, avec une phase désordonnée prédominante au niveau de l'interface avec le substrat et une phase de plus en plus ordonnée à la surface de l'échantillon. Puisque les phases ordonnées et désordonnées du BFCO présentent des paramètres de maille légèrement différents ils ont pu mettre en évidence un dédoublement du pic du BFCO en diffraction par rayons X associé à la partie ordonnée et désordonnée⁶⁹.

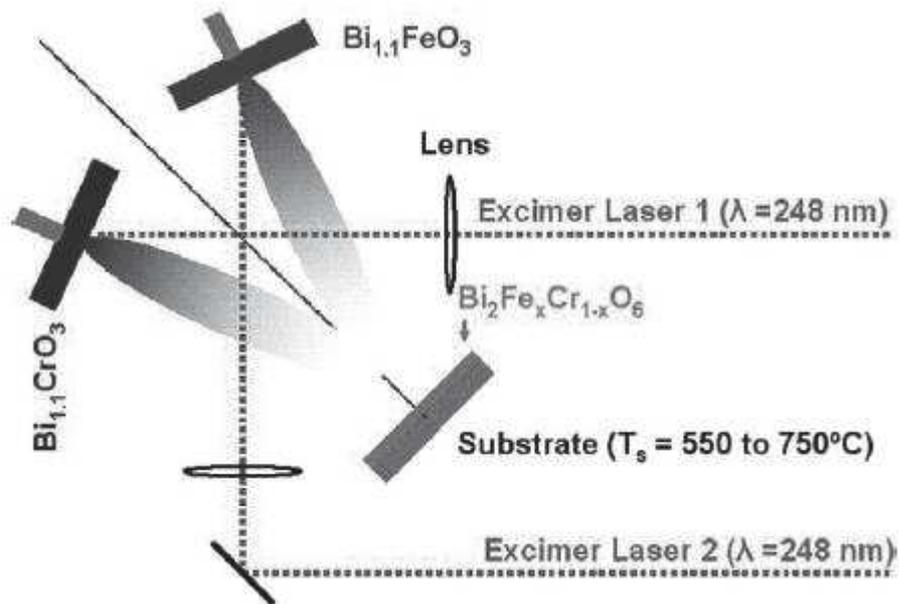


Fig.I-16 : Schéma d'un co-dépôt par PLD en partant de deux cibles de $Bi_{1.1}CrO_3$ et $Bi_{1.1}FeO_3$ selon Nechache *et al.*⁷⁸

Afin de contrôler l'ordre Fe/Cr au sein des couches de BFCO une technique de co-dépôt par PLD a été réalisée par les groupes de *Nechache et al.*⁷⁸ et *Ichikawa et al.*⁷⁹ La technique consiste à ablater une cible de BCO et de BFO coup après coup afin d'obtenir un dépôt couche par couche et de contrôler l'ordre Fe/Cr au sein de la couche de BFCO. Les résultats obtenus restent cependant similaires à ceux obtenus à l'aide d'un dépôt à partir d'une cible de BFCO.

1.3.3 Le photovoltaïque à base de matériaux ferroélectriques

La première observation d'un effet photovoltaïque dans un matériau ferroélectrique, le BaTiO₃, remonte à 1956 quand *Chynoweth et al.* ont montré l'existence d'un courant pyroélectrique faible ainsi qu'un courant photovoltaïque stable au-dessus de la température de Curie³⁵. Ces phénomènes ont, dans un premier temps, été attribués à la présence d'une couche supérieure chargée, piégée après avoir atteint une température supérieure à la température de Curie. En 1974, *Glass et al.* mesurent sur le LiNbO₃ dopé au Fe²⁺ une densité de courant photovoltaïque de 1 nA.cm⁻² ainsi qu'une grande phototension de 1 kV après illumination avec une lumière monochromatique de longueur d'onde de 427,2 nm et une puissance de 50 mW.cm⁻²⁸⁰. *Yang et al.* ont aussi montré qu'un matériau ferroélectrique peut répondre à un quanta de lumière afin de générer une phototension aussi appelée bulk photovoltaic effect⁸¹.

Le bulk photovoltaic effect, encore abrégé BPVE, pour un matériau non centrosymétrique est fondamentalement différent du principe décrit en 1.1.1. et peut éventuellement dépasser la limite de S-Q (1.1.3)⁸¹⁻⁸⁷. Le BPVE présente des caractéristiques uniques telles qu'une très grande phototension qui peut être supérieure de plusieurs ordres de grandeurs à la bande interdite du matériau. Par exemple, *Glass et al.* ont mesuré une tension de circuit-ouvert de 1 000V pour des cristaux de LiNbO₃ présentant une bande interdite de 3.78 eV⁸⁸. Le photocourant est proportionnel à l'amplitude de la polarisation et la séparation des charges peut se faire au sein d'un milieu homogène⁸⁹.

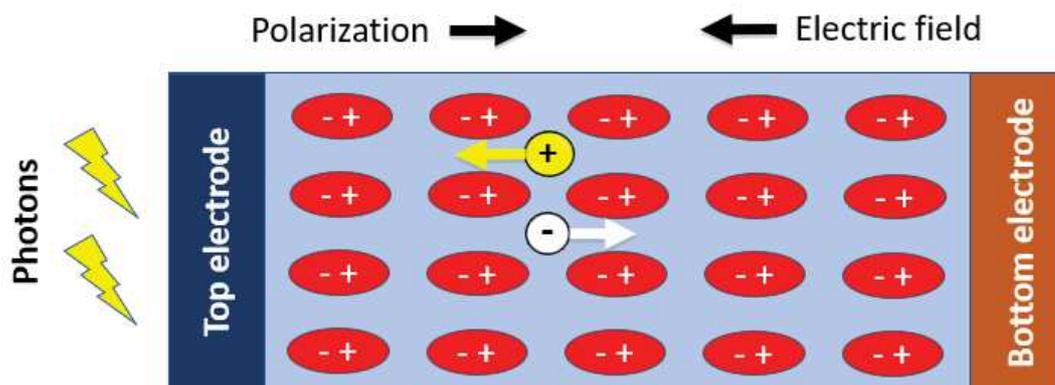


Fig.1-17 : Schéma illustrant le mécanisme de séparation des charges au sein d'une cellule solaire ferroélectrique.

Contrairement à une cellule solaire conventionnelle, la séparation des paires électrons-trous ne se fait pas par une jonction p-n mais par la polarisation électrique interne au matériau (Fig.I-17).

L'utilisation du BFCO comme matériau ferroélectrique pour le photovoltaïque peut être envisagé, celui-ci ayant le rôle d'absorbeur de photons. Le groupe de *Nechache et al.* a pu obtenir un rendement de 3.3% dans le cas d'une cellule solaire réalisée avec une couche unique de BFCO. En combinant différentes couches de BFCO déposées avec des fréquences variant de 2 à 14 Hz, ils ont pu cette fois obtenir un rendement de 8.1 % sous une irradiation AM 1.5G⁹⁰.

I.4. Les propriétés macroscopiques du BFCO

I.4.1 La polarisation dans les matériaux ferroélectriques

Les cellules photovoltaïques à jonction p-n produisent elles-mêmes le champ électrique nécessaire à la séparation des paires électrons-trous. Cependant l'intensité de ce champ électrique produit diminue en s'éloignant de la jonction. Les cellules photovoltaïques à base de matériaux ferroélectriques possèdent un champ électrique spontanée présent sur l'ensemble du matériau et ne nécessitent donc aucune jonction p-n pour dissocier les paires électrons-trous⁹¹.

I.4.1.1 Les domaines ferroélectriques

Un domaine ferroélectrique représente une région à l'intérieur de laquelle le vecteur polarisation est uniformément orienté dans la même direction. La polarisation totale d'un échantillon est donc donnée par la somme des polarisations des différents domaines. Il est donc essentiel d'appliquer un fort champ électrique pour mesurer la polarisation à saturation. La polarisation d'un matériau à l'aide d'un champ électrique externe (aussi connue sous l'anglicisme de *poling*) cause la croissance de domaines dont la polarisation est orientée dans la même direction que celle du champ appliqué, indépendamment des autres domaines de l'échantillon. Chaque domaine ferroélectrique est séparé l'un de l'autre par une paroi de domaine, de 1-2 nm d'épaisseur⁹², bien inférieure à celle de la zone de déplétion d'une jonction p-n. Le champ électrique est donc bien plus efficace afin de séparer les paires électron-trou⁹³.

Dans le cas du BFO, les parois de domaine ont un mode de fonctionnement similaire à celui de cellules photovoltaïques à jonction p-n (Fig.I-18). Cela est dû au changement de polarisation des domaines de 71° à 109°, ou inversement (Fig.I-19). La polarisation résultante ne sera pas nulle et il y aura donc un déséquilibre entre les charges qui se créera au niveau des parois de domaine. D'après des calculs théorique^{94,95}, les charges vont induire une chute du potentiel électrostatique au travers des parois de domaine. Ce phénomène est analogue à celui qui se produit au niveau de la zone de déplétion des cellules photovoltaïques à jonction p-n.

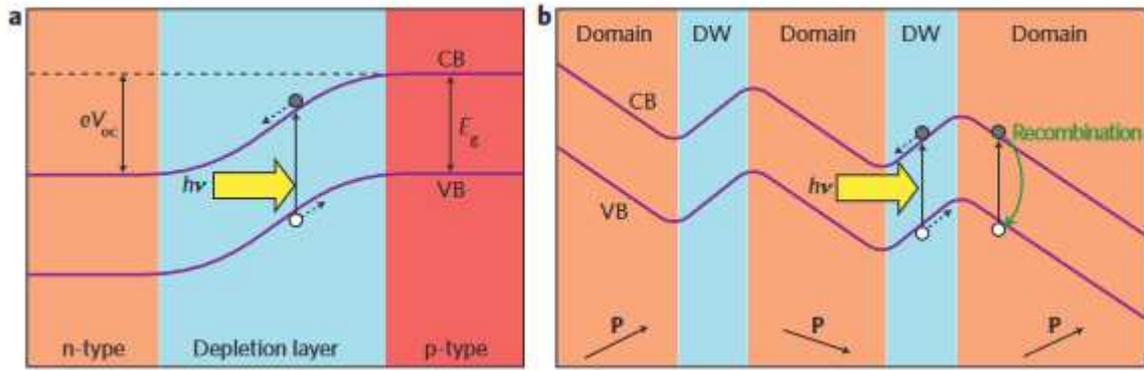


Fig.1-18 : Schémas du principe de fonctionnement des (a) cellules PV classiques à jonction p-n et des (b) cellules PV ferroélectriques, tirés de⁹³.

Lors de cette thèse un intérêt particulier sera porté au BFCO pour lequel le groupe de *Liu et al.* a étudié les domaines ferroélectrique ⁹⁶. Ils ont déposé une couche de 200 nm de BFCO sur du STO (001) avec et sans couche tampon de SRO. Pour la couche déposée sur SRO ils ont pu déterminer huit variants de polarisation différents tandis que pour le BFCO déposé directement sur le substrat le nombre de variants de polarisation déterminé est diminué à quatre, voire deux, dont seulement un vers le haut (« upward »). Cela montre qu'il est donc possible de contrôler les domaines ferroélectriques du BFCO et en comprenant leur structure il sera possible de comprendre certains principes fondamentaux pour des applications essentielles dans le domaine du photovoltaïque ou encore dans des dispositifs de stockage de l'information.

1.4.1.2 Le renversement de la polarisation au sein des matériaux ferroélectriques

Dans les matériaux ferroélectriques il est possible de contrôler la direction du courant direct en changeant la direction de la polarisation. Celle-ci possède deux états stables qui sont nommés de l'anglais « up » et « down », tous deux d'orientations opposées. Le passage d'un état à un autre peut se faire à l'aide d'un champ électrique plus grand que le champ coercitif. C'est un processus qui est totalement réversible⁹⁶⁻⁹⁹. La commutation de courant se fait grâce aux barrières de Schottky (1.4.2) ou grâce à la polarisation interne propre aux matériaux ferroélectriques. *Lee et al.*¹⁰⁰ a en effet pu démontrer que le basculement de courant pouvait être dû à la ferroélectricité en utilisant un système métal/matériau ferroélectrique/métal avec une couche de 400 nm de BFO comme matériau ferroélectrique et du platine et du SrRuO₃ comme électrodes.

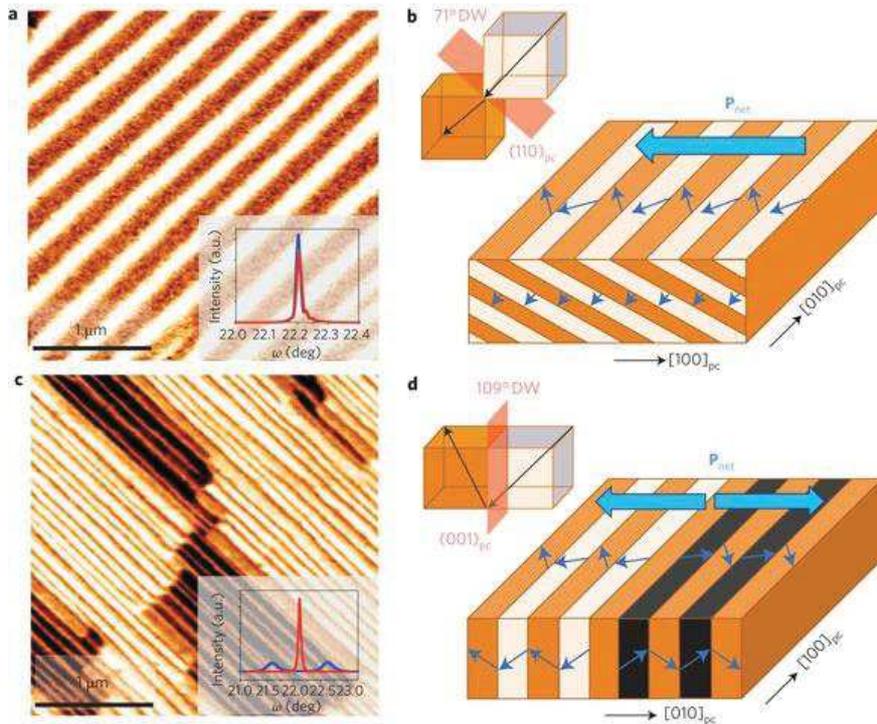


Fig.I-19 : (a) Image PFM des parois de domaine à 71° de BFO. (b) Schéma des parois de domaine à 71° de BFO avec les vecteurs polarisation au sein des différentes zones ainsi que la polarisation totale de l'échantillon. (c) Image PFM des parois de domaine à 109° de BFO. (d) Schéma des parois de domaine à 109° de BFO avec les vecteurs polarisation au sein des différentes zones ainsi que la polarisation totale de l'échantillon. Tiré de⁸¹.

I.4.2 Les jonctions de Schottky

Les jonctions de Schottky représentent une barrière d'énergie pour les électrons formés au sein d'une jonction métal/semi-conducteur (SC) de type n. Le niveau de Fermi du SC est plus haut (ce qui veut dire que le travail d'extraction ϕ_n est plus faible) que celui du métal. De manière analogue à une jonction métal/métal, quand la jonction métal/SC est créé les niveaux de Fermi s'alignent jusqu'à atteindre un équilibre. Cela mène à une charge positive sur le SC et une charge négative sur le métal (dû à l'excès en électrons) avec la création d'un potentiel. Quand un contact est formé entre deux métaux, les charges restent à la surface. Cela vient de la grande densité en électron des métaux (généralement de 10^{22} cm^{-3}). Par contre, quand le contact se crée entre un métal et un SC, les électrons sont enlevés de la surface et jusqu'à une certaine épaisseur dans le SC. Cela est dû à une faible densité de charge au niveau du SC (généralement 10^{17} cm^{-3}). Il y aura donc la formation d'une région de déplétion au sein du SC (Fig.I-20).

La région de déplétion s'étend profondément au sein du SC, et une courbure se crée entre les niveaux d'énergies du côté du SC en direction du champ électrique. Les bandes d'énergie se courbent donc du SC de type n au métal. (Fig.I-20). Il y a un potentiel de contact intégré au sein de la jonction de Schottky V_0 qui est donné par la différence entre les travaux d'extraction du métal et du SC tel que :

$$eV_0 = \phi_m - \phi_n$$

avec ϕ_m constant et ϕ_n qui dépend de la concentration en dopants.

Ceci représente la barrière pour les électrons pour aller du SC de type n vers le métal. Quand la jonction se forme les électrons migrent vers le métal créant une région de déplétion. Le potentiel de contact ainsi formé empêche la migration des électrons jusqu'au métal. Il existe aussi une barrière pour la migration des électrons du métal vers le SC, la barrière de Schottky (ϕ_B).

$$\phi_B = (\phi_m - \phi_n) + (E_c - E_{F_n}) = \phi_m - \chi_n$$

avec χ_n l'affinité électronique des SC de type n.

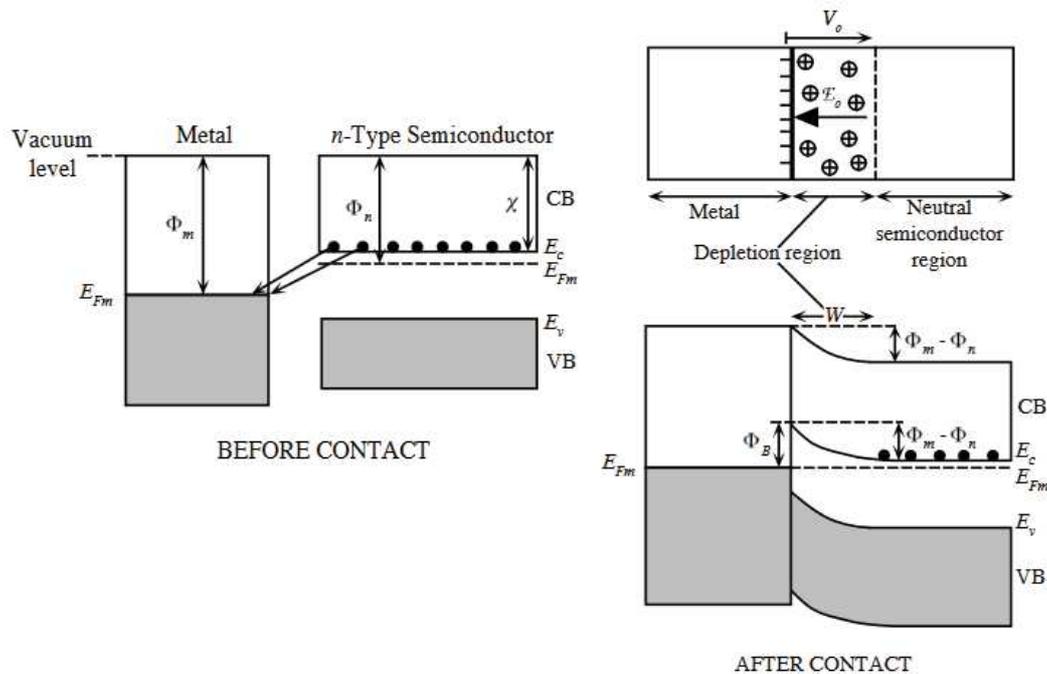


Fig.1-20 : Formation d'une jonction de Schottky entre un métal et un SC de type n quand $\phi_m > \phi_n$. Tiré de¹⁰¹.

Conclusion

La première partie de ce chapitre résume les principes de base du photovoltaïque. Dans un deuxième temps, les généralités sur les pérovskites sont présentées en allant de la description de leur structure jusqu'à leurs propriétés physiques. Ensuite, l'utilisation de pérovskites MF pour le PV est décrite en s'attardant plus particulièrement sur le BFO et le BFCO, le dernier étant le matériau principalement étudié lors de cette thèse. Pour finir, les propriétés macroscopiques du BFCO sont décrites en insistant sur la polarisation de celui-ci.

II. Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisations

II.1. Techniques d'élaboration

Pour obtenir des couches minces à l'aide de l'ablation laser pulsé il est important dans un premier temps de synthétiser le matériau d'intérêt sous forme de céramique.

II.1.1 Préparation des céramiques de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, BiFeO_3 et BiCrO_3

Les différentes céramiques ont été préparées à l'aide de deux voies de synthèses différentes : la voie sol-gel et la voie céramique. L'utilisation des deux techniques réside dans le fait que différents paramètres dans le produit final tel que le mélange chimique au niveau atomique, la taille des cristallites dans le produit final, la compacité de la cible, ne seront pas les mêmes et pourront impacter la qualité des couches minces déposées.

II.1.1.1 Préparation des céramiques par voie sol-gel

Les différentes céramiques de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO), BiFeO_3 (BFO) et BiCrO_3 (BCO) ont été synthétisées par voie sol-gel. Cette appellation vient de la contraction des termes « sol-gélification » qui veut dire que le système passe par un état liquide avec des espèces plus ou moins condensées avant d'atteindre l'état de gel. Le « sol » est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Le « gel », quant-à-lui, constitue un réseau d'oxyde gonflé par le solvant correspondant à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals. C'est un procédé qui s'effectue dans des conditions dites de *chimie douce*, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse.

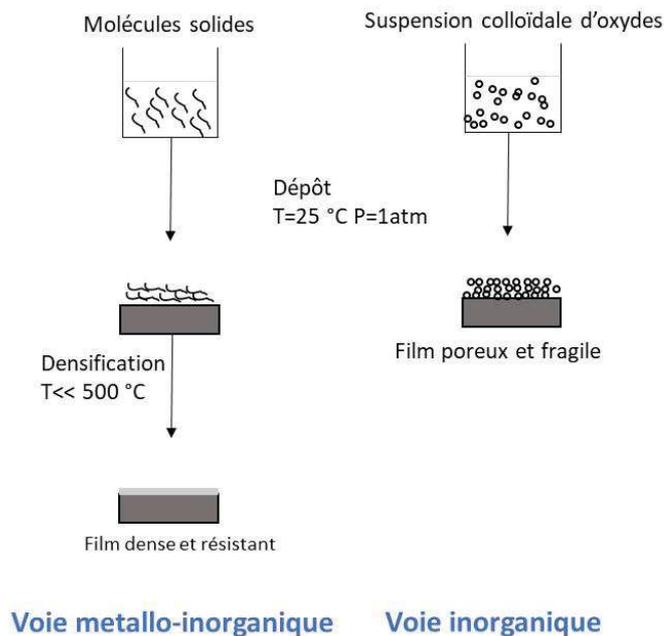


Fig.II.1 : Illustration des deux différentes voies de synthèse sol-gel.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel présentées en Fig.II.1. La première est une voie métal-organique obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. C'est une technique coûteuse, néanmoins elle permet un bon contrôle granulométrique. La deuxième est une voie inorganique obtenue à partir de sels métalliques en solution aqueuse. Cette voie est peu coûteuse mais très difficile à contrôler à cause des intermédiaires de réactions. C'est cependant cette

dernière voie qui est privilégiée dans la réalisation des matériaux céramiques, celle-ci permettant la synthèse de films poreux avec des grains de tailles uniforme.

Les nitrates des composés de départ sont mélangés dans des proportions stœchiométriques, auxquels sont ajoutés de l'acide citrique qui joue le rôle de complexant pour les différents cations et de l'éthylène glycol en excès afin d'éviter la cristallisation au sein de la solution. Afin d'évaporer l'eau, le mélange est chauffé sous agitation jusqu'à l'obtention d'une mélasse qui est ensuite chauffée dans un four à moufle. Une fois les solvants évaporés, une poudre est récupérée pour être ensuite broyée manuellement à l'aide d'un mortier et pilon en agate. La poudre collectée est ensuite chamottée. Cette étape est nécessaire pour obtenir un mélange homogène d'oxydes natifs amorphes. La poudre est à nouveau broyée manuellement avant d'être mise sous forme de pastille cylindrique (\varnothing 26 mm) à l'aide d'un liant organique et d'un moule de pressage. Le disque obtenu ainsi est ensuite fritté, ce qui permet de consolider l'ensemble de poudres fines en dessous de la température de fusion du matériau massif. La cible est alors plus compacte et plus résistante. Plusieurs paramètres peuvent influencer la qualité du frittage tel que la température, le temps de chauffage, la granulométrie de la poudre, la morphologie des grains, l'atmosphère utilisée ou même la pression.

II.1.1.2 Préparation des céramiques par voie céramique

Les différentes céramiques de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO), BiFeO_3 (BFO) et BiCrO_3 (BCO) ont aussi été synthétisées par voie céramique. C'est une méthode de synthèse par voie solide qui repose sur la réaction entre plusieurs oxydes sous formes de poudres, dans des proportions stœchiométriques, afin de former un nouveau produit à l'aide d'un ou plusieurs traitements thermiques (les oxydes ayant de très hautes températures de fusion pouvant aller jusqu'à 2 000°C). Cette méthode est composée de plusieurs étapes représentées en figure II.2 (a).

La phase des différents précurseurs est préalablement vérifiée à l'aide de la diffraction par rayons X sur poudres. Les différents précurseurs sont mélangés et broyés dans des proportions stœchiométriques afin d'obtenir un mélange homogène. En diminuant la taille des grains, la poudre devient plus réactive lors du traitement thermique impactant ainsi les différentes étapes de fabrication de la céramique. Le broyage peut être réalisé soit manuellement à l'aide d'un mortier et pilon en agate, soit à l'aide d'un broyeur planétaire. Dans ce dernier cas l'échantillon va être fragmenté par l'impact des billes de broyage dans des jarres en rotation. C'est une méthode qui peut être réalisée à sec, en milieu humide ou sous gaz inerte. Elle peut aussi être réalisée à l'aide d'un broyeur à vibration (vibro broyeur), où des mouvements horizontaux pouvant atteindre une fréquence de 60 Hz entraînent des chocs entre des billes, la paroi du récipient et les réactifs introduits. Dans le cadre de cette thèse, la méthode de broyage utilisée est une attrition. C'est une méthode de broyage basée sur l'utilisation de billes très dures en zircone (\varnothing 1,15 mm) qui présentent une énergie cinétique élevée permettant une bonne dispersion, en exerçant un cisaillement des grains de poudre qui entraîne une diminution de la taille de ceux-ci. L'attrition se fait en milieu humide dans un solvant choisi en fonction du potentiel zêta des précurseurs. Ce potentiel est une charge de surface qui permet de comprendre et de prédire les interactions entre les différentes particules en suspension. Pour obtenir un système stable entre différents types de particules en suspension, leur charge doit être de même signe et de valeur suffisante pour qu'elles se repoussent sans quoi les forces attractives seront prépondérantes et les particules s'agrégeront. L'attrition se fait à température ambiante stabilisée à l'aide d'un système de refroidissement pour compenser l'échauffement dû aux frottements des billes. Le temps de broyage optimal peut être déterminé à

l'aide de la granulométrie, en effet un temps de broyage trop long provoque une usure des billes trop importante ce qui peut entraîner une pollution du mélange entre la poudre à broyer et le solvant, encore appelé barbotine.¹⁰²⁻¹⁰⁵

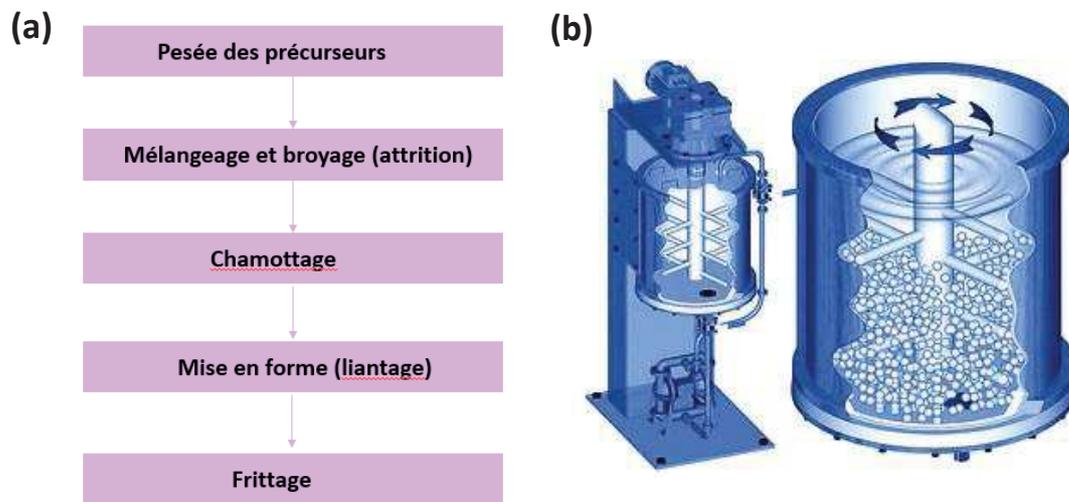


Figure.II.2: Illustration des étapes de la synthèse par voie céramique (a) et schéma d'un attriteur (b)¹⁰⁶

Un schéma du dispositif est représenté en figure II.2 (b). Celui-ci est composé d'une jarre en téflon avec un bras rotatif permettant le mouvement des billes et de la barbotine. La barbotine est ensuite récupérée à l'aide d'un tamis et séchée à l'étuve jusqu'à évaporation complète du solvant. La poudre sèche subit un premier traitement thermique, le chamottage, qui permet d'obtenir la phase recherchée. La poudre ainsi formée est à nouveau broyée, cette fois-ci manuellement afin de casser les agglomérats pouvant s'être formés. Afin d'améliorer la tenue mécanique, un liant organique est ajouté au mélange et l'ensemble est mis en forme à l'aide d'un moule de pressage qui permet d'obtenir une pastille cylindrique.

Afin d'obtenir une céramique dense et résistante, il est nécessaire de passer par une étape de frittage qui permet de consolider les grains de poudre entre eux. Dans le cas des matériaux synthétisés par voie céramique, le frittage ne sera pas un frittage classique comme expliqué en II.1.1.1 mais un frittage flash, ou encore Spark Plasma Sintering (SPS) en anglais. Cette méthode est associée à l'effet Joules afin de chauffer la poudre compactée à l'intérieur d'un creuset entre deux électrodes en graphite sous atmosphère inerte ou vide. L'ensemble est soumis à une pression pouvant aller jusqu'à plusieurs MPa à l'aide d'une presse hydraulique. Un courant va être appliqué entre les deux électrodes et c'est la résistance électrique de la poudre qui va permettre d'augmenter sa température très rapidement. Contrairement au frittage classique qui peut durer plusieurs heures, voir jours, le frittage flash permet de réduire la durée totale du processus à une trentaine de minutes. La rapidité du chauffage et du refroidissement permet d'optimiser les propriétés mécaniques de la céramique en limitant la croissance des grains et en préservant donc la finesse de la microstructure du matériau.¹⁰⁷

II.1.2 Croissance des couches minces par ablation laser pulsé

Le dépôt de couches minces par ablation laser pulsé ou pulsed laser deposition (PLD) est une technique physique basée sur l'interaction entre la matière et un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau laser est focalisé sur la cible, constitué du matériau à déposer sous forme de couches

minces. Des atomes, ions, amas d'atomes vont être éjectés de la cible et rester confinés près de la surface dans une couche appelée couche de Knudsen¹⁰⁸. La forte densité de particules au niveau de cette couche va favoriser les collisions entre elles et ainsi mener à une augmentation de la température locale au niveau de la cible. Les collisions des particules couplées à l'absorption du faisceau laser mènent à la création d'un plasma, encore connu sous le nom de plume qui est un mélange d'atomes neutres, d'ions, de clusters et d'électrons. Le plasma va s'étendre et permettre le transport des particules de la cible jusqu'au substrat monocristallin placé en face comme montré sur la figure II.3. Le laser utilisé est un laser de type Excimer KrF (Coherent COMPex Pro 102F) de longueur d'onde 248 nm (figure II.3). L'utilisation d'une longueur d'onde courte a pour avantage de maximiser l'absorption par le matériau et donc de minimiser l'échauffement par transfert thermique et la profondeur de pénétration de l'énergie transférée.

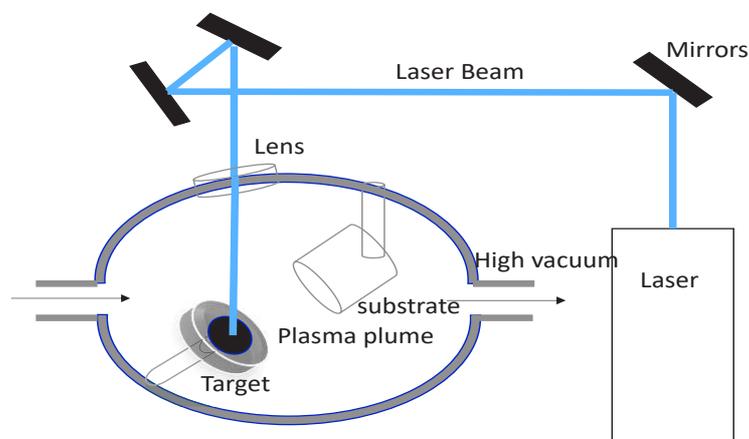


Figure.II.3 : Schéma de principe de l'ablation laser pulsé.

Le dépôt de couches minces par ablation laser pulsé a l'avantage d'être facile à réaliser et permet de choisir un large panel de températures (jusqu'à 1000 °C) et d'environnements (sous vide, oxygène, azote, ...) de dépôt. Le transfert de matière est quasi stœchiométrique entre la cible et la couche. La cible est plus enrichie en Bi, celui-ci étant volatile cet enrichissement permet ainsi d'obtenir la stœchiométrie désirée sur la couche mince.

Dans le cadre de cette thèse des co-dépôts ont également été réalisés. Il serait en effet possible d'obtenir le matériau $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ à l'aide de deux demi cibles de BiFeO_3 et BiCrO_3 placées côte à côte. De cette manière, le laser peut ablater les deux demi cibles à tour de rôle et donc permettre une croissance alternée de couches monoatomique de BFO et de BCO suivant la direction cristalline [111]_c.

II.2 Méthodes de caractérisation

II.2.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une des techniques de caractérisation de base des matériaux que ce soit sous forme massive ou couche mince. Pour les poudres, ces caractérisations sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre D8 Discover-Advance de Bruker équipé d'une anode de Cuivre (40 kV, 30 mA, $\lambda_{\text{Cu}} = 1,540598 \text{ \AA}$). Les caractérisations par DRX sur couche mince, quant à

elles, sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre Smartlab Rigaku. Ce diffractomètre est équipé d'une anode tournante de Cuivre (9 kW, $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0.154056 \text{ nm}$) ainsi que d'un faisceau parallèle et monochromatisé à l'aide d'une succession de deux monocristaux de germanium orientés (220). Le diffractomètre possède cinq axes de rotation (ω , 2θ , χ , ϕ et $2\theta\chi$) (Fig.II.4) dont le dernier décrit la rotation du détecteur autour de l'axe ϕ pour $\chi=0$ et permet donc les mesures dans le plan.

Ce diffractomètre permet de réaliser une large gamme de mesures telle que décrites dans les parties suivantes :

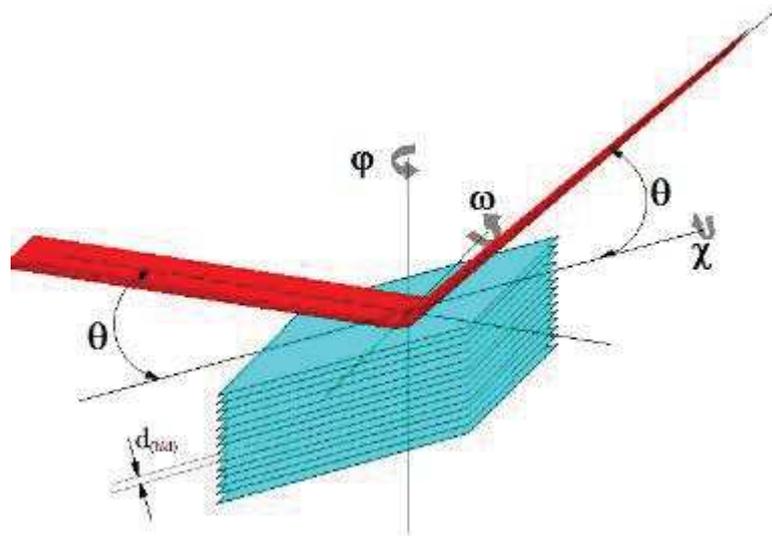


Fig.II.4 : Diffraction par une famille de plans d'un monocristal.¹⁰⁹

II.2.1.1 Diffraction des rayons X en mode θ - 2θ

La diffraction des rayons X en mode θ - 2θ est la seule configuration de diffraction qui en plus de s'appliquer pour les couches minces s'applique aussi pour la diffraction sur poudre.

Celle-ci suit, elle aussi, la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda$$

où d_{hkl} correspond à la distance inter-réticulaire entre les plans de la famille (hkl), θ à l'angle de Bragg, λ à la longueur d'onde du faisceau de rayons X et n à l'ordre de la réflexion.

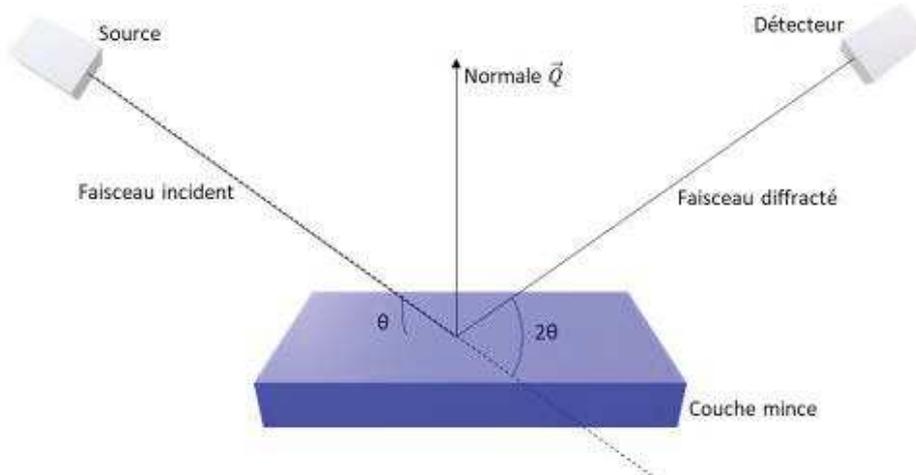


Figure II.5 : Schéma de la technique de diffraction des rayons X en configuration symétrique θ - 2θ .

C'est une mesure en mode symétrique, ce qui veut dire que les angles entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident, et le faisceau diffracté et la surface de l'échantillon sont égaux comme montré sur la figure II.5.

Le vecteur de diffraction \vec{Q} étant normal à la surface de l'échantillon, la mesure ne nous renseigne que sur les plans parallèles à cette surface. A l'aide du diffractogramme obtenu, il est possible de remonter aux distances entre les plans cristallins, calculer les paramètres de maille hors du plan, de déterminer la largeur à mi-hauteur ainsi que de déterminer la taille des cristallites.

II.2.1.2 La réflectométrie par rayons X

La réflectométrie par rayons X est une mesure de diffraction en incidence rasante qui permet de déterminer à la fois l'épaisseur, la rugosité et la densité d'un matériau en couche mince. Cette mesure permet d'observer les interférences entre le faisceau réfléchi au niveau de l'interface couche mince-substrat et une autre partie du faisceau se réfléchi à la surface de la couche mince. Ces interférences vont se manifester sous la forme d'oscillations de l'intensité du signal résultant, encore connues sous le nom de franges de Kiessig observable en Fig.II.6.

La détermination des différentes caractéristiques du matériau se fait par l'ajustement de la courbe obtenue expérimentalement avec un modèle théorique à l'aide du logiciel GlobalFit développé par la société Rigaku.

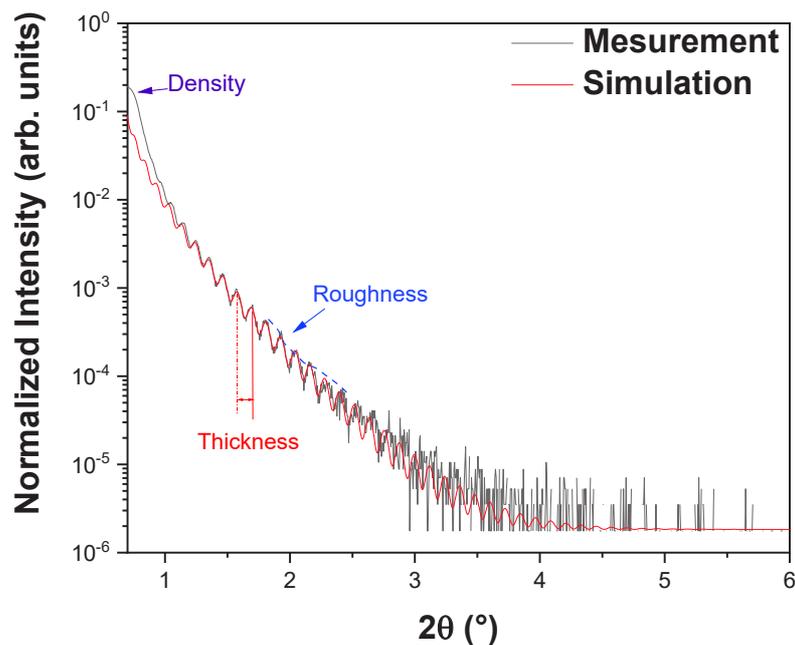


Figure II.6: Exemple d'une courbe de réflectométrie par rayons X d'une couche mince de BCO (épaisseur 72 nm, densité de 5.0g/cm³, rugosité de 0.8 nm) déposée sur du STO (100).

La figure II.6 donne un exemple de courbe obtenue à l'aide de la réflectométrie par rayons X. La période des oscillations permet de déterminer l'épaisseur de la couche étudiée (plus l'échantillon est épais plus la période d'oscillation sera faible), la rugosité aux interfaces va dépendre de l'inflexion de la courbe tandis que la densité de la couche est déterminée par le point d'inflexion marquant la fin du plateau de réflexion totale ainsi que par l'amplitude des oscillations.

Cette technique peut être utilisée pour des dépôts de couches minces uniques ainsi que pour des multicouches où le diffractogramme sera une superposition des signaux de chaque interface constituant la multicouche.

II.2.1.3 ϕ -scans

Comme pour la diffraction des rayons X en mode Θ - 2Θ , cette mesure est réalisée à la fois sur les plans du substrat et sur les plans de la couche mince afin d'en déterminer une éventuelle relation d'épitaxie. L'ensemble des plans décrits par une même distance interréticulaire et possédant des angles égaux entre le plan et la surface de l'échantillon sont mesurés. L'intensité d'une réflexion avec des angles 2θ et ω fixes couplés à une rotation ϕ est suivie (Fig.II.4).

II.2.1.4 Cartographie du réseau réciproque

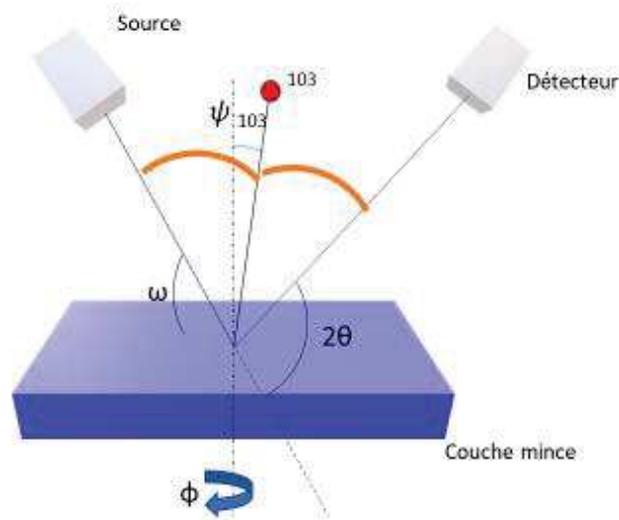


Figure II.7 : Schéma de la configuration asymétrique de la cartographie du réseau réciproque autour du nœud 103.

La cartographie du réseau réciproque permet de déterminer les paramètres de maille dans le plan des couches minces déposées. C'est une mesure asymétrique ($\chi = 0^\circ$) où une série de mesures ω - 2θ est réalisée sur une réflexion hkl à différentes valeurs d'angles ψ autour de la position théorique de la réflexion. Une cartographie en 2 dimensions est alors obtenue et permet de déterminer deux composantes du vecteur du réseau réciproque, une dans le plan $Q_{||}$ et une hors du plan Q_{\perp} à partir des relations suivantes :

$$Q_{||} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \sin \psi = \frac{1}{b}$$

$$Q_{\perp} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \cos \psi = \frac{1}{c}$$

Les composantes $Q_{||}$ et Q_{\perp} sont respectivement inversement proportionnelles aux paramètres de maille dans et hors du plan.

II.2.2 Les caractérisations microscopiques

La microscopie est un outil complémentaire aux DRX qui permet d'analyser les propriétés locales ainsi que la morphologie des couches minces.

II.2.2.1 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) est une microscopie à sonde locale à très haute résolution permettant de mesurer la topographie ainsi que les propriétés électriques, magnétiques, optiques, chimiques, mécaniques, etc. de la surface d'un échantillon ainsi que sa rugosité.

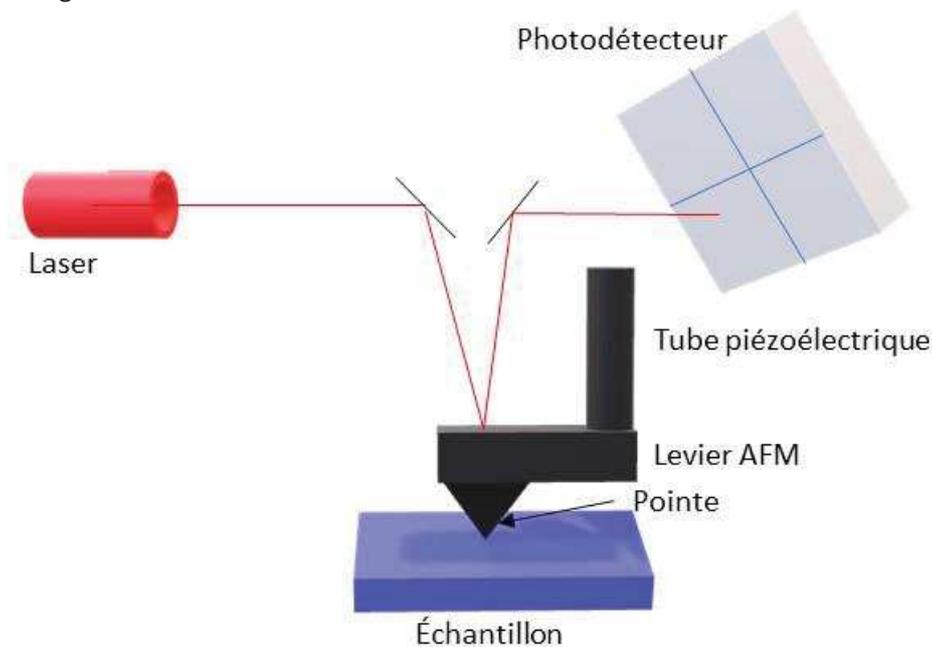


Figure II.8 : Schéma d'un microscope à force atomique

La surface d'un échantillon est analysée point par point grâce à un balayage par une pointe. Cette technique repose sur l'exploitation de l'interaction entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. La pointe est placée à l'extrémité d'un micro-levier flexible qui peut se déplacer dans toutes les directions de l'espace grâce au tube piézoélectrique. Quand la pointe est proche de la surface, les forces d'interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon provoquent une déviation du levier qui suit la loi de Hooke $F = k \cdot d$, où k représente la constante de raideur du levier. L'analyse de ces déviations à l'aide du photodétecteur permet de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon. Cette technique permet de visualiser des zones allant de quelques nanomètres à quelques microns (Fig.II.8).

L'AFM se décline sous trois modes :

- Le mode contact qui utilise des forces répulsives, mode dans lequel la pointe appuie sur la surface de l'échantillon. La pointe est alors repoussée du fait du principe de Pauli et le levier est infléchi. Les informations collectées sur le photodétecteur permettent de déterminer la topographie de la surface.

- Le mode contact intermittent (Tapping mode). Dans ce mode, le levier est excité à sa fréquence de résonance résultant en une grande amplitude d'oscillation de celui-ci. Cette amplitude est mesurée en permanence à l'aide d'une photodiode, et l'excitation est constamment ajustée pour maintenir l'amplitude d'oscillation constante. En effet, lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation diminue, et cette diminution est directement dépendante de la distance pointe-échantillon. La hauteur de la pointe est alors automatiquement réajustée pour maintenir l'amplitude d'oscillation au niveau initialement défini, ce qui permet in fine de déterminer la topographie de la surface.
- Le mode non-contact qui utilise des forces attractives. La pointe n'est pas en contact de l'échantillon et le levier oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. La pointe reste à une distance fixe de la surface de l'échantillon et la déviation du levier n'est due qu'aux interactions attractives entre la pointe et la surface de l'échantillon.

Les microscopes atomiques à force atomique utilisés sont le Dimension Icon de Bruker et le Park system XE7 de Park.

II.2.2.2 La microscopie à force piézoélectrique

La microscopie à force piézoélectrique (PFM) a pour but de mettre en évidence localement la ferroélectricité dans un échantillon diélectrique en caractérisant sa réponse piézoélectrique locale. Cette technique permet l'observation des domaines ferroélectriques, leur écriture ainsi que l'acquisition de cycles d'hystérèse. C'est une adaptation de l'AFM où une pointe conductrice (recouverte d'une couche métallique : Au, Ir, Pt, ...) est utilisée pour permettre l'application d'un champ électrique en mode contact.

La surface de l'échantillon est balayée à l'aide d'une pointe conductrice tout en appliquant une tension alternative (V_{ac}) entre la pointe et l'échantillon (lui-même aussi conducteur grâce au substrat). Le champ électrique résultant induit une déformation de l'échantillon par effet piézoélectrique (observable sur la Fig.II.9).

Des domaines ferroélectriques peuvent aussi être écrits à l'aide de l'application d'une tension continue entre l'électrode inférieure et la pointe conductrice en balayant la zone à polariser. La tension continue appliquée est plus large que la (petite) V_{ac} utilisée pour détecter et visualiser les domaines ferroélectriques. Il est donc possible d'écrire au sein de l'échantillon des bandes consécutives de polarisation opposées comme en Figure II.10. Au sein d'un composé ferroélectrique, la phase de deux domaines ayant une polarisation spontanée opposées diffère de 180° alors que l'amplitude est constante dans toute la région balayée (mis à part au niveau des parois de domaines dans lesquelles celle-ci s'annule).

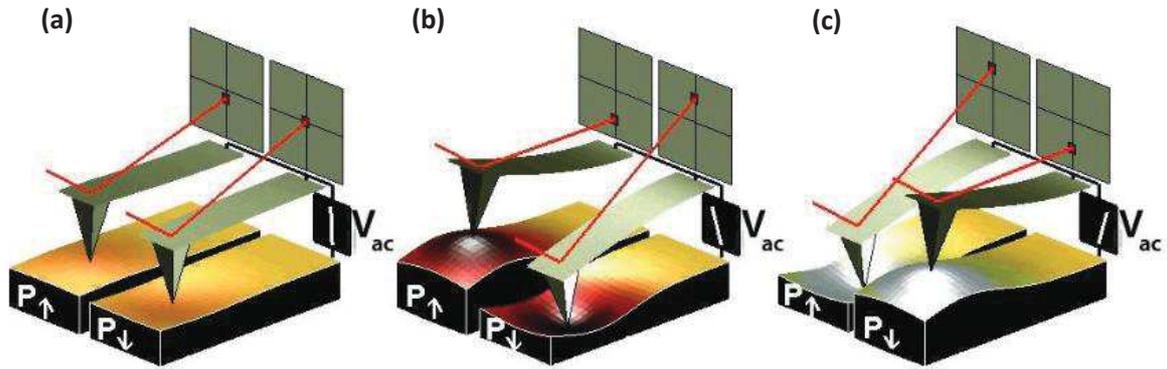


Figure II.9 : Schéma du principe du PFM pour l'imagerie des domaines ferroélectriques¹¹⁰. (a) Etat initial de la surface et de la pointe conductrice avant l'application d'une tension alternative (V_{ac}), (b) déflexion de la pointe dans le cas où $V_{ac} < 0$ et (c) déflexion de la pointe dans le cas où $V_{ac} > 0$.

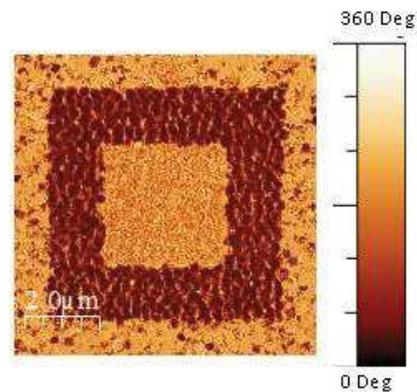


Figure II.10 : Image de phase en PFM ($8 \times 8 \mu\text{m}^2$) d'une couche de BFCO déposée sur du LSMO/STO après l'application d'une tension de +8 V (grand carré de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$) et après application d'une tension de -8 V (petit carré de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$).

Le microscope à force piézoélectrique utilisé est un microscope Bruker Icon équipé d'un contrôleur Nanoscope V.

II.2.2.3 La microscopie à force atomique conductrice

La microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) est un mode d'imagerie dérivé de l'AFM (décrit en II.2.2.1). Ici, une pointe conductrice sonde, en mode contact, les variations locales du courant de l'échantillon en appliquant une tension entre la pointe et la surface de l'échantillon. Cette technique permet d'étudier la conductivité d'un échantillon et imager ses propriétés électriques comme le transport de charge et la distribution des charges à l'échelle nanométrique dans une gamme de courant allant de 2 pA à 1 μA.

Cette technique peut être exploitée de deux manières :

- La pointe AFM est fixe en un point sur la surface et une rampe de tension est appliquée ce qui permet d'acquérir des courbes de courant-tension (I-V) de différentes régions de l'échantillon.
- En appliquant une tension constante entre la pointe et l'échantillon, le courant collecté peut être cartographié en même temps que la topographie de surface de l'échantillon.

Dans le cadre de cette thèse des mesures de cartographies de courant suivies par des mesures courant-tension (I-V) ont pu être réalisées à l'aide d'un développement instrumental spécifique qui permet de réaliser ses mesures sous illumination. A l'extérieur du bâti AFM, un laser à lumière blanche émet de la lumière qui sera ensuite redirigée vers un monochromateur qui permet de varier la longueur d'onde entre 450 et 800 nm (NKT Photonics, fianium SC400-4). Les miroirs interne au laser sont réglés de telle sorte à obtenir le maximum de puissance en sortie de laser. Le faisceau laser traverse ensuite une lame circulaire à opacité progressive qui permet d'ajuster le plus finement possible la puissance du laser de façon continue. La lumière peut ensuite être modulée (jusqu'à 750 Hz) ce qui permet d'étudier les effets photo-induits transitoires et d'amplifier la détection de faibles signaux une fois couplés avec un système de « lock-in ». Une lentille est placée à la fin du montage afin de focaliser le faisceau laser dans une fibre optique ce qui permet de le rediriger à l'intérieur du bâti AFM. L'échantillon étudié est placé à l'intérieur du bâti AFM sur la platine du microscope qui permet de fixer les instruments d'optiques nécessaire aux mesures, notamment la fibre optique qui permet au faisceau de se diffuser à l'intérieur du bâti. Une partie de ce faisceau est ensuite dévié vers une photodiode grâce à une lame en verre qui permet ainsi de mesurer et contrôler la puissance laser utilisée au plus proche de l'échantillon. Le faisceau est finalement réfléchi par un miroir vers une lentille grossièrement focalisée sur l'échantillon. Cette lentille permet d'augmenter la puissance lumineuse reçu en un point assez précis de l'échantillon afin d'augmenter les effets photo-induits. L'illumination de l'échantillon peut se faire en transmission ou en réflexion selon l'opacité de la bottom électrode, dans le cadre de cette thèse celle-ci a été effectuée uniquement en réflexion. Pour effectuer les mesures, la pointe métallique de l'AFM est placée au contact de l'échantillon au point où la lumière est focalisée. Différentes mesures peuvent ainsi être réalisées telles que la mesure du potentiel de surface en KPFM qui permet d'étudier la photo-tension qui se crée en surface sous illumination et le C-AFM qui permet de relever le courant qui traverse l'échantillon et de cette manière mesurer des courants et tensions PV. En modulant la lumière, il est aussi possible d'envoyer les mesures à un système « lock-in » calé sur la fréquence du modulateur afin d'augmenter le rapport signal/bruit. De cette manière il sera possible de cartographier les courants PV en temps réel à la surface de l'échantillon et ainsi corrélérer la topographie, l'état de polarisation et le courant PV. Dans ce montage, uniquement le photocourant qui traverse l'échantillon dans son épaisseur est mesuré.

II.2.2.4 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une puissante technique d'observation de la morphologie des surfaces des matériaux sous formes massique ou couche mince. Couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), elle permet aussi de déterminer et quantifier la composition chimique des matériaux. Cette technique se base sur l'interaction électron-matière où un faisceau d'électrons primaires est envoyé sur l'échantillon étudié ce qui génère une émission

d'électrons, de photons et de rayonnements nécessaires pour collecter les différentes informations concernant l'échantillon.

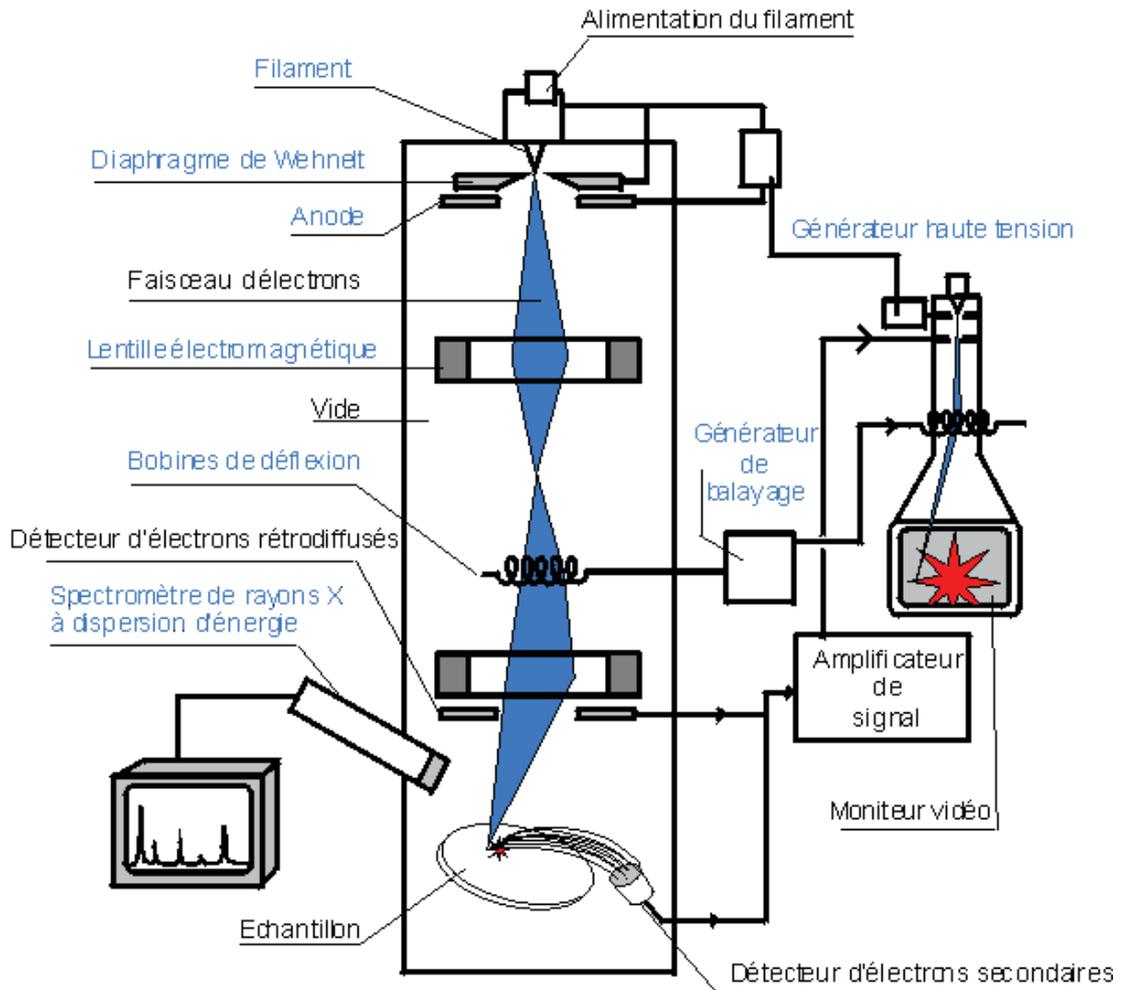


Fig.II.11 : Schéma du microscope électronique à balayage.¹¹¹

Un électron primaire du faisceau transmet une partie de son énergie à un électron faiblement lié à la bande de conduction de l'atome. Cet électron est ensuite éjecté créant ainsi l'émission d'un électron secondaire. Ces électrons possèdent une faible énergie ce qui leur permet d'être aisément déviés et collectés. Les électrons secondaires apportent une information sur la topographie de l'échantillon.

L'interaction entre le faisceau et le noyau des atomes du matériau étudié génère des électrons dits rétrodiffusés. Ces électrons présentent une forte énergie qui permet d'obtenir des informations sur les couches plus profondes du matériau. Les atomes lourds vont émettre plus d'électrons que les atomes légers et paraîtront ainsi plus clairs sur l'image collectée ce qui permet de distinguer les différentes phases de l'échantillon étudié.

Différents détecteurs sont utilisés pour collecter les électrons récupérés propre à chaque élément présent au sein du matériau. Le mode SEI (Second Electron Image) capte les électrons secondaires ce qui permet d'avoir une bonne définition des contours de la surface. Le mode LEI (Low Electron Image) permet de récupérer, en plus des électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés ce qui permet d'obtenir des informations sur le relief de l'échantillon étudié. Et enfin le mode

COMPO qui lui ne permet de capter uniquement les électrons rétrodiffusés permettant ainsi d'observer des contrastes sur l'image dû au numéro atomique des éléments étudiés.

Lors de l'analyse EDS, l'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes constituant le matériau étudié est propre à chaque élément. L'intensité du signal mesurée en fonction de son énergie permet de déterminer la composition du matériau étudié. La marge d'erreur de ce type de mesure est de l'ordre de 5% sur le pourcentage massique.

Dans le cadre de cette thèse, deux microscopes sont utilisés : un JEOL 6700F avec une source à émission de champ et GeminiSEM 500 de la marque Zeiss avec une source Schottky à émission de champ.

II.2.2.5 La microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique d'observation locale qui permet d'observer la structure des matériaux à l'échelle atomique. C'est une technique qui permet de déterminer la structure cristalline de l'échantillon, c'est-à-dire l'épaisseur des couches minces, leurs compositions, la morphologie, le mode de croissance cristalline, la présence de défauts structuraux ainsi que la qualité des interfaces. L'échantillon étudié est traversé par un faisceau d'électrons, ce qui explique qu'il doit être le plus mince possible (autour de 10 nm). C'est l'interaction entre les électrons du faisceau et le potentiel électronique local de l'échantillon qui permet la formation d'une image qui est ensuite agrandie et focalisée soit sur un écran fluorescent soit sur un écran CCD. L'échantillon est donc observé en transparence, d'où son nom à transmission. Le mode d'imagerie le plus souvent utilisé est le mode en champ clair où le contraste est obtenu par la diffusion des électrons dans l'échantillon étudié. De ce fait les échantillons épais ou encore les éléments présentant un rayon atomique plus élevé apparaissent plus sombres tandis que les zones sans échantillon ou avec des éléments légers apparaissent plus claires. Cette technique peut aussi se réaliser en mode champ sombre, qui est l'inverse du mode champ clair. Cette technique permet de combiner la grande résolution du microscope avec les informations de l'espace de Fourier (la diffraction). Il est aussi possible d'identifier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique.

Un autre mode d'imagerie très utilisé est le microscope électronique en transmission à balayage (METB), ou encore connu sous le nom de STEM pour scanning transmission electron microscopy en anglais. Pour le STEM, contrairement au MET classique, la sonde électronique est focalisée sur l'échantillon et l'image est formée par balayage. Cette technique est donc similaire au MEB (décrit en II.2.2.4) sauf qu'ici le volume d'interaction est beaucoup plus petit (l'échantillon étant plus mince). Les observations peuvent se faire en champ sombre ou en champ clair. Avec ce mode d'imagerie, il est possible d'effectuer une cartographie chimique de l'échantillon de deux manières différentes : soit en effectuant des études spectrales des pertes d'énergie, soit en analysant les rayons X émis par les atomes sous l'effet des électrons.

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) est une technique d'analyse qui se base sur l'utilisation de l'énergie de distribution des électrons qui passent au travers d'un échantillon mince pour analyser son contenu et créer une image avec des effets de contraste unique. Cette technique est directement incorporée dans le microscope MET et va utiliser des électrons très énergétique (60-300 kV) pour sonder l'échantillon. Ces électrons peuvent interagir de manière élastique (pas d'échange d'énergie) ou inélastique avec l'échantillon. Ce sont ces interactions qui

sont exploitées avec l'EELS. L'EELS permet donc d'observer le spectre des pertes d'énergie et donc d'estimer la composition élémentaire de l'échantillon ainsi que la proportion de ceux-ci.

La préparation des échantillons a été réalisée par faisceau d'ions focalisés (FIB), technique qui permet l'obtention d'un échantillon très mince requis pour l'analyse en MET. Le FIB est doté de deux canons, un canon à électrons qui permet d'imager la surface de l'échantillon sur le même principe que le MEB ainsi qu'un canon qui émet un faisceau d'ions Ga dont l'énergie et l'intensité sont variables. Le positionnement précis de ce faisceau rend possible la réalisation par érosion d'un motif ayant la forme désirée.

Le microscope utilisé est un JEOL 2100F (200 kV) équipé du mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) avec une résolution de 0.15 nm et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons ou spectromètre EELS (Energy Electron Loss Spectroscopy). Le traitement des images a été réalisé à l'aide du logiciel DigitalMicrograph.

II.2.3 Caractérisations magnétiques par magnétométrie SQUID-VSM

Le magnétomètre SQUID-VSM (Superconducting Quantum Interference Device) est un dispositif permettant de mesurer les propriétés magnétiques des échantillons sous forme de poudre ou couche mince. Le moment magnétique peut être mesuré à l'aide de l'induction électromagnétique. L'échantillon est placé dans une paille en plastique (diamagnétique) et oscille à l'intérieur d'une bobine supraconductrice couplée à une jonction de Josephson qui permet de détecter de faibles variations de flux magnétique. Ainsi, le moment magnétique de l'échantillon va induire une variation de flux magnétique et générer un courant électrique. Pour cette thèse le type de mesures réalisées correspond à des cycles d'hystérèses de l'aimantation en fonction du champ magnétique externe seront réalisés à des températures de 3K et 300K. Les mesures sont réalisées en configuration parallèle, c'est-à-dire que le champ appliqué est parallèle au plan des couches minces mesurées.

Le magnétomètre utilisé est un SQUID-MPMS3 de chez Quantum Design avec une gamme de température pouvant aller de 1,8 à 400 K pour des champs magnétiques pouvant atteindre 7 T.

II.2.4 Caractérisation optique à l'aide de la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible-proche Infra-Rouge est une technique très utilisée pour la caractérisation optique des couches minces, celle-ci permettant d'analyser la réflexion et/ou la transmission du matériau. Dans le cas des couches minces, les résultats collectés comprennent le matériau déposé ainsi que le substrat utilisé, ce qui suppose que les mesures en transmissions ne peuvent donc être réalisées que dans le cas où le substrat utilisé est transparent.

La technique consiste à envoyer un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon puis analyser la lumière transmise ou réfléctée. Dans le cas de la transmission les mesures se font à incidence normale tandis que dans le cas de la réflexion les mesures se font avec un angle de 8° par rapport à la normale. La lumière reçue par l'échantillon est diffusée dans toutes les directions. En plaçant un détecteur à un angle de 8° seule la réflexion spéculaire sera détectée. Pour mesurer la

réflexion diffuse et augmenter le petit angle solide du détecteur une sphère d'intégration avec un diamètre de 150 mm est utilisée. La sphère d'intégration est une cavité blanche qui permet de réfléchir la lumière diffusée jusqu'au détecteur. Celle-ci est surtout utilisée pour mesurer des échantillons qui ne sont pas transparents.

Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre LAMBDA 950 UV/Vis/NIR de Perkin-Elmer. Une lampe au deutérium et une lampe au tungstène produisent des longueurs d'ondes d'excitation entre 190 et 3300 nm.

A l'aide du spectre d'absorbance, il est possible de déterminer la valeur de la bande interdite. Il est important de noter que la courbe d'absorption est corrigée pour palier au changement de filtre à 860 nm. Un taux d'erreur est ainsi calculé comme suit :

$$\text{Erreur} = A(861) - A(859)$$

L'erreur est ensuite ajoutée à toutes les valeurs d'absorption comprises entre 1500 et 859 nm où :

$$A(x) = A(x) + (A(861) - A(859))$$

avec x la valeur de la longueur d'onde. La valeur de la bande interdite peut être déterminée à l'aide de la courbe de T_{auc} en traçant, pour un semi-conducteur à bande interdite directe, $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du rayonnement incident et $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie du rayonnement pour un semi-conducteur à bande interdite indirecte.

II.2.5 Spectrométrie de photoélectrons X

Les mesures de spectrométrie de photoélectrons X (XPS) ont été effectuées au sein de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) à Strasbourg par S. Zafeiratos et V. Papaefthymiou. Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre ultravide avec un analyseur d'électrons hémisphérique RESOLVE 120 MCD5. Une anode double à source de rayons X Al K α $h\nu=1486.6$ eV a été utilisée pour la radiation incidente. L'énergie de liaison (BE pour Binding Energy) a été calibrée en utilisant le pic du C 1s à 284.7 eV.

C'est une technique d'analyse de surface où les électrons émis par les atomes irradiés avec des photons X mous sont mesurés. Cette technique permet de sonder les niveaux d'énergie occupés dans la matière. En effet, chaque élément présente un spectre de photoémission qui lui est propre. Cette méthode est donc une analyse précise de la nature chimique d'un matériau donné ainsi que de l'état de valence des éléments du matériau. Le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons est mesuré. L'énergie de liaison des électrons est obtenue à l'aide de la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis avec un analyseur hémisphérique selon la relation :

$$h\nu = E_c + E_L + \phi$$

avec $h\nu$ l'énergie incidente du faisceau de rayons X, E_c l'énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon, E_L l'énergie de liaison de l'électron de l'atome et ϕ le travail de sortie.

Le spectre obtenu est composé de pics caractéristiques des éléments présents à la surface du matériau étudié. La concentration élémentaire en pourcentage atomique peut être obtenue en calculant l'aire sous chaque pic, celle-ci étant proportionnelle au nombre d'atomes émettant des électrons avec cette énergie de liaison particulière. En mesurant exactement la position des différents pics, il est aussi possible d'identifier avec précision l'état chimique des différents éléments

présents au sein du matériau. L'analyse qualitative peut se faire si l'élément a une concentration supérieure à 0,1 %. Pour une analyse quantitative, la concentration de l'élément doit être supérieure à 5 %.

Différents phénomènes peuvent ainsi être observés grâce à cette technique :

- L'effet de l'électronégativité. Cet effet est vu en grande partie au sein des oxydes qui possèdent des atomes d'oxygène, eux même fortement électronégatifs. L'atome électronégatif attire un électron en plus de l'électron de l'atome hôte. L'énergie nécessaire à l'émission de l'électron de l'atome hôte va donc augmenter. L'électron étant attiré par l'atome hôte ainsi que l'atome électronégatif, il aura besoin de plus d'énergie pour être émis. L'énergie de liaison de l'atome hôte sera donc déplacée vers une énergie légèrement plus importante.
- Le dédoublement des pics de l'énergie de liaison. Ce phénomène ne se produit que pour des états (nl) type $(nl_{l+1/2})$ et $(nl_{l-1/2})$ et non pour les pour les niveaux s ou $l=0$. C'est un phénomène dû au couplage spin-orbite entre les spins non appariés et le moment orbitalaire de l'état final. C'est un couplage qui apparaît quand la couche électronique est partiellement remplie, correspondant à une configuration peu stable. À l'aide du couplage spin-orbite il est donc possible d'obtenir une configuration des électrons en état stables.
Pour chaque couche électronique p, d et f il existe deux configurations stables : une correspondant à une couche plus qu'à demi remplie et une autre correspondant à une couche moins qu'à demi remplie.
Ce dédoublement des pics de l'énergie de liaison pour chaque orbital varie d'un élément à l'autre mais reste identique pour chaque élément. Cela signifie que malgré un déplacement de l'énergie dû à l'effet de l'électronégativité, la différence entre le dédoublement des pics des différentes orbitales reste la même. La configuration présentant le couplage le plus fort aura par conséquent l'énergie de liaison la plus faible.

II.2.6 Mesure des caractéristiques I-V sous simulateur solaire

La puissance électrique délivrée par une cellule PV correspond au produit de la tension (V) par le courant (I) généré par celle-ci. Les courbes I-V permettent de relever deux données importantes caractérisant les cellules PV :

- Le courant de court-circuit (I_{sc}) : qui représente le courant qui traverse la cellule PV lorsqu'elle est en condition de court-circuit ($V=0$).
- La tension en circuit-ouvert (V_{oc}) : qui représente la tension aux bornes de la cellule lorsqu'elle est en condition de circuit ouvert (le courant qui traverse la cellule est donc nul).

Le simulateur solaire quant-à-lui est un outil fondamental pour mesurer la réponse photovoltaïque d'une cellule solaire en condition réelle à l'aide d'une illumination de type soleil artificiel. L'échantillon étudié possède deux types de contact : une électrode inférieure, dans le cas présent le substrat Nb:STO, ainsi qu'une électrode supérieure, dans le cas présent des plots d'ITO. L'électrode inférieure de l'échantillon est posée sur une plaque en or et l'électrode supérieure est connectée au simulateur solaire à l'aide de fils métallique. Les courbes I-V sont enregistrées de -1.0 à +1.0 V avec (simulation de la lumière du soleil) et sans (dans une pièce sans éclairage) illumination,

une tension peut également être appliquée à l'échantillon avant la mesure. Le simulateur utilisé est un simulateur de classe AAA Oriel® Vérasol-2 LED Instrument, avec un spectre AM1.5G et une source de mesure Keithley 2461.

Conclusion

Ce chapitre décrit les méthodes d'élaboration et de caractérisation sur poudres et couches minces utilisées lors de ces travaux de thèse.

Dans la suite de ce travail, une comparaison entre la voie sol-gel et la voie céramique est réalisée pour la fabrication des différentes cibles utilisées. La croissance des couches minces, quant-à-elle, se fera à l'aide de l'ablation laser pulsé.

Les différentes techniques de caractérisation présentées dans ce chapitre permettront l'étude des différents paramètres du matériau tels que la structure cristalline, la morphologie, les propriétés électriques, les propriétés optiques, les propriétés magnétiques, etc. Ces techniques sont donc complémentaires pour la compréhension du matériau étudié.

III. Elaboration et caractérisation du matériau $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$: synthèse de poudres et croissance de couches minces

III.1 Préparation des cibles de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, BiFeO_3 et BiCrO_3

Dans le cadre de cette thèse, du $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO), du BiFeO_3 (BFO) et du BiCrO_3 (BCO) ont été synthétisés par voie sol-gel ainsi que par voie céramique. Ces trois matériaux serviront pour la fabrication de cibles nécessaire à l'obtention de couches minces de BFCO. Les couches sont obtenues soit à partir d'une cible monophasée de BFCO, soit par co-dépôt à partir de deux cibles de BFO et BCO. Cette méthode pourrait permettre de mieux contrôler l'homogénéité de la distribution du Fe et du Cr dans la couche, et ainsi améliorer l'ordre Fe-Cr comme il a pu être montré dans la littérature.^{79,112,113} Le but de ces différentes synthèses est de comparer la densité des cibles obtenues, une cible dense présentant des grains uniformes et homogènes étant primordiale pour la synthèse de couche minces avec les propriétés souhaitées et exemptes de gouttelettes.

III.1.1 Préparation des cibles de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, BiFeO_3 et BiCrO_3 par voie sol-gel

Les poudres de BFO, BCO et BFCO ont été synthétisés par voie sol-gel dont le principe est présenté en II.1.1.1. Des poudres commerciales de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 98%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 98%) et Bi_m (Prolabo) ont été utilisés en tant que précurseurs. Ces précurseurs ont été pesés dans des proportions stœchiométriques selon les équations suivantes :

- BFCO: $2.2 \text{Bi}_{(m)} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(aq)} + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(aq)} \rightarrow \text{Bi}_{2.2}\text{FeCrO}_{6(s)}$
- BFO: $1.1 \text{Bi}_{(m)} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(aq)} \rightarrow \text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_{3(s)}$
- BCO: $1.1 \text{Bi}_{(m)} + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(aq)} \rightarrow \text{Bi}_{1.1}\text{CrO}_{3(s)}$

Pour compenser la perte en bismuth dû à sa volatilité lors de la synthèse des couches minces, un excès de 10% en bismuth est ajouté au mélange de poudres pour chacun des matériaux synthétisés. Le bismuth métallique, dissout dans l'acide nitrique, les nitrates de fer et/ou chrome, l'acide citrique et l'éthylène glycol sont mélangés et chauffés sous agitation jusqu'à l'obtention d'une mélasse. Celle-ci est alors chauffée à 400 °C pendant une heure à l'aide d'un four à moufle sous air. Une poudre est obtenue qui est ensuite broyée manuellement puis chauffée à 650 °C pendant une heure. C'est l'étape de chamottage. La poudre est à nouveau broyée manuellement, en ajoutant quelques gouttes d'un liant organique, le (Rhodoviol©). La poudre ainsi obtenue est par la suite séchée afin d'évaporer la partie aqueuse du liant puis pressée sous forme de pastille cylindrique de 26 mm de diamètre par pressage uniaxial sous une pression de 100 bars. Les pastilles sont ensuite frittées à 730 °C pendant 1h30 dans un four à moufle sous air. Pendant le frittage, les pastilles sont recouvertes d'un creuset en alumine afin d'éviter au maximum l'évaporation du bismuth de la cible.

III.1.2 Caractérisations structurales des poudres synthétisées par voie sol-gel

Avant de pouvoir utiliser les différents matériaux massifs obtenus comme cible pour la PLD, il est primordial de les caractériser à l'aide de la diffraction par rayons X ainsi que par la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie. Les mesures permettant de vérifier la présence de la phase souhaitée, l'existence de phases parasites selon le cas, ainsi que la composition chimique et la compacité de la cible.

La structure cristalline des échantillons sous forme de poudres a été étudiée par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano (Fig.III.1). Pour le BFCO synthétisé par voie sol-gel (Fig.III.1(a)) la phase attendue de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (JCPDS 04-011-8839) est majoritairement présente ainsi que des traces des précurseurs Fe_2O_3 (JCPDS 01-085-3769)(α), Cr_2O_3 (JCPDS 00-059-0308)(β) et Bi_2O_3

(JCPDS 01-072-0398)(γ), cela malgré le frittage de la cible. Les pics des différentes phases de $\text{Bi}_{1.25}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{20}$ (JCPDS 04-008-8064)(*) et $\text{Bi}_6(\text{CrO}_4)_2\text{O}_7$ (JCPDS 04-010-4501)(•) sont également présents.

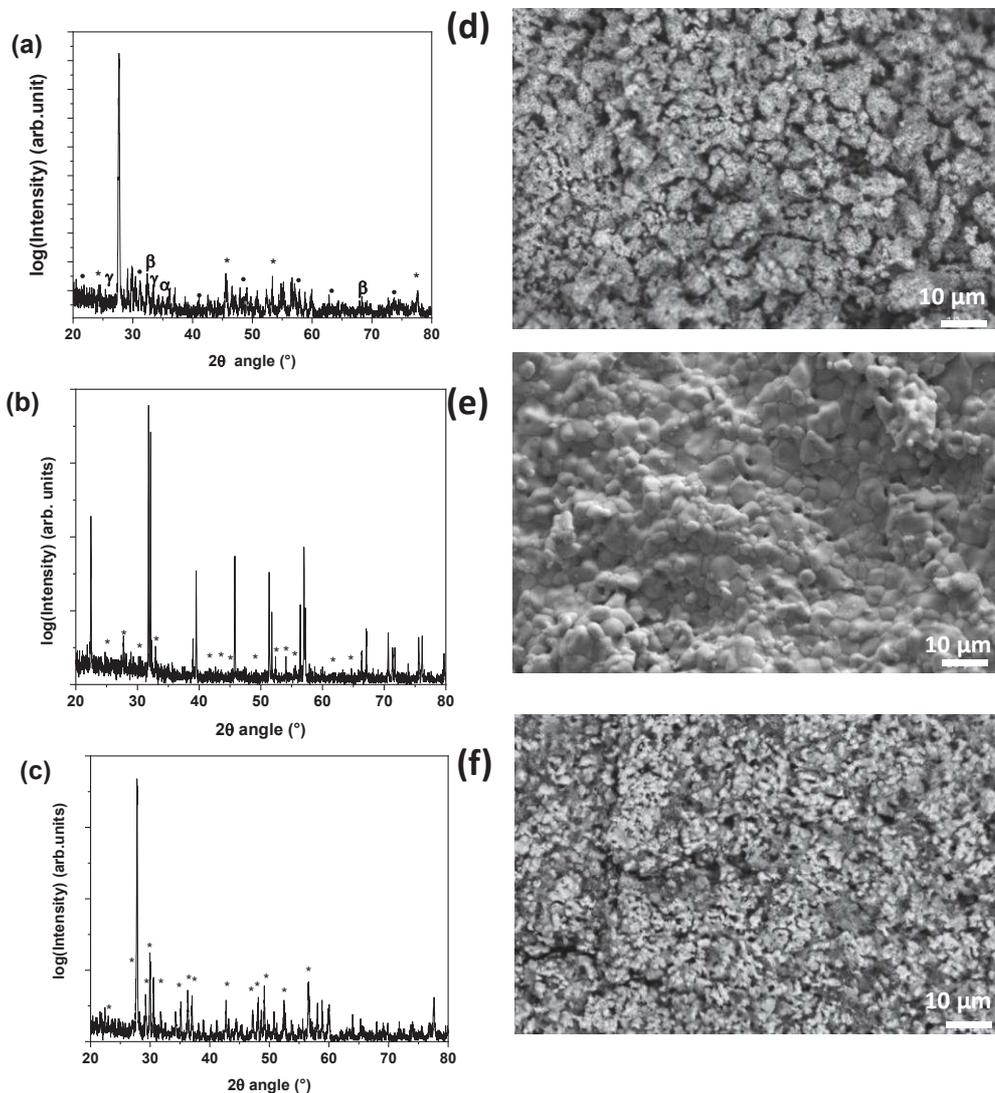


Fig.III.1 : Diffractogrammes des poudres synthétisées par voie sol-gel après frittage (a) BFCO, où α représente le Fe_2O_3 (JCPDS 01-085-3769), β représente le Cr_2O_3 (JCPDS 00-059-0308), γ représente le Bi_2O_3 (JCPDS 01-072-0398), * représente la phase de $\text{Bi}_{1.25}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{20}$ (JCPDS 04-008-8064) et • représentent la phase de $\text{Bi}_6(\text{CrO}_4)_2\text{O}_7$ (JCPDS 04-010-4501); (b) BFO où * représente la phase de $\text{Bi}_{1.25}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{20}$ (JCPDS 04-008-8064); (c) BCO où * représente la phase de $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (JCPDS 00-056-0738). Image MEB des matériaux frittés synthétisées par voie sol-gel (d) BFCO, (e) BFO et (f) BCO.

Pour le BFO synthétisé par voie sol-gel (Fig.III.1(b)) la phase attendue de BiFeO_3 (JCPDS 04-009-2327) est majoritairement présente, ainsi que des traces de $\text{Bi}_{1.25}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{20}$ (JCPDS 04-008-8064) (*).

Pour le BCO synthétisée par voie sol-gel (Fig.III.1(c)) la phase attendue de BiCrO_3 (JCPDS 04-011-8838) est majoritairement présente, ainsi que des traces de $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (JCPDS 00-056-0738)(*). Dû à l'excès de bismuth souhaité au sein des trois matériaux, il était attendu de ne pas avoir des cibles monophasées de BFCO, BFO et BCO pure.

La morphologie, la microstructure et la composition des matériaux synthétisés par voie sol-gel après frittage ont été étudiées au microscope électronique à balayage (Fig.III.1 (d), (e) et (f)).

Les trois cibles apparaissent comme peu denses (Fig.III.1 (d), (e) et (f)), ce qui peut générer des risques de *splashing* (gouttelettes et agrégats de grande dimension éjectés vers la couche lors de l'interaction faisceau laser-cible) durant le dépôt par PLD. Le taux de frittage, impactant la densité, est limité par la température de frittage de 730 °C ($T_f(\text{Bi}_2\text{O}_3)=817$ °C) qui est trop basse pour fusionner efficacement les grains entre eux.

La stœchiométrie des trois matériaux a pu être déterminée à l'aide de la spectroscopie à dispersion d'énergie présentant une marge d'erreur de $\pm 5\%$ liée à la mesure, aux approximations faites dans l'évaluation de la concentration et du microscope utilisé. Le BFCO présente une stœchiométrie de $\text{Bi}_{2.0}\text{Fe}_{1.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_x$ (le nombre d'atomes d'oxygène ne pouvant être estimé) proche de celle attendue ($\text{Bi}_{2.2}\text{Fe}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_6$). Le BFO, présente une stœchiométrie de $\text{Bi}_{1.1}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_x$, identique à celle attendue. Le BCO, quant-à-lui, présente une stœchiométrie de $\text{Bi}_{0.9}\text{Cr}_{1.2}\text{O}_x$ proche de la stœchiométrie attendue ($\text{Bi}_{1.1}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_3$). Les trois matériaux synthétisés par voie sol-gel peuvent donc être utilisés comme cibles pour les dépôts par ablation laser pulsé.

III.1.3 Préparation des cibles de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, BiFeO_3 et BiCrO_3 par voie céramique

Les matériaux massifs de BFO, BCO et BFCO ont aussi été synthétisés par voie céramique dont le principe est présenté en II.1.1.2. Pour obtenir des pastilles cylindriques avec une masse de 5g, des poudres commerciales de Fe_2O_3 (Strem Chemicals, 99.8 %), Bi_2O_3 (Acros Organic, 99.9 %) et Cr_2O_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$) ont été pesées dans des proportions stœchiométriques selon les équations :

- BFCO: $1.1 \text{Bi}_2\text{O}_{3(s)} + 0.5 \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 0.5 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow \text{Bi}_{2.2}\text{FeCrO}_{6(s)}$
- BFO: $0.55 \text{Bi}_2\text{O}_{3(s)} + 0.5 \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow \text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_{3(s)}$
- BCO: $0.55 \text{Bi}_2\text{O}_{3(s)} + 0.5 \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow \text{Bi}_{1.1}\text{CrO}_{3(s)}$

Comme pour la méthode sol-gel, afin de compenser la perte en bismuth due à sa volatilité, un excès de 10% en bismuth est ajouté au mélange de poudres pour chaque matériau massif synthétisé. Le mélange de poudre est ensuite broyé par attrition pendant une heure dans une solution aqueuse d'ammoniaque à pH=9, celle-ci permettant une dispersion homogène des poudres lors du broyage. La poudre obtenue est ensuite chamottée à 650 °C pendant une heure sous air à l'aide d'un four à moufle. La poudre récupérée a été envoyée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour un frittage flash (pression de 30 MPa, température de 600 °C pendant 10 minutes). Les cibles obtenues sont chauffées à 500 °C pendant 10 heures puis polies afin d'enlever le film de carbone ainsi que PAPYEX®, résidu du frittage flash.

III.1.4 Caractérisation structurales des poudres synthétisées par voie céramique

Une étude par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano a été réalisée afin d'analyser la structure cristalline des échantillons (Fig.III.2).

Les trois matériaux présentent majoritairement la phase souhaitée : de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (JCPDS 04-011-8839) pour le BFCO (Fig.III.2(a)), BiFeO_3 (JCPDS 04-009-2327) pour le BFO (Fig.III.2(b)) et BiCrO_3 (JCPDS 04-011-8838) pour le BCO (Fig.III.2(c)). Malgré le frittage flash, des traces de précurseurs tels que le Bi_2O_3 (JCPDS 01-072-0398) et/ou le Fe_2O_3 (JCPDS 01-085-3769) et/ou le Cr_2O_3 (JCPDS 00-059-0308) restent présentes au sein des différents matériaux. Comme pour la méthode sol-gel, les cibles

obtenues ne sont pas monophasées dû à l'excès de bismuth au sein des matériaux. En plus des traces des précurseurs présents dans chaque matériau, différentes phases peuvent aussi y être retrouvées telles que le $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (JCPDS 00-056-0738) pour le BFCO (Fig.III.2(a)) et le $\text{Bi}_{12}\text{FeO}_{20}$ (JCPDS 04-002-5375) pour le BFO (Fig.III.2(b)).

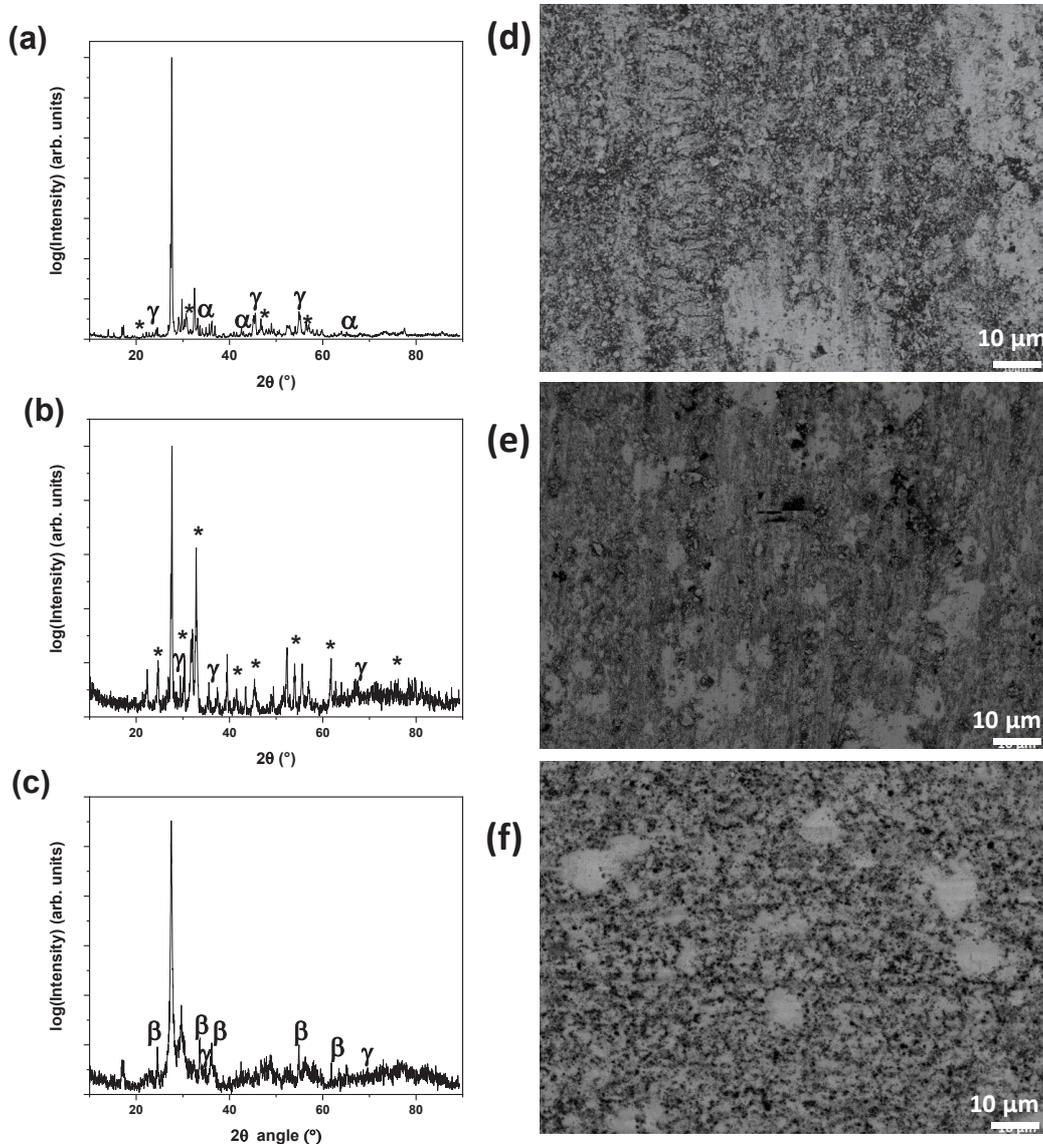


Fig.III.2 : Diffractogrammes des matériaux synthétisés par voie céramique après frittage flash avec (a) le BFCO, α représente le Fe_2O_3 (JCPDS 01-085-3769), γ représente le Bi_2O_3 (JCPDS 01-072-0398), * représente la phase de $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (JCPDS 04-011-8839) ; (b) le BFO, où γ représente le Bi_2O_3 (JCPDS 01-072-0398), * représente le $\text{Bi}_{12}\text{FeO}_{20}$ (JCPDS 04-002-5375) ; (c) le BCO, où γ représente le Bi_2O_3 (JCPDS 01-072-0398), β représente le Cr_2O_3 (JCPDS 00-059-0308). Image MEB des matériaux frittés synthétisés par voie céramique (d) BFCO, (e) BFO et (f) BCO.

Une étude au microscope électronique à balayage des matériaux massif synthétisés par voie céramique après frittage flash permet l'étude de sa morphologie, sa microstructure ainsi que sa composition (Fig.III.2 (d), (e), (f)).

L'ensemble des trois cibles obtenues paraissent denses et homogènes, leurs grains ainsi que la porosité ne sont pas observables.

La stœchiométrie des trois matériaux a pu être déterminée à l'aide de la spectroscopie à dispersion d'énergie présentant une marge d'erreur de $\pm 5\%$ liée à la mesure. Le BFCO présente une stœchiométrie de $\text{Bi}_{2.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_x$ (le nombre d'atomes d'oxygène ne pouvant être estimé) proche de celle attendue ($\text{Bi}_{2.2}\text{Fe}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_6$). Le BFO, présente une stœchiométrie de $\text{Bi}_{1.1}\text{Fe}_{1.0}\text{O}_x$, proche de celle attendue de $\text{Bi}_{1.1}\text{Fe}_1\text{O}_3$. Le BCO, quant-à-elle, présente une stœchiométrie de $\text{Bi}_{1.1}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_x$ proche de la stœchiométrie attendue ($\text{Bi}_{1.1}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_3$). Les trois matériaux synthétisés par voie céramique peuvent donc, eux aussi, être utilisés comme cibles pour les dépôts par ablation laser pulsé.

Les cibles obtenues à l'aide des deux méthodes de synthèse différentes présentent des propriétés structurales similaires. Cependant, le matériau synthétisé par voie céramique présente moins de porosité visible en microscopie MEB que celui synthétisé par voie sol-gel. Toutefois, les deux matériaux ne sont pas très denses et présentent toutes les deux un risque de *splashing* lors d'un dépôt par PLD (plus accentué pour la cible synthétisée par voie sol-gel, étant la moins dense).

Le choix de la cible utilisée pour la PLD se portera donc sur celle synthétisée par la voie céramique.

III.2 Préparation des substrats

III.2.1 Choix du substrat

Le dépôt de couches minces se fait sur des substrats monocristallins de SrTiO_3 (STO). Le STO possède une structure pérovskite cubique de type ABO_3 (Pm-3m) avec un paramètre de maille $a_c = 3.905 \text{ \AA}$. Ce matériau possède également un bon accord de maille avec les matériaux de type pérovskite ou double pérovskite tel que le BFCO. Le STO est donc un excellent substrat pour assurer la croissance épitaxiale des couches de BFCO (désaccord de maille $< 1\%$). Lors de cette thèse des substrats de STO dopés au niobium à 0.7 % (Nb:STO) sont également utilisés pour effectuer des mesures électriques. Ces derniers ne subiront pas de traitements de surface, celui-ci n'ayant pu être optimisés sur ce type de substrat.

Les substrats utilisés pour les dépôts de BFCO sont commercialisés par *Codex* (France). La rugosité de surface de la face polie est inférieure à 0.5 nm. Ils sont orientés selon la direction (001) ou (111).

III.2.2 Motivation d'une préparation de substrats

La qualité ainsi que l'état de surface du substrat jouent un rôle très important sur la qualité des couches déposées par-dessus¹¹⁴. Afin d'obtenir une interface propre il est nécessaire que le substrat ait une terminaison unique, qu'il soit atomiquement plan et sans défauts.¹¹⁵ La surface du STO (001) vendu commercialement n'est généralement pas à terminaison unique ni atomiquement plane mais contient une alternance de plans atomique SrO et TiO_2 . Afin d'optimiser la croissance et les propriétés des matériaux déposés, il est essentiel d'obtenir un substrat à terminaison unique à l'aide d'un traitement chimique.¹¹⁶⁻¹¹⁸ La terminaison en SrO permet d'obtenir un substrat isolant tandis que la terminaison en TiO_2 , énergétiquement plus stable^{119,120}. C'est cette dernière terminaison qui sera souhaitée.

III.2.3 Traitement de surface du substrat

Les premiers travaux concernant le traitement de surface du STO remontent à 1994 avec l'équipe de *Kawasaki et al.* qui s'intéressent à la dissolution du SrO, oxyde basique, à l'aide d'une solution acide de BHF (mélange NH_4F -HF) en faisant varier la valeur de pH de la solution.¹²¹ Des résultats optimaux ont été obtenus pour des solutions avec un pH compris entre 4 et 5. Ce type de traitement permet également de retirer les impuretés magnétiques de la surface du substrat.⁷⁹ D'autres traitements pour dissoudre le SrO sont également suggérés dans la littérature tels que l'utilisation d'une solution de HClHNO_3 ou $\text{HCl-NH}_4\text{F}$.^{122,123}

Afin d'obtenir une surface propre, plane à l'échelle atomique avec une terminaison unique, les substrats de STO utilisés lors de cette thèse ont été traités à l'aide d'une solution acide de BHF. Le traitement des substrats se passe en trois étapes majeures : le nettoyage, l'attaque acide et le recuit thermique. L'étape de nettoyage permet d'éliminer les poussières et les résidus organiques dû à la fabrication du substrat. Pour ce faire, celui-ci est plongé dans un bain à ultrasons pendant 5 min dans trois solvants différents à tour de rôle : l'acétone, l'isopropanol et l'eau. La surface du substrat est bien nettoyée à l'aide d'un papier optique et du solvant dans lequel il venait d'être trempé. Une fois la surface bien propre, l'étape de l'attaque acide peut se faire. Pour cela, une solution de BHF (mélange de 50 mL d'eau, 0.5 mL de HF à 40 % et 1.5 mL de NH_4F à 10.6M) est préparée et le substrat y est plongé pendant 18 secondes. Cette étape va permettre la dissolution du SrO soluble dans ce mélange contrairement au TiO_2 qui est chimiquement stable.¹¹⁹ Le substrat est ensuite placé environ 30 secondes dans un bain d'eau afin d'enlever la solution de BHF. La surface est à nouveau nettoyée à l'isopropanol à l'aide d'un papier optique puis séchée sous flux d'azote. Pour finir, le substrat va subir un recuit thermique. Celui-ci permet de récupérer la cristallinité de surface, d'éliminer les défauts de surfaces et de redresser les bords des terrasses cassées lors de la fabrication ou de l'attaque acide.¹¹⁸ Le recuit thermique se déroule dans un four tubulaire sous air à une température de 950 °C pendant deux heures.

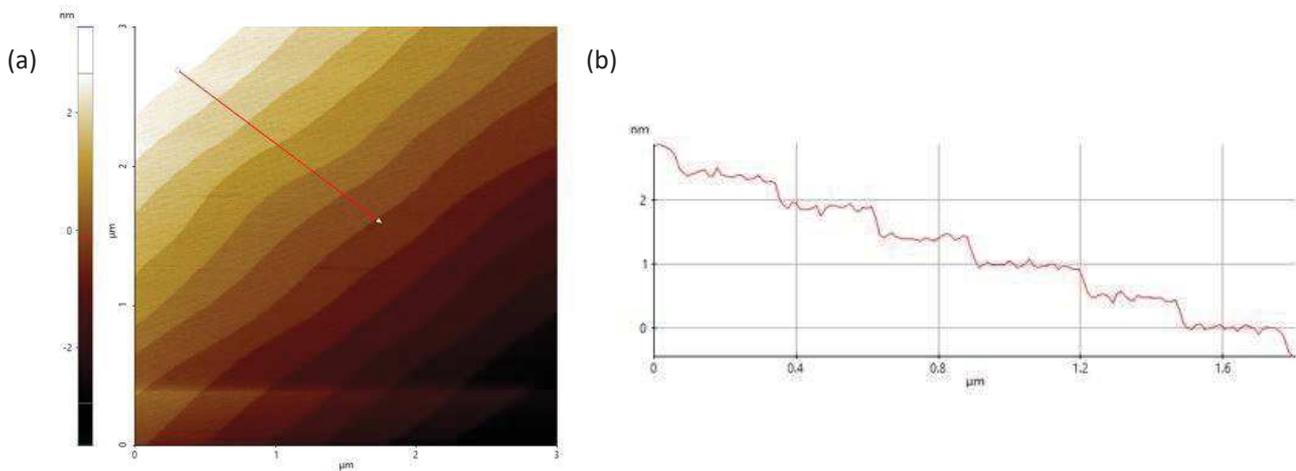


Fig.III.3 : (a) Image topographique AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) d'un substrat de STO (001) après traitement acide et recuit thermique. (b) Profil des marches dont la hauteur correspond au paramètre de maille du substrat de 0.39 nm.

La réussite du traitement thermique est vérifiée par microscopie à force atomique (Fig.III.3). Les marches atomiques sont bien définies et leur hauteur (Fig.III.3(b)), correspond bien au paramètre

de maille du STO ($a_c=3.90 \text{ \AA}$). Le traitement de surface du STO est une étape clé avant la croissance des matériaux sous forme de couches minces.

III.3 Croissance de couches minces de BFCO

III.3.1 Croissance de couches minces de BFCO à partir d'une cible de BFCO

Les conditions de dépôt du BFCO sur le substrat SrTiO_3 (STO) (001) par PLD pour la cible obtenue par la voie céramique ont pu être optimisées en tenant compte des données structurales de la couche et sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Energie	46 mJ
Fluence	2,3 J/cm ²
Fréquence	$2 \leq \nu \leq 14 \text{ Hz}$
Température de dépôt	740 °C
Pression en oxygène	0,01 mbar
Refroidissement	Sous 0,01 mbar d'oxygène

Tableau III.1 : Conditions de dépôts optimales pour les couches minces de BFCO.

Les résultats en diffraction des rayons X et en microscopie électronique à balayage pour une couche de 80 nm de BFCO synthétisée par PLD (conditions présentées dans le tableau III.1) avec une fréquence de 5 Hz sont présentés en Fig.III.4. La Fig.III.4(a) montre une couche de BFCO épitaxiée selon la direction (001) induite par le STO. Les ϕ -scans présentés en Fig.III.4 (b) montrent l'existence d'une relation structurale dans le plan, ce qui indique une relation d'épitaxie entre le BFCO et le substrat de STO. La proximité des pics (001) du BFCO et du STO montrent une croissance pseudo-cubique selon la normale du substrat. La cartographie du réseau réciproque enregistrée autour du nœud (204) du substrat et de la couche est présentée en Fig.III.4(c). Cette cartographie montre un dédoublement pour le pic du BFCO. Ces deux pics montrent la présence de deux phases de BFCO au sein de la couche : une phase ordonnée (o) et une phase désordonnée (d).⁹⁰ Le BFCO est contraint par le substrat dans le plan selon la direction [100] et [010] tel que $a_{\text{BFCO}} \sim b_{\text{BFCO}} \sim 3.906(2) \text{ \AA}$. En revanche, la couche relaxe hors du plan selon la direction [001] tel que $c_{\text{BFCO}} \sim 3.962(4) \text{ \AA}$ pour la phase désordonnée. La couche de BFCO est donc épitaxiée et contrainte par le substrat.

La microscopie électronique à balayage (Fig.III.4(d)) montre une couche plane avec une morphologie granuleuse dense, uniformément répartie. Il est possible d'apercevoir des grains blancs sur la surface du dépôt qui correspondent à une phase secondaire de Bismuth déterminée à l'aide de l'analyse EDX.

Le diagramme de Tauc présenté en Fig.III.4 (e) permet de déterminer la bande interdite du matériau. Celui-ci présente une bande interdite directe de 1.90 eV. Un épaulement de la courbe d'absorption est également observé correspondant à un seuil d'absorption à 1.54 eV. Cet épaulement a déjà pu être observé dans la littérature et attribué à la partie parfaitement ordonnée du BFCO, alors que le seuil d'absorption à 1.9 eV a été attribué à la partie présentant un désordre cationique Fe-Cr^{74,77,90}. Ces observations sont en accord avec les deux phases observées sur la cartographie du réseau réciproque.

Les conditions de dépôts décrites dans le tableau III.1 permettent la synthèse de couches minces épitaxiées de BFCO à l'aide d'une cible unique de BFCO.

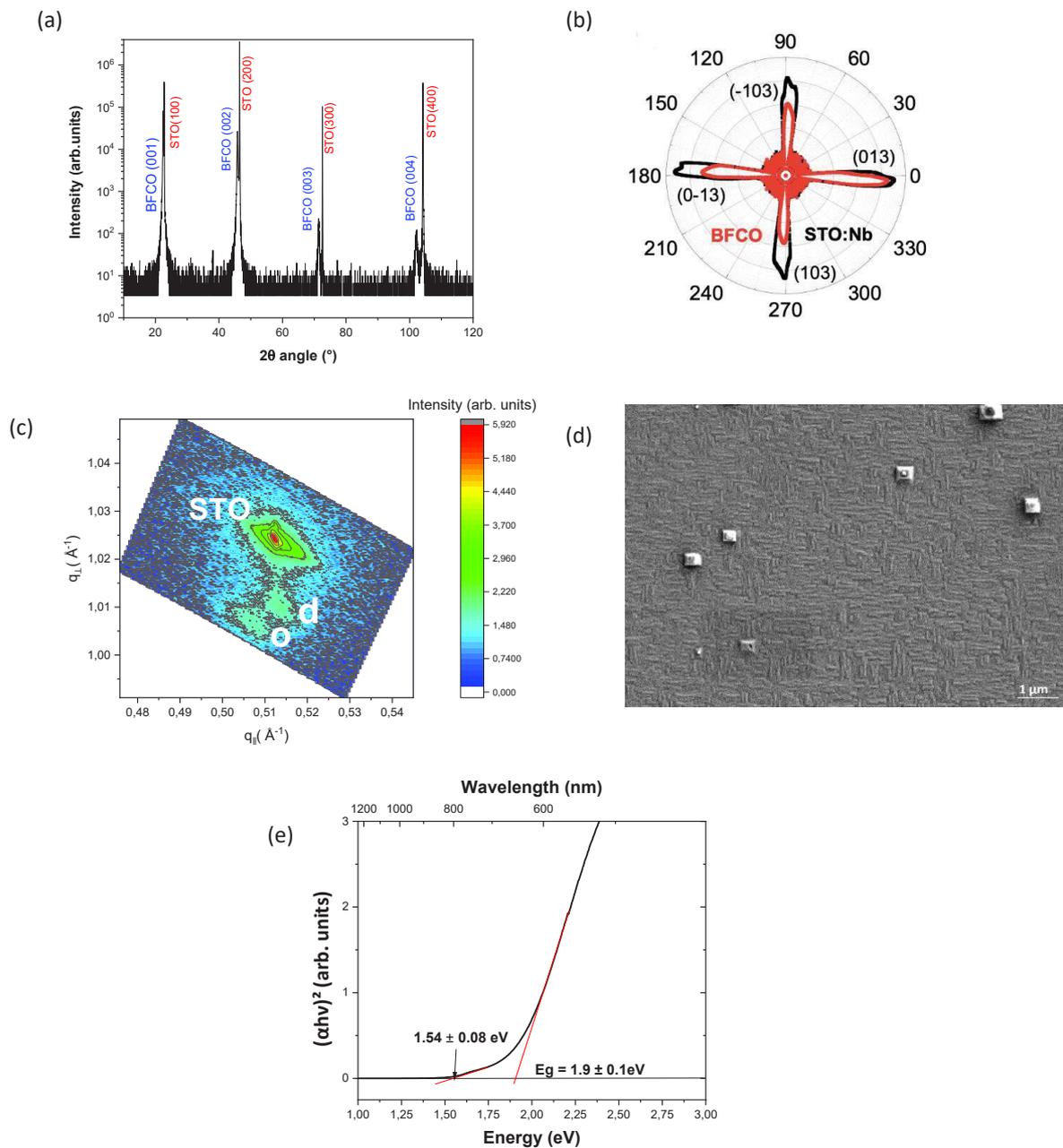


Fig.III.4 : (a) Diffractogramme en configuration θ - 2θ d'une couche de 80 nm de BFCO déposée sur STO (001). (b) ϕ -scan sur les nœuds (013) du Nb:STO et du BFCO⁷⁷. (c) Cartographie du réseau réciproque enregistrée autour du nœud (204) du STO et du BFCO (d) Image MEB de la couche de 80 nm de BFCO. (e) Digramme de Tauc de la couche de BFCO de 80 nm montrant l'existence de deux seuils d'absorption à 1.54 et 1.90 eV.

III.3.2 Croissance de couches minces de BFCO à partir de deux cibles de BFO et BCO

En principe, il est possible d'obtenir une couche mince de BFCO à l'aide d'une croissance alternée de couches minces monoatomiques de BFO et de BCO selon la direction (111). Pour un empilement parfait de ses couches avec un angle Fe-O-Cr proche des 180°, un ordre ferromagnétique fort de 2 μ_B /u.f peut être attendu. Ueda *et al.* ont obtenus pour des super-réseaux LaFeO₃/LaCrO₃ de

type (1/1) une aimantation de $3\mu_B/u.f$ qu'ils expliquent par l'alignement ferromagnétique des spins Fe^{3+} et Cr^{3+} .⁶⁵ Pour réaliser ce type d'hétérostructure il est essentiel, dans un premier temps, de déterminer les conditions de synthèse optimales pour des couches minces de BFO et de BCO indépendamment avant de pouvoir déterminer les conditions de synthèse pour la cible biphasée.

III.3.2.1 Conditions de croissance de couches minces de BFO

Le BFO et le BFCO ayant des structures proches, des conditions de synthèse proches de celles des dépôts de BFCO sont donc envisagées dans un premier temps, seule l'énergie de dépôt est diminuée du fait que la cible de BFO soit moins dense. Ces conditions sont décrites dans le tableau ci-dessous :

Energie	26 mJ
Fluence	1,3 J/cm ²
Fréquence	5 Hz
Température de dépôt	740 °C
Pression en oxygène	0,01 mbar

Tableau III.2 : Conditions de dépôts pour les couches minces de BFO.

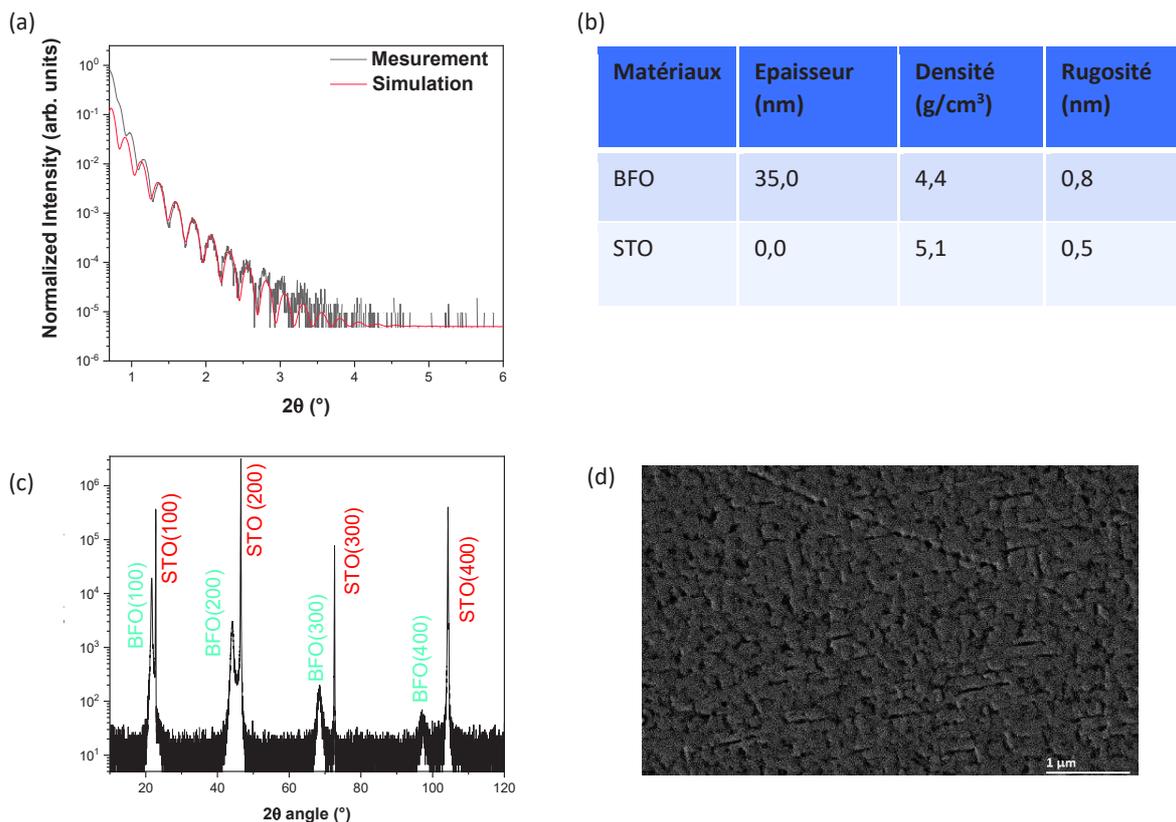


Fig.III.5 : (a) Mesure de réflectométrie X enregistré sur une couche mince de BFO déposée sur STO (001). (b) Tableau montrant les paramètres nécessaires à la modélisation de la mesure de réflectométrie X. (c) Diffractogramme en configuration θ - 2θ de cette même couche mince de BFO. (d) Image MEB de la couche de BFO de 35 nm d'épaisseur.

Une étude par réflectométrie X (Fig.III.5(a) et (b)) permet de déterminer l'épaisseur de la couche déposée à 35 nm pour 20 000 tirs laser ainsi qu'une rugosité inférieure à 1 nm. Les mesures

de diffraction en configuration θ - 2θ (Fig.III.5(c)) montrent une couche monocristalline, orientée selon la direction [001] induite par le substrat avec un paramètre de maille hors du plan de 3.90Å pour le STO et 4.04Å pour le BFO. Le diffractogramme ne montre aucune phase secondaire détectable dans la limite de détection de la diffraction de rayons X. La microscopie électronique à balayage (Fig.III.5(d)) montre une couche plane avec une structure granuleuse. La stœchiométrie de la couche mince a pu être déterminée à l'aide de la spectroscopie à dispersion d'énergie et montre bien un ratio proche de 1 : 1 pour le bismuth et le fer.

Les conditions de synthèse montrées dans le tableau.III.2 peuvent donc être appliquées aux couches minces de BFO.

III.3.2.2 Conditions de synthèse de couches minces de BCO

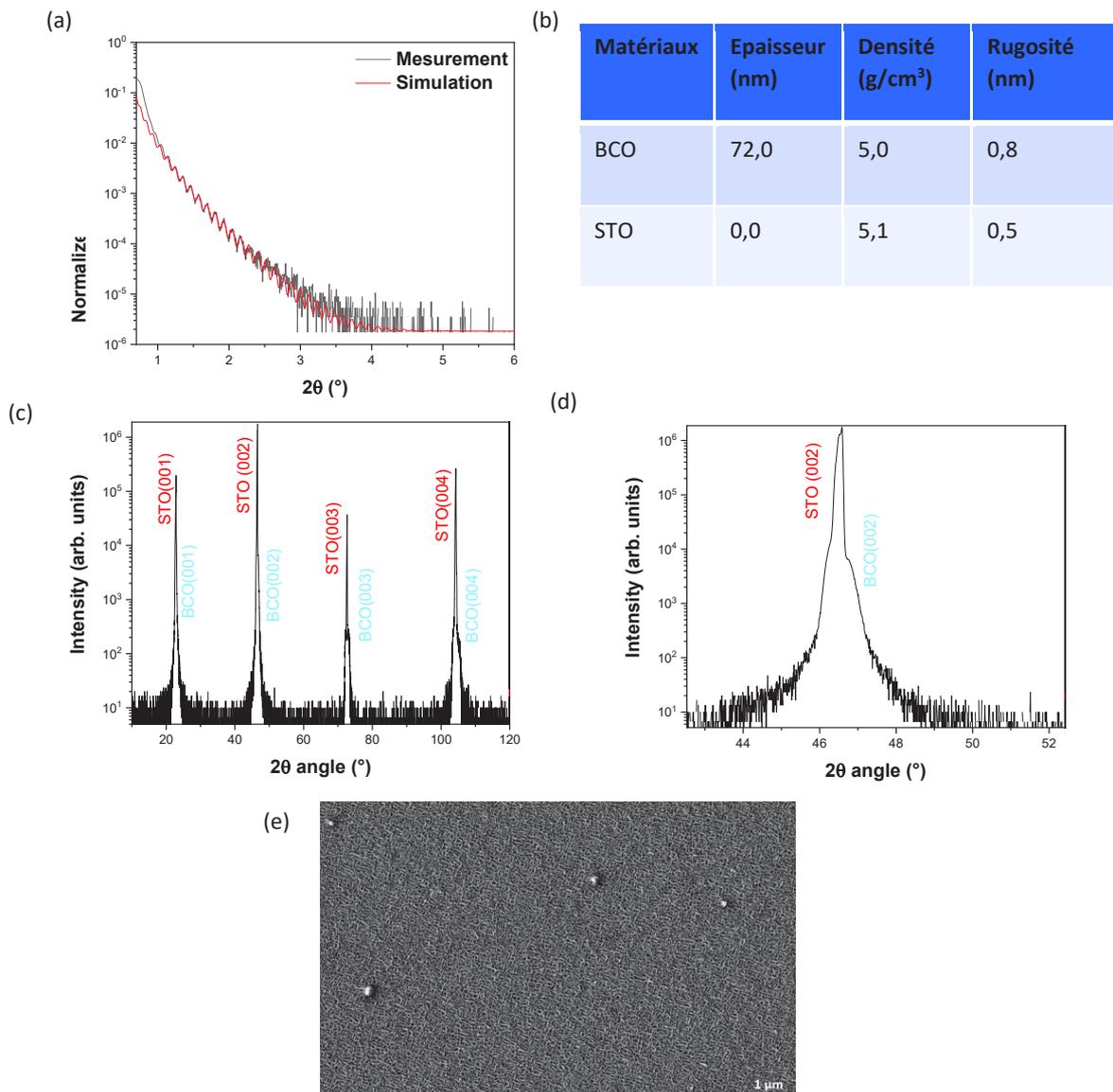


Fig.III.6 : (a) Mesure de réflectométrie X réalisée sur une couche mince de BCO de 72 nm d'épaisseur déposée sur STO (001), et (b) tableau contenant les paramètres pour la simulation de ce spectre. (c) Diffractogramme en configuration θ - 2θ de cette même couche mince de BCO avec (d) un zoom sur le pic (002) de la couche mince et du substrat. (e) Image MEB enregistrée sur cette même couche.

Le BCO a lui aussi une structure très proche de celle du BFCO et du BFO. En effet, le Cr^{3+} et le Fe^{3+} possèdent des rayons ioniques proches de 0,62Å et 0,64Å respectivement¹²⁴. De plus, pour pouvoir réaliser un co-dépôt par la suite à l'aide des deux cibles de BFO et de BCO en simultanée, les mêmes conditions de dépôt pour les deux couches sont souhaitables. Les conditions de synthèse présentées dans le tableau III.2 sont donc aussi envisagées pour la synthèse de couches minces de BCO.

La réflectométrie X enregistrée sur la couche de BCO (Fig.III.6(a) et (b)) permet de déterminer son épaisseur aux alentours de 72 nm (deux fois supérieure à celle de BFO pour le même nombre de tirs laser) ainsi que sa rugosité inférieure à 1 nm et proche de celle de la couche de BFO déposée dans les mêmes conditions (Fig.III.6(b)). Les mesures de diffraction en configuration Θ -2 Θ (Fig.III.6(c)) montrent là aussi une couche monocristalline, orientée selon la direction (001) du substrat et ne présentent aucune phase secondaire dans la limite de résolution de cette technique. Contrairement au BFO (Fig.III.5(c)) et au BFCO (Fig.III.4(a)) les pics (001) du BCO (Fig.III.6(c)) se confondent presque parfaitement, avec un léger décalage vers les plus grands angles par rapport aux pics du substrat. La couche présente un paramètre de maille hors du plan de 3.87 Å proche de celui du STO (3.90 Å).

La microscopie électronique à balayage (Fig.III.6(e)) montre une structure moins plane que celle du BFO (Fig.III.5(d)). Celle-ci présente aussi des petits grains plus clairs dus au splashing, similaire à ceux observés dans le cas de la couche de BFCO (Fig.III.4(c)). La stœchiométrie de la couche mince a pu être déterminée à l'aide de la spectroscopie EDS. La couche présente une stœchiométrie $\text{Bi}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_x$ avec une marge d'erreur de $\pm 5\%$ liée à la mesure, les approximations faites dans l'évaluation de la concentration et du microscope utilisé pour la mesure.

Les mêmes conditions de synthèse peuvent donc être utilisées pour les couches minces de BFO et de BCO.

III.3.2.3 Synthèse d'une couche mince de BFCO par co-dépôt à partir de deux cibles de BFO et BCO

Les couches minces de BFCO sont réalisées à l'aide de l'ablation laser pulsé. Dans le cas du co-dépôt, les deux matériaux massiques différents sont placés côte à côte afin de pouvoir ablater chacune des cibles à tour de rôles dans les proportions souhaitées. Comme il a été montré en Fig.III.5 (b) et Fig.III.6(b), pour un dépôt réalisé dans les mêmes conditions avec le même nombre de tirs laser, la couche de BCO a une épaisseur deux fois plus importante que celle de BFO. Un premier test a été effectué en ablatant simultanément à 70 % dans la cible de BFO et à 30 % dans la cible de BCO dans le but d'obtenir un ratio Fe/Cr de 1.

La couche obtenue est monocristalline, orientée selon la direction (001) du substrat et ne présente pas de phase secondaire dans la limite de détection de la diffraction de rayons X (Fig.III.7 (a1)). Le digramme de Tauc, tracé à partir de mesures d'absorption en UV-Visible, permet de déterminer une bande interdite de 1.87 eV (Fig.III.7 (c1)). Cette valeur reste loin des 1.4 eV souhaités dans le cas d'une structure parfaitement ordonnée. La microscopie électronique à balayage montre une structure plane et granuleuse observée précédemment dans le cas des couches de BFCO et de BFO. Afin d'évaluer le ratio Fe/Cr au sein de la couche la stœchiométrie de celle-ci a été déterminée à l'aide de la spectroscopie EDS avec une marge d'erreur de $\pm 5\%$. Cette couche présente une stœchiométrie de $\text{Bi}_{2.5}\text{Fe}_{0.83}\text{Cr}_{0.65}\text{O}_x$, plus riche en fer qu'en chrome.

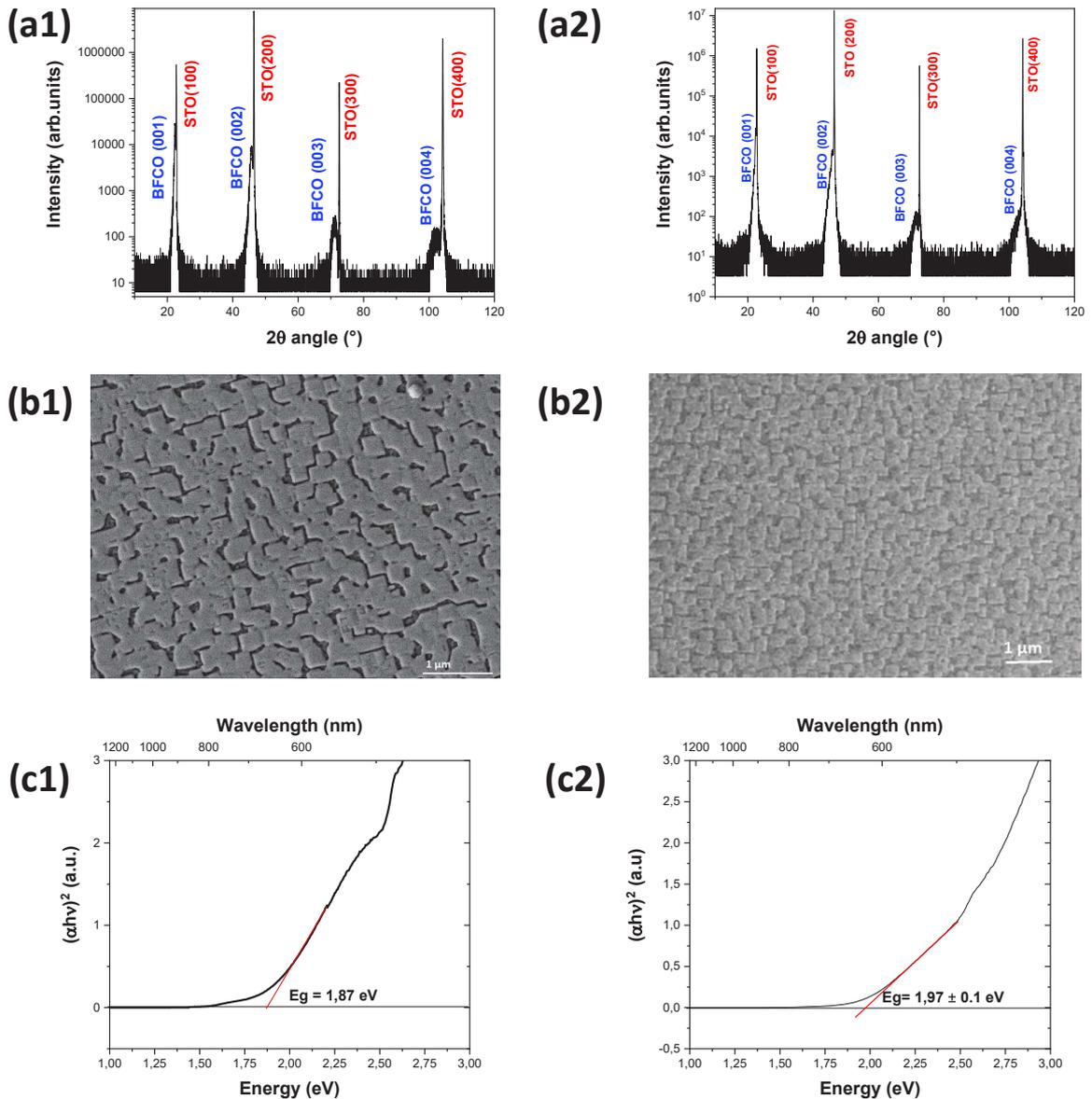


Fig.III.7: (a) Diffractogramme en configuration θ - 2θ d'une couche mince de BFCO de 65 nm d'épaisseur issue d'un co-dépôt (a1) 70 % BFO- 30 % BCO et (a2) 60 % BFO- 40% BCO. (b) Diagramme de Tauc montrant un seuil d'absorption à (b1) 1.87 eV pour le co-dépôt 70 % BFO- 30 % BCO et (b2) à 1.97 eV pour le co-dépôt 60 % BFO- 40% BCO, caractéristique du désordre Fe-Cr. (c) Image MEB sur une couche de BFCO issue d'un co-dépôt (c1) 70 % BFO- 30 % BCO et (c2) 60 % BFO- 40% BCO.

Un deuxième essai est réalisé en ablatant cette fois à 60 % dans la cible de BFO et 40 % dans celle de BCO dont les résultats sont présentés en Fig.III.7. La couche obtenue est elle aussi monocristalline (Fig.III.7 (a2)), orientée selon la direction (001) et ne présente aucune phase parasite dans la limite de détection de la technique de diffraction. La microscopie électronique à balayage (Fig.III.7 (b2)) présente une structure plane et granuleuse, similaire à celles observées précédemment. Afin d'évaluer le ratio Fe/Cr au sein de la couche la stœchiométrie de celle-ci a été déterminée à l'aide de la spectroscopie EDS, cette couche présente une stœchiométrie de $\text{Bi}_{2.0}\text{Fe}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_x$, avec le ratio Fe/Cr espéré. Le diagramme de Tauc (Fig.III.7(c2)), permet de

déterminer une bande interdite de 1.97 eV. Aucun épaulement pouvant correspondre à la partie ordonnée du BFCO n'est présent sur le diagramme.

Il apparaît donc difficile de faire croître une couche de BFCO plus ordonnée à l'aide de cibles de BFO et de BCO séparément.

III.3.3 Etudes de couches minces de BFCO en fonction de la fréquence des tirs laser

Les différents paramètres de dépôts influent fortement la qualité des couches obtenues. Un de ces paramètres connus pour influencer notamment l'ordre Fe/Cr au sein de la couche de BFCO est la fréquence des tirs laser.⁶⁹ Les différents films ont été déposés dans les mêmes conditions données en III.3.1 avec le même nombre de répétitions de laser (20 000 tirs) et une monocible de BFCO, seule la fréquence est modulée entre 2 et 14 Hz.

Une étude de la morphologie des différentes couches de BFCO obtenues a été effectuée à l'aide de la microscopie à force atomique (Fig.III.8) et de la microscopie électronique à balayage (Fig.III.9).

Les différentes couches minces présentent des grains avec de grandes tailles latérales (~ 100 nm). Pour certaines fréquences de dépôt les grains présentent des surfaces lisses et sont séparés par des trous (Fig.III.8 et 9). La rugosité varie avec la fréquence de 5.8 à 2.2 nm à l'exception des dépôts réalisés à 6 Hz et 10 Hz qui possèdent une rugosité de 10.2 et 14.2 nm respectivement. Comme il est possible de l'observer à l'aide des images MEB (Fig.III.9), les grains et les trous entre les grains possèdent une forme rectangulaire plutôt allongée qui sont orientés dans le plan selon l'axe [100] ou [010]. Ces trous sont donc très probablement dus à l'effet de contrainte imposée par le substrat et au fait que la structure pseudocubique du BFCO sous forme massif, possède un angle de 89.47° selon l'axe de croissance. Un effet de l'épaisseur sur les échantillons est peu probable ; en effet, en modulant l'épaisseur de la couche aucune évolution de la morphologie de surface n'a pu être observée.

L'ensemble des films ont également été étudiés à l'aide de la réflectométrie par rayons X. L'épaisseur des différentes couches varie entre 70 et 85 nm.

L'ensemble des couches obtenues sont monocristalline et orientées selon la direction [001] du substrat STO (Fig.III.10). Aucune phase secondaire n'est décelée dans la limite de détection des rayons X pour l'ensemble des couches déposées. Dans le cas des dépôts réalisés à 4 Hz, 6 Hz et 14 Hz les pics (003) et (004) ne sont pas visibles sur le diffractogramme (Fig.III.10(b)). Cet effet peut être dû à l'état de surface du dépôt. Les autres couches présentent, comme vu précédemment en III.3.1, un dédoublement des pics (003) et (004) du BFCO. Les couches déposées à 10 Hz, 8 Hz et 5 Hz présentent un épaulement vers les petits angles, soit la partie ordonnée. La couche déposée à 2 Hz présente un épaulement équivalent entre la partie ordonnée et désordonnée, telle que cela a été mentionné dans la littérature.^{74,77,90}

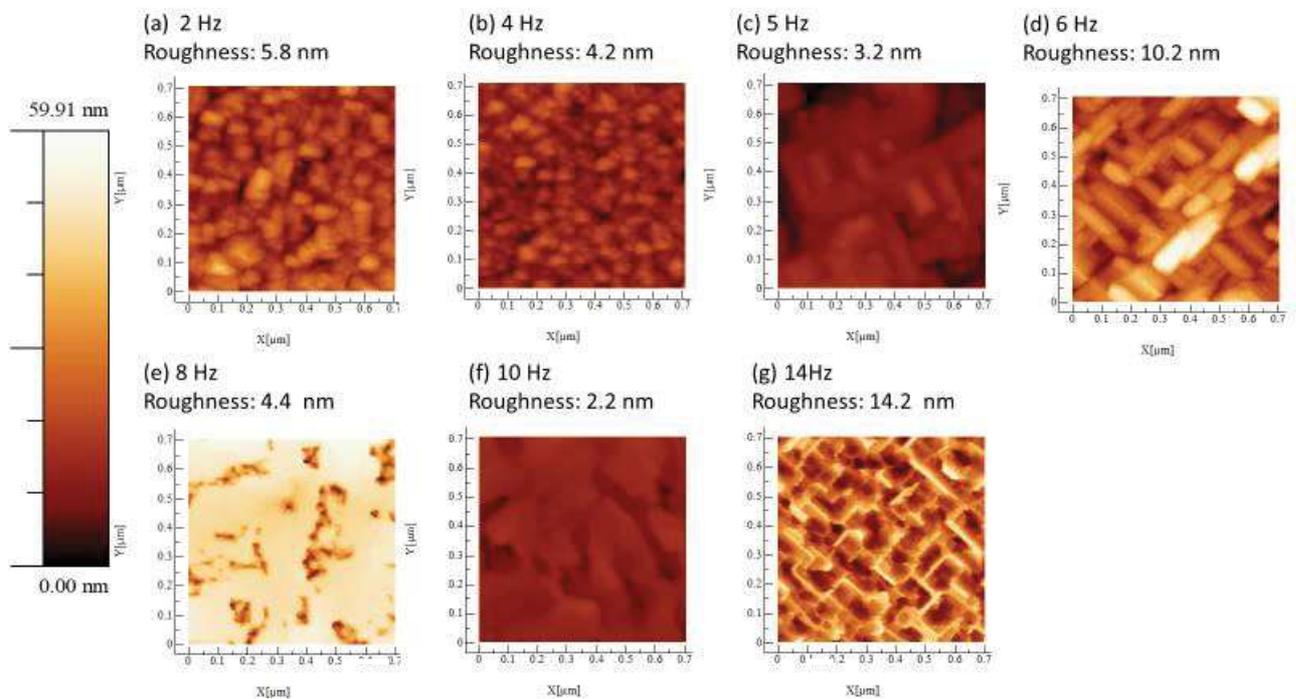


Fig.III.8 : Images topographiques AFM des couches minces de BFCO déposées à : (a) 2 Hz, (b) 4 Hz, (c) 5 Hz, (d) 6 Hz, (e) 8 Hz, (f) 10 Hz et (g) 14 Hz.

L'échantillon déposé à 5 Hz a été étudié plus en détail à l'aide de la microscopie électronique en transmission qui permet d'observer et analyser la couche en coupe transverse. La composition élémentaire de la couche a pu être déterminé en STEM en faisant une analyse élémentaire point par point le long de l'axe de croissance de la couche. La figure III.11 illustre les résultats d'une telle analyse élémentaire. La composition de la couche reste homogène sur toute l'épaisseur du dépôt sauf au niveau de l'interface où une diffusion atomique du Ti^{4+} et du Sr^{2+} est mise en évidence. En effet, le Ti semble diffuser sur quelques plans atomiques à l'intérieur du BFCO, comme cela a pu être mis en évidence dans le cas d'autres interfaces oxydes/STO¹²⁵. L'analyse élémentaire permet de déterminer une stœchiométrie de $Bi_{2,34}Fe_{0,96}Cr_{1,00}O_{4,00}$ proche de celle attendue de $Bi_{2,0}Fe_{1,0}Cr_{1,0}O_{6,0}$. L'excès de Bi peut suggérer qu'une sur-stœchiométrie en Bi de la cible de 10% n'est peut-être pas nécessaire comme certaines études le suggèrent¹²⁶⁻¹²⁸. En effet, dans de nombreuses publications sur le BFCO, les films sont déposés à partir de cibles stœchiométriques, sans enrichissement en Bi.

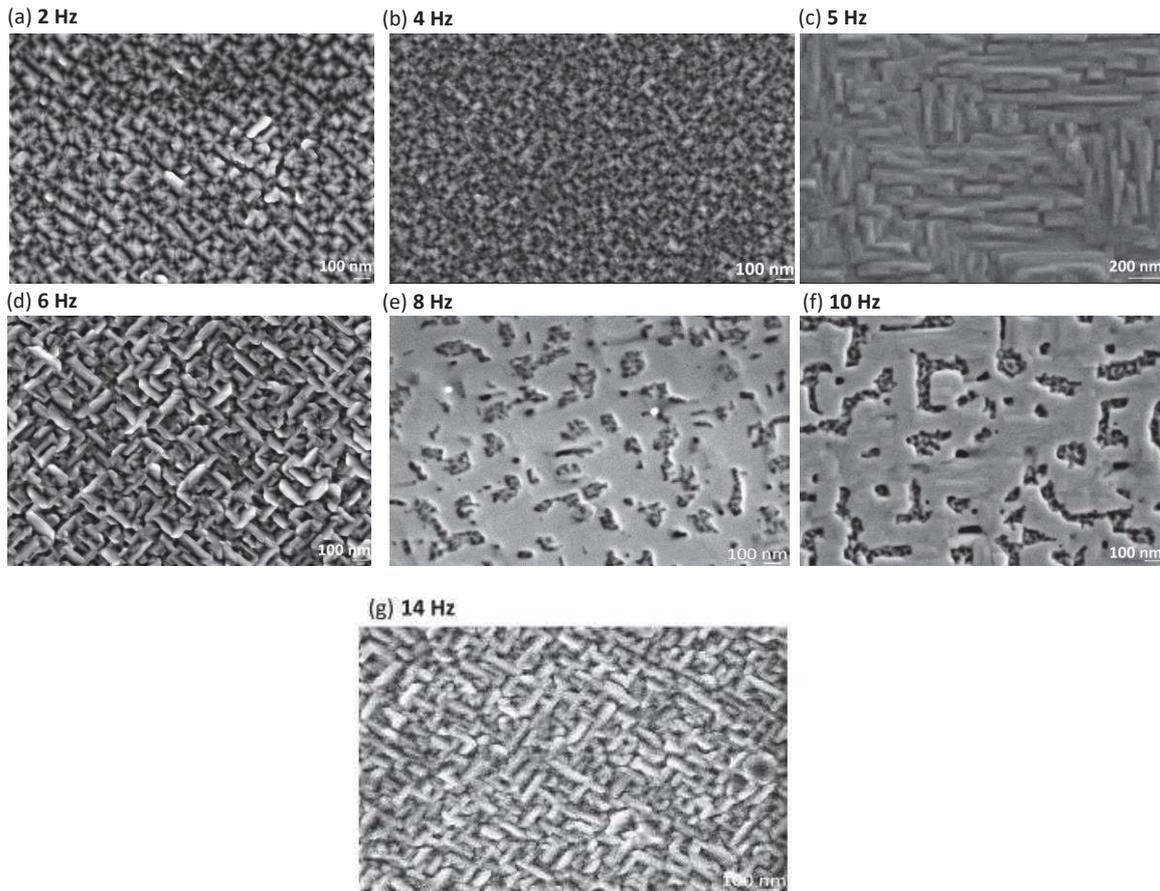


Fig.III.9 : Image MEB des couches minces de BFCO déposées à : (a) 2 Hz, (b) 4 Hz, (c) 5 Hz, (d) 6 Hz, (e) 8 Hz, (f) 10 Hz et (g) 14 Hz.

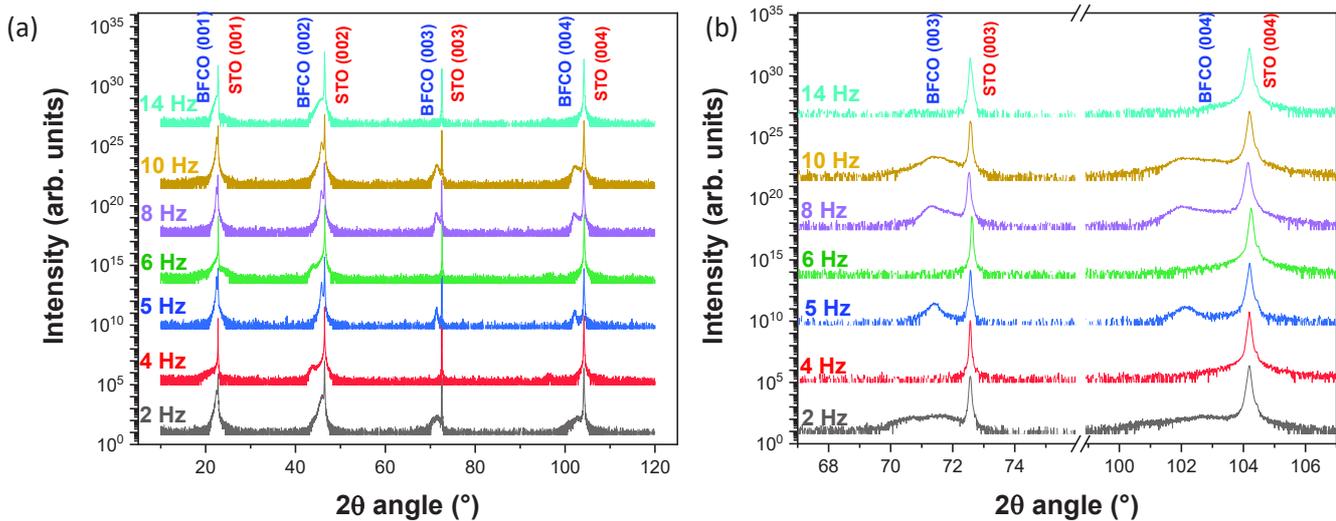


Fig.III.10 : (a) Diffractogramme en configuration θ - 2θ des couches de BFCO synthétisées à 2 Hz (en noir), 4 Hz (en rouge), 5 Hz (en bleu), 6 Hz (en vert), 8 Hz (en violet), 10 Hz (en ocre) et 14 Hz (en cyan). (b) Zoom sur les pics (003) et (004) des couches minces synthétisées.

Bien que la caractérisation des différents éléments chimiques selon l'axe de croissance suggère que la couche est homogène, une cartographie chimique est nécessaire afin de visualiser des régions plus riches en Fe (ou en Cr) et où le rapport Fe:Cr = 1:1 ne serait pas respecté. Ces régions, que certains auteurs associent à la présence de régions ordonnées ou désordonnées en Fe:Cr¹²⁹, pourraient ainsi correspondre à des phases parasites (grains de petites tailles) difficilement identifiables en diffraction des rayons X. La distribution des différents éléments au sein de la couche de BFCO, et notamment la répartition Fe/Cr a pu être déterminée à l'aide de la microscopie électronique en transmission en mode balayage couplée à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF). Cette technique est intéressante en raison de la dépendance de l'intensité du signal avec le numéro atomique Z qui va permettre d'augmenter le contraste entre des phases de Z différents. La Fig.III.12 montre les images STEM-HAADF du STO/BFCO selon la direction [001] (a) et [110] (b) avec leurs cartographies EDS associées montrant les éléments Sr²⁺, Ti⁴⁺, O²⁻, Bi³⁺, Fe³⁺ et Cr³⁺. Dans les deux directions [001] et [110] le cation Bi³⁺ présent au niveau du site A de la pérovskite est distribué de manière uniforme comme attendu pour ce type de structure. Le Fe³⁺ ainsi que le Cr³⁺ présentent eux aussi une distribution presque homogène au sein de la couche avec quelques zones légèrement plus riches en certains éléments. Pour la croissance selon [110], l'inhomogénéité entre les deux cations est un peu plus marquée mais ne suit pas une structure ordonnée.

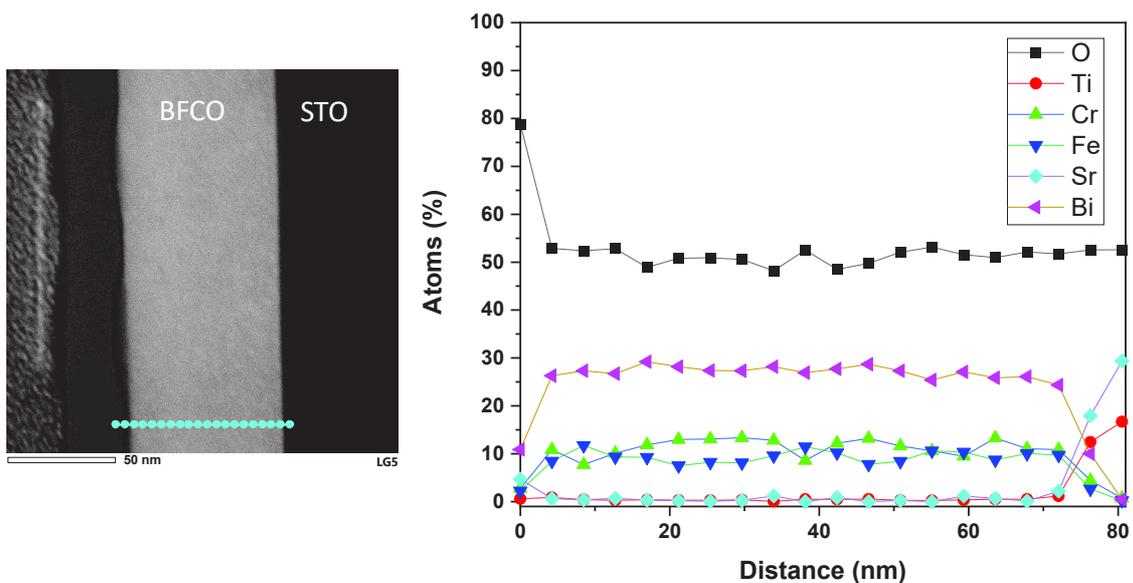


Fig.III.11 : Analyse de la composition élémentaire par STEM-EDS le long de l'axe [001]_{pc} d'une couche mince de BFCO déposée à 5 HZ.

Des mesures XPS ont également été réalisés sur l'échantillon synthétisé à 10 Hz afin d'étudier la composition chimique et les états d'oxydation du Fer et du Chrome au niveau de la surface de l'échantillon. Les états de valence du Fer et du Chrome sont importants car ils sont liés à l'ordre Fe-Cr. Il a en effet été démontré que la présence de Fe et de Cr de même valence (3+) favorise le désordre, alors que la présence de Fe²⁺ et Cr⁴⁺ est une indication d'ordre cationique dans le système. Le spectre XPS représentant les niveaux fondamentaux 2p du Fer et du Chrome est illustré en Fig.III.13. Pour les métaux de transition, le niveau 2p se sépare en deux niveaux distincts : 2p_{1/2} et 2p_{3/2}. Les énergies de liaison du fer et du chrome pour le niveau 2p_{3/2} sont représentés dans le tableau.III.3.

Fe		Cr		
Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Cr ⁴⁺	Cr ⁶⁺
709 eV	710.7 eV	576.3 eV	575.2 eV	580 eV

Tableau.III.3 : Energie de liaison du fer et du chrome pour le niveau 2p_{3/2} selon leur état d'oxydation.

L'analyse des spectres obtenus a été effectuée à l'aide des données présentes dans la littérature^{90,130}. La déconvolution des pics Fe 2p, Cr 2p et O 1s est donnée dans la figure III.13. Le ratio des différents états d'oxydation du fer et du chrome est donné dans le tableau III.4. Le niveau 1s de l'oxygène présente une grande énergie de liaison due aux lacunes d'oxygène de la couche ou aux contaminations de surface de l'échantillon.

Fe		Cr		
Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Cr ⁴⁺	Cr ⁶⁺
21.4	78.6	46.4	43.8	9.8

Tableau.III.4 : Pourcentage des différents états d'oxydation du fer et du chrome. Il faut noter la sensibilité de l'XPS uniquement aux premiers nanomètres proches de la surface de la couche.

L'état d'oxydation 3+ est majoritaire dans la couche étudiée. Une couche ordonnée est obtenue quand le Fe²⁺ et le Cr⁴⁺ sont majoritaires. La formation du Fe²⁺ est attribuée à la présence de lacunes d'oxygène survenant fréquemment lors de dépôt de couches minces de pérovskite.^{1,131} Bien que les couches ont tendance à s'ordonner avec l'épaisseur tel que cela a pu être démontré par diffractions de rayons X, la couche étudiée est donc plutôt désordonnée.

Il est également possible de déterminer le ratio de chaque élément (tableau.III.5) à l'aide de l'aire sous les pics des différents éléments normalisée à la section transversale de photoémission et à partir d'une hypothèse d'un modèle d'arrangement homogène.

Element	%O	%C	%Bi	%Fe	%Cr
%	41,9	25,9	16,6	7,0	8,6

Tableau.III.5 : Pourcentage atomique des différents éléments d'une couche de BFCO déposée à 10 Hz, déterminée par des mesures XPS

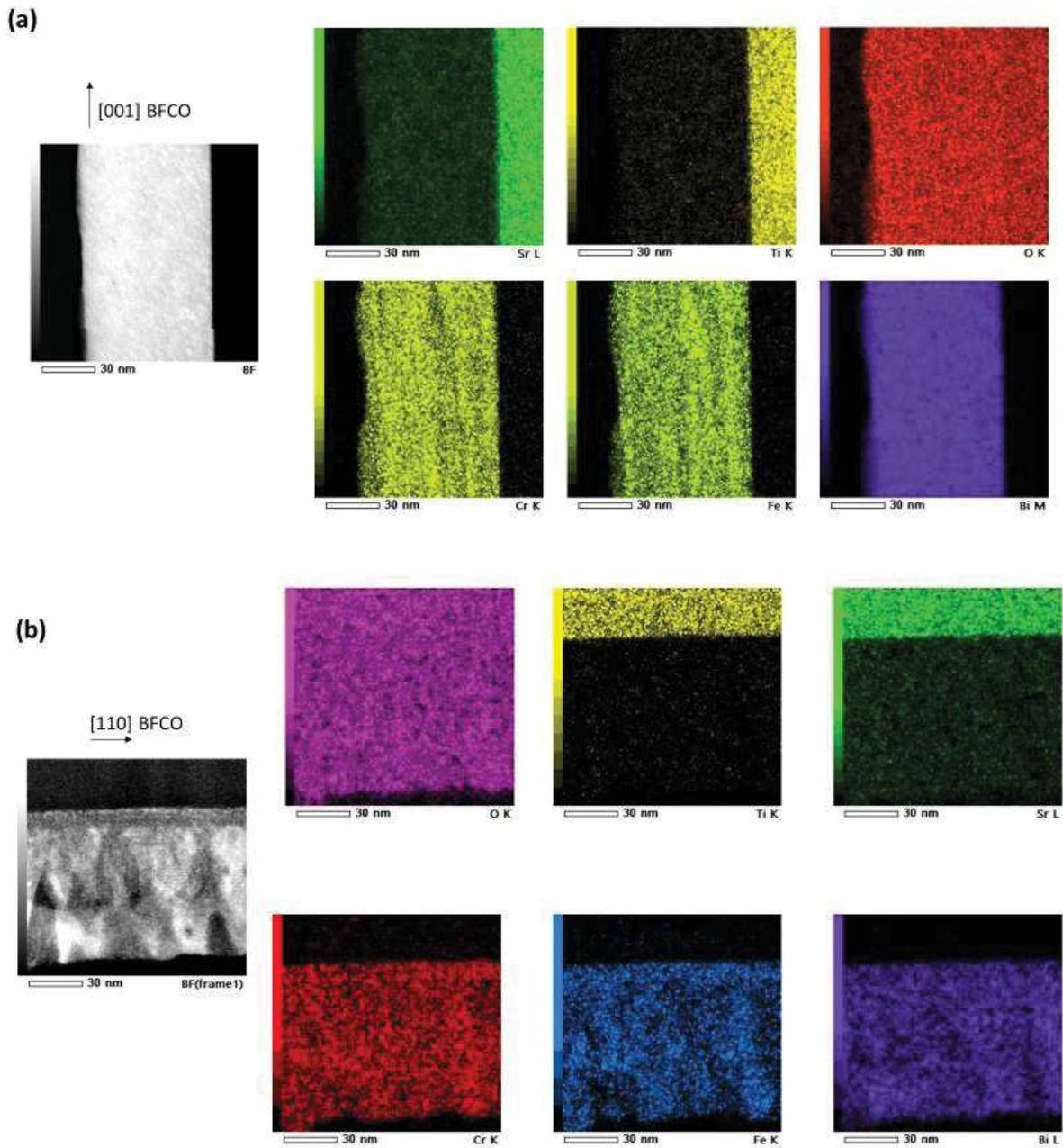


Fig.III.12 : Images STEM-HAADF (à gauche) et cartographie EDS des différents éléments chimiques (à droite) pour le BFCO selon deux coupes transverses différentes selon les plans (a) (001) et (b) (110).

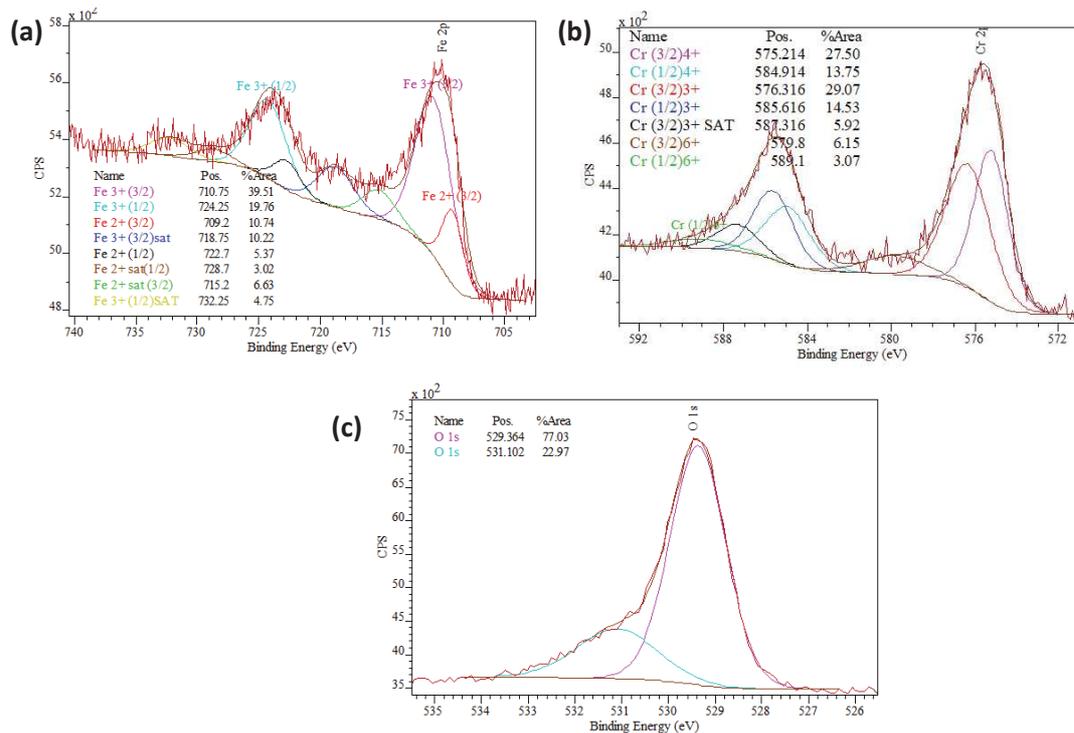


Fig.III.13 : Spectre XPS du niveau 2p pour le fer (a), le chrome (b) et l'oxygène (c).

A partir du tableau.III.5 une stœchiométrie de $\text{Bi}_{1.82}\text{Fe}_{0.77}\text{Cr}_{2.83}\text{O}_{4.58}$ est obtenue, très loin de celle attendue et déterminée à l'aide de l'analyse EDS effectuée auparavant. La surface de l'échantillon étudiée est donc appauvrie en Fer sur les premiers nm proches de la surface de l'échantillon. Ce phénomène pourrait être dû à une ré-évaporation du Fe à la fin du dépôt par PLD. Ce défaut en Fe n'a néanmoins pas été déterminé lors des mesures MET (Fig.III.11) et se retrouverait donc uniquement au niveau de la surface de l'échantillon.

L'ordre Fe-Cr des dépôts peut également être déterminé à l'aide de mesures magnétiques (Fig.III.14). En effet, il a été vu en 1.3.2.2 que l'aimantation à saturation (M_s) pour le BFCO parfaitement ordonné est de 160.53 emu/cm^3 à 0 K^{64} et diminue avec le désordre. Les couches déposées à 4, 6 et 14 Hz présentent une faible M_s autour de 20 emu/cm^3 à 3K et donc un fort désordre, résultat qui s'accorde bien avec les observations effectuées précédemment pour ces dépôts en DRX et en spectroscopie UV-Visible. Les autres couches déposées présentent une M_s légèrement plus élevée de 30 emu/cm^3 et allant jusqu'à 40 emu/cm^3 pour le dépôt réalisé à 5 Hz. Bien que ces dépôts, et notamment celui à 5 Hz, montrent un début d'ordre leur aimantation à saturation reste encore quatre fois inférieure à celle d'un matériau parfaitement ordonné.

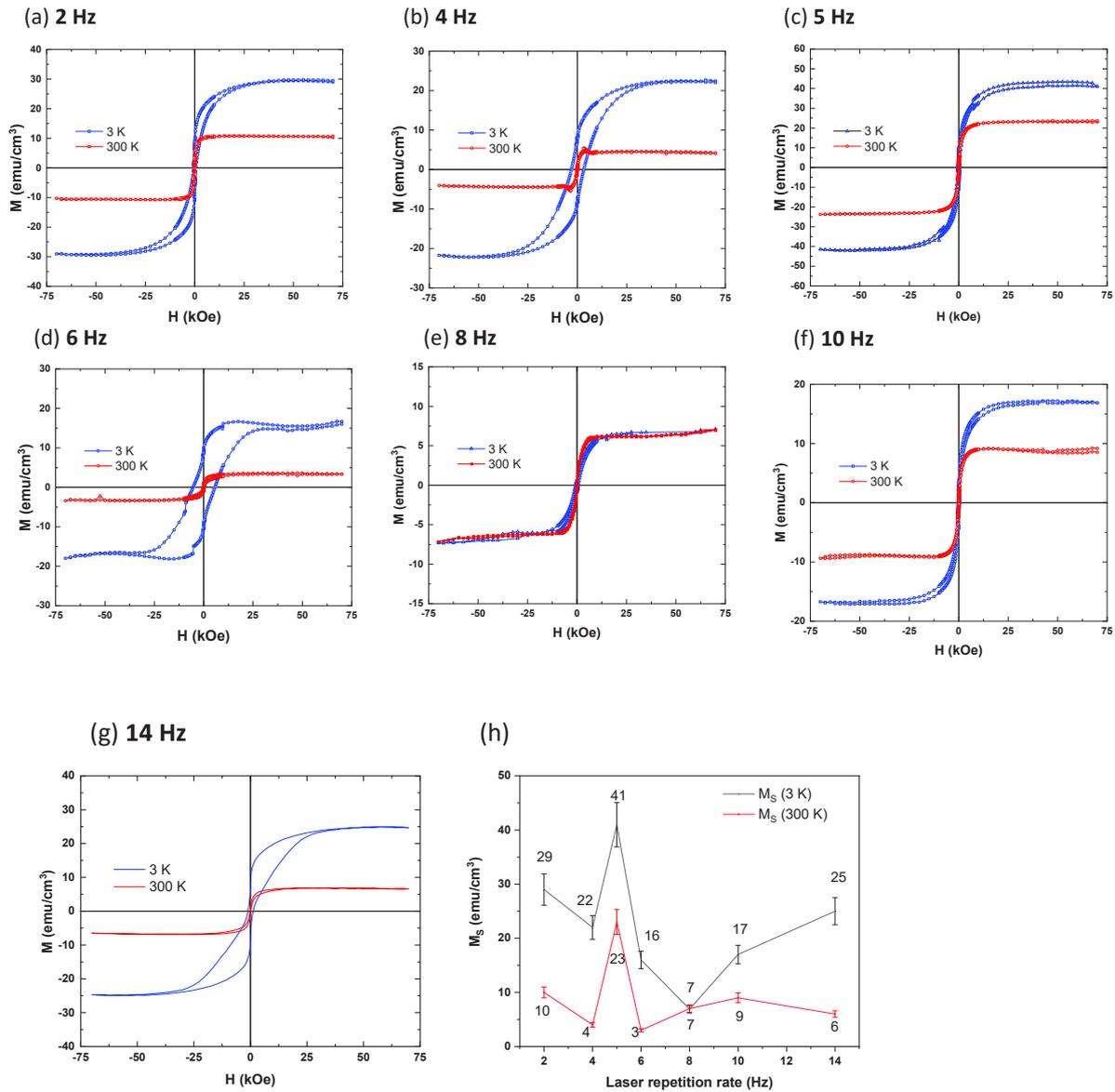


Fig.III.14 : : Courbes d'hystérésis à 3 K et 300 K pour une série de couches minces de BFCO déposées à (a) 2 Hz, (b) 4 Hz, (c) 5 Hz, (d) 6 Hz, (e) 8 Hz, (f) 10 Hz et (g) 14 Hz sur STO (001). Le champ magnétique a été appliqué dans le plan des couches selon la direction [100] du STO. (h) Variation de l'aimantation à saturation en fonction de la fréquence du laser lors du dépôt à 3 K (en noir) et à 300 K (en rouge).

Les propriétés optiques du matériau peuvent être déterminées à l'aide de mesures d'absorption en UV-Visible, et plus précisément grâce au diagramme de Tauc qui en découle (Fig.III.15(a)), en supposant que le gap est direct ce qui permet de déterminer la bande interdite du matériau. Une augmentation de la bande interdite correspondant à l'état désordonné est observée pour les couches synthétisées entre 2 et 10 Hz, avec $E_g = 1.79$ eV à 2 Hz et $E_g = 1.99$ eV à 10 Hz. L'épaule attribuée à la partie ordonnée du BFCO^{90,132} n'est observable que pour la couche synthétisée à 5 Hz à une valeur de 1.44 eV. La fig.III.15(b) montre globalement une diminution de la bande interdite de 10 à 2 Hz. Ces observations confirment la présence d'une fréquence de dépôt optimale. En effet, entre 8 et 14 Hz et entre 2 et 4 Hz il n'y a pas de présence d'ordre précédemment déterminé en Fig.III.10. Pour les petites fréquences, cela peut être dû à l'instabilité du laser car, en effet, le dépôt est un processus long et l'énergie du laser ou sa fluence sont des paramètres qui peuvent évoluer pendant le dépôt.

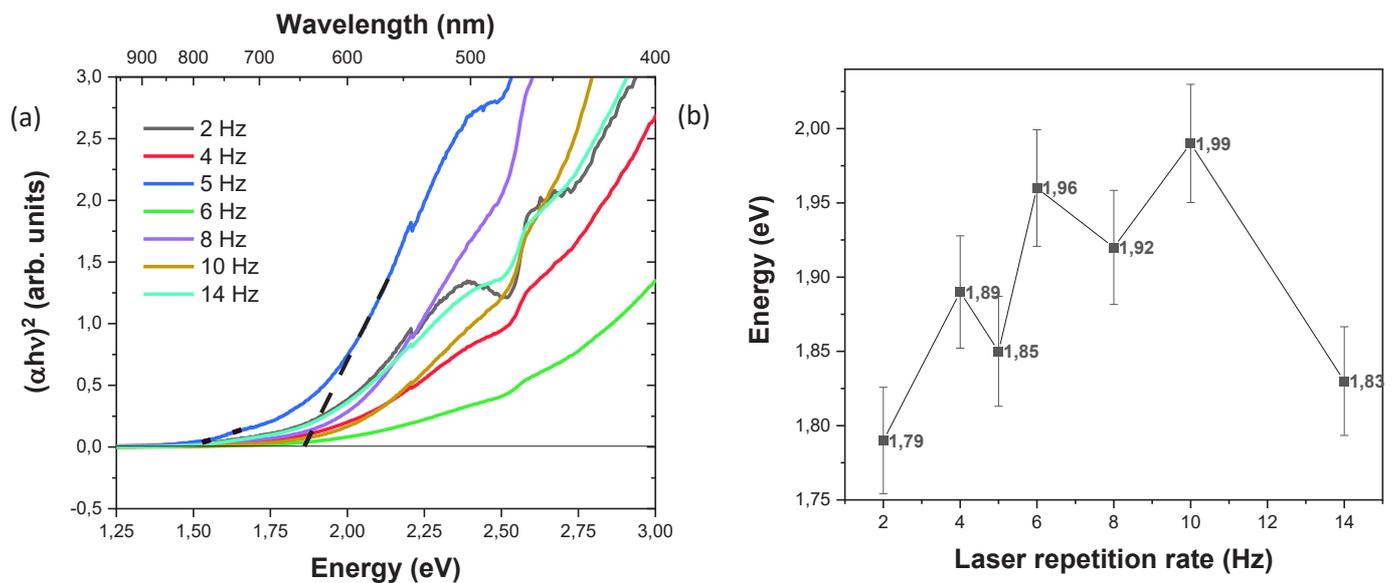


Fig.III.15 : (a) Diagramme de Tauc pour les couches de BFCO déposés à 2 Hz (en noir), 4 Hz (en rouge), 5 Hz (en bleu), 6 Hz (en vert), 8 Hz (en violet), 10 Hz (en ocre) et 14 Hz (en cyan). (b) Variation de la bande interdite directe en fonction de la fréquence du laser lors du dépôt.

III.3.4 Etudes de multicouches à base de BFCO

Le spectre d'absorption de dispositifs basés sur une unique couche de BFCO n'est pas suffisant pour capter la totalité du spectre solaire qui parvient jusqu'à la surface de la Terre. Une solution pour surmonter cette limitation serait de combiner plusieurs couches du même matériau au sein d'un même dispositif, chaque couche étant destinée à absorber dans une région spécifique du spectre solaire comme pour les cellules photovoltaïque multi-jonctions. Réduire la bande interdite de la couche sans en modifier ses propriétés électriques est une manière prometteuse pour obtenir des cellules solaires avec un meilleur rendement. En effet, *Nechache et al.* en faisant varier la fréquence de dépôt entre 2 et 14 Hz, ont réussi à obtenir un rendement de 8.1% sous un rayonnement AM 1.5G⁹⁰. Une grande bande interdite est obtenue pour le BFCO déposé à de hautes fréquences (couches avec un désordre cationique) et sous contraintes, tandis qu'une bande interdite plus petite (autour de 1.4 eV) est obtenue pour des croissances plus lentes (Fe-Cr plus ordonné) et des couches relaxées.

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs combinaisons de fréquences ont été testées pour la réalisation de multicouches (sur la base des résultats obtenus pour les monocouches), dont trois sont présentées ici : 2-5-8-10 Hz, 2-6-10-14 Hz et 5-8-10 Hz avec un nombre de 20 000 coups pour chacune des couches.

Les différentes couches ont été étudiées à l'aide de la diffraction par rayons X (Fig.III.16). L'ensemble des couches sont monocristallines (mesures φ scans pas montrées ici), orientées selon le plan (001) du substrat STO sur lequel elles ont été déposées. Elles ne semblent pas présenter de phases secondaires. Les propriétés optiques des matériaux ont été déterminées à l'aide d'un diagramme de Tauc (Fig.III.17(a)).

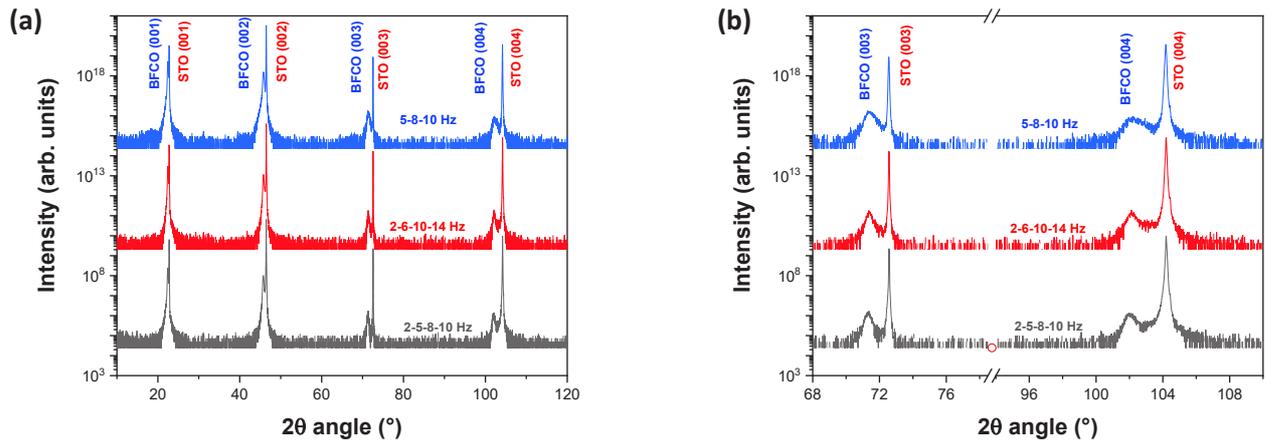


Fig.III.16 : (a) Diffractogramme en configuration θ - 2θ des multicouches de BFCO synthétisées à 2-5-8-10 Hz (en noir), 2-6-10-14 Hz (en rouge) et 5-8-10 Hz (en bleu). (b) Zoom sur les pics (003) et (004).

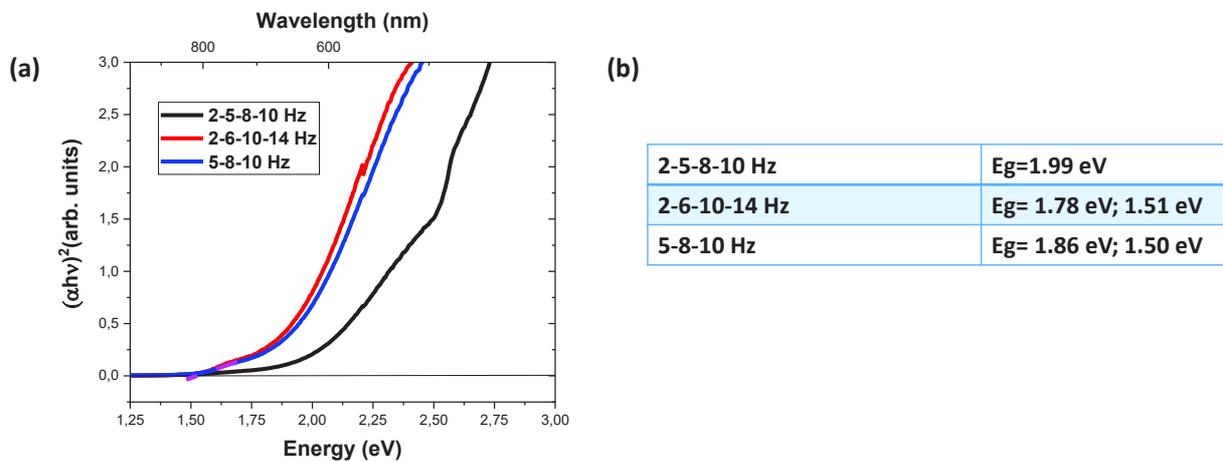


Fig.III.17 : (a) Diagramme de Tauc pour les multicouches de BFCO synthétisées à 2-5-8-10 Hz (en noir), 2-6-10-14 Hz (en rouge) et, 5-8-10 Hz (en vert). (b) Tableau présentant les bandes interdites des différentes couches.

La multicouche déposée à 2-5-8-10 Hz présente une bande interdite directe de 1.99 eV (Fig.III.17), et ne présente aucun épaulement laissant envisager un ordre Fe-Cr au sein de la couche. Les multicouches de 2-6-10-14 et 5-8-10 Hz présentent une bande interdite directe de 1.74 eV, 1.78 eV et 1.86 eV respectivement, ainsi qu'un épaulement autour de 1.50 eV montrant ainsi un ordre Fe-Cr au sein de la couche. En corrélant les valeurs de la bande interdite obtenues pour les multicouches de BFCO (Fig.III.17) et celles obtenues pour les couches de BFCO à une seule fréquence (Fig.III.15), il est possible d'observer que la valeur de la bande interdite obtenue pour les multicouches est fortement influencée par la première couche déposée sur le substrat. Cette couche présente en général le plus grand taux d'ordre Fe-Cr et en conséquence la plus petite bande interdite.

Pour la suite des analyses, seules les multicouches de 2-6-10-14 Hz et 5-8-10 Hz seront considérées car ce sont les seules présentant une faible largeur de bande interdite liée à la phase ordonnée.

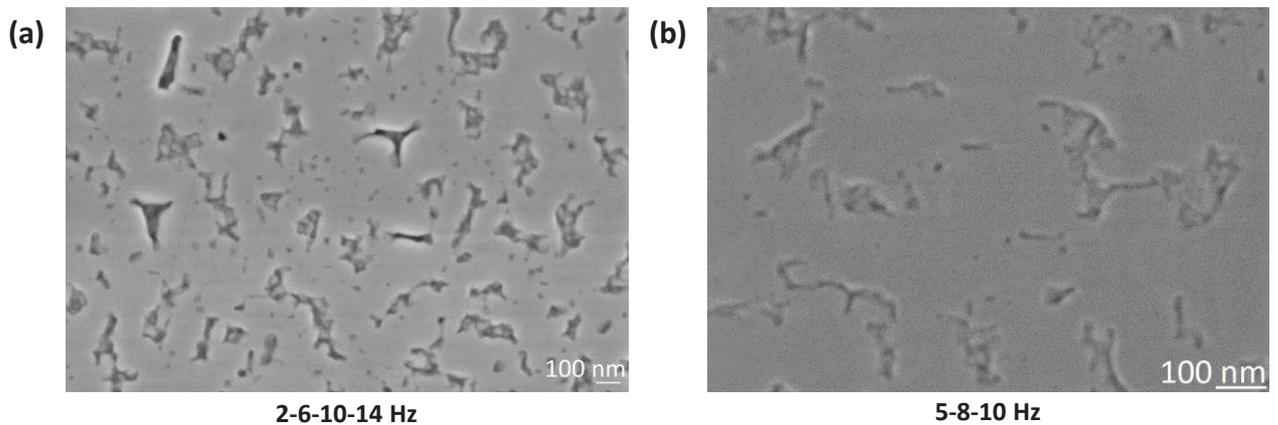


Fig.III.18 : Image MEB des multicouches de BFCO à 2-6-10-14 Hz (a) et 5-8-10 Hz (b)

Les deux couches ont été étudiées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (Fig.III.18). Elles présentent une surface plane avec des trous similaires à celle obtenue à cause des effets de contrainte pour la monocouche synthétisée à 10 Hz (Fig.III.9(f)).

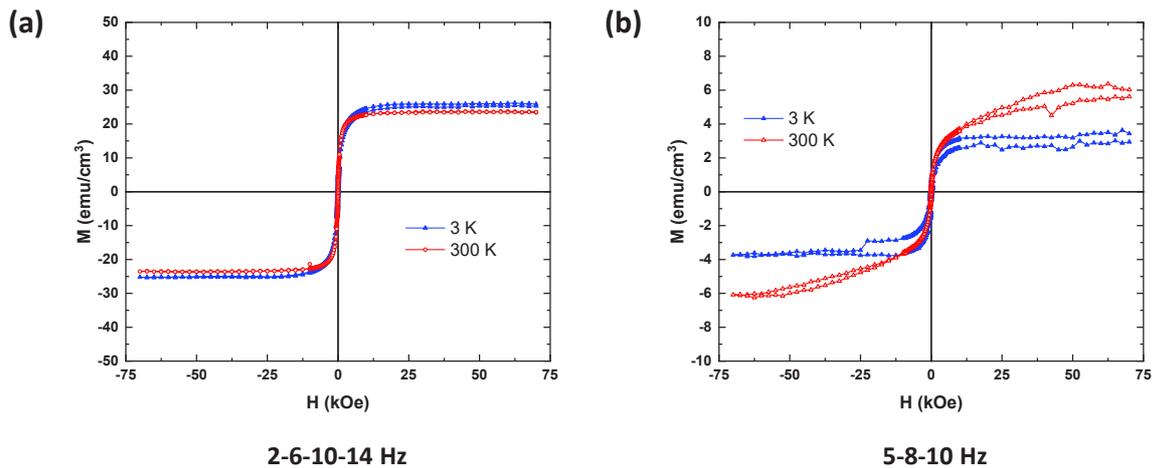


Fig.III.19 : Courbes d'hystérésis enregistrées avec le champ appliqué dans le plan des multicouches de BFCO déposées à (a) 2-6-10-14 Hz et (b) 5-8-10 Hz sur STO. Les mesures ont été réalisées à 3 et 300 K par magnétométrie SQUID.

L'aimantation à saturation des deux multicouches synthétisées a pu être mesurée par magnétométrie SQUID. Pour la multicouche déposée à 2-6-10-14 Hz l'aimantation à saturation à température ambiante est de ~ 25 emu/cm³, identique à celle obtenue pour la couche unique à 14 Hz totalement désordonnée. La multicouche déposée à 5-8-10 Hz présente une M_s de 6 emu/cm³ à l'ambiante. La combinaison de plusieurs fréquences n'a pas amélioré les propriétés magnétiques du BFCO comme attendu au vu des résultats obtenus en spectroscopie UV-Visible. En raison de ses faibles valeurs de M_s les couches obtenues sont majoritairement désordonnées. Une possible explication à ce désordre important est liée au fait que dans l'architecture de cette multicouche, la couche à petit gap doit être localisée à l'interface avec le substrat et la couche avec le gap le plus important (et donc présentant le plus de désordre cationique Fe-Cr) doit être déposée en dernier. Cela a été fait en modulant la fréquence laser. Cependant il déjà été montré que des couches

déposées à une fréquence laser unique, montrent une tendance naturelle au désordre proche de l'interface (à cause des contraintes) et à l'ordre en haut de la couche (relaxation)⁶⁹. Cette tendance naturelle est donc contraire aux architectures MC qu'on veut obtenir. Il devient alors compréhensible pourquoi de telles architectures montrent des tas de désordre importants, compatibles aux valeurs réduites de M_s mises en évidence par les mesures magnétiques.

III.3.5 Etude de la réponse photovoltaïque du BFCO

La réponse photovoltaïque de trois couches déposées à 5 Hz et d'épaisseurs 35, 70 et 95 nm a été étudiée à l'aide de mesures de courant-tension sous simulateur solaire. Des mesures avec et sans illumination ont été réalisées sur des couches déposées sur un substrat conducteur de Nb:STO en tant qu'électrode inférieure et des plots d'ITO en tant qu'électrode supérieure. Ces plots ont été déposés par pulvérisation cathodique à travers un masque. La bonne conductivité de l'ITO a été testée par des mesures d'effet Hall sur des couches uniques déposées sur des substrats de verre.

Les courbes I-V obtenues pour les trois couches de BFCO avec et sans illumination (Fig.III.20) présentent un comportement similaire à celui d'une diode. Les couches de 35 et 70 nm d'épaisseur ne présentent pas de changement entre les courbes I-V sans et avec illumination. Par ailleurs leur tension de circuit ouvert et leur courant de court-circuit (tableau.III.6) sont bien trop bas pour une cellule PV efficace. La couche de 95 nm d'épaisseur présente une tension à circuit ouvert de 50 mV, soit cinq fois supérieure à celle de la couche de 70 nm d'épaisseur et cinquante fois supérieure à celle de 35 nm d'épaisseur. De plus cette couche présente une augmentation du courant lorsqu'elle est illuminée passant de 2.3×10^{-7} A sans illumination à 8.2×10^{-7} A avec illumination. Ces résultats restent bien trop modestes par rapport à nos attentes et par rapport aux résultats existants dans la littérature. Ces résultats insuffisants peuvent être dû à divers facteurs tels qu'une trop faible absorption dans le spectre du visible (ce qui pourrait expliquer que les performances photovoltaïques semblent augmenter avec l'épaisseur) ou encore une faible extraction des électrons suite aux valeurs proche des travaux de sortie du BFCO (5.445 ± 0.001 eV) et de l'ITO (5.465 ± 0.001 eV).¹³³

Epaisseur (nm)	V_{oc} (mV)	I_{sc} (nA)
35	1	4
70	10	4.4
95	50	4.5

Tableau.III.6 : Tableau des paramètres dérivés des courbes I-V.

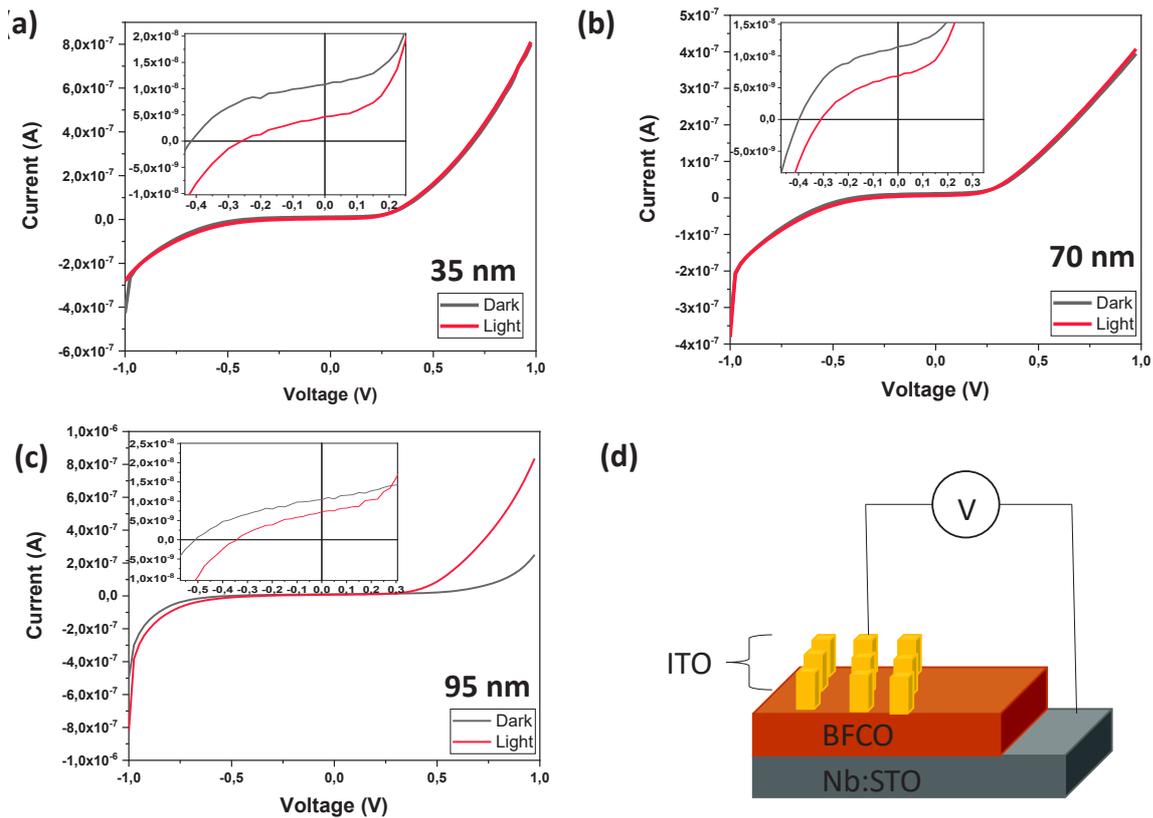


Fig.III.20 : Courbes I-V avec (en rouge) et sans (en noir) illumination pour une couche de BFCO d'épaisseur 35 nm (a), 70 nm (b) et 95 nm (c). (d) Représentation schématique du dispositif utilisé.

Conclusion

Dans un premier temps, les cibles de BFO, BCO et BFCO ont été synthétisées dans le but de déposer ensuite ces matériaux sous forme de couches minces. Deux voies de synthèse ont été entreprise pour la fabrication des cibles : la voie sol-gel et la voie céramique. Dû à l'ajout d'un excès de Bismuth afin de contrer sa volatilité, les deux cibles synthétisées contiennent des traces de précurseurs et de phase secondaires. Toutes les mesures montrent que l'excès de Bi présent dans la cible ne s'est pas volatilisé comme prévu lors du dépôt des couches minces. Les cibles synthétisées à l'aide de la voie céramique présentent toutefois moins de porosité que celles synthétisées à l'aide de la voie sol-gel et seront donc retenues pour les dépôts en couche mince.

Les conditions de dépôts pour les couches minces de BFO, BCO et BFCO à l'aide de la PLD ont ensuite pu être optimisées. Ces couches ont été déposées sur du STO (001) préalablement traité avec du BHF, ce substrat présentant un faible désaccord de paramètres de maille avec les différents matériaux déposés.

La méthode de co-dépôt à l'aide de deux cibles distinctes de BFO et BCO a été utilisée afin d'obtenir une couche de BFCO grâce à une croissance alternée de couches minces monoatomiques de BFO et de BCO selon la direction [111], ce qui permettrait d'obtenir une structure parfaitement ordonnée. Aucun épaulement n'a pu être observé en DRX ou en spectroscopie UV-Visible laissant donc présager une structure peu ordonnée.

La fréquence des tirs laser est un autre paramètre pouvant influencer sur la qualité des couches minces et donc l'ordre cationique Fe/Cr. Une étude est donc menée en modulant la fréquence de dépôt entre 2 et 14 Hz. Seules les couches déposées à 2, 5, 8 et 10 Hz présentent un épaulement visible en DRX pouvant être associé à un ordre Fe/Cr au sein de la couche. Néanmoins, seule la couche déposée à 5 Hz présente un épaulement aussi visible en spectroscopie UV-Visible avec une bande interdite à 1.44 eV ainsi qu'une aimantation à saturation de 40 emu/cm³. Celle-ci a donc été étudiée en MET afin de déterminer la répartition Fe/Cr au sein de la couche. Les ions Bi³⁺ sont distribués de manière uniforme. En ce qui concerne les ions Fe³⁺ et Cr³⁺ ils sont distribués de manière presque homogène avec la présence de quelques zones plus riches en un élément ou l'autre. De plus, une couche ordonnée présente majoritairement des états d'oxydation Fe²⁺ et Cr⁴⁺. Ces états d'oxydations ont pu être déterminés à l'aide de la spectroscopie XPS. La couche étudiée présente majoritairement un état d'oxydation 3+ pour le Fer et le Chrome mettant en évidence une couche majoritairement désordonnée.

Il a pu être établi que dans le cas du BFCO la bande interdite du matériau dépend fortement de la fréquence du laser utilisée pendant le dépôt. Dans ce cas, une cellule photovoltaïque constituée d'une monocouche unique de BFCO sera limitée à absorber que dans une région spécifique du spectre solaire. Ainsi, pour capter la majorité de ce spectre, il serait utile de combiner plusieurs couches de ce matériau déposées à différentes fréquences. Plusieurs multicouches obtenues avec une combinaison diverse de fréquence de dépôt ont été testées. A la suite des caractérisations en DRX et en spectroscopie UV-Visible seules deux multicouches ont été retenues : 2-6-10-14 Hz et 5-8-10 Hz. L'aimantation à saturation de ces multicouches reste cependant inférieure à celle des monocouches étudiées précédemment. L'ordre n'a donc pas pu être amélioré pour le matériau sous forme de multicouches.

Enfin, une étude de la réponse photovoltaïque du BFCO en fonction de son épaisseur a été réalisée. Il a pu être observé que celle-ci augmente avec l'épaisseur de l'échantillon mais reste néanmoins trop faible même pour la couche de 95 nm d'épaisseur. Une solution pour augmenter cet effet serait d'utiliser une électrode supérieure avec un travail d'extraction plus éloigné de celui du BFCO. Le ZnO dopé à l'Aluminium (AZO) présentant un travail d'extraction de 4.1 eV pourrait être un bon candidat.¹³⁴

IV. Etudes des propriétés locales du $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ par microscopie en champ proche

Le BFCO est un matériau ferroélectrique, possédant une structure non-centrosymétrique. Il possède par conséquent une polarisation spontanée qui peut être renversée à l'aide d'un champ électrique externe. La polarisation des matériaux FE peut être à l'origine d'une tension de circuit ouvert importante qui peut être plusieurs ordres de grandeur supérieure à la bande interdite du matériau absorbeur de photons^{80,81,84}. Il est attendu qu'une telle tension conduise à un haut rendement, dépassant les performances des cellules PV actuelles à base de Si. L'étude des propriétés FE apparaît comme essentielle pour la séparation des charges et donc pour le rendement des cellules PV. Cette étude a été réalisée à température ambiante à l'aide de la microscopie à force piézoélectrique (PFM).

IV.1. Effet d'un champ électrique interne sur une couche ferroélectrique de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$

Cette première étude est réalisée sur une couche de 60 nm de BFCO déposée sur du SrTiO_3 (001) dopé à 0.7 % au niobium (Nb:STO) afin de rendre le substrat conducteur. Elle met en avant les effets induits par l'interface sur le champ électrique local responsable du renversement, de la stabilité et de l'orientation intrinsèque de la polarisation. En effet, les propriétés à l'interface substrat/couche mince peuvent produire un champ électrique interne au matériau^{42,135-139}. L'étude suivante montre l'effet du champ interfacial sur la position des cycles d'hystérèse piézoélectrique par rapport à l'axe de tension. De plus, il sera démontré que le champ interfacial dépend de l'état de polarisation du film.

IV.1.1. Caractérisations structurales et morphologiques

Les caractérisations structurales et morphologiques de la couche de BFCO étudiée sont présentées en Fig.IV.1. La Fig.IV.1(a) montre à l'aide des mesures de diffraction en configuration Θ - 2Θ une couche monocristalline, sans phases secondaire dans la limite de résolution de la technique de diffraction, ainsi qu'une orientation (texture) de la couche selon la direction [001] du substrat. Un zoom sur les pics (004) du BFCO et du Nb:STO est représenté en Fig.IV.1(b). Le pic de diffraction du BFCO se retrouve à gauche de celui du substrat dû à ses paramètres de maille légèrement plus grands. Le pic (004) est asymétrique avec un maximum à 102.5° et un épaulement à 101.5° . Ce dédoublement de pic a déjà pu être observé et commenté dans la littérature⁷⁷ et a été associé à la partie parfaitement ordonnée (cations Fe-Cr) du BFCO pour le pic à 101.5° et à la partie désordonnée (cations Fe-Cr) du BFCO pour le pic à 102.5° . Sur le diffractogramme présenté, le pic attribué à la partie désordonnée est majoritaire et il est donc possible d'affirmer que la structure présente majoritairement un désordre Fe-Cr. En général, la position des pics ($00l$) du BFCO ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon. Cependant le rapport des intensités présente une variation claire quand l'épaisseur augmente. Le ϕ -scan (Fig.IV.1(c)) effectué autour du pic (103) du BFCO montre une périodicité de 90° soulignant une relation d'épitaxie entre la couche et le substrat : $[100] \text{ STO } (001) \parallel [100] \text{ BFCO}_{\text{pc}} (001)$. Les mesures en microscopie électronique en transmission (Fig.IV.1 (d)) permettent d'établir que la couche présente une structure en grains qui s'étend sur toute l'épaisseur de l'échantillon. La Fig. IV.1 (e) montre un cliché de diffraction obtenu à l'aide du MET. Les tâches les plus intenses sont associées au substrat et il est possible de voir un alignement parfait entre les tâches du substrat (les plus intenses) et celle de BFCO. Cette mesure confirme la relation d'épitaxie entre la couche et le substrat et confirme donc les observations faites à l'aide des RX. La Fig.IV.1 (f) montre un arrangement atomique quasi-parfait ce qui confirme une bonne qualité cristalline des couches.

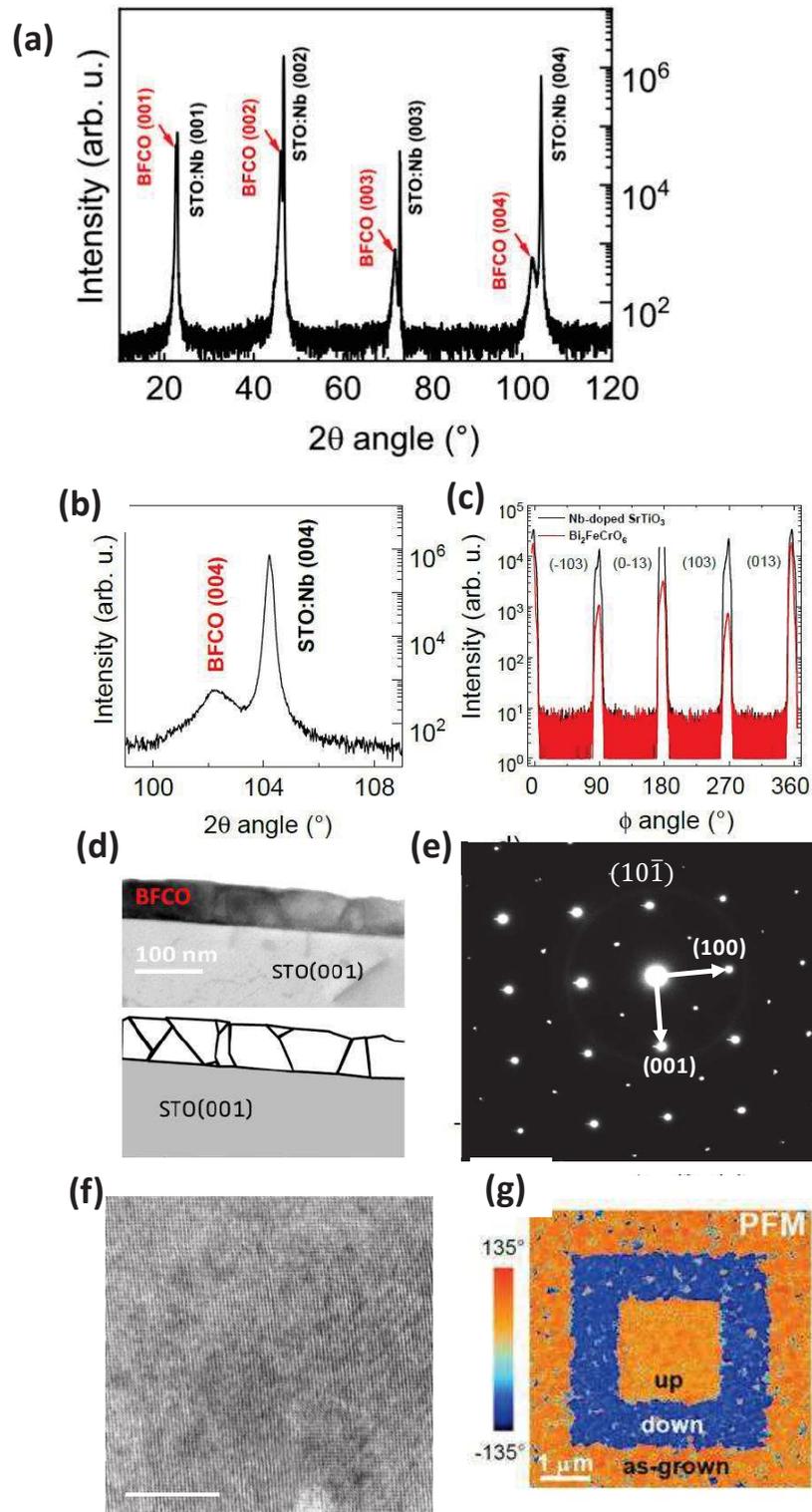


Fig.IV.1 : (a) Diffractogramme en configuration θ - 2θ d'une couche de 100 nm de BFCO déposée sur du Nb:STO (001). (b) Zoom sur le pic (004) du diffractogramme du BFCO. (c) ϕ -scan du plan (013) du BFCO et du Nb:STO montrant une périodicité de 90° des deux réseaux. (d) Images TEM en section transverse montrant une structure granulaire (en haut) ; schéma de cette structure granulaire (en bas). (e) Cliché de diffraction du STO et du BFCO. (f) Image en haute résolution obtenue à l'aide du MET du BFCO. (g) Image en phase PFM ($6 \times 6 \mu\text{m}^2$) de l'état rémanent montrant une direction préférentielle de polarisation

La Fig.IV.1 (g) montre une image de phase obtenue à l'aide de la microscopie à force piézoélectrique (PFM) après l'application d'une tension négative (-8V, carré bleu) et une tension positive (+8V, carré intérieur orange). La tension est appliquée sur la pointe par rapport à l'échantillon. La partie de l'échantillon non polarisée correspond à la partie « as grown » (AG). Comme il est possible de l'observer dans cette figure, cette partie présente un contraste similaire à la partie de l'échantillon polarisée positivement appelée « up ». Cette dernière néanmoins montre aussi quelques grains bleus étant polarisés donc négativement appelée « down ». L'échantillon possède ainsi une direction préférentielle de polarisation vers le haut (anisotropie unidirectionnelle), dû à l'existence d'un champ intrinsèque dans le matériau⁹⁶.

IV.1.2 Renversement de la polarisation par un champ électrique externe

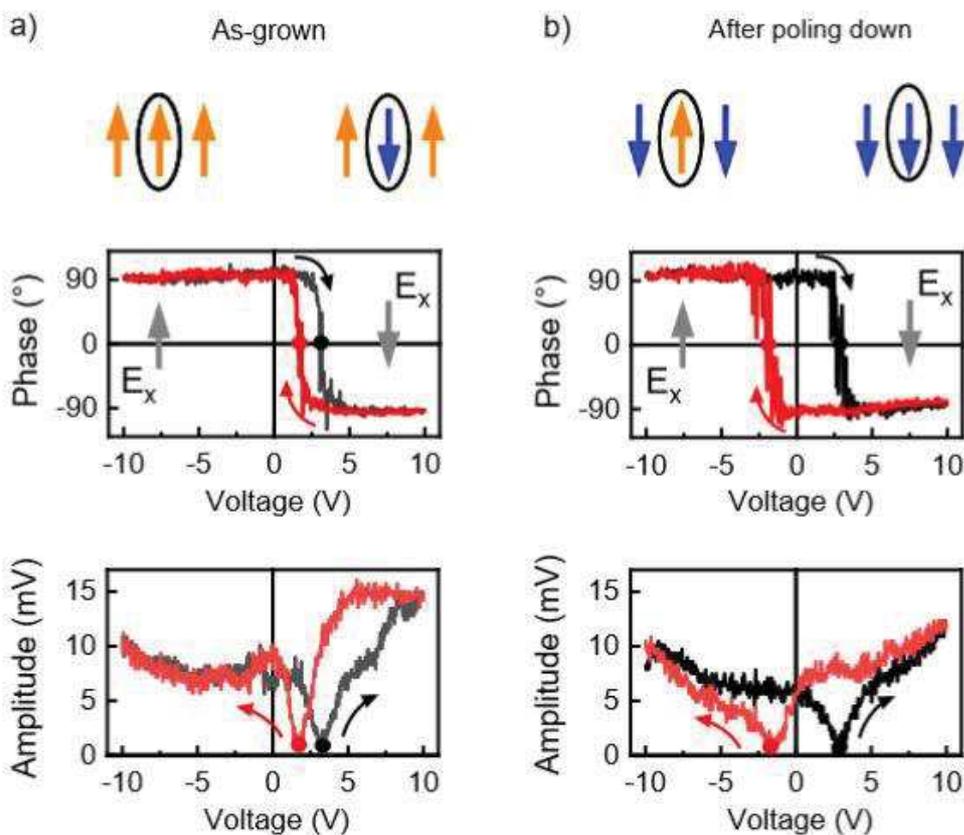


Fig.IV.2 : Cycle d'hystérèse de phase et d'amplitude obtenus à l'aide du PFM sur un même grain (a) avant et (b) après le retournement de sa polarisation. Les flèches bleues et orange schématisent l'état de polarisation du grain étudié (encadré) et de son voisinage. Les flèches grises représentent le champ externe appliqué au grain.

Pour étudier plus en détail l'orientation préférentielle intrinsèque de la polarisation, des cycles d'hystérèses dans différentes configurations ont été réalisés. La Fig.IV.2 montre des cycles d'hystérèses (phase et d'amplitude obtenus à l'aide du PFM) sur un même grain avant et après le retournement de la polarisation. La Fig.IV.2(a) montre que pour le grain dans l'état AG le cycle d'hystérèse est étroit et n'est pas symétrique par rapport à 0V. La tension de renversement de la

polarisation d'une orientation « up » à « down » présente donc le même signe, démontrant bien la présence d'un champ électrique interne au matériau¹⁴⁰. Dans la littérature, il a déjà été mis en évidence qu'un tel champ provient de l'interface et est induit par la contrainte imposée par le substrat ou bien par un piégeage des charges (lacunes d'oxygène par exemple)^{96,135-138,141}.

Après avoir polarisé négativement une partie de l'échantillon contenant plusieurs grains (Fig.IV.2(b)), le cycle d'hystérèse mesuré sur le même grain que précédemment est plus large et cette fois-ci plus symétrique par rapport à 0V. En polarisant négativement une partie de l'échantillon plus grande qu'un grain, la polarisation revient à la polarisation préférentielle de celui-ci dès le premier cycle d'hystérèse. Cela montre donc une forte relation d'échange entre les grains de la couche.

Différentes études ont montré que le renversement de la polarisation est sensible à un champ venant de l'interface couche ferroélectrique/substrat¹⁴²⁻¹⁴⁵. Ce champ interne au matériau a également été tenu responsable du renversement de la polarisation asymétrique¹⁴⁶ qui, dans certains cas, peut aussi avoir lieu pour des potentiels du même signe^{147,148}. Même si ces références démontrent la présence d'un champ intrinsèque au matériau, il n'y a encore aucune publication rapportant un changement systématique du cycle d'hystérèse local après chaque polarisation de l'échantillon. Pour décrire le renversement de la polarisation à partir de la Fig.IV.2, les différents champs d'interactions pouvant être subis par un grain sont pris en compte. La flèche entourée de la Fig.IV.2 représente le grain en contact avec la pointe du microscope. Les flèches orange ou bleues représentent la polarisation des grains voisins qui ne sont pas en contact avec la pointe. Pour l'échantillon AG (Fig.IV.2(a)), la majorité des grains est intrinsèquement polarisée dans la même direction, en accord avec l'existence d'un champ intrinsèque au matériau. Inversement, après avoir polarisé une surface plus grande que le grain dans la direction opposée à la direction préférentielle de polarisation du matériau, le changement de la courbe d'hystérèse (Fig.IV.2(b)) montre que la direction de polarisation peut modifier le champ de polarisation du matériau.

IV.1.3 Effet de charges de surfaces sur l'état de polarisation

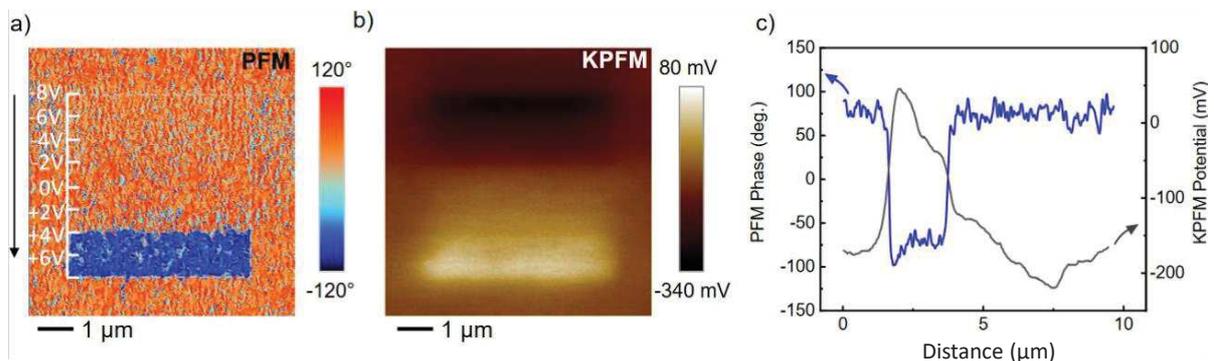


Fig.IV.3 : (a) Image de phase PFM acquise après polarisation du centre de l'échantillon avec différentes tensions allant de -8V à +6V avec un pas de 2V. (b) Image KPFM de la même surface acquise en mode sans contact (pointe à 40 nm de l'échantillon). (c) Profils des signaux extraits des images PFM et KPFM.

Pour confirmer l'absence d'interactions électrostatiques dans le signal PFM obtenu précédemment, une mesure combinée de PFM et de KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) a été effectuée. Pour cela, une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ a été polarisée en augmentant progressivement la

tension appliquée de -8V à +6V. Cette tension est augmentée de 2V tous les 400 nm (Fig.IV.3(a)). Les cycles d'hystérèse en Fig.IV.2 devraient montrer un changement dans le contraste de phase seulement après avoir atteint la valeur de + 2.5V correspondant au champ de commutation vers le bas. Cela est clairement visible sur l'image PFM (Fig.IV.3(a)), où un effet de contraste inversé (partie bleue) montre une polarisation négative observée uniquement entre + 4 et + 6V. Cependant, le potentiel de surface obtenu à l'aide du KPFM montre un signal plus complexe (Fig.IV.3(b)). En effet, la tension négative exercée sur la pointe pendant la polarisation (-8 à 0V) modifie le potentiel de surface à cause de charges négatives déposées à la surface¹⁴⁹⁻¹⁵¹. Ce phénomène décroît progressivement avec les régions polarisées par des tensions plus faibles. De plus, entre 0 et + 4V, le signal KPFM change de signe ce qui signifie que les charges positives commencent à se stabiliser à la surface. Pour des tensions de + 4V et + 6V, les deux charges de surface et le renversement de la polarisation peuvent contribuer au signal KPFM. Il est donc difficile d'évaluer précisément la contribution relative. Cette analyse de la corrélation PFM/KPFM démontre cependant que les charges de surfaces localisées déposées par la pointe pendant la polarisation de l'échantillon à une tension positive n'interfèrent pas avec le signal PFM. Cela est encore plus visible pour la zone polarisée négativement, puisque celle-ci reste inchangée pour l'image PFM alors que pour l'image KPFM une variation a pu être observée. Cet effet est aussi montré quantitativement en Fig.IV.3(c) à l'aide des profils des signaux PFM (en bleu) et KPFM (en gris) où un signal de phase PFM inversement proportionnelle au potentiel de surface est observé.

IV.1.4 Effet du champ électrique interne sur l'état de polarisation à l'interface et renversement de la polarisation

Une étude de la variation du cycle d'hystérèse sur différents grains appartenant à une même zone polarisée a aussi été réalisée. La Fig.IV.4 (a) représente une image PFM ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) après polarisation « down » d'une zone de $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$. La partie polarisée comprend plusieurs grains. Les cycles d'hystérèse ont été mesurés pour chaque grain de la partie polarisée. Le comportement des grains marqués en Fig.IV.4 (b) est montré par la suite. Ainsi, les cycles de la Fig.IV.4 (c) appartiennent à des grains avec la polarisation « AG », ceux de la Fig.IV.4 (d) à des grains avec la polarisation « down » et ceux de la Fig.IV.4 (e) à des grains avec la polarisation « up ». Tous les grains en polarisation « AG » présentent un cycle d'hystérèse étroit et décentré (Fig.IV.4(c)) par rapport à 0V. Après une polarisation en « down », la partie rouge du cycle d'hystérèse correspondant au champ de renversement négatif de la polarisation est déplacé vers une tension négative, élargissant le cycle d'hystérèse et le rendant plus symétrique. En polarisant cette même zone dans la direction « up », ce qui est la direction préférentielle de polarisation de l'échantillon, le cycle d'hystérèse, notamment le champ de renversement négatif (points rouge), retrouve sa position initiale. Ce retour vers la position initiale n'est cependant pas parfait pour tous les grains mais reste très proche comme il est possible de l'observer pour le grain 3 tout particulièrement. Ces légères variations entre les grains sont dues à des hétérogénéités présentes au sein de la couche. En effet, chacun des grains présente un environnement différent et est donc influencé différemment par les grains voisins et par les champs présents à l'interface¹⁵².

Une analyse statistique a été réalisée sur 13 grains différents d'une même zone de $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$. La Fig.IV.5 (a) révèle un déplacement du potentiel de renversement négatif de 2.5V à -3V après une polarisation « down ». Ce déplacement explique l'élargissement du cycle d'hystérèse car, en effet, le potentiel de renversement positif ne subit de son côté aucun changement significatif

(Fig.IV.5 (b)). Une tension continue peut aussi provoquer un déplacement symétrique du potentiel de renversement¹⁵³. Le faible déplacement observé pour le potentiel de renversement positif peut être dû à la manière avec laquelle la polarisation locale et les zones polarisées avoisinantes altèrent le champ à l'interface. Cependant, le rôle exact joué par la direction de la polarisation de la zone sondée par la pointe et des grains avoisinants n'est pas encore bien compris. Toutefois, il est fort probable que cette interaction soit à l'origine de la sensibilité du renversement (augmentation de la pente du cycle d'hystérèse) de la polarisation locale en « up/down » de la zone sondée par la pointe. La Fig.IV.5(c) montre également que la valeur de la largeur du cycle d'hystérèse passe de 0.8V (orange) à + 5V (bleu). Enfin, la position globale du cycle (centre du cycle), qui permet d'estimer le champ de polarisation interne au matériau, est déplacée à +0.5V (Fig.IV.5(d)). Après polarisation du matériau dans la direction « up », soit dans sa direction préférentielle de polarisation, le cycle d'hystérèse redevient à nouveau étroit avec un potentiel de renversement négatif qui se déplace encore une fois vers des valeurs de tension positive (distribution en rouge). Cette tendance est observable pour l'ensemble des grains étudiés, mais un retour exact sur la même valeur de tension qu'en « AG » n'est observé que pour environ la moitié des grains étudiés. Il y a donc un degré de variabilité entre les grains.

Il est aussi important de noter que pour chaque mesure la pointe était en contact avec la partie centrale du grain. *Gruverman et al.* ont montré que si la pointe est placée entre les grains, une série de cycles avec des formes différentes est mesurée¹⁵⁴. Il est aussi important de noter que les changements dans les cycles d'hystérèse ne peuvent pas être expliqués simplement par un renversement partiel de la polarisation de la zone directement en contact avec la pointe. Effectivement, un tel effet peut éventuellement induire des modifications au niveau du cycle d'hystérèse par une annulation mutuelle de la réponse piézoélectrique¹⁵⁵. Dans le cas présent, un tel effet est cependant peu probable en raison de la faible épaisseur de la couche (60 nm) et des grandes tensions appliquées (-10 V à +10 V) après le renversement de la polarisation. Il est à noter que les images topographiques acquises après la polarisation de l'échantillon ne révèlent pas des modifications au niveau de la structure de la couche. Cette vérification confirme la stabilité structurale des couches.

IV.1.5 Influence de l'épaisseur de la couche

Afin d'avoir plus de renseignements sur l'origine du décalage des cycles d'hystérèse, une étude a été menée sur une série de trois échantillons d'épaisseurs différentes. La Fig.IV.6 (a) montre l'étude PFM qui a été réalisée sur trois films de 60, 90 et 170 nm d'épaisseur. Quand l'épaisseur augmente, la tension nécessaire au renversement de la polarisation augmente elle aussi. Cela est dû au fait que le rapport tension appliqué/champ électrique induit suit une loi en puissance inverse avec la distance pointe-substrat, qui est donc fonction de l'épaisseur. La cohérence de cet effet peut être vérifiée par l'analyse statistique montrée en Fig.IV.6 (b), où 100 cycles d'hystérèse du film à 170 nm, 100 cycles pour celui à 90 nm et 26 cycles pour celui à 60 nm ont été analysés. La position moyenne du centre du cycle en fonction de l'épaisseur de la couche est présentée dans le tableau IV.1, la dernière colonne étant le rapport entre le centre du cycle et l'épaisseur du film. Ce rapport est de l'ordre de 0.04 V/nm. Cette valeur est indépendante de l'épaisseur et correspond au champ électrique intrinsèque au matériau (tension « built-in »).

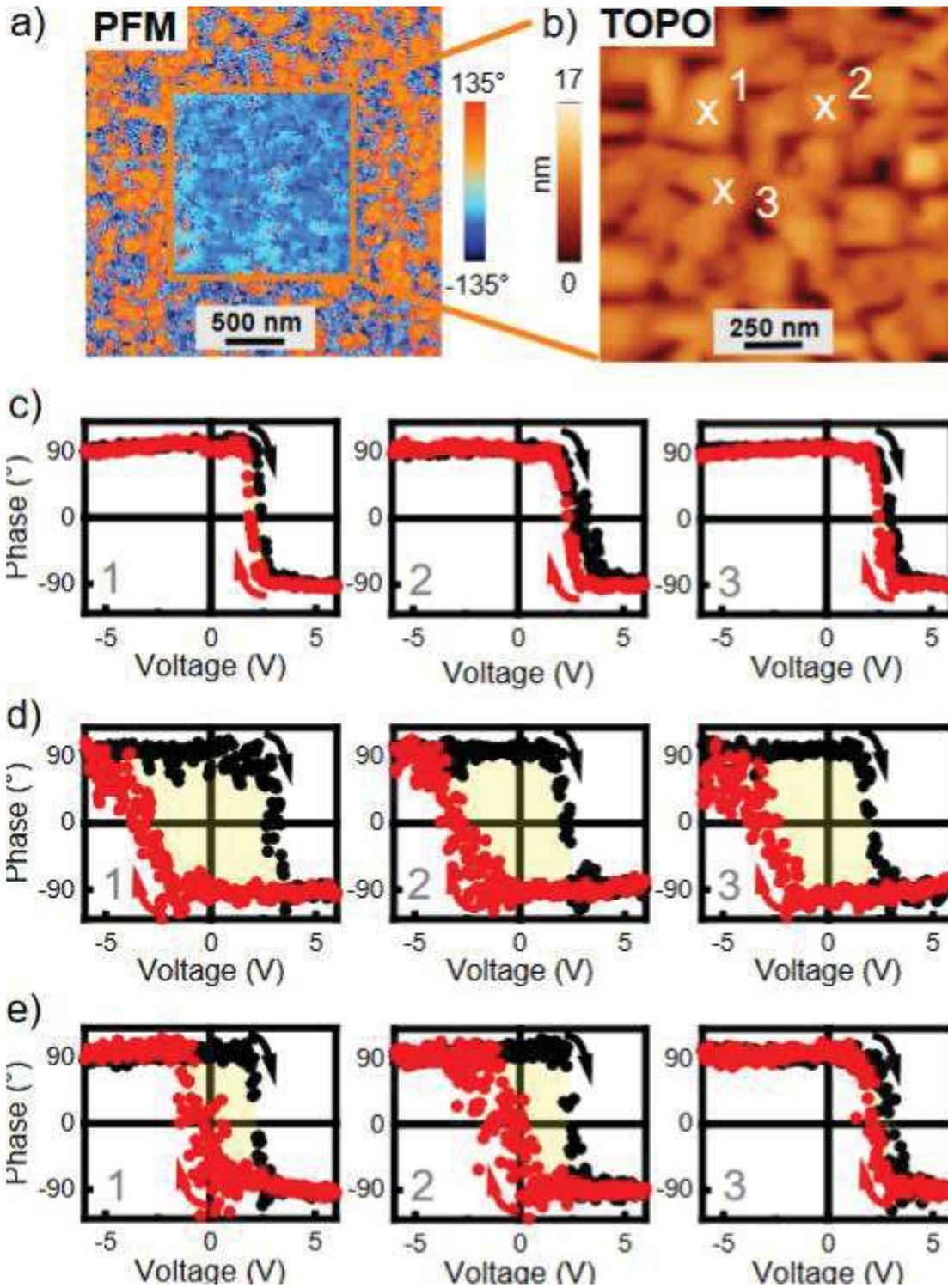


Fig.IV.4 : (a) Image PFM ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) après polarisation de la zone centrale. (b) Image topographique en AFM de la zone polarisée, avec marquage des trois grains étudiés ($r_{\text{rms}} = 8 \text{ nm}$). (c) Cycle de phase (-6V à +6V) à partir des grains étiquetés en fig. b pour les grains (c) avant polarisation (AG), et (d) après polarisation down et (e) après polarisation up.

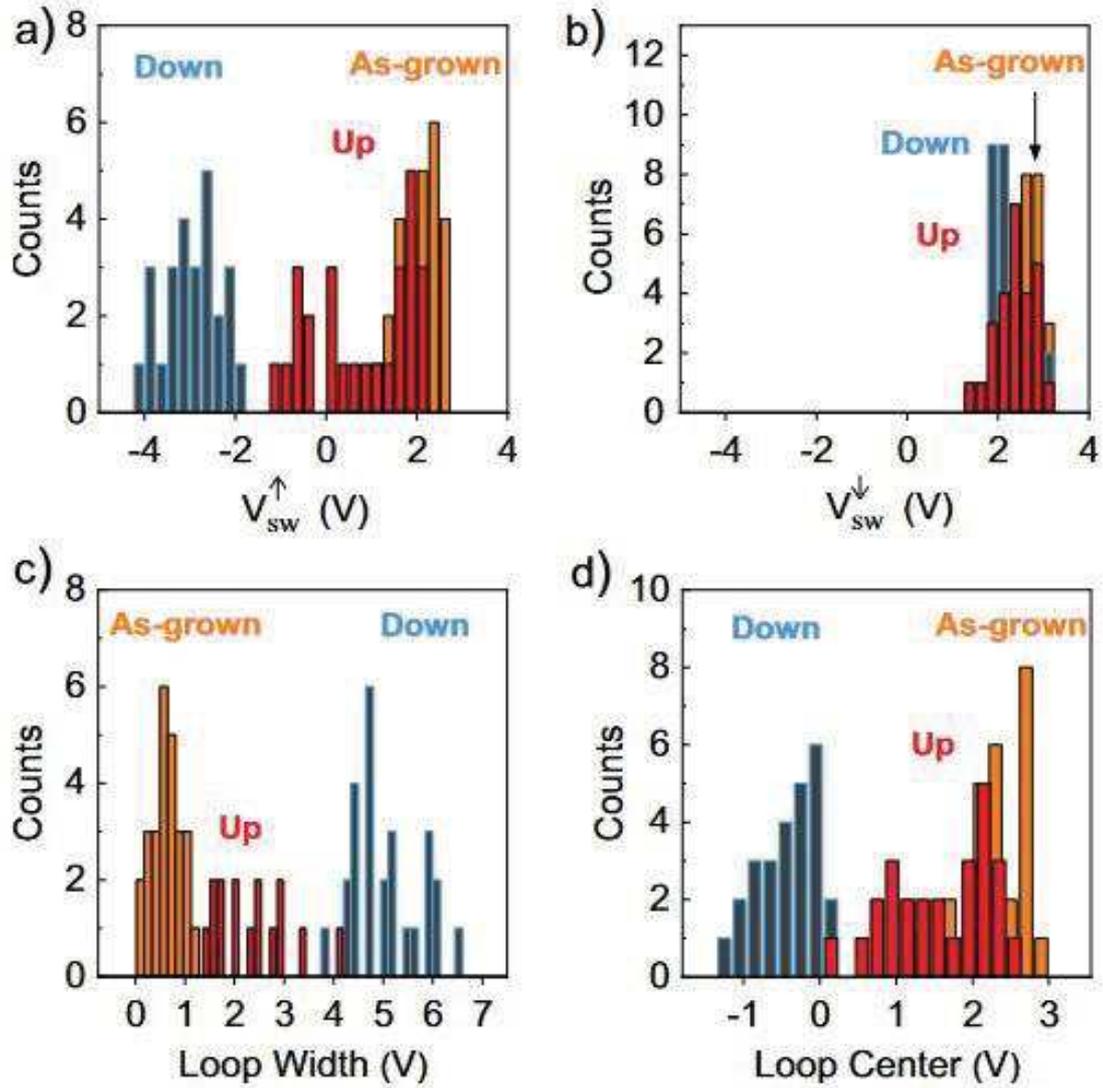


Fig.IV.5 : Caractéristiques des cycles d'hystérèse enregistrés sur 13 grains différents avant polarisation AG (orange) et après polarisation down (bleu) et up (rouge). Potentiel de renversement de la polarisation (a) lors de l'application d'une polarisation négative et (b) lors de l'application d'une polarisation positive. (c) Largeur du cycle d'hystérèse et (d) position du centre du cycle d'hystérèse.

Epaisseur d (nm)	Valeur moyenne du centre du cycle V_{LC} (V)	V_{LC}/d (V/nm)
60	2.5 ± 1.0	0.042 ± 0.016
90	4.7 ± 1.6	0.052 ± 0.017
170	8.4 ± 2.3	0.049 ± 0.013

Tableau IV.1 : Valeur moyenne du centre des cycles d'hystérèse en fonction de l'épaisseur de la couche ainsi que le rapport entre la valeur moyenne du centre du cycle et l'épaisseur de la couche.

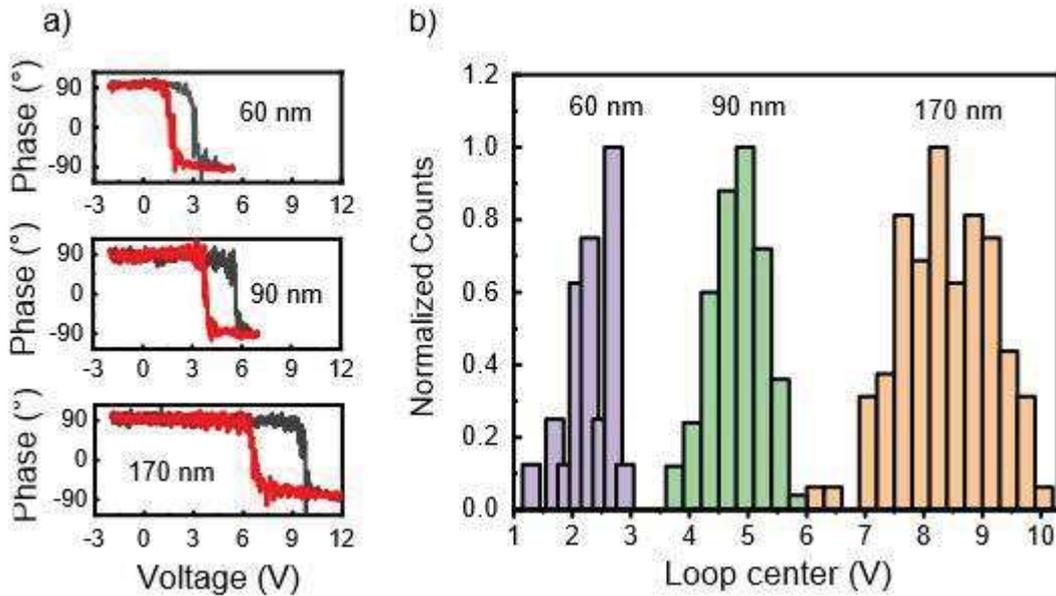


Fig.IV.6 : (a) Cycle d'hystérèse obtenu par PFM pour des couches de BFCO d'épaisseurs de 60, 90 et 170 nm. (b) Analyse statistique de la distribution de la valeur du centre du cycle d'hystérèse obtenue en plaçant la pointe à différentes positions sur la couche.

IV.2 Propriétés structurales et renversement de la polarisation dans une couche de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ déposée sur $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ (111)

La littérature montre que dans le BFCO, l'axe de facile polarisation est un axe $[111]_{\text{pc}}$. Il est donc intéressant d'analyser la stabilité des domaines FE ainsi que le renversement de la polarisation dans une couche mince épitaxiée selon la direction de croissance $[111]$. Pour ce faire, au lieu du substrat conducteur Nb:STO, un substrat de SrTiO_3 (111) recouvert par une couche conductrice de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) a été utilisé. Une couche de 60 nm de BFCO a ainsi été déposée sur un substrat de STO (111) recouvert d'une couche tampon de 20 nm de LSMO. Un intérêt particulier sera porté sur le mécanisme de renversement de la polarisation qui est utilisé pour certaines applications comme les mémoires FE où la résistance électrique du matériau est corrélée à l'orientation de la polarisation locale de la couche, d'où l'intérêt de pouvoir parfaitement contrôler ce renversement de la polarisation. Quant aux cellules PV, la modulation de la résistance à travers le contrôle de la polarisation va avoir un impact sur le courant traversant la cellule PV, autorisant ainsi des courants plus élevés.

IV.2.1 Caractérisations structurales et morphologiques

Le substrat de STO et la couche tampon de LSMO présentent respectivement une structure cubique (Pm-3m ; fiche JCPDS : 00-035-0734) et rhomboédrique (R-3c ; fiche JCPDS : 00-051-0409). Néanmoins, la structure du LSMO est très souvent approximée par une structure pseudocubique avec un paramètre de maille de 3.89 Å (fiche JCPDS : 04-013-6950)¹⁵⁶. Par conséquent, la symétrie proche ainsi que le faible désaccord de maille entre les deux réseaux cristallins (STO : $a=b=c=3.906$ Å) permettent une croissance couche par couche du LSMO sur le STO^{157,158}. Comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, le BFCO, quant à lui, possède une structure rhomboédrique de symétrie R3 avec un paramètre de maille $a=b=5.477$ Å, $c=13.390$ Å et $\alpha=60,9^\circ$ (fiche JCPDS : 04-011-8839). A

la manière du LSMO, le BFCO peut être approximé également par une structure pseudocubique de paramètre de maille $a=b=c=3.93 \text{ \AA}$ ⁶⁹.

La Fig.IV.7 (a) montre un diffractogramme de rayons X d'une couche mince BFCO/LSMO/STO (111). Comme attendu, seuls les pics (111) du STO, LSMO_{pc} et BFCO_{pc} sont présents sur le diffractogramme. Cela montre que la couche présente une croissance texturée du LSMO et du BFCO sur le substrat de STO. Pour une meilleure visibilité, un zoom du diffractogramme autour du pic (111) du STO est réalisé sur la Fig.IV.7(b). L'épitaxie des couches a pu être confirmée par les φ -scans (Fig.IV.7(c)) qui présentent une périodicité de 120° pour les pics hors de l'axe de croissance, montrant bien une relation structurale dans le plan entre les mailles du STO, LSMO et BFCO. A partir du diffractogramme Θ - 2Θ présenté en Fig.IV.7(a), le paramètre de maille hors du plan peut être calculé pour le substrat ainsi que pour les deux couches déposées par-dessus. Comme attendu, le paramètre de maille hors du plan pour le substrat est de 3.90 \AA , identique à celui du matériau massif. Le paramètre de maille du LSMO est légèrement plus petit ($3.88(1) \text{ \AA}$) que celui du matériau massif (3.89 \AA) et respectivement à celui du STO, le pic (222) du LSMO_{pc} étant observé à plus grands angles^{159,160}. Par contre, pour le BFCO, le paramètre de maille de la couche est légèrement plus grand que celui du STO. En effet, le pic (222) du BFCO_{pc} est déplacé vers la gauche par rapport à celui du STO (222) suggérant une contrainte compressive dans le plan du BFCO d'environ 1.2% avec le substrat.

Il est aussi intéressant de remarquer que le pic du BFCO semble être constitué de deux pics, un observé à 85.02° (L_1) et un autre à 85.48° (L_2). Ce dédoublement du pic du BFCO a déjà été observé sur une couche de BFCO orientée en (001)^{74,77} et avait été attribué à la phase atomiquement ordonnée en Fe-Cr (L_1) et à la phase désordonnée (L_2). Il est donc possible d'affirmer que la couche est au moins partiellement ordonnée. L'ordre Fe-Cr est également mis en évidence par la présence de pics de superstructure du BFCO ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$) et ($3/2 \ 3/2 \ 3/2$) observés respectivement à 19.5° et 60° . Il est donc possible d'observer un ordre bien défini le long de l'axe (111) de croissance, malgré que les ions de Fe et de Cr possèdent un rayon ionique proche¹²⁴.

Pour analyser les contraintes entre les couches de LSMO et de BFCO déposées sur le substrat de STO, une cartographie du réseau réciproque autour du pic (332) du STO, LSMO et BFCO a été réalisée (Fig.IV.7 (d)). Les deux couches de LSMO et de BFCO sont parfaitement contraintes sur le substrat. Ce résultat peut parfaitement être compris grâce au faible désaccord de maille entre les différentes couches ($< 1.2\%$) ainsi que la faible épaisseur des couches (20 nm pour LSMO et 60 nm pour le BFCO).

La morphologie de la surface de l'échantillon a été analysée par microscopie AFM à différentes échelles. Un exemple d'image AFM est montré en Fig.IV.8. La couche présente une structure granuleuse avec des grains fusionnés présentant différentes tailles et formes. La rugosité induite par les grains se trouve comprise entre 20 et 80 nm . Ceci veut dire que la couche de BFCO peut être par endroit discontinue et que les régions sombres peuvent correspondre à la surface du LSMO. Il est fort possible qu'une telle rugosité empêche l'utilisation d'une telle couche dans le cadre d'une cellule PV à cause de court circuits possibles entre les électrodes supérieure et inférieure.

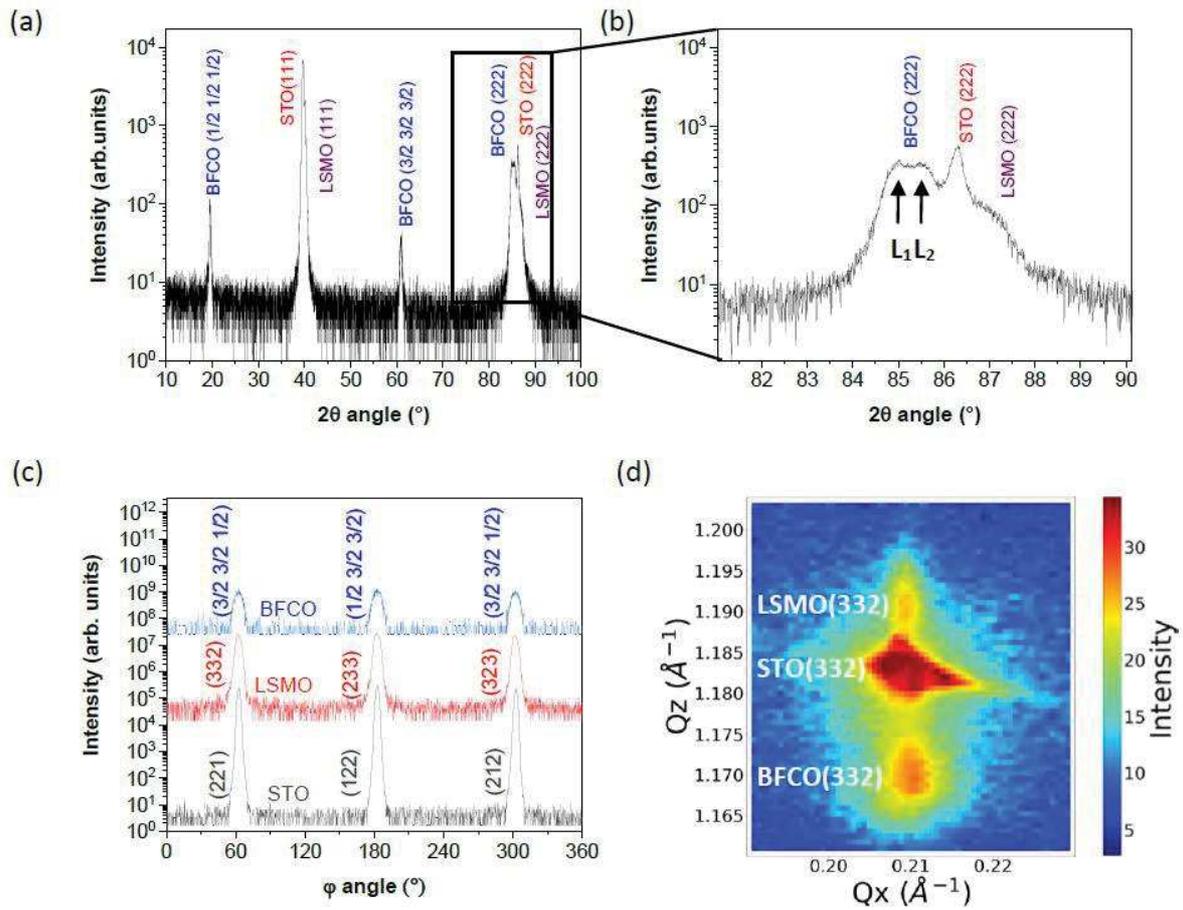


Fig.IV.7 : (a) Diffractogramme de rayons X d'une couche de BFCO (60 nm) déposée sur du LSMO (20 nm)/STO (111). (b) Zoom sur le pic (111) du substrat STO. (c) ϕ -scans enregistrés sur le pic (221) du STO en gris, (332) du LSMO en rouge et (3/2 3/2 1/2) du BFCO_{pc} en bleu. Les trois ϕ -scans présentent une périodicité de 120°. (d) Cartographie du réseau réciproque enregistrée autour du pic (332) du STO, LSMO et BFCO.

IV.2.2 Renversement de la polarisation avec un champ électrique externe

Des exemples de cycles d'hystérèse (Phase vs Tension en PFM) acquis sur différents grains sont montrés en Fig.IV.9 (a). Les cycles d'amplitude leur correspondant sont présentés en Fig.IV.9 (b). Les signaux de phases et d'amplitudes montrent tous les deux une hystérèse large et à nouveau asymétrique par rapport à 0V. Cette asymétrie quantifiée par le déplacement du centre du cycle est principalement une tension de valeur positive. Il est à noter que la valeur de tension correspondant au champ de renversement gauche et droite est identique pour les signaux de phase et d'amplitude. Il est en effet attendu pour un matériau FE que le champ de renversement ait la même valeur (c'est-à-dire, la même tension) dans les cycles d'hystérèses de phase et d'amplitudes. Cependant, comme montré sur la Fig.IV.9, des variations entre les grains sont observées et le décalage sur l'axe représentant la tension (V_{bias}) ainsi que l'élargissement du cycle dépend du grain mesuré.

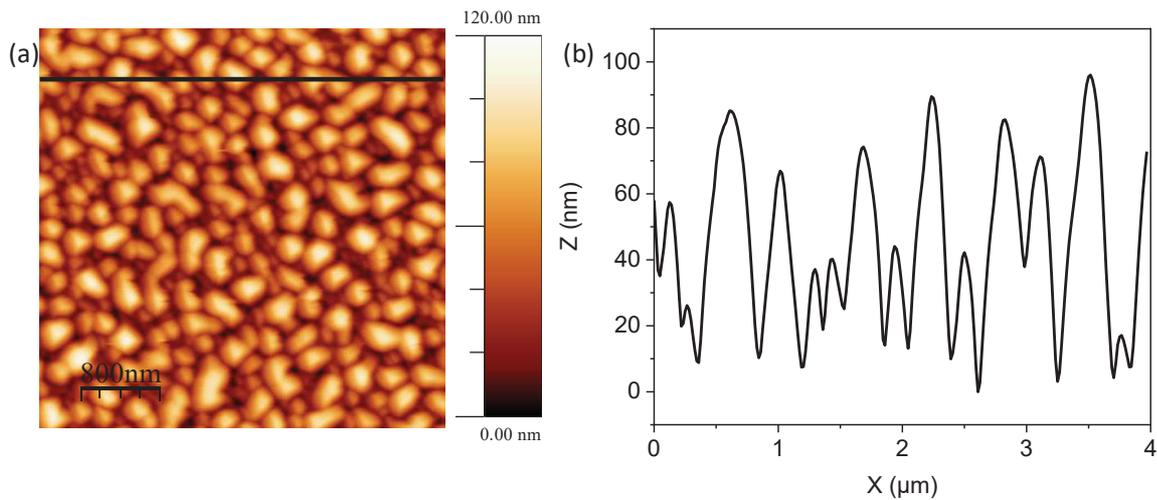


Fig.IV.8 : (a) Image topographique en AFM ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) d'une couche de BFCO déposée sur LSMO/STO (111). (b) Profil topographique selon la ligne noire de la fig (a) montrant l'extension latérale et la hauteur des grains.

En conséquence, même si la majorité des grains présentent un cycle d'hystérèse asymétrique, le centre du cycle (la valeur V_{bias}) varie d'un grain à l'autre rendant une étude statistique nécessaire. Cette étude a été réalisée sur 32 grains différents (Fig.IV.10). Un déplacement moyen du cycle de $\langle V_{\text{bias}} \rangle = + 1.0 \text{ V}$ avec une grande fluctuation est observé. Un tel décalage du cycle d'hystérèse, qui rappelle un effet d'empreinte^{161,162}, peut avoir différentes origines comme cela a déjà été discuté en IV.1.

Ici aussi, un fort gradient de contrainte cristalline n'est pas attendu puisque le désaccord entre les paramètres de maille du BFCO et du LSMO/STO est faible et que la couche de BFCO est complètement contrainte sur le substrat. Des effets de polarisation dus aux charges de surface peuvent aussi être exclus car après plusieurs scans de la surface de la couche à l'aide d'une pointe PFM, aucune modification de la polarisation n'a été détectée.

Par la suite, un intérêt particulier sera donc porté à la tension interne du matériau. Comme discuté précédemment, la valeur de tension moyenne correspondant au centre du cycle $\langle V_{\text{biais}} \rangle$ peut être considérée comme une mesure de l'impact du potentiel interne au renversement de polarisation. Toutefois, l'impact d'un champ électrique interne sur le renversement de la polarisation d'un grain unique doit dépendre des caractéristiques de ce grain ainsi que de son environnement. Cet impact, quantifié par le V_{bias} , représente la seule mesure expérimentale accessible de l'effet du champ interne. En considérant l'inhomogénéité de taille, de forme et surement de défauts internes au grain, il n'est pas surprenant d'avoir une grande variation du V_{bias} mesuré entre les grains.

A partir de la Fig.IV.10, il est possible de dire que le V_{biais} est compris entre $+4.2 \text{ V}$ et -0.7 V , avec une valeur moyenne $\langle V_{\text{bias}} \rangle = 1.0 \text{ V}$. En effet, une telle variation peut être assignée aux hétérogénéités présentes au sein de la couche ainsi qu'à l'endroit exact examiné par la pointe par rapport aux joints de grains. Cela peut inclure d'autres facteurs locaux comme par exemple l'état de polarisation des grains voisins, l'état de surface des grains, l'état de l'interface avec la couche tampon ainsi que la taille et la morphologie des grains¹⁵². Cependant, le champ intrinsèque moyen de l'ordre de 1 V à l'interface du matériau témoigne ainsi d'une direction préférentielle de polarisation intrinsèque pour

la couche de BFCO. Ce champ agissant localement comme un champ de polarisation supplémentaire, qui contribue à une direction préférentielle de polarisation vers le haut (en « up ») au sein de la couche, en accord avec les observations PFM.

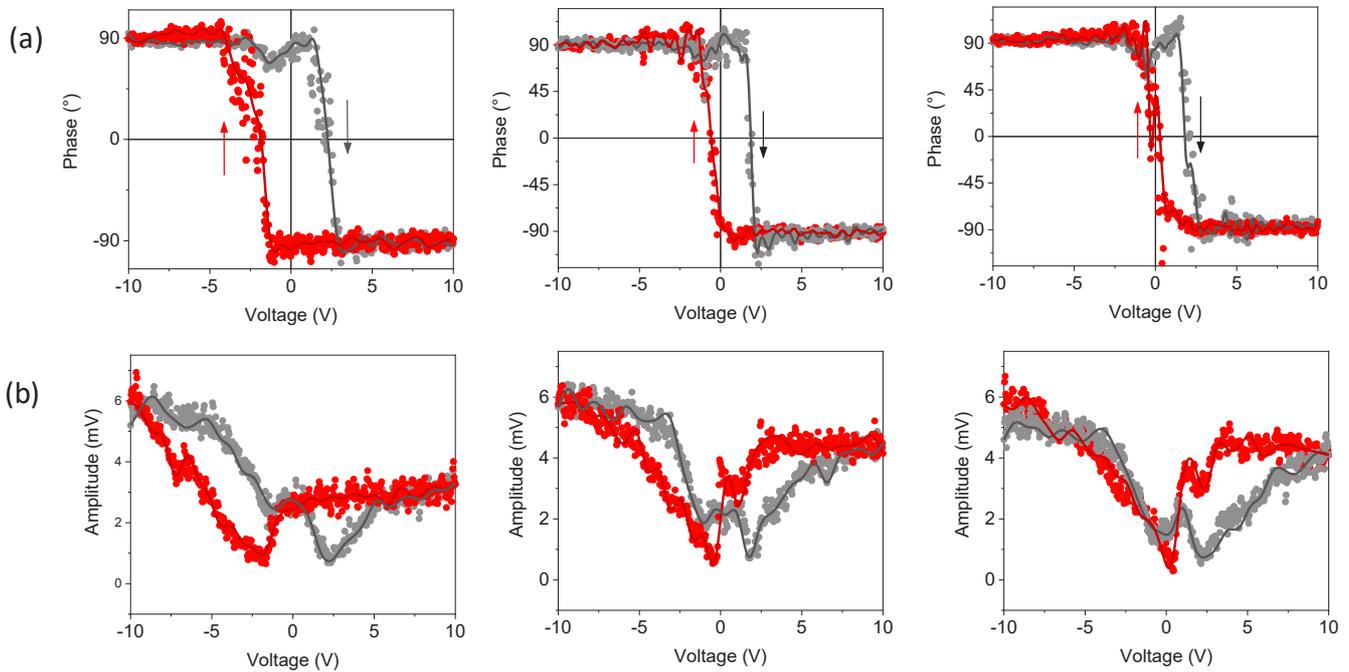


Fig.IV.9 : (a) Cycle PFM de phase en fonction de la tension acquis sur trois grains différents. Les flèches rouges et noires représentent la direction de variation de la tension. (b) Cycles d'hystérèses d'amplitude vs tension correspondants mesurés à l'aide du PFM.

Pour décrire ce phénomène de renversement de la polarisation plus en détails, on peut considérer que le grain mesuré est intégré à un système où tous les grains avoisinants possèdent une polarisation de type « up ». En appliquant une tension externe en continu, les grains avoisinants qui ne sont pas en contact avec la pointe, vont moins ressentir le champ électrique en raison de la localisation du champ au niveau de l'extrémité de la pointe. En conséquence, peu importe la tension externe appliquée, la polarisation des grains avoisinants peut être considérée de type « up ».

La stabilité de l'état de polarisation a pu être confirmée à l'aide d'images de phase PFM comme celle de la Fig.IV.11 (a) ($8 \times 8 \mu\text{m}^2$) obtenues après avoir polarisé localement l'échantillon. La surface est polarisée en « down » au centre ($6 \times 6 \mu\text{m}^2$) à l'aide d'une tension en courant direct de +8 V exercée sur la pointe, pour être ensuite polarisée en « up » en son centre en appliquant une tension de -8 V à la pointe (carré plus clair de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$). La distribution du signal de phase au travers de l'ensemble de l'image est montrée en Fig.IV.11 (b). La possibilité de renverser totalement la polarisation est ainsi démontrée dans la région centrale. L'image PFM (Fig.IV.11 (a)) montre une direction de polarisation en « down » stable (contraste sombre de l'image) avec une phase PFM moyenne autour de 40° (pic D dans la Fig.IV.11 (b)). Le signal plus clair au centre correspond à la surface polarisée en « up ». Le signal de phase est d'environ 220° (le pic U en Fig.IV.11 (b)). Ainsi, comme attendu, la différence de phase entre les surfaces polarisées en « up » et en « down » est de 180° . L'état de polarisation de l'échantillon en « AG » (périphérie de l'image de la Fig.IV.11 (a)) se compose comme attendu par le signal donné par le pic D + AG car la polarisation est dans un état

« up ». Le petit pic observé à environ 150° correspond au signal de phase donné par la contribution des joints de grains.

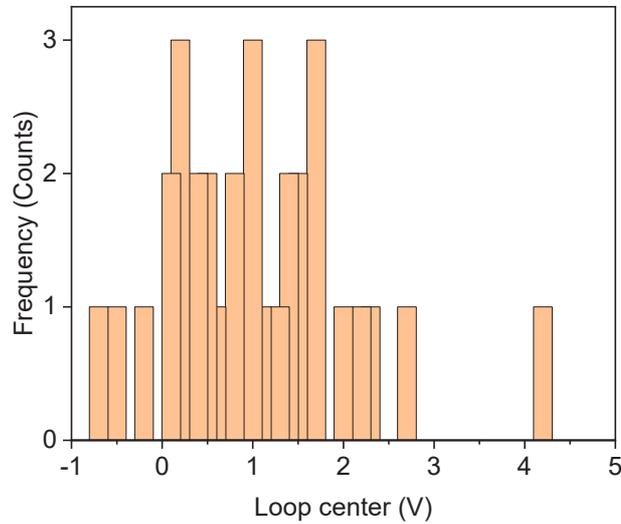


Fig.IV.10 : Analyse statistique de la valeur (V_{bias}) du centre du cycle d'hystérèse de phase obtenue pour 32 grains différents à l'aide de la même pointe et sous les mêmes conditions de mesures.

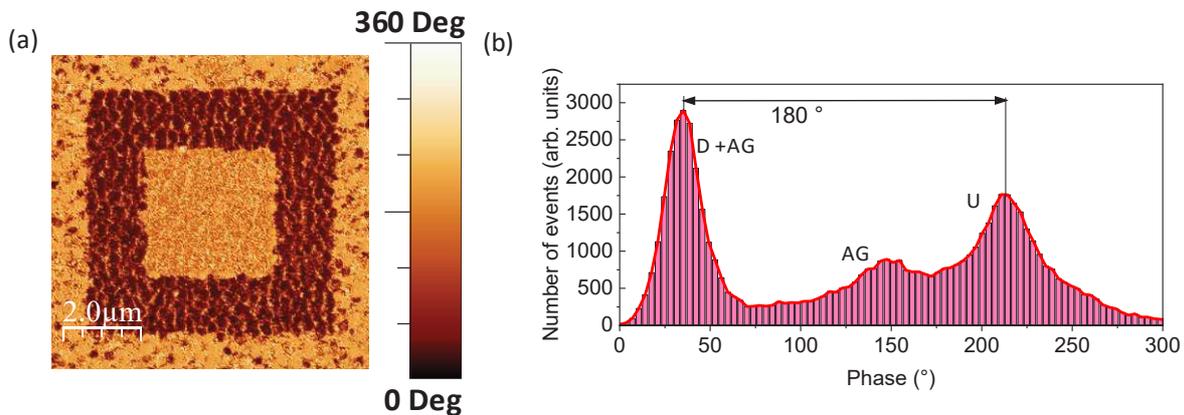


Fig.IV.11 : (a) Image de phase PFM ($8 \times 8 \mu\text{m}^2$) de la couche de BFCO déposée sur LSMO/STO (111) après polarisation en « down » d'une surface de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ à $V_t = +8 \text{ V}$ (carré plus grand), et une polarisation en « up » d'une surface de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ à $V_t = -8 \text{ V}$ (carré central). (b) Diagramme de phase obtenu à partir de (a), montrant la distribution du signal de phase. Comme attendu, la différence de phase est de 180° entre les zones polarisées en « up » et en « down ».

Les résultats présentés ci-dessus peuvent par conséquent aussi être compris en considérant un champ interne dans le système BFCO/LSMO/STO, qui est de l'ordre de $V_{bias}/60 \text{ nm} = 0.016 \text{ V/nm}$. Il est cependant intéressant de noter que ce champ est environ trois fois plus petit que celui observé dans le cas de BFCO/NbSTO. Ceci pourrait s'expliquer par l'épaisseur finie de la couche de LSMO qui ne permettrait pas une zone de déplétion suffisamment grande pour induire un champ électrique conséquent.

En effet, la formation d'une barrière de Schottky est attendue au niveau de cette interface comme ça a pu être le cas entre le BFCO et le SRO ou encore le ITO par exemple⁶⁹. La couche de

LSMO est assez fine pour permettre une zone de charge d'espace au travers de son épaisseur. En effet, des études précédentes conduites sur d'autres systèmes FE épitaxiés ont pu démontrer que le renversement de la polarisation au sein des couches FE peut être contrôlé par le champ interne à l'interface^{143-145,147}. Le processus inverse a également pu être observé¹⁶³. Pour l'échantillon de BFCO/LSMO étudié ici, cette direction préférentielle de polarisation en direction « up » s'accorde avec les observations faites avec les images PFM de la surface en « AG » (Fig.IV.11), qui montrent une majorité de grains clairs par rapports aux grains plus foncés. Néanmoins, quelques grains plus foncés sont présents sur la zone « AG » (qui représentent les grains polarisés intrinsèquement en « down »). Ceux-ci ne représentent qu'environ 10 % de cette zone. Il reste à comprendre si cet effet de polarisation intrinsèque dans la direction « up », observé sur les couches déposées sur les deux types de substrats constitue un avantage pour la génération des charges dans des applications photovoltaïques. Ceci pourrait être le cas, car une polarisation unidirectionnelle peut induire un champ électrique plus uniforme facilitant ainsi la séparation des charges photoinduites.

IV.3 Etude de l'influence de la lumière sur les propriétés électriques d'une couche de $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$

En associant les mesures effectuées précédemment à l'aide du PFM avec des mesures de microscopie à force atomique conductrice (C-AFM), il est possible de corréler l'influence de la polarisation avec la conduction à l'échelle nanométrique. Cela peut se faire en réalisant des cartographies de courants C-AFM sur des échantillons présentant différentes orientations de la polarisation, suivies par des mesures courant-tension (I-V) sur ces mêmes régions. Suite à un développement instrumental spécifique réalisé pendant la durée de cette thèse ces mesures peuvent se réaliser également sous illumination (lumière blanche ou monochromatique). Le but est d'obtenir des renseignements sur le pouvoir photovoltaïque du BFCO à une échelle locale.

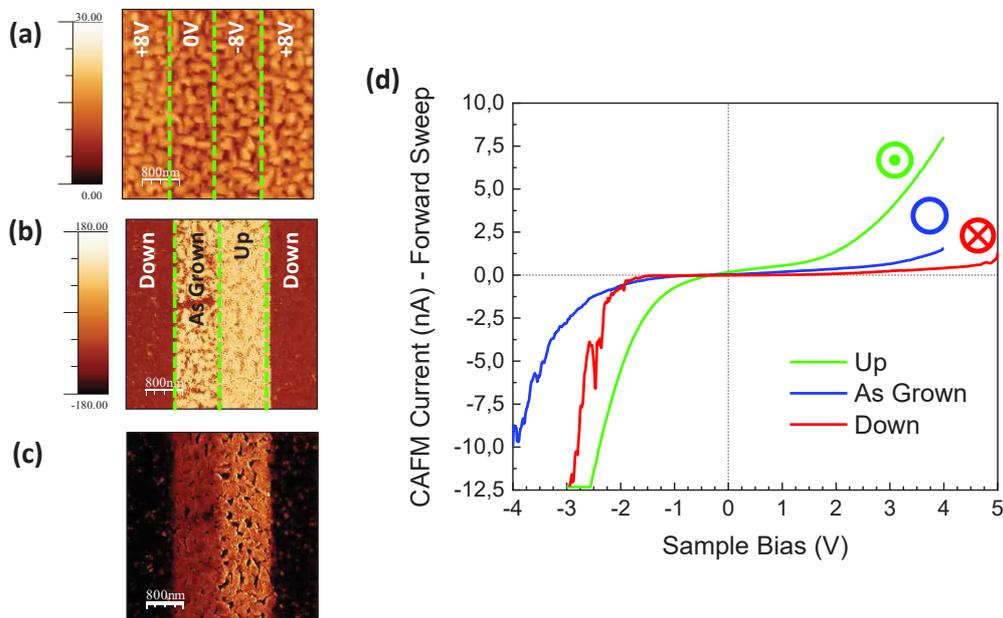


Fig.IV.12 : (a) Image AFM topographique d'une couche de BFCO déposée sur Nb:STO. Les lignes vertes séparent des zones qui ont été polarisées positivement (+ 8V, en « up »), négativement (- 8V, en « down ») et des zones qui ont été laissées dans leur état initial de polarisation (0V, en « AG »). (b) Image PFM de phase de la même zone. (c) Image C-AFM de la même zone. (d) Mesures de courant vs tension réalisées sur les trois zones de polarisation

Pour ce faire, un échantillon de 90 nm d'épaisseur de BFCO déposé sur un substrat de Nb:STO est étudié d'abord par C-AFM en obscurité. Ces mesures servent aussi de référence lors de l'analyse avec illumination. La Fig.IV.12 (a), (b) et (c) montre la topographie, une cartographie de polarisation en mode PFM et une cartographie en mode C-AFM de la même zone. De plus la surface imagée a été préalablement polarisée « down » avec une tension de -8V, et respectivement « up » avec une tension de +8V, comme démontré dans la figure.

Dans la Fig.IV.12 (a) il est possible d'observer que le retournement de la polarisation n'influence pas la topographie de l'échantillon, ce qui révèle l'absence des modifications structurales suite à l'application de la tension. L'image PFM dans la Fig.IV.12 (b) montre un état de polarisation structuré en quatre parties distinctes. Il est aussi possible d'observer que le signal mesuré sur la zone « AG » est relativement proche du signal mesuré sur la zone polarisée « up », ce qui est à nouveau en accord avec la polarisation intrinsèque « up » des échantillons étudiés.

L'image C-AFM montre un courant électrique qui dépend fortement de l'orientation de la polarisation. Les zones polarisées négativement (« down ») présentent un comportement très résistif [contraste sombre dans l'image (c)]. A l'inverse, la zone polarisée positivement (« up ») présente un contraste beaucoup plus clair en C-AFM ce qui signifie une conduction électrique plus forte que la zone « down ». En comparant le signal C-AFM de la zone « up » et la zone « AG » il est possible d'observer une légère différence révélant une amélioration de la conductivité pour la zone « up ».

Les images C-AFM ont été confrontées à des mesures de courant-tension (I-V) (Fig.IV.12 (d)). Pour la zone polarisée « down », la courbe I-V présente une variation faible, relativement plate entre -2 et +5V, mettant en avant le caractère résistif de cette zone. La zone polarisée « up » présente un changement de comportement indiquant une augmentation significative de la conductivité. La courbe I-V sur la zone « AG » montre une situation intermédiaire, avec une conduction moindre par rapport à la zone « up » et plus importante que pour la zone « down ». Ces résultats peuvent se comparer en partie à la variation du potentiel interfacial induit par la polarisation pour un oxyde FE entre des électrodes¹⁶⁴. En d'autres termes, la direction de la polarisation peut modifier les barrières de potentiels que les charges expérimentent lors de leur passage à travers la jonction. Concernant l'optimisation des propriétés photovoltaïques, ce résultat peut se révéler intéressant lorsqu'une augmentation du transport des charges est nécessaire.

Le transport de charge de l'échantillon a ensuite été étudié à l'aide des cartographies C-AFM réalisées avec et sans illumination. Ces mesures ont été réalisées en condition de court-circuit (0 V) (Fig.IV.13). Pour ce faire, un faisceau laser a été inséré dans le microscope AFM. Les mesures ont été effectuées en réflexion, c'est à dire en illuminant l'échantillon à la surface, configuration imposée par l'opacité du substrat de Nb:STO.

Sans illumination, l'échantillon présente une faible conduction rémanente qui peut être probablement dû à la lumière parasite du laser servant à la détection de la déflexion de la pointe du microscope et aux excitations thermiques induites par la température ambiante. Sous illumination le courant à 0 V de l'échantillon double pour la zone polarisée « up » (environ +38.8 pA). Pour la zone « AG » le courant atteint environ +27.6 pA, tandis que pour la zone polarisée « down » le courant reste stable à environ +0.3 pA. Cette photoconduction est donc influencée par la direction de polarisation de l'échantillon. Il est à noter qu'en enlevant l'illumination le courant retrouve ses valeurs initiales ainsi que l'état résistif initial de chaque zone.

Pour obtenir une meilleure visualisation du signal photoinduit et de la photoconduction, des mesures de courant vs tensions en court-circuit avec la lumière pulsée à une faible cadence ($\nu = 0.25$ Hz et $\lambda = 450$ nm) ont été réalisées (Fig.IV.14). La zone polarisée « down » présente un courant nul car elle est très résistive. La zone polarisée « up » présente une photoconduction importante (c'est la zone qui montre la résistivité la plus faible). La zone « AG », quant-à-elle, présente une résistivité proche de celle de la zone « up » avec une conduction toutefois moins importante. Ces mesures confirment donc les observations précédentes. De plus, il est aussi possible d'observer que la dynamique de charges photoinduites est relativement lente, car les valeurs du photocourant dans la Fig. IV.14, augmentent/décroissent sur plusieurs centaines de ms lorsque la lumière est allumée/éteinte, une caractéristique connue dans le cas d'un effet photovoltaïque.

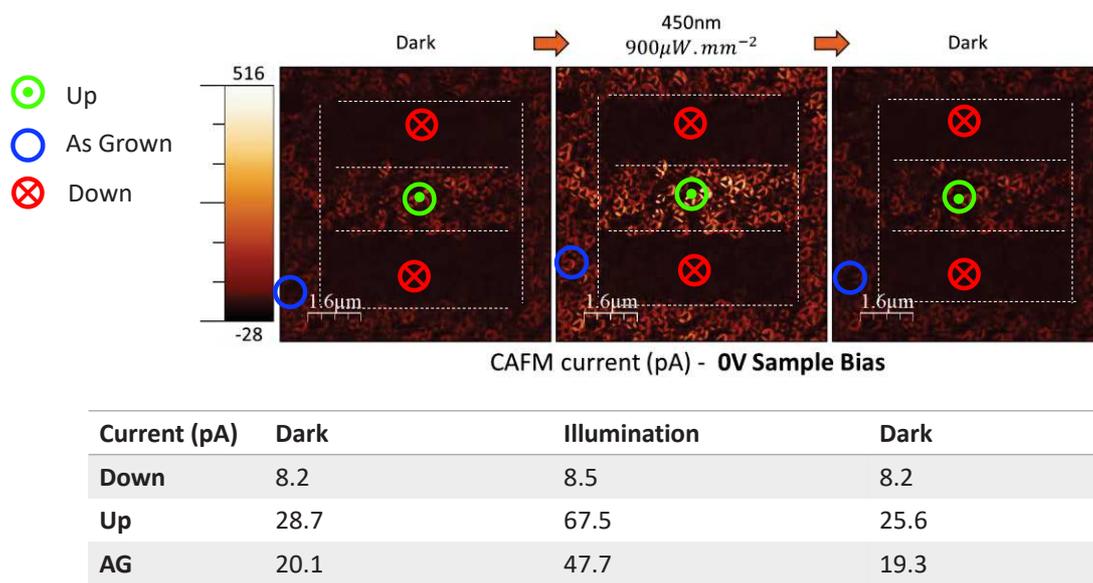


Fig.IV.13 : (haut) Cartographie du courant en fonction de la polarisation sans illumination, sous illumination avec une lumière de longueur d'onde de 450 nm, et à nouveau sans illumination mesurée par C-AFM. (bas) Tableau résumant la variation du courant en fonction de l'état de polarisation pour l'échantillon mesuré sans et avec illumination.

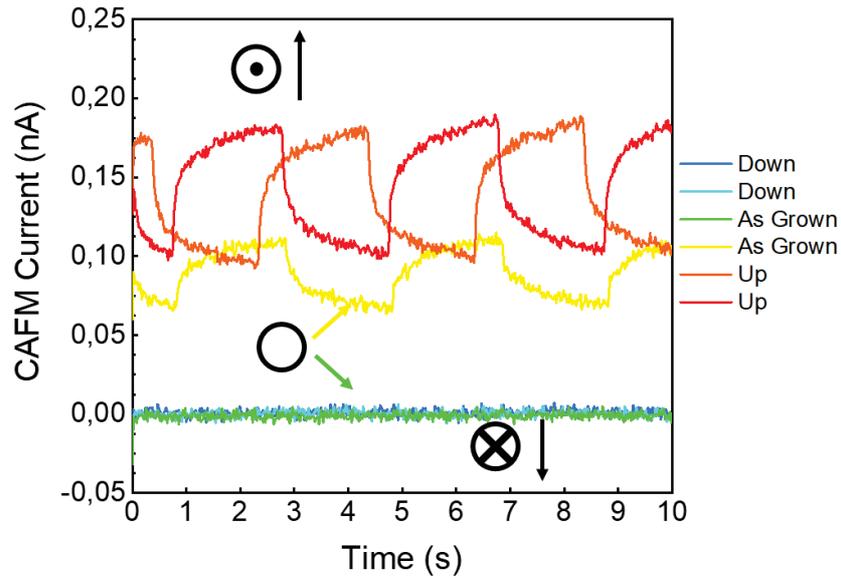


Fig.IV.14 : Mesure de courant en fonction du temps effectuée sur une couche de BFCO sous lumière pulsé ($\nu= 0.25$ Hz et $\lambda= 450$ nm) pour les zones « AG » (vert et jaune), polarisées « down » (bleu et cyan) et polarisées « up » (rouge et orange). Deux grains différents ont été considérés pour cette mesure.

Conclusion

Une première étude sur une couche de BFCO/Nb:STO (001) a pu mettre en avant les effets induits par un champ électrique intrinsèque qui influence l'état de polarisation. Cette étude a permis de montrer que la position du cycle d'hystérèse par rapport à 0 V dépend de l'état de polarisation de la couche, elle-même sensible au champ intrinsèque de polarisation. En effet, les potentiels de renversement de la polarisation vers l'état « up » et vers l'état « down » présentent le même signe ce qui démontre l'existence d'un champ de polarisation interne au matériau. Cette étude a aussi permis de montrer la forte relation d'échange entre les différents grains qui composent la couche de BFCO. L'absence d'interactions électrostatiques dans le signal PFM a également été analysée à l'aide de la corrélation des mesures KPFM et PFM. Ces mesures ont pu démontrer que les charges de surfaces localisées n'interfèrent point avec le signal PFM obtenu. Il est donc possible de conclure que la polarisation n'est pas perturbée par ces charges surfaciques.

Un résultat significatif obtenu dans cette partie a été l'observation d'une direction de polarisation stable dans deux directions (« up » et « down »), malgré un champ électrique intrinsèque orienté vers le haut. Ce champ intrinsèque est à l'origine d'un décalage des cycles d'hystérèse (phase PFM vs tension) par rapport à l'axe des tensions. L'étude réalisée sur des grains individuels, a démontré qu'en polarisant « down » un même grain, le cycle d'hystérèse s'élargit et devient plus symétrique par rapport à 0 V. En repolarisant « up » le même grain, le cycle d'hystérèse revient vers son état initial, c'est-à-dire décentré par rapport à 0 V. Cette observation a pu être faite sur plus d'une dizaine de grains. Cela a montré que l'échantillon dans son état initial présente une polarisation majoritairement « up ». La question sur l'origine du décalage de ces cycles d'hystérèse s'est également posée en relation avec l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi, une étude sur trois

échantillons présentant des épaisseurs différentes a été menée. Il a pu être démontré qu'en augmentant l'épaisseur du BFCO, la tension nécessaire au renversement de la polarisation augmente proportionnellement à l'épaisseur de l'échantillon.

Comme mentionné dans le chapitre 1, le BFCO présente un axe de facile polarisation selon la direction $[111]_{pc}$. Il a donc été intéressant d'étudier la stabilité des domaines FE ainsi que le renversement de la polarisation selon cette direction à l'aide d'un échantillon BFCO/LSMO/STO (111). En ce qui concerne le renversement de la polarisation, le BFCO épitaxié selon la direction $[111]$ présente des résultats très proches à ceux obtenus pour le BFCO déposé selon la direction $[100]$. Ces résultats ont pu être confirmés à l'aide d'une étude statistique sur plusieurs grains. Ces résultats ont montré à nouveau une direction préférentielle de polarisation vers le haut (« up »). La stabilité de cet état de polarisation a pu être confirmée à l'aide d'images de phase PFM. L'étude des caractéristiques électriques de cet échantillon reste cependant limitée à cause de rugosité de surface importante. Effectivement, il est possible que la surface du BFCO (111) soit discontinue par endroit (présence de dépressions topographiques) qui peuvent potentiellement donner accès à la couche de LSMO provoquant un court-circuit entre les électrodes supérieures et inférieures.

Une autre partie dans cette étude a été menée pour déterminer l'influence de la polarisation de BFCO sur la conduction en couplant le mode PFM au mode C-AFM. L'analyse C-AFM et les courbes de courant vs tension montrent que les parties de l'échantillon polarisées « down » apparaissent très résistives dans la gamme des tensions des quelques volts. Les parties polarisées « up », quant à elles, représentent les régions les plus conductrices de l'échantillon. Enfin, les parties de l'échantillon non polarisées (« AG ») apparaissent moins conductrices que la zone « up » mais plus conductrices que les parties « down ». Des cartographies C-AFM de l'échantillon avec et sans lumière ont été réalisées sur ces zones polarisées. Elles ont montré qu'en absence de lumière la partie de l'échantillon polarisé « down » présente une faible, mais détectable, conduction rémanente. Une fois l'échantillon sous illumination, la conduction des zones « up » et « AG » augmente considérablement, en accord avec les états résistifs de chaque zone.

Des mesures de I-V locales réalisées en mode C-AFM avec une lumière incidente pulsée ont démontrées la présence d'un effet photovoltaïque au sein de l'échantillon. Une dynamique de charges relativement lente (domaine de centaine de ms) a pu également être observée. Pour la partie de l'échantillon en état « AG », une variabilité entre des courbes enregistrées sur différents grains a pu être mise en évidence. Ce résultat s'explique par la polarisation des grains dans la zone « AG » qui n'est pas toujours homogène, en accord avec l'imagerie PFM des zones « AG ».

Conclusion & Perspectives

L'objectif principal de cette thèse était de produire un nouveau type de cellule solaire à base de matériau FE comme absorbeur de photons. Ce type de dispositif, ne nécessitant pas de jonction p-n, peut constituer une alternative intéressante aux cellules PV actuelles à base de Si. Au-delà de la plus grande simplicité technologique, de tels matériaux peuvent conduire à des tensions de circuits ouverts importantes et en conséquence à des rendements intéressants. Pour ce faire, des couches minces d'un matériau FE, le $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO), ont été synthétisées par PLD. Les conditions de croissance permettent de contrôler dans certaines limites l'ordre cationique Fe-Cr responsable de la réduction de la largeur de la bande interdite du matériau pouvant aller jusqu'à 1.5 eV pour une structure parfaitement ordonnée.

La première partie de ce travail consistait à améliorer l'ordre Fe-Cr du matériau. Pour cela plusieurs pistes ont pu être explorées. Il a fallu dans un premier temps élaborer des cibles de BFCO, BFO et BCO pouvant être utilisées ultérieurement en PLD. Pour ce faire, la synthèse par voie sol-gel ainsi que la synthèse par voie céramique ont été étudiées. Les cibles fabriquées à l'aide de ces deux méthodes de synthèse présentent des traces de précurseurs et de phase secondaire. Cela peut en effet être facilement expliqué de par l'excès en Bi ajouté au sein de chaque cible dans le but de contrer sa volatilité. Suite à l'obtention des cibles de BFO, BCO et BFCO, les conditions de dépôts à l'aide de la PLD ont pu être optimisées. Afin de moduler l'ordre cationique, une croissance alternée de couche monoatomique de BFO et de BCO a été envisagée. Malgré l'optimisation des conditions de dépôts les résultats obtenus à l'aide des caractérisations magnétiques et optiques laissent présager peu d'ordre. Une autre étude en modulant la fréquence du laser entre 2 et 14 Hz lors du dépôt a également été entreprise. Les caractérisations par diffraction de rayons X montrent un ordre pour les couches déposées à 2, 5, 8 et 10 Hz. Cependant les caractérisations optiques ne montrent un épaulement à 1.4 eV, marquant l'ordre cationique, uniquement pour la couche déposée à 5 Hz. Cette couche présente également l'aimantation à saturation la plus élevée allant jusqu'à 40 emu/cm^3 , bien inférieure aux 160 emu/cm^3 attendus pour une couche parfaitement ordonnée. La valence des cations de cette couche a pu être étudiée à l'aide de la spectroscopie XPS. Une valence de 3+ est majoritairement présente pour les cations Fe et Cr or une couche parfaitement ordonnée présenterait des cations Fe^{2+} et Cr^{4+} . La répartition des cations Fe et Cr a été étudié en MET et montre une répartition presque homogène avec néanmoins quelques zones plus enrichies en Fe ou en Cr.

Pour réaliser un dispositif de type cellule solaire il est essentiel d'absorber un maximum du spectre solaire. Pour faire cela, il est possible de combiner plusieurs couches de BFCO déposées à différentes fréquences. Dans ce but des multicouches de BFCO ont été réalisées. Différentes combinaisons de fréquences laser ont pu être testées. Après diverses caractérisations structurales et optiques, seules deux multicouches ont été retenue (2-6-10-14 Hz et 5-8-10 Hz). Malheureusement elles ne présentent pas une nette amélioration en termes d'absorption par rapports à des couches de BFCO obtenues à des fréquences uniques. Une étude de la réponse PV du matériau a pu être réalisée sur des couches de différentes épaisseurs de BFCO/Nb:STO avec une électrode supérieure de ITO. La couche la plus épaisse (95 nm) présente la meilleure réponse PV avec un V_{OC} de 50 mV, celle-ci restant trop faible pour envisager l'intégration d'une telle structure au sein d'un dispositif PV.

Afin d'apporter des éléments de réponse aux faibles performances photovoltaïque de nos cellules, la deuxième partie de ce travail a été focalisée sur l'étude des propriétés locales du BFCO par microscopie en champ proche. Une première étude sur une couche de BFCO/Nb:STO (001) a permis de mettre en avant les effets induits par un champ électrique intrinsèque au BFCO et

influençant son état de polarisation. L'existence de ce champ de polarisation interne au matériau a pu être prouvé par le fait que le potentiel de renversement de la polarisation vers l'état « up » et vers l'état « down » présente le même signe. La direction de polarisation de l'échantillon est stable dans la direction « up » et dans la direction « down » malgré la présence d'un champ intrinsèque orienté vers le haut. Une direction préférentielle de polarisation de l'échantillon à son état initial a pu être déterminée à l'aide du PFM comme étant orientée « up ». Cela veut dire que la majorité des grains composant l'échantillon de BFCO possèdent une polarisation « up » qui n'est pas influencée par la direction de croissance $[100]_{pc}$ et $[111]_{pc}$, malgré une rugosité bien plus importante dans ce dernier cas. Cette direction préférentielle de polarisation induit donc un champ électrique plus uniforme qui facilite la séparation des charges au sein du matériau. Une étude a pu être réalisée sur trois échantillons d'épaisseur différente. Cette étude montre que plus la couche de BFCO est épaisse, plus la tension nécessaire au renversement de la polarisation est importante. La stabilité des domaines FE du BFCO et le renversement de la polarisation ont ensuite pu être étudié selon la direction $[111]_{pc}$ qui est l'axe de facile polarisation du matériau. Cette étude a été réalisée sur un échantillon de BFCO/LSMO/STO (111). Le renversement de la polarisation sur cet échantillon présente des résultats très proches de celui déposé sur le Nb:STO (001). La direction préférentielle de polarisation de cet échantillon est aussi en direction « up » et sa stabilité a aussi pu être confirmée à l'aide des mesures PFM. Cet échantillon présente néanmoins une rugosité de surface trop importante pouvant engendrer la présence de dépressions topographiques risquant de provoquer un court-circuit entre les électrodes supérieures et inférieures de l'échantillon.

Une étude sur la conduction d'un échantillon de 90 nm a aussi pu être réalisée en associant des mesures de PFM et C-AFM avec une lumière pulsé dans le but de déterminer si un effet photovoltaïque était présent ou non au sein de l'échantillon. L'analyse C-AFM montre que les parties de l'échantillon polarisées en « down » sont très résistives avec une très faible conduction rémanente en comparaison aux parties polarisées en « up » qui sont, elles, très conductrices. Les parties polarisées en « AG » présentent une conduction intermédiaire aux zones « down » et « up ». La conduction des zones polarisées en « up » et en « AG » augmente considérablement une fois l'échantillon sous illumination. L'échantillon montre ainsi une réponse à la lumière sous forme de variation de la résistance en fonction de l'illumination et donc un effet PV est bien présent. Cependant, la conductivité de l'échantillon reste trop faible et dans ces conditions les effets parasites tels que les fluctuations thermiques et la lumière parasite du laser deviennent non-négligeables.

Différentes perspectives restent à envisager pour continuer ce travail de thèse :

Quantifier précisément le taux de désordre Fe-Cr par diffraction résonante de RX.

Les propriétés du BFCO sont fortement impactés par le taux de désordre Fe-Cr. L'évaluation précise de ce taux est donc essentielle à la compréhension des propriétés physiques. A cette fin on pourrait exploiter de nouvelles compétences développées au département en utilisant la diffraction résonante des rayons X (REXS). Cette technique consiste à représenter l'intensité d'un pic de diffraction en fonction de l'énergie des photons incidents dans un intervalle contenant le seuil du cation sondé (typiquement entre -50 et 50 eV). Lorsque l'intensité des photons incidents est égale au seuil, un phénomène d'absorption-ré-émission de photons se produit qui se caractérise par une variation prononcée de l'intensité des pics de diffraction (e.g. figure P1). L'enregistrement de spectres REXS se fait grâce à un faisceau synchrotron et peut être effectuée sur les lignes dédiées

D2am à l'ESRF ou Diffabs à Soleil. Les expériences de diffraction anormale ont montré au cours des dix dernières années leurs capacités à localiser les atomes métalliques sur différents sites, même dans le cas de faibles occupations^{165,166}. Par ailleurs, la richesse de cette technique vient aussi du fait qu'elle peut être vue comme une combinaison de la spectroscopie et de la diffraction dans le sens où elle est à la fois sensible à l'environnement local de l'atome sondé, mais également à l'ordre à longue distance. Au département cette technique a déjà été utilisée pour déterminer la distribution cationique dans les couches minces de GaFeO₃ ou de CoFe₂O₄. Un code a ainsi été créé afin d'affiner les spectres REXS et remonter de manière précise à la distribution cationique dans couches minces¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. L'utilisation de la diffraction résonnante est donc tout à fait adaptée à cette étude et des calculs *ab initio*, effectués avec le code FDMNES¹⁷⁰, ont montré les nœuds à sonder pour caractériser le désordre dans les couches minces de BFCO (e.g. les spectres des nœuds 205 et 003 représentés dans la figure P1 pour une structure ordonnée et désordonnée).

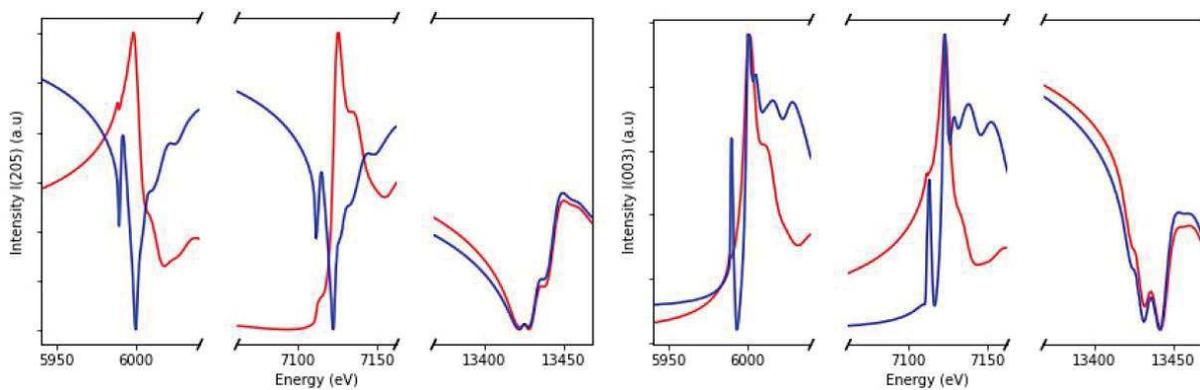


Figure P1 : Spectres REXS calculés aux seuils K du chrome, du fer et au seuil L3 du bismuth du BFCO pour les nœuds 205 et 003 avec : (rouge) structure ordonnée avec Fe en position Fe et Cr en position Cr, et (bleu) structure désordonnée avec équirépartition de Fe et Cr dans les deux sites.

✚ Utiliser des électrodes plus adaptées pour l'extraction des porteurs de charge

Les cellules PV de ITO/BFCO/Nb:STO (001) mesurées présentent une tension à circuit ouvert bien trop faible pour pouvoir envisager son intégration au sein d'un dispositif PV. Cela peut être dû à divers facteurs tels que : une faible absorption dans le spectre du visible ou encore une faible extraction des électrons suite aux valeurs proches des travaux de sortie du BFCO (5.445 ± 0.001 eV) et de l'ITO (5.465 ± 0.001 eV). Une solution pour augmenter cet effet serait d'utiliser une électrode supérieure avec un travail d'extraction plus éloigné de celui du BFCO. L'AZO présentant un travail d'extraction de 4.1 eV pourrait être un bon candidat pour une future étude de la réponse photovoltaïque du BFCO.

✚ Remplacer le substrat STO qui présente un paramètre de maille 0.7 % plus petit que le BFCO par un substrat présentant un paramètre de maille plus grand que celui du BFCO.

Le but de cette étude serait de déterminer l'impact de la contrainte sur les propriétés magnétiques, optiques et électriques du BFCO. Le substrat envisagé pour une telle étude serait le MgO lui aussi cubique avec un paramètre de maille $a_c = b_c = c_c = 4.213$ Å ($a_c = 3.90$ Å pour le STO et $a_{pc} =$

3.96 Å pour le BFCO). La structure cristallographique du BFCO déposé sur du MgO sera modifiée, ce qui aura un impact sur les différentes propriétés du matériau qu'il serait intéressant d'étudier.

✚ Poursuivre une étude plus approfondie des mesures locales du BFCO à l'aide de la microscopie en champ proche.

Des études plus approfondies du BFCO par microscopie PFM et C-AFM rentrant dans les travaux de thèse effectués par Xavier Henning sont encore nécessaires pour déterminer les effets PV du matériau. En effet, il est nécessaire d'étudier les variations microscopiques (à l'échelle nanométrique) des propriétés PV du BFCO afin de comprendre comment ce comportement PV diffère en fonction de la polarisation et de la localisation sur l'échantillon (grains, joints de grains). Il est aussi primordial de comprendre les liens entre les mesures macroscopiques effectuées sous simulateur solaire et les mesures effectuées par microscopie PFM et C-AFM. Cela peut être fait à l'aide de la spectroscopie en faisant varier la longueur d'onde du laser utilisé. Un aspect de ce travail repose aussi sur la détermination des différents seuils d'absorption du matériau en fonction de la longueur d'onde du laser utilisé.

Bibliographie

1. Wang, J. *et al.* Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science* **299**, 1719–1722 (2003).
2. Béa, H. *et al.* Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 072508 (2005).
3. L'industrie canadienne du pétrole et du gaz naturel en amont (ACPP). Les besoins énergétiques mondiaux. <https://www.capp.ca/fr/energie/besoins-energetiques-mondiaux/>.
4. Vaclav Smil (2017). Energy Transitions: Global and National Perspectives. & BP Statistical Review of World Energy.
5. Ministère de la transition écologique. Chiffres clés des énergies renouvelables - Edition 2021. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/chiffres-cles-des-energies-renouvelables-edition-2021> (2021).
6. World Energy Outlook 2020. : <https://www.iea.org/weo/>.
7. Smets Arno, Jäger Klaus, Isabella Olindo, Vans Swaaij René, Zeman Miro. *Solar Energy: The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion Technologies and Systems*. (UIT Cambridge LTD, 2016).
8. Riordan, C. & Hulstron, R. What is an air mass 1.5 spectrum? (solar cell performance calculations). in *IEEE Conference on Photovoltaic Specialists* 1085–1088 (IEEE, 1990). doi:10.1109/PVSC.1990.111784.
9. Yacobi, B.G. *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles*. (Springer Science & Business Media, 2003).
10. Woodall, J. M. & Hovel, H. J. Outlooks for GaAs terrestrial photovoltaics. *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 1000–1009 (1975).
11. Landsberg, P. T. *Recombination in Semiconductors*. (Cambridge University Press, 1992). doi:10.1017/CBO9780511470769.

12. Kurinec, S. K. *Emerging photovoltaics materials: silicon & beyond*. (Scrivener Publishing, 2019).
13. Shockley, W. & Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **32**, 510–519 (1961).
14. Ehrler, B. *et al.* Photovoltaics Reaching for the Shockley–Queisser Limit. *ACS Energy Lett.* **5**, 3029–3033 (2020).
15. Spanier, J. E. *et al.* Power conversion efficiency exceeding the Shockley–Queisser limit in a ferroelectric insulator. *Nat. Photonics* **10**, 611–616 (2016).
16. Tilley, R. J. D. *Perovskites: structure-property relationships*. (Wiley, 2016).
17. Chen, Y., Zhang, L., Zhang, Y., Gao, H. & Yan, H. Large-area perovskite solar cells – a review of recent progress and issues. *RSC Adv.* **8**, 10489–10508 (2018).
18. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
19. George, G., Ede, S. R. & Luo, Z. *Fundamentals of Perovskite oxides: synthesis, structure, properties and applications*. (2021).
20. Kleibeuker, J. E. *et al.* Route to achieving perfect B-site ordering in double perovskite thin films. *NPG Asia Mater.* **9**, e406–e406 (2017).
21. Kim, J. K., Kim, S. S. & Kim, W.-J. Sol–gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO₃. *Mater. Lett.* **59**, 4006–4009 (2005).
22. Wang, F., Li, C.-H., Zou, T., Liu, Y. & Sun, Y. Electrically driven magnetic relaxation in multiferroic LuFe₂O₄. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 496001 (2010).
23. Cava, R. J. Oxide Superconductors. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 5–28 (2000).
24. Assirey, E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharm. J.* **27**, 817–829 (2019).
25. Rethink Energy. Global Solar Forecast to 2050.
26. Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics* **162**, 317–338 (1994).

27. Valasek, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.* **17**, 475–481 (1921).
28. Han, H., Kim, Y., Alexe, M., Hesse, D. & Lee, W. Nanostructured Ferroelectrics: Fabrication and Structure-Property Relations. *Adv. Mater.* **23**, 4599–4613 (2011).
29. Scott, J. F. Applications of Modern Ferroelectrics. *Science* **315**, 954–959 (2007).
30. Yoneda, Y. & Sakamoto, W. Electronic and local structures of BiFeO₃ films. *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 015902 (2011).
31. Lee, B. W., Yoo, P. S., Nam, V. B., Toreh, K. R. N. & Jung, C. U. Magnetic and electric properties of stoichiometric BiMnO₃ thin films. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 47 (2015).
32. Xu, Y. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. (Elsevier Science, 2014).
33. Shimada, T. & Kitamura, T. Multi-Physics Properties in Ferroelectric Nanowires and Related Structures from First-Principles. in *Nanowires* (ed. Prete, P.) (InTech, 2010). doi:10.5772/39520.
34. Hu, A.-Y. & Wang, H.-Y. The exchange interaction values of perovskite-type materials EuTiO₃ and EuZrO₃. *J. Appl. Phys.* **116**, 193903 (2014).
35. Chynoweth, A. G. Surface Space-Charge Layers in Barium Titanate. *Phys. Rev.* **102**, 705–714 (1956).
36. Fan, Z., Sun, K. & Wang, J. Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic–inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites. *J. Mater. Chem. A* **3**, 18809–18828 (2015).
37. Carrascosa, M., García-Cabañes, A., Jubera, M., Ramiro, J. B. & Agulló-López, F. LiNbO₃: A photovoltaic substrate for massive parallel manipulation and patterning of nano-objects. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 040605 (2015).
38. Lu, Z., Zhao, K. & Li, X. Photovoltaic Effect in Ferroelectric LiNbO₃ Single Crystal. in *Ferroelectrics - Physical Effects* (ed. Lallart, M.) (InTech, 2011). doi:10.5772/17200.
39. Dharmadhikari, V. S. & Grannemann, W. W. Photovoltaic properties of ferroelectric BaTiO₃ thin films rf sputter deposited on silicon. *J. Appl. Phys.* **53**, 8988–8992 (1982).

40. Pal, P., Rudrapal, K., Maji, P., Chaudhuri, A. R. & Choudhury, D. Toward an Enhanced Room-Temperature Photovoltaic Effect in Ferroelectric Bismuth and Iron Codoped BaTiO₃. *J. Phys. Chem. C* **125**, 5315–5326 (2021).
41. Gupta, R., Gupta, V. & Tomar, M. Ferroelectric PZT thin films for photovoltaic application. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **105**, 104723 (2020).
42. Tan, Z. *et al.* Thinning ferroelectric films for high-efficiency photovoltaics based on the Schottky barrier effect. *NPG Asia Mater.* **11**, 20 (2019).
43. He, C. *et al.* Inorganic photovoltaic cells based on BiFeO₃: spontaneous polarization, lattice matching, light polarization and their relationship with photovoltaic performance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 8658–8666 (2020).
44. Wang, M. *et al.* Polarization-enhanced bulk photovoltaic effect of BiFeO₃ epitaxial film under standard solar illumination. *Phys. Lett. A* **384**, 126831 (2020).
45. Rojac, T. *et al.* BiFeO₃ Ceramics: Processing, Electrical, and Electromechanical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1993–2011 (2014).
46. Catalan, G. & Scott, J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Adv. Mater.* **21**, 2463–2485 (2009).
47. Martin, L. W. *et al.* Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434220 (2008).
48. Teague, J. R., Gerson, R. & James, W. J. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃. *Solid State Commun.* **8**, 1073–1074 (1970).
49. Zavaliche, F. *et al.* Multiferroic BiFeO₃ films: domain structure and polarization dynamics. *Phase Transit.* **79**, 991–1017 (2006).
50. Sharma, K. & Singh, A. Advances in Photovoltaic Behavior of Ferroelectric BiFeO₃. **6** (2016).
51. Li, Z. *et al.* Photovoltaic Effect Induced by Self-Polarization in BiFeO₃ Films. *J. Phys. Chem. C* **125**, 9411–9418 (2021).

52. Arti, Kumar, S., Kumar, P., Walia, R. & Verma, V. Improved ferroelectric, magnetic and photovoltaic properties of Pr doped multiferroic bismuth ferrites for photovoltaic application. *Results Phys.* **14**, 102403 (2019).
53. Zeches, R. J. *et al.* A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in BiFeO₃. *Science* **326**, 977–980 (2009).
54. Kubel, F. & Schmid, H. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Crystallogr. B* **46**, 698–702 (1990).
55. Neaton, J. B., Ederer, C., Waghmare, U. V., Spaldin, N. A. & Rabe, K. M. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Phys. Rev. B* **71**, 014113 (2005).
56. Béa, H. *et al.* Tunnel magnetoresistance and robust room temperature exchange bias with multiferroic BiFeO₃ epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242114 (2006).
57. Basu, S. R. *et al.* Photoconductivity in BiFeO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 091905 (2008).
58. Hauser, A. J. *et al.* Characterization of electronic structure and defect states of thin epitaxial BiFeO₃ films by UV-visible absorption and cathodoluminescence spectroscopies. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 222901 (2008).
59. Wang, H., Zheng, Y., Cai, M.-Q., Huang, H. & Chan, H. L. W. First-principles study on the electronic and optical properties of BiFeO₃. *Solid State Commun.* **149**, 641–644 (2009).
60. Sugawara, F., Iida, S., Syono, Y. & Akimoto, S. Magnetic Properties and Crystal Distortions of BiMnO₃ and BiCrO₃. *J. Phys. Soc. Jpn.* **25**, 1553–1558 (1968).
61. Niitaka, S. *et al.* Crystal structure and dielectric and magnetic properties of BiCrO₃ as a ferroelectromagnet. *Solid State Ion.* **172**, 557–559 (2004).
62. Murakami, M. *et al.* Fabrication of multiferroic epitaxial BiCrO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 152902 (2006).
63. Chen, J. R., Wang, W. L., Li, J.-B. & Rao, G. H. X-ray diffraction analysis and specific heat capacity of (Bi_{1-x}La_x)FeO₃ perovskites. *J. Alloys Compd.* **459**, 66–70 (2008).

64. Baettig, P. & Spaldin, N. A. *Ab initio* prediction of a multiferroic with large polarization and magnetization. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012505 (2005).
65. Ueda, K., Tabata, H. & Kawai, T. Ferromagnetism in LaFeO_3 - LaCrO_3 Superlattices. *Science* **280**, 1064–1066 (1998).
66. Hill, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694–6709 (2000).
67. Khomskii, D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1–8 (2006).
68. Seshadri, R. & Hill, N. A. Visualizing the Role of Bi 6s “Lone Pairs” in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO_3 . *Chem. Mater.* **13**, 2892–2899 (2001).
69. Quattropani, A. *et al.* Band-Gap Tuning in Ferroelectric $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ Double Perovskite Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **122**, 1070–1077 (2018).
70. Nechache, R. *et al.* Growth, structure, and properties of epitaxial thin films of first-principles predicted multiferroic $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 102902 (2006).
71. Nechache, R. *et al.* Epitaxial thin films of the multiferroic double perovskite $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ grown on (100)-oriented SrTiO_3 substrates: Growth, characterization, and optimization. *J. Appl. Phys.* **105**, 061621 (2009).
72. Li, S. *et al.* Epitaxial $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ Multiferroic Thin Film as a New Visible Light Absorbing Photocathode Material. *Small* **11**, 4018–4026 (2015).
73. Nechache, R. *et al.* Epitaxial thin films of multiferroic $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ with B-site cationic order. *J. Mater. Res.* **22**, 2102–2110 (2007).
74. Nechache, R., Huang, W., Li, S. & Rosei, F. Photovoltaic properties of $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ films epitaxially grown on (100)-oriented silicon substrates. *Nanoscale* **8**, 3237–3243 (2016).
75. Nechache, R. & Rosei, F. Recent progress in nanostructured multiferroic $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ thin films. *J. Solid State Chem.* **189**, 13–20 (2012).

76. Shabadi, V. *et al.* Origin of superstructures in (double) perovskite thin films. *J. Appl. Phys.* **116**, 114901 (2014).
77. Rastei, M. V. *et al.* Thickness Dependence and Strain Effects in Ferroelectric Bi₂FeCrO₆ Thin Films. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 8550–8559 (2019).
78. Nechache, R. *et al.* Growth, structure, and properties of BiFeO₃/BiCrO₃ films obtained by dual cross beam PLD. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **54**, 2645–2652 (2007).
79. Ichikawa, N. *et al.* Multiferroism at Room Temperature in BiFeO₃/BiCrO₃ (111) Artificial Superlattices. *Appl. Phys. Express* **1**, 101302 (2008).
80. Glass, A. M., von der Linde, D. & Negran, T. J. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃. *Appl. Phys. Lett.* **25**, 233–235 (1974).
81. Yang, S. Y. *et al.* Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 143–147 (2010).
82. Kraut, W. & von Baltz, R. Anomalous bulk photovoltaic effect in ferroelectrics: A quadratic response theory. *Phys. Rev. B* **19**, 1548–1554 (1979).
83. von Baltz, R. & Kraut, W. Theory of the bulk photovoltaic effect in pure crystals. *Phys. Rev. B* **23**, 5590–5596 (1981).
84. Bhatnagar, A., Roy Chaudhuri, A., Heon Kim, Y., Hesse, D. & Alexe, M. Role of domain walls in the abnormal photovoltaic effect in BiFeO₃. *Nat. Commun.* **4**, 2835 (2013).
85. Sipe, J. E. & Shkrebtii, A. I. Second-order optical response in semiconductors. *Phys. Rev. B* **61**, 5337–5352 (2000).
86. Seidel, J. *et al.* Efficient Photovoltaic Current Generation at Ferroelectric Domain Walls. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 126805 (2011).
87. Rühle, S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Sol. Energy* **130**, 139–147 (2016).

88. Dhar, A. & Mansingh, A. Optical properties of reduced lithium niobate single crystals. *J. Appl. Phys.* **68**, 5804–5809 (1990).
89. *Sustainable material solutions for solar energy technologies: processing techniques and applications.* (Elsevier, 2021).
90. Nechache, R. *et al.* Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells. *Nat. Photonics* **9**, 61–67 (2015).
91. Fix, T. Oxide and Ferroelectric Solar Cells. in *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics* 19–34 (Elsevier, 2019). doi:10.1016/B978-0-12-814501-2.00002-5.
92. Ho Sung, J. *et al.* Single ferroelectric-domain photovoltaic switch based on lateral BiFeO₃ cells. *NPG Asia Mater.* **5**, e38–e38 (2013).
93. Huang, H. Ferroelectric photovoltaics. *Nat. Photonics* **4**, 134–135 (2010).
94. Meyer, B. & Vanderbilt, D. *Ab initio* study of ferroelectric domain walls in PbTiO₃. *Phys. Rev. B* **65**, 104111 (2002).
95. Seidel, J. *et al.* Conduction at domain walls in oxide multiferroics. *Nat. Mater.* **8**, 229–234 (2009).
96. Liu, Y. *et al.* Ferroelectric domain structure of Bi₂FeCrO₆ multiferroic thin films. *Appl. Phys.* **10** (2020).
97. Choi, T., Lee, S., Choi, Y. J., Kiryukhin, V. & Cheong, S.-W. Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO₃. *Science* **324**, 63–66 (2009).
98. Gruverman, A. *et al.* Tunneling Electroresistance Effect in Ferroelectric Tunnel Junctions at the Nanoscale. *Nano Lett.* **9**, 3539–3543 (2009).
99. Huang, L., Wei, M., Gui, C. & Jia, L. Ferroelectric photovoltaic effect and resistive switching behavior modulated by ferroelectric/electrode interface coupling. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31**, 20667–20687 (2020).
100. Lee, D. *et al.* Polarity control of carrier injection at ferroelectric/metal interfaces for electrically switchable diode and photovoltaic effects. *Phys. Rev. B* **84**, 125305 (2011).

101. Kasap, S. O. *Principles of electronic materials and devices*. (McGraw-Hill, 2006).
102. Zhao, L., Zwick, J. & Lugscheider, E. The influence of milling parameters on the properties of the milled powders and the resultant coatings. *Surf. Coat. Technol.* **168**, 179–185 (2003).
103. Kanters, J., Eisele, U. & Rödel, J. Effect of initial grain size on sintering trajectories. *Acta Mater.* **48**, 1239–1246 (2000).
104. Farnè, G., Ricciardiello, F. G., Podda, L. K. & Minichelli, D. Innovative milling of ceramic powders: influence on sintering zirconia alloys. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 347–353 (1999).
105. Vallar, S., Houivet, D., El Fallah, J., Kervadec, D. & Haussonne, J.-M. Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1017–1021 (1999).
106. 'Attritor, how attritor works, attritor working, dry grinding, wet grinding, circulation type attritor, ink mixer, industrial attritors.' [Online]. Available: https://www.attritor.in/attritor_working.html (accessed: 04/03/2021). (2021).
107. Sairam, K. *et al.* Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **42**, 185–192 (2014).
108. *Pulsed laser deposition of thin films*. (J. Wiley, 1994).
109. Guinebretière, R. La diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins. *L'actualité chimique -Juill.-Août-Spt.-Oct. n°387-388-389* 115.
110. Roger, P. Piezoresponce Force Microscopy with Asylum Research AFMs. <https://afm.oxinst.com/assets/uploads/products/asylum/documents/Piezoresponce-Force-Microscopy-AFM-web.pdf>.
111. ECAM Lyon. Principe du microscope.
112. Zhang, S. *et al.* Band-Gap Reduction in $(\text{Bi Cr O}_3)_m / (\text{Bi Fe O}_3)_n$ Superlattices: Designing Low-Band-Gap Ferroelectrics. *Phys. Rev. Appl.* **10**, 044004 (2018).
113. Nechache, R., Gupta, P., Harnagea, C. & Pignolet, A. Enhanced magnetism in epitaxial $\text{BiFeO}_3/\text{BiCrO}_3$ multiferroic heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 222908 (2007).

114. Nakagawa, N., Hwang, H. Y. & Muller, D. A. Why some interfaces cannot be sharp. *Nat. Mater.* **5**, 204–209 (2006).
115. Gunkel, F. The role of defects at functional interfaces between polar and non-polar perovskite oxides. (2013).
116. Biscaras, J. *et al.* Two-dimensional superconductivity at a Mott insulator/band insulator interface LaTiO₃/SrTiO₃. *Nat. Commun.* **1**, 89 (2010).
117. Hotta, Y., Susaki, T. & Hwang, H. Y. Polar Discontinuity Doping of the LaVO₃ / SrTiO₃ Interface. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 236805 (2007).
118. Gellé, F. *et al.* Guideline to atomically flat TiO₂-terminated SrTiO₃(001) surfaces. *Surf. Sci.* **677**, 39–45 (2018).
119. Ohnishi, T. *et al.* Preparation of thermally stable TiO₂-terminated SrTiO₃(100) substrate surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 272–274 (2004).
120. Chen, S. P. Compositional and physical changes on perovskite crystal surfaces. *J. Mater. Res.* **13**, 1848–1852 (1998).
121. Kawasaki, M. *et al.* Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface. *Science* **266**, 1540–1542 (1994).
122. Kareev, M. *et al.* Atomic control and characterization of surface defect states of TiO₂ terminated SrTiO₃ single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 061909 (2008).
123. Leca, V., Rijnders, G., Koster, G., Blank, D. H. A. & Rogalla, H. Wet Etching Methods for Perovskite Substrates. *MRS Proc.* **587**, O3.6 (1999).
124. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
125. Demchenko, A. *et al.* Unveiling Unconventional Ferroelectric Switching in Multiferroic Ga_{0.6}Fe_{1.4}O₃ Thin Films Through Multiscale Electron Microscopy Investigations. (2022) doi:10.48550/ARXIV.2207.05813.

126. Meng, D. *et al.* Enhanced spontaneous polarization in double perovskite $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ films. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 5234–5242 (2019).
127. Vinai, G. *et al.* Unraveling the magnetic properties of $\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ thin films. *APL Mater.* **3**, 116107 (2015).
128. *Advanced micro- and nanomaterials for photovoltaics.* (Elsevier, 2019).
129. Walch, D. S. *et al.* Resistive Switching in Ferroelectric $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ Thin Films and Impact on the Photovoltaic Effect. *Adv. Electron. Mater.* **8**, 2200276 (2022).
130. Aronniemi, M., Sainio, J. & Lahtinen, J. Chemical state quantification of iron and chromium oxides using XPS: the effect of the background subtraction method. *Surf. Sci.* **578**, 108–123 (2005).
131. Eerenstein, W. *et al.* Comment on ‘Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures’. *Science* **307**, 1203–1203 (2005).
132. Quattropani, A. *et al.* Tuning photovoltaic response in $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ films by ferroelectric poling. *Nanoscale* **10**, 13761–13766 (2018).
133. Quattropani, A. Synthesis of Ferroelectric Oxides for Photovoltaic Applications. (Université de Strasbourg).
134. Jha, J. K., Sun, W., Du, J. & Shepherd, N. D. Mechanisms of AZO workfunction tuning for anode use in OLEDs: Surface dipole manipulation with plasma treatments versus nanoscale WO_x and VO_x interfacial layers. *J. Appl. Phys.* **121**, 185304 (2017).
135. Choi, K. J. *et al.* Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO_3 Thin Films. *Science* **306**, 1005–1009 (2004).
136. Li, Y. L., Hu, S. Y., Liu, Z. K. & Chen, L. Q. Effect of electrical boundary conditions on ferroelectric domain structures in thin films. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 427–429 (2002).
137. Zubko, P., Jung, D. J. & Scott, J. F. Space charge effects in ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.* **100**, 114112 (2006).
138. Kholkin, A. L., Brooks, K. G., Taylor, D. V., Hiboux, S. & Setter, N. Self-polarization effect in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films. *Integr. Ferroelectr.* **22**, 525–533 (1998).

139. Yang, M.-M. *et al.* Piezoelectric and pyroelectric effects induced by interface polar symmetry. *Nature* **584**, 377–381 (2020).
140. Yu, P. *et al.* Interface control of bulk ferroelectric polarization. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 9710–9715 (2012).
141. Mohanta, M. K. & De Sarkar, A. Interfacial hybridization of Janus MoSSe and BX (X = P, As) monolayers for ultrathin excitonic solar cells, nanopiezotronics and low-power memory devices. *Nanoscale* **12**, 22645–22657 (2020).
142. Glinchuk, M. D., Eliseev, E. A. & Morozovska, A. N. Influence of Built-In Internal Electric Field on Ferroelectric Film Properties and Phase Diagram. *Ferroelectrics* **354**, 86–98 (2007).
143. Yang, M. *et al.* Room temperature ferroelectricity in fluoroperovskite thin films. *Sci. Rep.* **7**, 7182 (2017).
144. Stengel, M., Vanderbilt, D. & Spaldin, N. A. Enhancement of ferroelectricity at metal–oxide interfaces. *Nat. Mater.* **8**, 392–397 (2009).
145. Lichtensteiger, C., Weymann, C., Fernandez-Pena, S., Paruch, P. & Triscone, J.-M. Built-in voltage in thin ferroelectric PbTiO₃ films: the effect of electrostatic boundary conditions. *New J. Phys.* **18**, 043030 (2016).
146. Fu, D., Suzuki, K., kato, K. & Suzuki, H. Effect of built-in bias fields on the nanoscale switching in ferroelectric thin films. *Applied Physics* (2005).
147. Glinchuk, M. D., Morozovska, A. N. & Eliseev, E. A. Ferroelectric thin films phase diagrams with self-polarized phase and electret state. *J. Appl. Phys.* **99**, 114102 (2006).
148. Koval, V., Viola, G. & Tan, Y. Biasing Effects in Ferroic Materials. in *Ferroelectric Materials - Synthesis and Characterization* (ed. Peláiz-Barranco, A.) (InTech, 2015). doi:10.5772/60764.
149. Jakob, D. S., Li, N., Zhou, H. & Xu, X. G. Integrated Tapping Mode Kelvin Probe Force Microscopy with Photoinduced Force Microscopy for Correlative Chemical and Surface Potential Mapping. *Small* **17**, 2102495 (2021).

150. Kalinin, S. V., Kim, Y., Fong, D. D. & Morozovska, A. N. Surface-screening mechanisms in ferroelectric thin films and their effect on polarization dynamics and domain structures. *Rep. Prog. Phys.* **81**, 036502 (2018).
151. Kim, Y. *et al.* Origin of surface potential change during ferroelectric switching in epitaxial PbTiO₃ thin films studied by scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 032907 (2009).
152. Liu, J. S., Zhang, S. R., Zeng, H. Z., Yang, C. T. & Yuan, Y. Coercive field dependence of the grain size of ferroelectric films. *Phys. Rev. B* **72**, 172101 (2005).
153. Qiao, H., Kwon, O. & Kim, Y. Electrostatic effect on off-field ferroelectric hysteresis loop in piezoresponse force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **116**, 172901 (2020).
154. Gruverman, A. *et al.* Nanoscopic switching behavior of epitaxial SrBi₂Ta₂O₉ films deposited by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 106–108 (2000).
155. Kalinin, S. V., Karapetian, E. & Kachanov, M. Nanoelectromechanics of piezoresponse force microscopy. *Phys. Rev. B* **70**, 184101 (2004).
156. Lyonnet, R., Maurice, J.-L., Hÿtch, M. J., Michel, D. & Contour, J.-P. Heterostructures of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/SrTiO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ grown by pulsed laser deposition on (001) SrTiO₃. *Appl. Surf. Sci.* **162–163**, 245–249 (2000).
157. Liao, Z. *et al.* Controlled lateral anisotropy in correlated manganite heterostructures by interface-engineered oxygen octahedral coupling. *Nat. Mater.* **15**, 425–431 (2016).
158. Moubah, R. *et al.* Growth and Magnetic Properties of La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/Ca₃Co₂O₆ Bilayers. *J. Phys. Chem. C* **114**, 1684–1688 (2010).
159. Guo, E.-J. *et al.* Orientation Control of Interfacial Magnetism at La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/SrTiO₃ Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 19307–19312 (2017).
160. Zhou, P. *et al.* Magnetic anisotropy of epitaxial La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ thin films on SrTiO₃ with different orientations. *AIP Adv.* **6**, 125044 (2016).

161. Kim, G. H., Lee, H. J., Jiang, A. Q., Park, M. H. & Hwang, C. S. An analysis of imprinted hysteresis loops for a ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ thin film capacitor using the switching transient current measurements. *J. Appl. Phys.* **105**, 044106 (2009).
162. Mahendiran, R., Iyandurai, N. & Rajesh, A. Size and shape effects on polarization reversal of nanoscale BaTiO₃. *Ferroelectrics* **572**, 60–70 (2021).
163. Huang, B. C. *et al.* Direct observation of ferroelectric polarization-modulated band bending at oxide interfaces. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 122903 (2012).
164. Pintilie, L. *et al.* Metal-ferroelectric-metal structures with Schottky contacts. II. Analysis of the experimental current-voltage and capacitance-voltage characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. *J. Appl. Phys.* **98**, 124104 (2005).
165. Hodeau, J.-L. *et al.* Resonant Diffraction. *Chem. Rev.* **101**, 1843–1868 (2001).
166. Oeckler, O., Schneider, M. N., Fahrnbauer, F. & Vaughan, G. Atom distribution in SnSb₂Te₄ by resonant X-ray diffraction. *Solid State Sci.* **13**, 1157–1161 (2011).
167. Lefevre, C. *et al.* Determination of the cationic distribution in oxidic thin films by resonant X-ray diffraction: the magnetoelectric compound Ga_{2-x}Fe_xO₃. *J. Appl. Crystallogr.* **49**, 1308–1314 (2016).
168. Lefevre, C. *et al.* Nondestructive Method for the Determination of the Electric Polarization Orientation in Thin Films: Illustration on Gallium Ferrite Thin Films. *Small Methods* **1**, 1700234 (2017).
169. Martin, E. *et al.* Non-auxetic/auxetic transitions inducing modifications of the magnetic anisotropy in CoFe₂O₄ thin films. *J. Alloys Compd.* **836**, 155425 (2020).
170. Bunău, O. & Joly, Y. Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 345501 (2009).

Résumé

Si les matériaux ferroélectriques sont largement exploités en microélectronique en tant que diélectriques, des études envisagent également leur utilisation dans des domaines tels que le stockage d'information, les transducteurs / actionneurs électrostrictifs, les détecteurs de température et, plus récemment les composants optoélectroniques et en particulier les cellules photovoltaïques (PV). L'objectif de la thèse est d'élaborer des cellules photovoltaïques à l'aide du $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO), un matériau ferroélectrique dont la largeur de la bande interdite autorise une absorption efficace de la lumière UV et visible. L'enjeu est d'améliorer les propriétés optoélectroniques de ce matériau qui dépendent fortement de l'ordre cationique Fe-Cr. Cet ordre peut être contrôlé en modulant les conditions de dépôt et notamment la fréquence des tirs lasers lors de la croissance de couches minces par ablation laser pulsé. Une étude en fonction des conditions de croissance du BFCO sur des substrats de SrTiO_3 et Nb:SrTiO_3 a été effectuée. Les analyses structurales (DRX), optiques (UV-Visible) et électriques (PFM, C-AFM) effectuées montrent que les couches obtenues sont épitaxiées avec une répartition homogène des atomes de Fe et Cr au sein de la couche mais restent néanmoins fortement désordonnées. L'étude des propriétés ferroélectriques montre une direction de polarisation préférentielle au sein du matériau qui est influencée par les contraintes générées par le substrat et par le champ électrique à l'interface couche/substrat. Des mesures locales de CAFM à l'obscurité et sous simulateur solaire montrent une variation de conductivité dépendant de la polarisation du matériau et de l'illumination. Des dispositifs basés sur ces couches de BFCO ont également été fabriqués afin de tester les propriétés photovoltaïques à une échelle macroscopique. La tension en circuit ouvert de 50 mV reste encore trop faible pour la nouvelle génération de cellules photovoltaïques.

Mots-clés : *Ferroélectricité, BFCO, Contrainte, Photovoltaïque, Polarisation.*

Résumé en anglais

While ferroelectric materials are widely exploited in microelectronics as dielectrics, studies also consider their use in areas such as information storage, electrostrictive transducers/actuators, temperature sensors and, more recently, optoelectronic components and in particular photovoltaic (PV) cells. The objective of the thesis is to develop photovoltaic cells using $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO), a ferroelectric material with a band gap that allows efficient absorption of UV and visible light. The challenge is to improve the optoelectronic properties of this material, which are strongly dependent on the Fe-Cr cationic order. This order can be controlled by modulating the deposition conditions and in particular the frequency of the laser shots during the growth of thin films by pulsed laser ablation. A study on the growth conditions of BFCO on SrTiO_3 and Nb:SrTiO_3 substrates was carried out. The structural (DRX), optical (UV-Visible) and electrical (PFM, C-AFM) analyses carried out show that the layers obtained are epitaxial with a homogeneous distribution of Fe and Cr atoms within the layer, but are nevertheless highly disordered. The study of the ferroelectric properties shows a preferential polarization direction within the material which is influenced by the strains generated by the substrate and by the electric field at the layer/substrate interface. Local CAFM measurements in the dark and under solar simulator show a variation in conductivity depending on the polarization of the material and the illumination. Devices based on these BFCO layers have also been fabricated to test the photovoltaic properties on a macroscopic scale. The open circuit voltage of 50 mV is still too low for the new generation of photovoltaic cells.

Keywords : *Ferroelectricity, BFCO, Strain, Photovoltaic, Polarization.*