Normandie Université

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'**Université de Rouen Normandie**

Etude des propriétés structurales et optiques de vanadates de strontium pour des applications optiques

Présentée et soutenue par

DATTI YANIS

Thèse soutenue le 03/04/2026

devant le jury composé de :

M. TALBOT ETIENNE	Professeur des Universités - URN - Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
M. HEMERYCK ANNE	Directeur de recherche - LAAS-CNRS	Président du jury
M. GOURBILLEAU FABRICE	Directeur de Recherche - UCN - Université de Caen Normandie	Membre du jury
M. LUDERS ULRIKE	Directeur de Recherche - UCN - Université de Caen Normandie	Membre du jury
M. RINNERT HERVE	Professeur des Universités - Université de Lorraine	Rapporteur du jury

Thèse dirigée par **TALBOT ETIENNE** (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX)

ED 591 PSIME

GPM Groupe de Physique des Matériaux

Remerciements

Je souhaite dans un premier temps exprimer ma gratitude à Etienne TALBOT, qui fut mon directeur de thèse et le seul encadrant de ce travail. Etienne a toujours su trouver le temps de m'accompagner durant ces trois longues années dans les démarches scientifiques nécessaires à la compréhension d'un sujet complexe à appréhender. Nos discussions, toujours dans la bonne humeur, ont été essentielles pour mener à bien ce travail pas toujours évident. Ton exigence sur toutes mes présentations et rapports m'a permis d'obtenir un regard différent sur la recherche scientifique. Et évidemment, merci pour la formation sur le Jeol 7900F et surtout la cathodoluminescence au cœur de ces travaux de recherche. C'était un réel plaisir d'avoir pu travailler avec toi et j'espère que toi et l'équipe arriverez au bout de tous les mystères du vanadate de strontium !

Je remercie aussi l'ensemble du personnel technique et administratif présent au laboratoire GPM. Chaque membre avec lequel j'ai pu discuter durant cette thèse a, je pense, contribué à la finalisation de ce travail. En particulier, merci à Fabien CUVILLY, Ronan HENRY et Emmanuel CADEL, pour les formations et diverses aides sur les instruments utilisés lors de ce travail. Merci aussi à Xavier SAUVAGE, directeur du laboratoire, de m'avoir accueilli au sein de ce dernier.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du jury, pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci à Anne HEMERYCK d'avoir assuré la présidence du jury, Ulrike LÜDERS et Fabrice GOURBILLEAU d'avoir accepté le rôle d'examinateur pour cette thèse, ainsi que Hervé RINNERT et Yves DUMONT qui ont été rapporteurs du présent manuscrit. Les remarques présentes dans le rapport, ainsi que les discussions qui ont suivi ma soutenance, m'ont particulièrement marqué par leur pertinence scientifique bien sûr, mais surtout par leur bienveillance et leur réel intérêt porté sur mon travail. Sachez que je tenterai d'appliquer chacun de vos conseils à l'avenir. Une pensée particulière pour Hervé, qui m'a suivi durant chaque année, de la L1 au M2 en tant qu'enseignant, et à Fabrice et Ulrike, pour les nombreux échanges pendant ces trois ans du fait de leur position dans ce projet.

Bien sûr, une thèse ne se réalise pas sans l'environnement adéquat. Je tiens donc à remercier l'ensemble des doctorants et post-doctorants avec qui j'ai pu passer une grande partie de mon temps. Il me faudrait un chapitre entier pour citer tout ce beau

monde, mais j'ai une pensée particulière pour : Alexandre, Mehdi, Omar, Arnaud, Jules, Kylian, Yuri, Jean-Baptiste, Aïssatou, Tom, Jules, Mohammed, Marwan, Sanaa, Hamed, Samba, Christian (ah mince t'es plus post-doc…), Louis, Nicolas et tout le reste. A vous, merci pour toutes ces discussions éclairées dignes des excellents scientifiques que nous sommes…Et des activités et débats un peu moins « scientifiques », mais il faut bien souffler de temps en temps ! Je repense à chacune de ces pauses du midi, et aux nombreux « arcs » que nous avons traversé au fil des mois (cartes, échecs, tennis de table, soirées film et j'en passe). Pour les doctorants, encore félicitations à ceux qui ont soutenu avant moi, et bon courage pour ceux qui viennent après !

Merci à tous les collaborateurs de ce projet, donc encore une fois Fabrice (CIMAP) et Ulrike (CRISMAT), mais aussi Axel ROUVILLER dont les discussions furent très enrichissantes ! La petite virée à Strasbourg pour l'EMRS restera toujours un très bon souvenir. Comme quoi on peut même s'amuser lors de congrès scientifiques !

Je tiens également à remercier mes amis en dehors de la recherche : Adam, Yavuz, Jordan, Arnaud, Dylan, Mehdi, Marc, Francesco et Thomas. Merci pour les sorties et le soutien, même indirect, dont vous avez fait preuve durant toutes ces années maintenant (619, date de création : 10/09/2021), et qui m'ont permis de sortir la tête de l'eau durant les passages plus compliqués accompagnant ce travail (la « Last Dance » attend encore…). En particulier Thomas pour le nombre d'hébergements à Paris, dont les sessions se terminaient avec vue sur le lever du soleil de T&C. Et tout ça sans jamais demander de loyer ! Une pensée particulière pour le groupe « D.S » : Paul, Florian, Mathias, Eden, Ayoub, Tadzio, Anahi, Jeremy, Anthony, Arnaud, Loïc, Gaspard. Peut être que ce manuscrit aurait été bouclé un peu plus tôt sans ces discussions interminables, mais je pense que c'était aussi nécessaire.

Enfin, je tiens évidemment à remercier ma famille. Tout d'abord, mes parents, sans qui rien de tout ça n'aurait été possible. Je me rappelle encore de quand je quittais le cocon familial pour commencer mes études à Nancy. Je pense que personne n'aurait pu imaginer que je finisse par soutenir une thèse à Rouen, mais leur soutien émotionnel et leur sacrifice pour ma personne, jusqu'à leur présence le jour de ma soutenance, a rendu tout ça possible. Vous rendre fier a aussi été un moteur pour moi durant ces 3 ans. Merci aussi à mon frère Adam, et à mes sœurs Dinah et Tanya pour leur présence lors de mes courtes vacances. Quand je rentre à la maison, c'est toujours comme si le temps

remontait jusqu'à la période de notre enfance. Parfois, je me dis que rien n'a changé. Ce manuscrit est aussi pour vous tous.

Table des matières

Introduction 9

Chapitre I. L'intérêt des vanadates de strontium pour le développement de nouvelles diodes électroluminescente 13

1. Mécanisme de luminescence 14

1.1. Structure de bande 14

1.2. Luminescence dans un semi-conducteur 15

1.3. Luminescence intrinsèque et extrinsèque 16

2. Fonctionnement et théorie d'une diode électroluminescente 17

2.1. Jonction P-N et principe d'une DEL 17

2.2. Colorimétrie CIE xy 19

2.3. Indice de Rendu des Couleurs 22

2.4. Aspect énergétique et comparaison avec d'autres sources de lumière 23

2.5. Développement et techniques de DEL blanches 25

a) Approche multi-DEL 25

b) Approche de la combinaison de DEL bleue avec un luminophore (pc-LED) 28

3. Limites actuelles et perspectives liées aux DELs blanches 30

3.1. Problématiques sur la production de terres rares 30

3.2. Luminophore à base de quantum dots 32

3.3. Luminophores à large bande 34

4. État de l'art sur les Vanadates de Strontium 37

4.1. Le $SrVO_3$ en tant qu'oxyde transparent conducteur 37

4.2. Mécanisme de luminescence à large bande dans les groupes tétraédrique $[VO_4]$ 39

4.3. Diagramme de phase du vanadate de strontium 43

4.4. Luminescence à large bande dans le $Sr_2V_2O_7$ 44

a) Cristallographie du $Sr_2V_2O_7$ 44

b) Spectre d'émission caractéristique du $Sr_2V_2O_7$ 45

c) Optimisation de la luminescence du $Sr_2V_2O_7$ par dopage terre rare 47

4.5. Luminescence à large bande dans d'autres types de SVO 48

a) $Sr_3V_2O_8$ 48

b) $Sr_6V_2O_{11}$ 50

c) $Sr_{10}V_6O_{25}$ 51

5. Conclusion 53

Chapitre II. Techniques de caractérisation et d'élaboration des couches minces de vanadate de strontium 55

1. Méthode d'élaboration des échantillons 56

1.1. Principe de la pulvérisation cathodique magnétron 56

1.2. Traitement thermique 57
1.3. Caractéristique des échantillons étudiés....58
2. Caractérisation morphologique et chimique par microscopie électronique à balayage 59
2.1. Principe physique de l'imagerie électronique 59
2.2. Les électrons secondaire, analyse de la topologie 61
2.3. Les électrons rétrodiffusés, analyse de la chimie 62
2.4. Volume d'interaction des électrons 64
2.5. Simulation de la trajectoire des électrons : algorithme de Monte-Carlo 67
2.6. Instrumentation....72
2.7. Influence des paramètres et conditions d'analyses 73
a) Tension d'accélération....74
b) Courant de sonde 74
c) Distance de travail 75
3. Cathodoluminescence....76
3.1. Principe physique 76
3.2. Modes d'analyse 78
3.3. Instrumentation....82
a) Miroir parabolique....83
b) Spectromètre et caméras....84
4. Techniques de caractérisations structurales et chimiques....85
4.1. Photoluminescence 85
4.2. Microscopie électronique à transmission 85
a) Préparation des échantillons 86
b) Tomographie électronique....86
c) Instrumentation....87
4.3. Spectroscopie Raman 87
a) Principe de base 87
b) Instrumentation 89
4.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie 89
5. Traitement d'image par ImageJ 91
6. Conclusion....94
Chapitre III. Introduction au mécanisme de démouillage à l'état solide....95
1. Thermodynamique du démouillage....96
1.1. Energie de surface 96
1.2. Condition d'équilibre nécessaire au démouillage 96
2. Cinétique du processus de démouillage....98
2.1. Initialisation du phénomène 98

2.2. Création de trous à la surface 99
2.3. Propagation des trous par capillarité 100
3. Variables influençant le processus de démouillage.....105
3.1 Température de recuit.....105
3.2. Durée de recuit.....107
3.3. Épaisseur du film initial.....108
3.4. Nature du substrat.....110
4. Forme d'équilibre des ilots crées.....111
5. Conclusion.....114
Chapitre IV. Caractérisations structurale et optique des films minces de vanadate de strontium.....115
1. Influence des conditions de recuit sur couches minces de SVO : mise en évidence du démouillage à l'état solide.....117
1.1. Étude par photoluminescence.....117
1.2. Influence des conditions de recuit sur la morphologie structurale des couches minces de SVO.....119
1.3. Analyse par cathodoluminescence de la série A_{XXX}.....128
a) Analyse en mode spectroscopie.....128
b) Analyse en mode cartographie.....131
1.4. Etude par spectroscopie Raman de l'échantillon A_{700}.....135
2. Étude de l'influence de la cible sur le démouillage et la luminescence de film de 30 nm.....140
2.1. Morphologie atteinte par démouillage sur 30 nm.....140
2.2. Influence de la morphologie sur la luminescence investiguée par CL147
3. Influence de l'épaisseur sur la morphologie et les propriétés optiques de différentes couches minces.....153
3.1. Analyse en photoluminescence.....153
3.2. Caractérisation structurale et mise en évidence de l'influence de l'épaisseur 156
3.3. Analyse par cathodoluminescence de la série D_{XXX}.....163
a) Analyse en mode spectroscopie.....163
b) Analyse en mode cartographie.....168
3.4. Influence de la cible lors du dépôt par pulvérisation magnétron en fonction de l'épaisseur.....171
4. Rôle du substrat sur le démouillage et la luminescence des films de SVO 177
4.1. Mise en évidence de l'influence du substrat sur le démouillage.....177
4.2. Influence du substrat sur la luminescence investiguée par cathodoluminescence.....181
5. Conclusion.....183

Chapitre V. Méthode d'optimisation d'élaboration de couche mince luminescente par cycle de dépôt 185
1. Stratégie d'élaboration 186
2. Propriétés optiques des films minces obtenues par cycles de dépôt-recuit 187
2.1. Analyse par photoluminescence des échantillons obtenus par cycle de dépôt-recuit 187
2.2. Identification structurale par spectroscopie FTIR et Raman 188
3. Morphologie structurale des films obtenus par cycle de dépôt-recuit ... 194
3.1. Étude par microscopie électronique à balayage des particules obtenues par cycle de dépôt-recuit 194
4. Étude par cathodoluminescence 204
4.1 Analyse en mode spectroscopie 204
4.2 Analyse en mode cartographie 207
5. Corrélation par microscopie électronique en transmission et cathodoluminescence pour la détermination des phases présentes de vanadate de strontium 210
6. Conclusion 215
Conclusion générale 217
Références 221

Introduction

Les dispositifs permettant d'émettre de la lumière ont été aux centres de nombreuses recherches scientifiques au cours de l'histoire. Depuis la lumière du feu à la Préhistoire, en passant par les dispositifs à incandescence pour arriver aujourd'hui aux sources électroluminescentes. Les usages de la lumière sont multiples, mais l'un des plus conséquents est la génération de lumière blanche afin de remplacer le soleil quand la lumière de ce dernier n'est pas disponible. Néanmoins, la génération de lumière blanche, correspondant à une émission sur l'ensemble du spectre visible (400 à 800nm), est loin d'être évidente, et de nombreuses problématiques sont au centre de ce sujet.

Ces problématiques, comme beaucoup d'autres, s'inscrivent dans une démarche de transition écologique. En effet, si le marché de l'éclairage est passé des lampes à incandescence à des diodes électroluminescentes (DELs), c'est en parti car ces dernières offrent un rendement énergétique bien plus efficace (100 lm/W pour les DELs contre 10 lm/W pour les lampes à incandescence), en plus d'un temps de vie généralement bien plus long. Le cout énergétique est donc une question centrale, en particulier en ce qui concerne les DELs blanches, utilisées dans de nombreux secteurs (habitation, lieux publics, automobile, etc…).

L'obstacle principal à la réalisation de DELs blanches est que ces dernières doivent émettre sur toute la longueur d'onde du visible, or, les DELs traditionnelles n'émettent que dans de très fines gammes de longueur d'onde centrées sur son maximum d'émission, il est donc nécessaire de trouver des mécanismes de combinaisons de contributions en longueur d'onde afin d'avoir ce qui s'apparente à une émission d'un large spectre dans le visible.

La première méthode imaginée, et la plus intuitive, a été de tout simplement combiner une multitude de DELs émettant dans leur gamme restreinte respective, afin de résulter en une lumière blanche. L'avantage principal de cette technique est la possibilité de choisir les longueurs d'onde voulues en théorie. En pratique, la principale limitation de cette approche est la disponibilité de DELs à chaque longueur d'onde. En effet, si les DELs bleu à base de III-Nitrure sont connues pour leur efficacité, on ne retrouve pas ces mêmes capacités pour les autres couleurs. Un second problème au fait de combiner autant de DELs est de confronter le système à différentes caractéristiques de vieillissement pour chacune d'entre elles, ce qui pourrait emmener à des coûts supplémentaires et une évolution non maîtrisée du dispositif en fonction du temps.

Une deuxième méthode, plus subtile, est d'utiliser des « down-conversion phosphors », qui consistent en l'utilisation d'une DEL émettant à des faibles longueurs d'onde (bleue ou UV), combinée à des luminophores autour de celles-ci qui vont absorber la lumière bleue émise, pour réémettre à des longueurs d'ondes plus élevées allant du vert au rouge (Ce:YAG). La combinaison de ces émissions pouvant donner de la lumière blanche. Cette méthode est préférée à la précédente, car elle offre un meilleur rendement (pouvant aller jusqu'aux 90%) et la technologie est plus simple. Cependant, la limite majeure de cette technologie est la perte d'énergie constatée. En effet, des photons de haute énergie sont utilisés pour être convertis en lumière de plus basse énergie, impliquant donc une perte significative (de l'ordre de 25%) appelée « perte de Stokes ».

Ces deux stratégies, plutôt bien maîtrisées aujourd'hui, permettent l'émission d'une lumière blanche, mais non sans pertes d'énergie. De plus, un autre enjeu majeur est l'aspect économique. En effet, la majorité de ces systèmes sont faits à base de GaN, or, on estime à 80% la production mondiale de gallium provenant de la Chine, étant de loin le plus grand producteur mondial de ce dernier. Avec un tel monopole, la Chine envisage même de freiner sérieusement son exportation afin d'en garder le contrôle, pouvant faire varier les prix et l'offre. Avec un marché qui représentait 51 milliards de dollars en 2020, la recherche de nouvelle DEL, moins dépendante de ces éléments stratégiques, devient impérative.

L'enjeu est donc aujourd'hui de produire des DELs blanches avec d'une part un bon rendement, sans perte d'énergie et d'autre part avec l'utilisation de nouveaux matériaux limitant au maximum la dépendance aux éléments considérés comme stratégiques. Compte tenu des précédentes idées, l'idéal est de trouver un composant émettant directement un spectre très large dans la gamme du visible. Des recherches récentes ont montré que des composés vanadates (oxoanion du vanadium), de type AVO_3, $M_2V_2O_7$ ou encore $M_3V_2O_8$ présentent des propriétés de luminescence très intéressantes, avec notamment des émissions allant de 400nm à 700nm, couvrant donc une très grande partie du spectre visible, indispensable dans le cadre des DELs blanches. Cette large émission serait due en particulier à la présence de transfert de charge dans les sites tétraédriques $[VO_4]$ présents dans ces composés. Au cours de ces travaux, nous nous sommes intéressés en particulier au vanadate de strontium qui semble présenter ces mêmes caractéristiques.

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier les propriétés de luminescence de différentes couches minces de vanadate de strontium. Ce travail est structuré autour de cinq chapitres. Le premier chapitre consiste en une revue approfondie sur les technologies

et limites actuelles liées aux DELs blanches couramment utilisées, suivi d'un état de l'art sur les différentes phases de vanadate de strontium et leur mécanisme de luminescence.

Le second chapitre est focalisé sur les différentes méthodes expérimentales dont nous avons eu recourt lors de nos travaux. Dans un premier temps, le bâti de pulvérisation magnétron utilisé pour l'élaboration de nos films minces est présenté, suivi d'une description des principes de microscopie électronique à balayage, allant des différentes techniques utilisables et de l'influence des multiples conditions de travail. La cathodoluminescence et la photoluminescence, primordiales pour caractériser les propriétés de luminescences de nos matériaux sont aussi passées en revue. Enfin, d'autres techniques de caractérisations telles que la spectroscopie Raman et l'EDX sont brièvement discutées.

Le troisième chapitre est lui centré sur les principes régissant le démouillage à l'état solide. La thermodynamique du système et sa cinétique y sont expliquées, ainsi que les différents paramètres influençant sur cette dernière.

Dans le quatrième chapitre, nous étudions l'influence du recuit et des conditions initiales d'élaboration sur la morphologie et les propriétés de luminescence sur nos couches de vanadate de strontium. La photoluminescence et des techniques de caractérisation telles que le Raman seront utilisées en amont afin d'avoir une vision globale des caractéristiques de nos matériaux. Puis, des analyses à l'échelle sub-micrométrique avec l'utilisation de la cathodoluminescence et du MEB sont présentées afin de corréler les propriétés structurales et optiques de nos matériaux obtenus par démouillage à l'état solide.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre est consacré à une stratégie particulière de cycle de dépôt et de recuit successif sur trois différentes couches minces. L'objectif ici est d'optimiser la luminescence obtenue ainsi que d'étudier avec précisions l'influence du démouillage. La combinaison de la cathodoluminescence avec la microscopie électronique à balayage et à transmission nous permet d'identifier deux phases distinctes avec des propriétés optiques différentes suite à cette stratégie par cycle. Nous comparons aussi ces échantillons avec ceux étudiés lors du chapitre 4 lorsque les similitudes le permettent.

Pour finir, nous conclurons ce manuscrit par un bilan des résultats obtenus à l'égard des couches minces de vanadate de strontium pour la génération de lumière blanche et nous envisagerons quelques perspectives à ces travaux.

Chapitre I. L'intérêt des vanadates de strontium pour le développement de nouvelles diodes électroluminescentes

Les diodes électroluminescentes sont aujourd'hui la principale source de lumière artificielle utilisée en raison de son rendement énergétique bien supérieur aux autres sources utilisées auparavant. Cependant, la production de lumière blanche avec cette technologie rencontre une multitude de problèmes qu'il est primordial de résoudre.

Ce chapitre passe en revue la théorie derrière le mécanisme d'émission dans les matériaux luminescents et leur utilisation dans les DELs. Nous discutons aussi des différents concepts utilisés pour caractériser la lumière émise par une source artificielle telle que le système de coordonnées trichromatiques (CIE) et l'indice de rendu des couleurs (IRC). Étant donné que nos travaux portent particulièrement sur la production de lumière blanche, nous expliquerons en détails comment cette dernière est aujourd'hui produite avec la technologie DEL, ainsi que toutes les limitations que ces techniques possèdent (rendu des couleurs, utilisation de terres rares, etc…)

Quelques alternatives seront présentées, mais nous nous concentrons principalement sur les luminophores à large bande, dont font parties certaines phases répertoriées du vanadate de strontium. Nous expliquons en détails ce qui est compris actuellement de son mécanisme de luminescence et passons en revue les différentes stœchiométries de SVO émettant le spectre à large bande voulu.

1. Mécanisme de luminescence

1.1. Structure de bande

En physique du solide, le comportement des électrons dans un matériau peut être caractérisé à l'aide de la théorie des bandes. Ce modèle basé sur la théorie quantique permet d'expliquer les niveaux d'énergie accessibles à chaque électron décrit par un vecteur d'onde $\vec{k}$ dû à la périodicité des atomes dans un cristal, qui fait ressentir aux électrons un potentiel lui aussi périodique[Rockett, 2008].

Ces niveaux d'énergie sont décrits à partir de deux « bandes » différentes à l'intérieur du matériau, une bande allant jusqu'au dernier niveau occupé par les électrons, appelée « bande de valence » (BV), et une bande vide, dite « de conduction » (BC). Ces deux bandes peuvent être séparées par ce que l'on appelle une bande interdite (gap), qui représente les énergies non autorisées par les électrons dans le potentiel périodique. Ce sont ces caractéristiques qui expliquent principalement le caractère conducteur ou non d'un solide :

- En l'absence de bande interdite, alors la bande de conduction peut donc être partiellement remplie. Des électrons peuvent contribuer à un courant, le solide est donc conducteur.
- En présence d'une bande interdite, mais avec une énergie relativement faible, au plus de l'ordre de 3 eV. Dans cette configuration, les électrons de la BV peuvent passer dans la BC à l'aide d'un apport en énergie, le matériau est dit semi-conducteur.
- Enfin, s'il y a présence d'une bande interdite mais que cette dernière est beaucoup plus large en énergie, les électrons ne pourront jamais passer dans la BC dans des conditions pratiques, on parle donc d'isolant.

À l'équilibre thermodynamique, le remplissage des niveaux d'énergie suit la statistique de Fermi-Dirac (les électrons étant des fermions), qui s'exprime[Reif, 2009] :

$$f(E) = \frac{1}{1+e^{\frac{E-\mu}{k_B T}}} \qquad (1.1)$$

Avec μ représentant le potentiel chimique, ou le niveau de Fermi, E l'énergie du niveau considéré, T la température et k_B la constante de Boltzmann. La fonction f(E) indique donc le nombre d'électrons dans chaque état d'énergie E_i. Avec cette relation, on comprend que la population des niveaux d'énergie dépend grandement de la température.

Ce modèle est construit à partir du principe que la fonction d'onde d'un électron à l'intérieur d'un solide prend la forme d'une onde de Bloch, qui consiste en une onde plane modulée $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ par une fonction périodique de la forme[Kittel, 2018] :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{ik\cdot}\, u_{\vec{k}}(r) \qquad (1.2)$$

Où $u_{\vec{k}}(r)$ est une fonction périodique avec la période du réseau cristallin et $\vec{k}$ le vecteur d'onde cristallin. Ces vecteurs d'onde sont exprimés dans l'espace réciproque du matériau. On peut même montrer que l'étude se restreint aux calculs des différentes directions de la 1ère zone de Brillouin. Cette restriction est possible car le théorème de Bloch stipule que l'énergie de l'électron considéré est périodique dans l'espace périodique, c'est-à-dire :

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \qquad (1.3)$$

Avec G un vecteur du réseau réciproque. Sur cette base, la structure de bande d'un matériau peut être calculée ou simulée, donnant donc les énergies accessibles des électrons en fonction de leur vecteur d'onde k.

1.2. Luminescence dans un semi-conducteur

Comme expliqué précédemment, la particularité des semi-conducteurs est que bien qu'ils se comportent comme des isolants à T=0K et sans influence extérieure, c'est-à-dire que les électrons présents dans la BV ne peuvent pas passer dans la BC, cette transition devient possible avec un certain apport en énergie, principalement sous forme de lumière. Si l'énergie $E = h\nu$ du photon incident est supérieure à l'énergie E_g du gap, alors ce dernier peut être absorbé et un électron de la BV peut être promu dans la BC, laissant derrière lui ce que l'on appelle un « trou », quasiparticule correspondant à l'absence d'un électron[Rockett, 2008]. Cette paire électron-trou créée, l'électron maintenant présent dans la BC peut repasser dans la BV après désexcitation, résultant en une perte d'énergie qui peut se manifester par l'émission d'un photon d'énergie $Eg = hc/\lambda$: c'est le processus de recombinaison radiative à l'origine de la luminescence.

Il est à noter que ce processus survient principalement dans les semi-conducteurs dits à gap « direct », ce qui correspond aux SC dont le maximum de la bande de valence est aligné avec le minimum de la bande de conduction pour des mêmes valeurs de $\vec{k}$. Dans le cas contraire, on parle de semi-conducteurs à gap « indirect ». Étant donné la règle de conservation du moment, il faut nécessairement une particule (i.e un phonon) supplémentaire dans le cas du gap indirect pour que le moment soit toujours conservé. La transition radiative a donc une probabilité très faible de se réaliser pour un semi-

conducteur à gap indirect, contrairement au cas du gap direct, qui est donc favorisé. Ces différents chemins de désexcitations sont représentés schématiquement sur la Figure I-1.

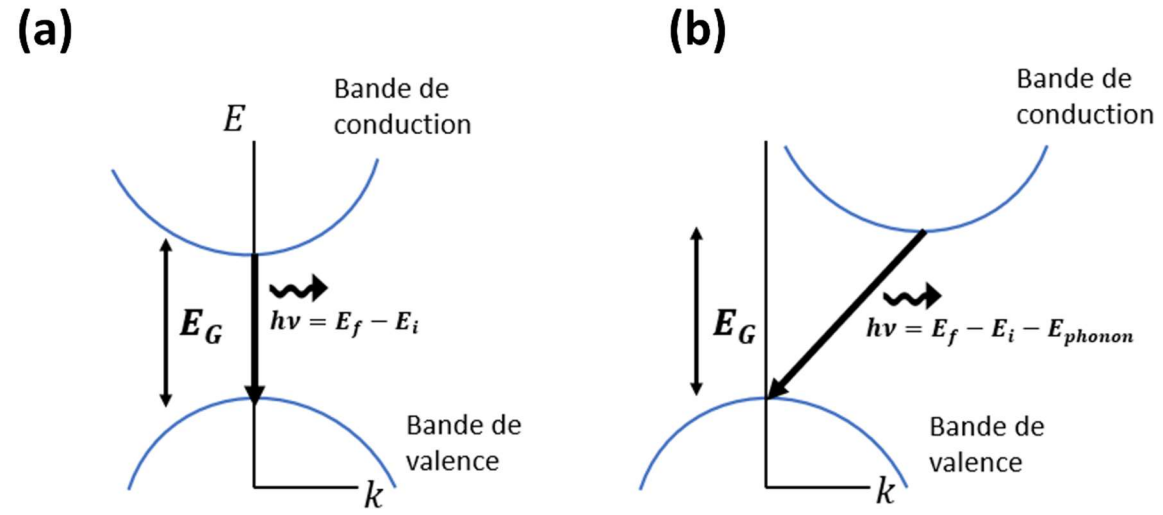

Figure I-1 (a) Mécanisme de désexcitation d'un électron par émission d'un photon dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct (b) Emission par assistance d'un phonon pour un semi-conducteur à gap indirect.

Dans le cas de recombinaisons radiatives, le taux de ces dernières est proportionnel à la concentration de porteurs n_i donnée par :

$$np = n_i^2 \qquad (1.4)$$

Avec n la concentration d'électrons et p celle des trous.

On peut donc poser le taux de recombinaison R, donné par le produit de n_i^2 par une constante de proportionnalité K :

$$R = Knp = Kn_i^2 = -\frac{dn}{dt} = -\frac{dp}{dt} \qquad (1.5)$$

1.3. Luminescence intrinsèque et extrinsèque

Le cas précédemment décrit, correspondant à une émission de photon d'énergie $h\nu \approx E_G$ dans un semi-conducteur à gap direct est appelé luminescence intrinsèque (elle ne dépend que de la structure cristalline du matériau sans modification de celle-ci). La structure de bande dépendant de l'arrangement atomique au sein du cristal, cette dernière peut être influencée par la présence d'impuretés ou de défauts, donnant lieu à d'autres sites d'activation, on parle alors de luminescence extrinsèque. Les mécanismes extrinsèques sont souvent indésirables car réduisent le rendement lumineux des DELs, le processus ayant une plus grande probabilité de générer des phonons[Stoneham, 1981], mais ils peuvent toutefois être contrôlés dans certains domaines tels que celui des détecteurs [Argirusis et al., 2025]. Sur la Figure I-2, nous avons représenté tous les cas

de recombinaisons possibles dans un semi-conducteur. Le cas (1) correspond à une transition intrinsèque, l'énergie du photon produit lors de ce mécanisme sera égal à l'énergie du gap E_G. Les cas (2), (3) et (4) sont des exemples de transitions extrinsèques possibles, montrant le piégeage des électrons ou des trous.

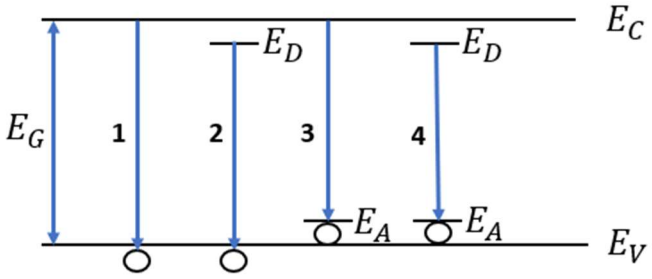

Figure I-2 Schéma récapitulatif des transitions possibles dans un semi-conducteur. (1) Transition intrinsèque (2) (3) (4) Transitions extrinsèques possibles

2. Fonctionnement et théorie d'une diode électroluminescente

2.1. Jonction P-N et principe d'une DEL

Bien que l'élaboration en tant que tel du dispositif ne sois pas au centre de cette étude, il est intéressant de comprendre le fonctionnement des diodes électroluminescentes dont pourrait faire l'objet les vanadates. Une DEL classique est composée de deux semi-conducteurs dopés : un semi-conducteur dopé P et l'autre dopé N. Le premier dopage correspond en un excès de trous (type P), le second à un excès d'électrons (type N). Les porteurs libres sont notés N_D pour les électrons de la jonction N, et N_A pour les trous de la jonction P.

La jonction entre ces deux semi-conducteurs est au cœur du mécanisme de diode électroluminescente, comme illustrée en Figure I-3. À l'interface, un processus de diffusion peut avoir lieu entre les trous libres de la zone P et les électrons libres de la zone N qui vont se recombiner, tel que montré en Figure I-3 (a). Suite à ces diffusions, la jonction donnera ainsi lieu en une zone avec des ions positifs d'une part et négatifs de l'autre. Cette zone, déplétée de tout porteurs libres, est communément appelée Zone de Charge d'Espace (ZCE). Dans cette zone, un champ électrique $\vec{E}$ apparaît dû à la différence de charge et compense parfaitement le courant de diffusion énoncé précédemment, cet équilibre est montré en Figure I-3 (b). La barrière de potentielle créée à cette jonction s'exprime :

$$V_b = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{N_D N_A}{ni^2}\right) \tag{1.6}$$

À partir de cet équilibre, si on applique une polarisation dans le sens « direct » (la borne + du côté P), l'équilibre est brisé. La barrière de potentiel diminue et les porteurs majoritaires peuvent diffuser et se recombiner : il y a luminescence tant qu'il y a présence d'un courant dans ce sens. Le mécanisme complet est schématisé en Figure I-3 (c).

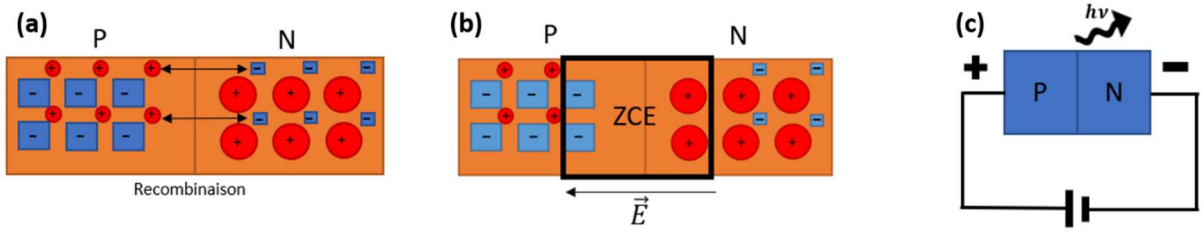

Figure I-3 Schéma représentant le principe d'une jonction PN dans le cadre d'une DEL. (a) Diffusions des porteurs majoritaires. (b) Création de la Zone de Charge d'Espace polarisée créant un champ électrique. (c) Polarisation directe de la jonction, permettant les processus de recombinaison.

Une DEL peut donc être décrite plus simplement comme étant un dispositif électronique ne laissant passer le courant que dans une seule direction, émettant de la lumière en conséquence. Il va de soi que la lumière émise par la DEL dépend du gap des matériaux utilisés. La couleur pionnière de cette technologie est le bleu, la première fut réalisée avec cette couleur par Shuji Nakamura, Isamu Akasaki et Hiroshi Amano en 1990 avec des semi-conducteurs InGaN qui seront récompensés par un prix Nobel de physique en 2014[Heber, 2014]. Pour des émissions dans le rouge (autour de 700nm), des semi-conducteurs tels que le AlGaAs sont utilisés. Une liste non exhaustive de semi-conducteurs couramment utilisés en fonction des différentes énergies de gap est donnée en Figure I-4

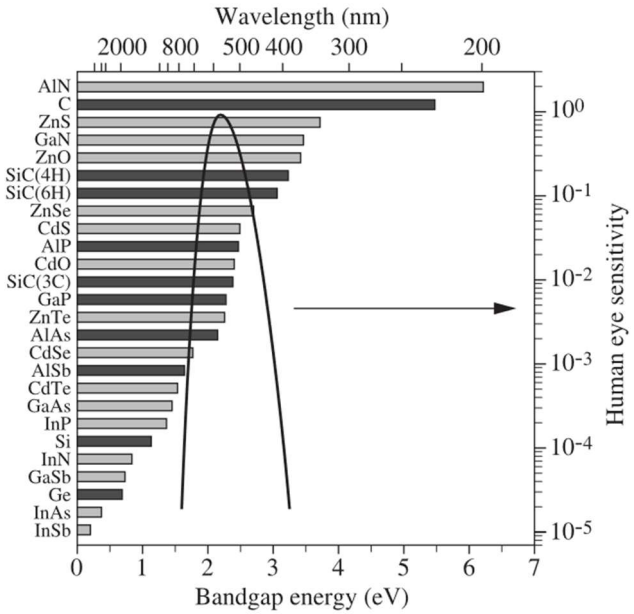

Figure I-4 Energie de gap pour quelques semi-conducteurs connus. Les barres gris clair représentent les SC à gap directs. Les barres en gris foncés sont les SC à gap indirect. La courbe représente la sensibilité de l'oeil humain en fonction de l'énergie. Tiré de [P. Mottier, 2010].

2.2. Colorimétrie CIE xy

La perception des couleurs, notamment la définition de la « lumière blanche » est une problématique centrale dans l'étude des éclairages. Étant donné que la réponse de l'œil humain à un objet émettant de la lumière est limitée entre 380nm et 780nm dû aux trois types de cônes photorécepteurs composant la rétine[Roorda et al., 1999], deux objets au spectre d'émission différent peuvent nous apparaître comme étant de la même couleur s'ils stimulent nos cônes de la même façon. Dès lors, il a été nécessaire d'établir un système de caractérisation des couleurs se basant sur la perception de l'œil humain : l'espace de couleur de la Commission internationale de l'éclairage (CIE) xy 1931 et le diagramme associé [David et al., 2018].

Sur le diagramme CIE montré Figure I-5 (a), nous pouvons observer les paramètres les plus importants : aux 3 extrémités du diagramme, nous avons les trois couleurs standards sur lesquelles est basé ce modèle, à savoir le vert, le rouge et le bleu. La courbe (appelée lieu du spectre) qui entoure le diagramme correspond aux couleurs pures émises par des sources monochromatiques, allant donc de 380nm au bleu jusqu'à 780nm pour le plus rouge. À l'intérieur du diagramme, nous avons donc les couleurs dîtes non pures, résultant d'un mélange d'au moins une couleur pure avec la couleur blanche. Enfin, la droite rejoignant le rouge et le bleu s'appelle la « droite des pourpres », allant du pourpre jusqu'au magenta. Ces couleurs sont non-spectrales, bien qu'elles soient perceptibles, car elles ne correspondent à aucune longueur d'onde monochromatique entre

380nm et 780nm. Elles résultent uniquement de la stimulation des cônes photorécepteurs présents dans notre rétine. Cette stimulation est représentée en Figure I-5 (b), nous pouvons y voir le cône « S » centré autour de 420nm, le cône « M » à 530nm et le cône « L » à 560nm.

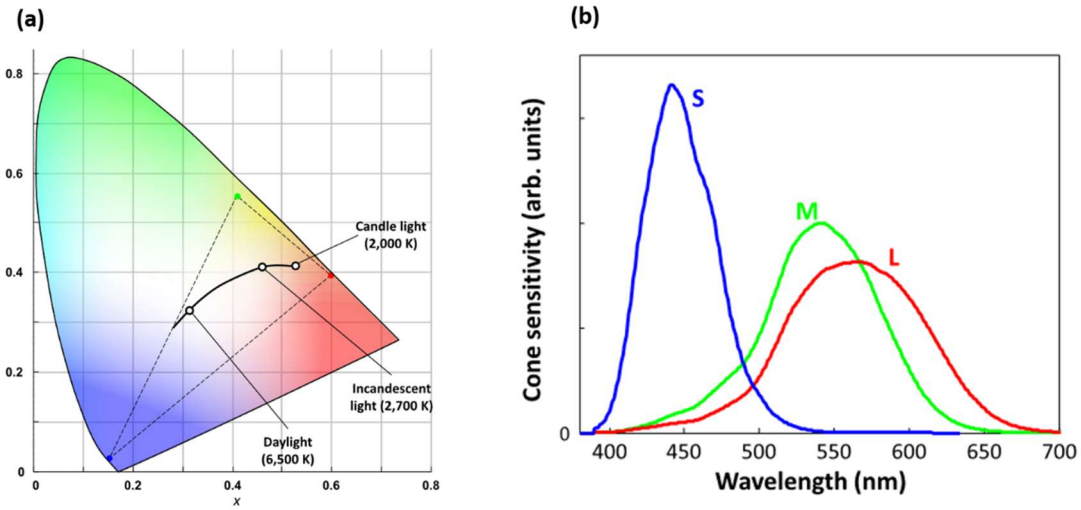

Figure I-5 (a) Diagramme CIE XY (b) Réponse des 3 cônes S, M et L composant l'œil humain aux longueurs d'onde du visible. Tiré de [David et al., 2018]

Il est à noter que la colorimétrie xy dérive en réalité de la colorimétrie XYZ. Dans ce modèle, Y est la luminance, Z représente la saturation, et X la teinte. En partant d'un spectre d'intensité de longueur d'onde de n'importe quel objet, nous pouvons déterminer les coordonnées trichromatiques (X, Y, Z) et prédire de quelle couleur l'œil humain le percevra, ce qui est crucial dans l'études des DELs blanches. Pour se faire, on utilise les fonctions de réponse $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$, ce sont trois fonctions représentant la sensibilité de l'œil humain aux longueurs d'onde. Ces fonctions sont tabulées par la CIE par pas de 5nm [Wright, 2002]. À partir de ces valeurs, Il est possible de déduire les coordonnées trichromatiques via les relations :

$$X = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda) * \bar{x}(\lambda) d\lambda \qquad (1.7)$$

$$Y = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda) * \bar{y}(\lambda) d\lambda \qquad (1.8)$$

$$Z = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda) * \bar{z}(\lambda) d\lambda \qquad (1.9)$$

Dans notre cas, nous sommes intéressés par le domaine du visible, donc $\lambda_1 =$ 380nm et $\lambda_2 = 780$nm et $P(\lambda)$ représente la valeur d'intensité du spectre pour chaque valeur de λ.

Pour faciliter la représentation de la chromaticité d'une couleur, le modèle xy a été créé, en posant :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \tag{1.10}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \tag{1.11}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \tag{1.12}$$

$$\text{Avec } x + y + z = 1 \tag{1.13}$$

Ainsi nous pouvons créer un diagramme en se limitant aux coordonnées x et y (z dépendant de x et y). Ces coordonnées étant indépendantes de la luminance Y, on retrouve seulement les informations sur la chromaticité, simplifiant le diagramme. L'avantage du diagramme CIE est sa nature linéaire, qui permet donc de représenter facilement les mélanges de couleurs perceptibles par l'œil humain. À titre d'exemple, le triangle formé par les 3 points visibles sur la Figure I-5 (a), délimite le domaine des couleurs possibles en mélangeant ces trois couleurs (bleu, rouge et jaune, assimilable à une DEL bleue combinée à des luminophores jaune et rouge) dans des proportions différentes, qui comporte donc la lumière blanche [David et al., 2018].

Un autre point particulièrement intéressant lorsque l'on décrit la couleur blanche est sa température. Un corps noir idéal absorbe parfaitement tous les rayonnements, et l'allure de son spectre d'émission ne dépend que de sa température. Sur la Figure I-6, nous pouvons voir un diagramme de chromaticité où est représentée une courbe indiquant la couleur du rayonnement d'un corps noir (lieu géométrique de Plank) en fonction de sa température appelée température de couleur proximale (TCP). Par conséquent, on dit d'une couleur blanche qu'elle est « chaude » quand elle apparait avec une teinte jaune-orangée, ce qui équivaut à un corps noir chauffé à une température entre 2000 et 3300K. À l'inverse, un corps noir porté à une température au-delà de 5300K arborera une couleur virant vers le bleu, qu'on nommera « froid ». Entre ces deux extrêmes, la couleur blanche est nommée « neutre ».

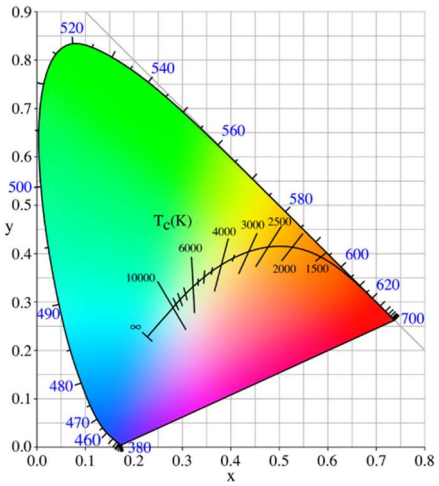

Figure I-6 Diagramme de chromaticité indiquant le lieu géométrique de Planck.

2.3. Indice de Rendu des Couleurs

L'indice de Rendu des Couleurs (IRC) est un indice permettant de caractériser la capacité d'une source lumineuse à restituer une couleur. Cet indice se note de 1 à 100 (la valeur maximale correspondant au soleil), et est jaugé par rapport à des sources de référence et des échantillons tests définis dans la CIE 13.3 (1995). Il existe en tout 15 échantillons tests, dont les 8 premiers composent l'IRC principal, ces couleurs sont représentées sur la Figure I-7. On calcule les coordonnées trichromatiques de chacun des échantillons tests, d'une part sous la lumière à évaluer, puis sous la lumière de référence. Les écarts entre chaque composante correspondent à l'IRC pour chaque couleur, la moyenne de ces IRC étant la valeur globale à retenir.



Figure I-7 Les 8 premières couleurs tests utilisées lors de l'évaluation de l'IRC, avec leur rendu allant de IRC=100 à IRC=0.

Dans des usages tels que les signalisations routières, un très haut IRC n'est pas une priorité, en revanche, pour des utilisations plus précises comme les éclairages d'habitation et de lieux publics à l'aide d'ampoules, un meilleur rendu des couleurs est requis. L'optimisation de cet IRC pour des DELs blanches de nouvelle génération est un des principaux axes de recherche dans ce domaine.

2.4. Aspect énergétique et comparaison avec d'autres sources de lumière

Comme expliqué en introduction, les DELs ne sont pas les seules sources de lumières disponibles, ces dernières sont arrivées après d'autres technologies comme les ampoules à incandescence ou les tubes fluorescents. Pour justifier la présence grandissante des DELs par rapport à d'autres techniques, des paramètres essentiels sont à considérer comme le rendement et la performance. Le rendement d'une DEL se définit via deux grands paramètres [Shim et al., 2018] :

- Le rendement quantique, lui-même divisé en rendement quantique interne (η_{IQE}) et le rendement quantique externe (η_{EQE}). Le rendement quantique interne désigne le rapport entre le nombre de paires électron/trou recombinés de manière radiative et le nombre d'électrons injectés. En effet, les paires e/t peuvent se recombiner de manière non-radiative dû à la présence de défauts, ou ne pas se recombiner du tout. Nous avons donc :

$$\eta_{IQE} = \frac{\text{Nb de photons émis par recombinaison par seconde}}{\text{Nb d'électrons injectés dans la DEL par seconde}} \tag{1.14}$$

- Le rendement quantique externe mesure le nombre de photons sortant vraiment de la DEL par rapport au nombre de photon total émis, car il est possible pour certains photons de se retrouver piégés dans les matériaux à cause de phénomènes de réflexions. Ce rendement s'exprime :

$$\eta_{EQE} = \frac{\text{Nb de photons émis sortant de la DEL par seconde}}{\text{Nb d'électrons émis par recombinaison par seconde}} \tag{1.15}$$

- Enfin, le rendement lumineux, qui lui mesure le rapport entre le flux de lumière émis et la puissance électrique consommée par la DEL :

$$\eta_{PE} = \frac{\text{Flux lumineux (lumen)}}{\text{Puissance électrique}} \tag{1.16}$$

Il est intéressant de comparer le rendement lumineux avec les autres types de source de lumière. Par ailleurs, d'autres paramètres sont importants à considérer tels que la durée de vie.

Tableau I-1 Comparatif des performances entre les technologies DEL, halogène et à Incandescence

	Durée de vie (h)	Rendement lumineux (lm/W)	Puissance lumineuse (lm)	Puissance correspondante (W)	IRC
DEL [Morgan Pattison et al., 2018]	~30000	80~100	500	6	~80
Halogène [Schade et al., 2015]	~2000	~16	440	28	100
Incandescence [Agrawal et al., 1996]	~900	~10	415	40	100

Pour rappel, le principe physique derrière les lampes à incandescence est l'échauffement d'un filament (généralement en tungstène) résistif à l'aide d'un courant électrique. Par effet joule, ce dernier va s'échauffer jusqu'à être porté à l'incandescence et cède une partie de son énergie sous forme de lumière. La très faible durée de vie de ce type d'éclairage provient de la perte des atomes par évaporation suite à l'échauffement. De plus, moins de 5% de la puissance consommée par la lampe est converti en lumière, le reste étant dissipé sous forme d'énergie thermique. Les lampes halogènes utilisent le même principe mais l'enceinte constituant l'ampoule est remplie de gaz halogénés. Ces éléments sous leur forme moléculaire permettent de favoriser le retour du tungstène sur le filament et augmentent donc la durée de vie de l'ampoule.

Le Tableau I-1 montre un comparatif des performances entre ces différentes sources de lumière et les DELs. Nous pouvons constater un net avantage sur la durée de vie pour les DELs, et le rendement lumineux est lui aussi largement supérieur.

Il est tout de même à noter que les technologies à incandescence possèdent naturellement un IRC extrêmement proche de la lumière naturelle, équivalent à 100, dû à leur forte émission à large bande observable en Figure I-8, contrairement aux DELs blanches actuelles dont l'IRC des lampes commerciales oscille autour de 80. Dans le contexte énergétique actuel, l'aspect colorimétrique ne peut plus être le seul argument en faveur d'une technologie. L'éclairage représente 19% de la consommation mondiale d'électricité, associée à l'émissions de 1900 millions de tonnes de CO_2 favorisant l'effet

de serre [Chang et al., 2021]. C'est pour cela que l'Union européenne a, le 8 décembre 2008, adopté l'arrêt progressif de la production de lampe à incandescence jusqu'à son abandon en 2013. De la même manière, une grande partie des dispositifs à halogène a été supprimée du marché européen depuis 2018. La technologie DEL a remplacé ces méthodes sur le marché, mais il reste cependant de nombreuses voies d'amélioration à étudier. Il est donc important de trouver de nouvelles approches permettant d'optimiser leur rendu des couleurs.

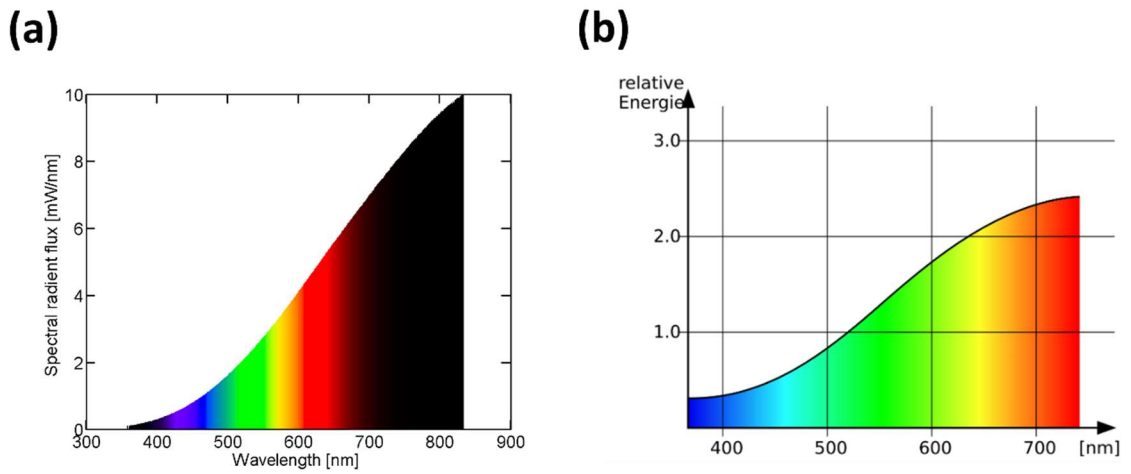

Figure I-8 (a) Spectre d'émission typique d'une lampe à incandescence (b) et d'une lampe halogène.

2.5. Développement et techniques de DELs blanches

La lumière blanche correspond à la somme de toutes les couleurs présentes dans le spectre visible (entre 380 et 780nm). Étant donné que les DELs fabricables n'émettent que dans de faibles gammes de longueur d'onde, il est nécessaire d'adopter des stratégies afin de sommer ces longueurs d'onde et émettre une lumière proche du blanc.

a) Approche multi-DELs

La première approche imaginée a été de simplement utiliser un dispositif comprenant plusieurs DELs, à savoir bleue, verte et rouge, qui ensemble émettent un spectre d'émission proche de la lumière blanche dû à la superposition de chacune des contributions [P. Mottier, 2010]. Cette pratique a comme avantage principal qu'elle permet de paramétrer l'intensité de chacune des DELs avant de moduler la teinte du blanc résultant. Dans ce type de système, il est possible de créer des assemblages à 2,3 ou 4 DELs de couleurs différentes, comme visible sur la Figure I-9 (a) où un assemblage de 3 DELs est représenté. L'assemblage à 2 DELs se nomme l'assemblage dichromique. Il est d'usage d'utiliser deux longueurs d'onde complémentaires qui, ensemble, donnent un rendu proche du blanc. En augmentant le nombre de DELs utilisés, on couvre une

plus grande partie du spectre tel que montré en Figure I-9 (b) et on augmente l'indice de rendu des couleurs, au risque de perdre en rendement lumineux.

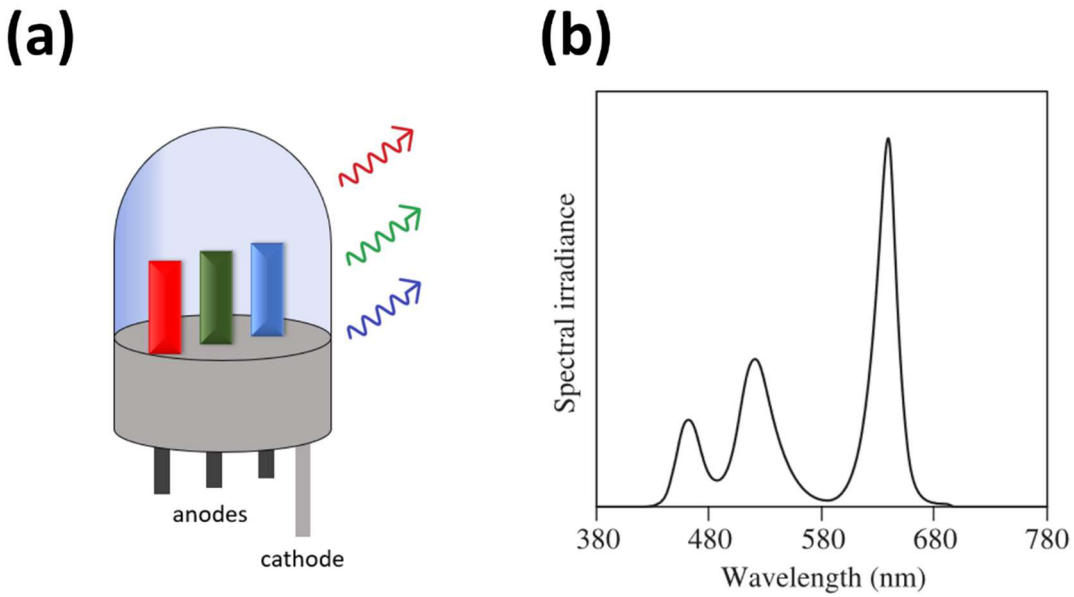

Figure I-9 (a) Schéma décrivant l'assemblage de DELs rouge, verte et bleue caractéristique des multi-DEL. (b) Spectre d'émission résultant combinant les émissions des 3 DELs.

Généralement, les DELs utilisées dans ce type de dispositif sont constituées de GaN et d'InGaN qui peuvent émettre du bleu au vert suivant la concentration d'indium [Krames et al., 2007]. Pour l'émission dans le rouge, on se tournera plutôt vers le AlInGaAsP [G. Wang et al., 2019]. Les différences de rendement entre les différentes couleurs, couplées à la complexité d'intégrer 3 diodes dans un seul système dû aux différentes tensions de seuil utilisées pour leur fonctionnement, font que ce type de dispositif n'est pas le premier choix pour un usage domestique. En effet, comme l'indique la Figure I-10, le rendement quantique externe des DELs utilisées émettant dans le vert et le jaune est généralement évalué autour de 20%, contre des valeurs de 50% et plus pour celles émettant dans le bleu [P. Mottier, 2010].

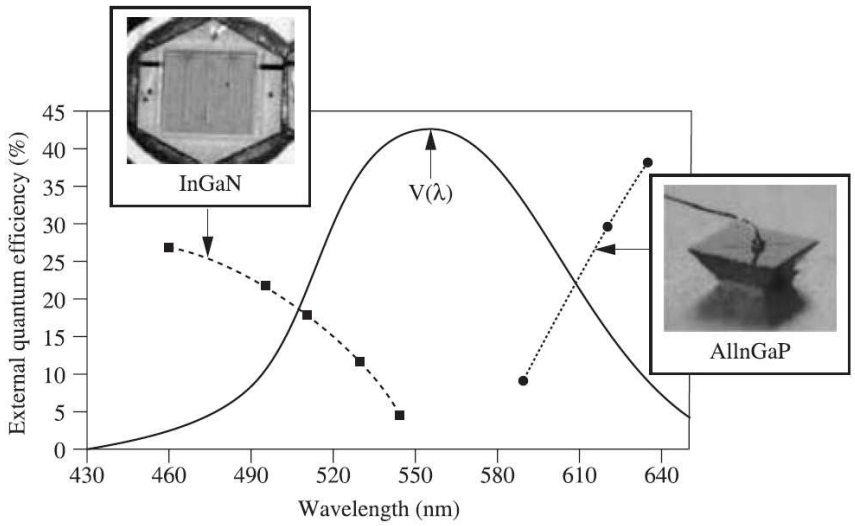

Figure I-10 Rendement quantique externe mesuré en fonction de la longueur d'onde pour deux types de dispositifs. Tiré de [P. Mottier, 2010]

Le rendement n'est pas le seul paramètre contraignant dans ce type de configuration, la température joue un rôle important dans le rendu des couleurs pour chaque DEL. En effet, chaque DEL associée à une couleur différente aura une température de chauffe respective qui à son tour va influencer sur le spectre généré. Les relations liant la fréquence maximale d'une transition et l'élargissement du spectre (FWHM) en fonction de l'énergie de gap E_G et la température de la diode s'expriment [Patrick Mottier, 2009] :

$$\Delta E_{FWHM} = 1{,}8 k_B T \tag{1.17}$$

$$\nu_{max} = \frac{E_G}{\hbar} + \frac{k_B T}{2\hbar} \tag{1.18}$$

Sur la Figure I-11, nous pouvons observer des simulations de luminescence de type gaussien mettant en évidence un exemple concret de l'influence de la température sur ces paramètres. À -20°C, la longueur d'onde centrale tend à diminuer, couplée à une diminution de la largeur de ce dernier. À l'inverse, à des températures élevées, la longueur d'onde maximale augmente tout comme la largeur à mi-hauteur. Les conséquences directes de ce phénomène sont des couleurs perçues différentes en fonction de la température de la DEL durant son usage et donc un IRC moins élevé que si le dispositif était constamment à température ambiante. En combinant plusieurs DELs qui ont chacune des énergies de bande interdite différentes, le problème devient de plus en plus complexe à gérer, car l'influence en température varie en fonction de cette énergie.

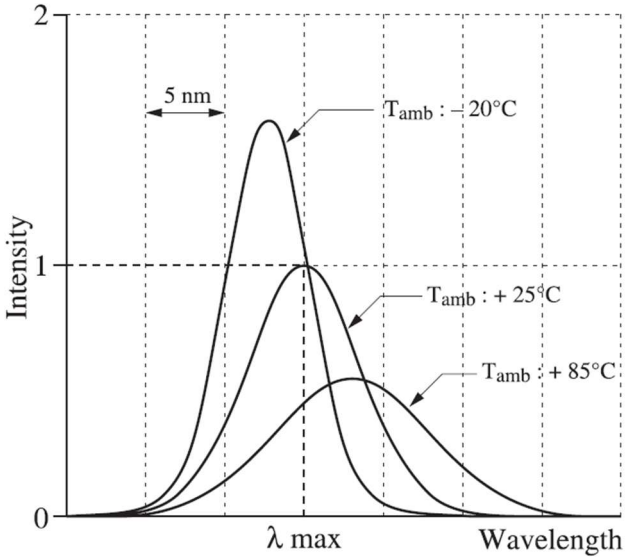

Figure I-11 Simulation de l'influence de la température sur la longueur d'onde maximale et l'élargissement d'un spectre gaussien. Tiré de [P. Mottier, 2010]

b) Approche de la combinaison de DEL bleue avec un luminophore (pc-LED)

La deuxième approche, majoritairement utilisée, consiste en l'utilisation d'une DEL bleue combinée à des surfaces luminophores émettant à des longueurs d'onde plus hautes, autour du rouge et du vert (d'où le nom phosphor converted LED).

Un luminophore est un matériau capable d'émettre de la lumière suivant le principe de photoluminescence expliqué en amont. Excité par un rayonnement à une longueur d'onde λ_1, il réémet une longueur d'onde λ_2. On distingue principalement deux types de luminophores : les « down-converting », pour lesquels on a $\lambda_1 > \lambda_2$ et les « up-converting », où $\lambda_1 < \lambda_2$. Dans le premier cas, un photon de plus haute énergie est converti en un photon de basse énergie, tandis que dans le second cas 2 photons doivent être absorbés pour réémettre à plus haute énergie.

Dans le cas des dispositifs utilisés pour les DELs blanches, les luminophores « down-converting » sont utilisés, accompagnés généralement d'une DEL émettant dans le bleu. En appliquant un courant sur cette structure, la DEL bleue va d'abord émettre un rayonnement à haute énergie, qui sera partiellement absorbé par la surface luminophore qui va elle-même réémettre à plus basse énergie, la combinaison de ces deux émissions donnant un rendu assimilable à de la lumière blanche, tel que schématisé en Figure I-12. Le concept d'utiliser un luminophore combiné à une DEL de plus haute énergie a été breveté par Potter et ses collaborateurs dès les années 1970 [United States Patent No. US3529200A, 1970]. Après plusieurs années de recherche, des luminophores supportant les conditions d'utilisation d'une DEL bleue ont été trouvés, notamment le

grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au cérium (YAG:Ce) qui peut réémettre de la lumière jaune en absorbant du bleu. Contrairement à l'approche multi-DELs, celle-ci à l'avantage de dépendre de beaucoup moins de dispositifs aux rendements hétérogènes, et la dépendance des performances à la température est moindre, permettant donc de les actionner à de plus grandes puissances.

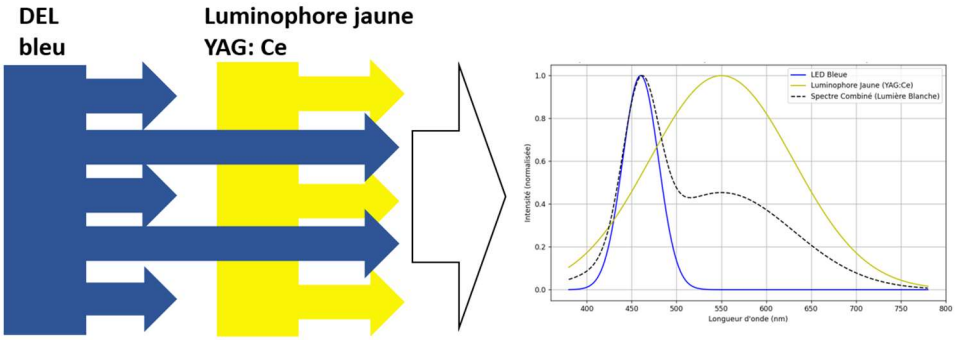

Figure I-12 Schéma représentant le principe de fonctionnement d'une phosrphor-converted LED. La combinaison d'une DEL émettant à basse longueur d'onde et de luminophores jaunes donne lieu à un spectre d'émission couvrant une large partie du domaine visible.

Si ces systèmes tendent à pallier les problèmes techniques évoqués avec l'approche multi-DELs, il ne reste pas moins susceptible à quelques limitations. Tout d'abord, l'absorption des photons de haute énergie par les luminophores abouti nécessairement à une perte d'énergie sous forme de chaleur ($E_1 > E_2$), pouvant aller jusqu'à 25% d'énergie perdue, résultant non seulement à du gaspillage, mais aussi à de possibles dégradations du dispositif à cause de la chaleur prolongée.

Ensuite, l'IRC relativement faible, de l'ordre de 70 dans la configuration GaN + luminophore YAG :Ce [Mckittrick et al., 2014], dû au manque d'émission dans les plus faibles énergies rend l'utilisation de ce type de dispositif dans les habitations assez contraignant. Des alternatives ont été mises en place pour améliorer les pc-LED sur cet aspect. De manière similaire aux multi-DELs, il est possible de combiner plusieurs luminophores, émettant dans des gammes de longueurs d'onde différentes, afin d'améliorer l'IRC. Par exemple, certaines de ces DELs contiennent à la fois des luminophores YAG:Ce, et des luminophores émettant dans le rouge, à base d'europium Eu^{3+} ($LaPO_4:Eu^{3+}$, $YPO_4:Eu^{3+}$, $Y_2O_3:Eu^{3+}$), Eu^{2+} ($Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$) ou encore de manganèse ($BaSiF_6:Mn^{4+}$). L'utilisation de l'europium sous différent degré d'oxydation tient compte d'un compromis : la capacité d'absorption de l'Eu^{2+} dans le bleu est plus efficace que celle de l'Eu^{3+} dû à la force d'oscillation plus élevée, mais l'émission plus fine de l'europium oxydé +3 est plus intéressant d'un point de vue du rendement lumineux. Si ces améliorations sont moins couteuses et compliquées à mettre en place

que celles proposées par les multi-DELs, elles n'en restent pas moins contraignantes et de fait motivent la recherche pour des DELs blanches de toute nouvelle génération.

3. Limites actuelles et perspectives liées aux DELs blanches

3.1. Problématiques sur la production de terres rares

Comme indiqué dans la section précédente, les terres rares sont une famille de matériaux nécessaire et très utilisée pour l'optimisation des dispositifs pc-LED. Malheureusement, les terres rares sont au centre de nombreuses problématiques politiques, économiques et écologiques qui justifient la recherche de luminophores blancs sans celles-ci.

Le terme de « terre rare » regroupe 17 éléments chimiques présents dans le tableau périodique. Parmi ces 17 éléments, on y retrouve les lanthanides au nombre de 15, de numéro atomique Z allant de 57 à 71 (tels que le néodyme, le dysprosium ou le terbium) ainsi que le scandium et l'yttrium. Ces éléments sont en réalité présents en abondance dans la croute terrestre malgré leur nom, mais l'extraction en concentration exploitables est un challenge important.

Les utilisations de ces éléments sont multiples. Dans l'ordre de la consommation mondiale, nous pouvons citer quelques applications telles que la catalyse chimique (24%), les aimants (23%), le polissage (12%) ou encore les batteries (8%) [Zhou et al., 2017]. Arrivent les utilisations pour des composés luminophores avec une consommation aux alentours de 3%. Bien qu'assez faible contrairement aux autres domaines, l'augmentation de la demande quant à ces matériaux représente un problème suffisant pour pousser la recherche vers d'autres alternatives. Des modèles de projection tels que celui réalisé par Elisa Alonso et al. et représenté en Figure I-13 montrent une hausse de la demande pour tous les secteurs jusqu'en 2035 [Alonso et al., 2012].

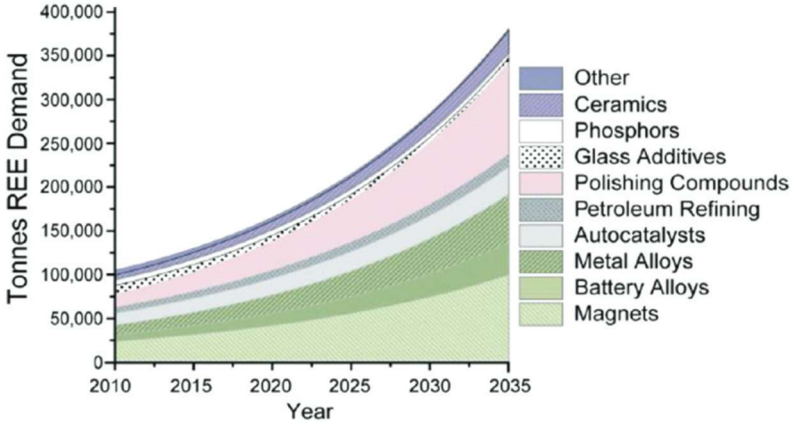

Figure I-13 Projection de la demande totale de terre rare pour chaque secteur d'activité jusqu'en 2035. Tiré de [Zhou et al., 2017]

L'utilisation des terres rares dans les luminophores trouve sa raison dans les propriétés électroniques particulières de ces éléments. Ils ont en effet pour particularité d'avoir une configuration électronique de type $[Xe]4f^n5d^16s^2$ avec n variant de 0 à 14. Cette configuration ne suit pas les règles de remplissages usuelles, et lorsque ces terres rares sont insérées dans d'autres matériaux, ils permettent des propriétés optiques nouvelles dues aux transitions possibles issues de certaines couches protégées par les électrons plus exposés au champ cristallin, telles que les transitions f-f entre électrons 4f, ou des transitions 4f-5d. De ce fait, les terres rares et leurs propriétés luminescentes ont longtemps été étudiées afin d'optimiser les DELs [Chen et al., 2023]. Ces éléments, suivant lequel est utilisé, permettent des émissions dans une gamme de longueur d'onde du visible très large, nous pouvons citer l'europium et l'yttrium en ce qui concerne les émissions dans le rouge, le cérium pour le bleu comme il a été mentionné pour les pc-LEDs ou encore le terbium [Shimono et al., 2021] pour le vert notamment, utilisé dans les écrans. Un exemple d'émission caractéristique est présenté en Figure I-14 pour l'europium avec ses différentes transitions possibles. Comme indiqué, ces transitions sont très étroites et permettent de l'émission localisée dans le domaine du rouge.

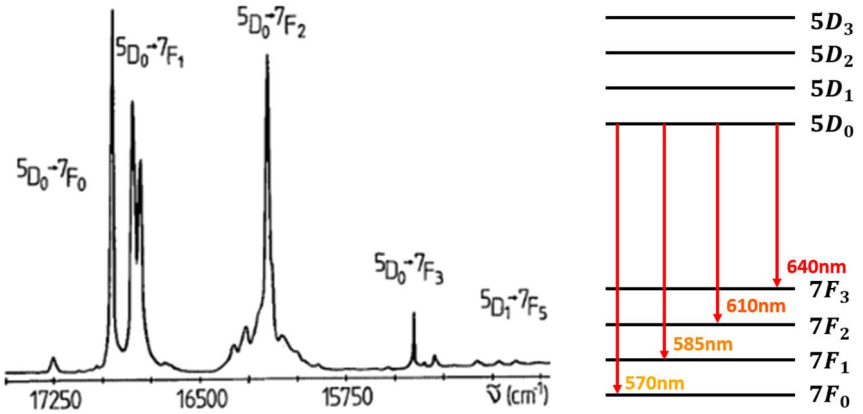

Figure I-14 Émissions caractéristiques possibles de l' Eu^{3+} et diagramme d'émission associé.

Bien que pratique pour moduler la couleur perçue d'une DEL, ces matériaux présentent donc un enjeu économique majeur dont il serait souhaitable de s'affranchir. De plus, les terres rares sont aussi au cœur de problématiques écologiques. En effet, l'extraction de ces dernières demande des activités néfastes pour l'environnement, telles que la contamination des sols et des eaux [Xing-An et al., 2008; Q.-Q. Wang et al., 2023]. En somme, les terres rares sont qualifiées de matériaux critiques dû aux tensions politiques engendrées par leur production, et aux dégâts environnementaux conséquents. C'est pourquoi il est primordial de se tourner vers d'autres stratégies pour l'élaboration de nos systèmes d'éclairage.

3.2. Luminophore à base de quantum dots

Certains types de pc-LEDs combinent l'utilisation de source UV ou bleue avec des nanocristaux de semi-conducteurs possédant des dimensions inférieures à 10 nm, appelés quantum dot. Les très faibles dimensions de ce type de matériaux permettent de réaliser des émissions localisées en longueur d'onde dues au phénomène de confinement quantique. Généralement, des structures en cœur/coquille sont utilisées avec des couleurs obtenues modulables suivant les éléments choisis. Les luminophores QDs ont tout d'abord été réalisés avec du cadmium, CdZnSe pour le rouge, ZnSe/CdSe/ZnS pour le vert ou encore ZnCdS pour le bleu, avec des rendements de luminescence pouvant atteindre, respectivement, 50%, 65% et 65% [Anikeeva et al., 2009]. Les différentes couleurs obtenables suivant ces compositions sont montrées en Figure I-15.

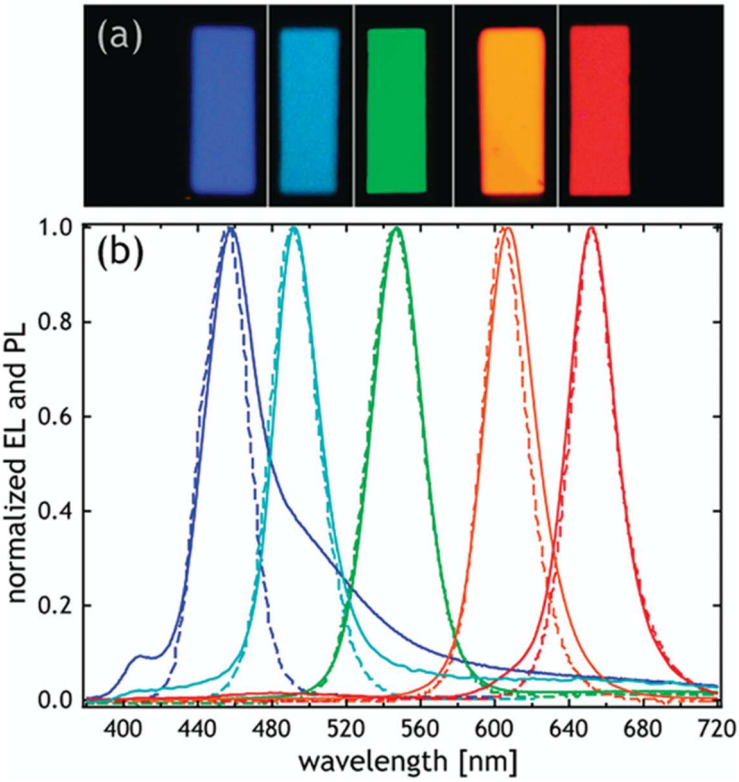

Figure I-15 (a) Luminescence visible à l'œil nu de différents luminophores QDs montrant les gammes de couleurs atteignables avec du cadmium. (b) spectre de photoluminescence associé. Tiré de [Anikeeva et al., 2009].

Une autre méthode pour moduler les couleurs résultantes est de faire varier la taille des QDs. Une étude réalisée par Adam et al. [Adam et al., 2005] met en œuvre cette méthode pour des QDs de InP, faisant varier leur taille de 2.0 nm à 5.9 nm. Les résultats visibles en Figure I-16 montrent une gamme de couleur allant du vert au rouge en changeant les dimensions des nanocristaux de InP.

L'approche à base de QD permet donc de moduler la lumière des luminophores pouvant ensuite être combinés à des sources de plus basse énergie pour créer de la lumière blanche. Cependant, ces dispositifs ne sont pas sans contraintes. Il est en effet compliqué de rassembler différents QDs dans plusieurs structures car des couplages électroniques entre ces derniers peuvent faire varier la luminescence [Noh et al., 2010]. De plus, la majorité de ces QDs sont réalisés à partir de cadmium qui est un matériau toxique, et a une utilisation imposée à 0.01% de masse dans les appareils électroniques. Diverses alternatives existent telles que l'InP présenté en amont, ou encore les dispositifs ZnSeTeS [Wu et al., 2025] et d'autres composés à base d'argent ($AgInS_2$, Ag_2S, Ag_2Se) beaucoup moins dangereux [Yaghini et al., 2018]. Enfin, ces dispositifs montrent aussi certains problèmes de stabilités à la chaleur qui reste un problème à résoudre pour des utilisations

domestiques prolongées, bien que des améliorations aient été réalisés grâce à des nouvelles coquilles enrobant le cœur QD [Moon et al., 2019].

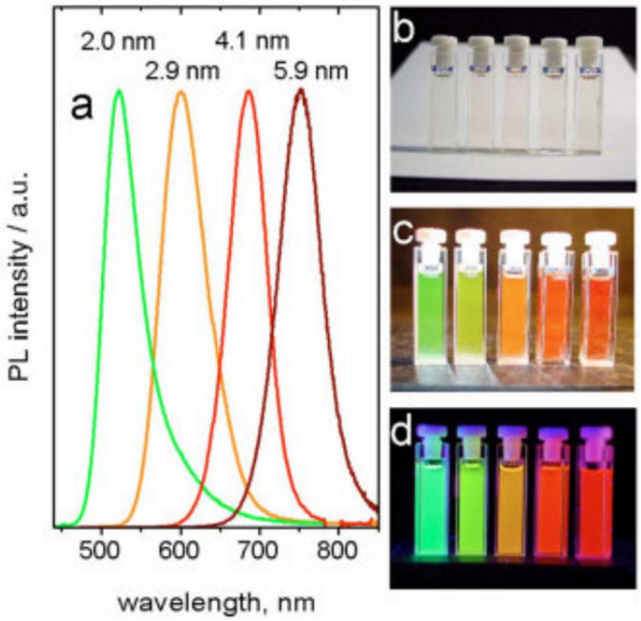

Figure I-16 (a) Spectre de photoluminescence de QD de InP de différentes dimensions, λ=366 nm. (b) photo sans excitation, (c) photo sous excitation de lumière blanche et (d) sous excitation UV.

3.3. Luminophores à large bande

Dans la famille de matériaux luminophores, certains d'entre eux sont capables d'émettre des rayonnements à large bande couvrant le domaine de la lumière visible [J. Zhang et al., 2023]. Leur intérêt réside non seulement dans leur efficacité sans dopage en TR, limitant les problèmes économiques et environnementaux liés à leur production, mais aussi dans la stabilité intrinsèque de ces composés, ne nécessitant pas d'assemblage complexe pour émettre du rayonnement, même à large bande pour certains d'entre eux. Ils font donc l'objet de recherches très actives dans le but de pallier les problèmes liés aux DELs blanches actuelles qui nécessitent, comme expliqué précédemment, des systèmes relativement complexes.

Dans les matériaux cristallins et dans le domaine des émissions à large bande, cette luminescence est généralement due à l'existence de centres d'activation spécifiques dans la maille des matériaux. Une grande majorité de ces luminophores sont des matériaux oxydes comportant des métaux de transition. Il a été montré de manière extensive que des phénomènes de transfert de charge sont possibles dans ces composés, étant à l'origine de l'émission à large bande. Un transfert de charge est un processus dans

lequel un électron est transféré dans un site d'activation entre un métal et son ligand, ici l'oxygène. Dans le cas présent, nous nous intéressons au transfert de charge depuis le ligand jusqu'au métal, communément appelé LMCT [Juliá, 2022] (Ligand to Metal Charge Transfer). Il est donc nécessaire pour les métaux considérés d'avoir un haut degré d'oxydation, généralement synonyme d'orbitales incomplètes permettant d'accueillir des électrons [Marie May et al., 2024]. Avec un apport d'énergie extérieure comme les rayonnements électromagnétiques ou cathodiques, les atomes d'oxygène agissent comme des sites donneurs d'électron, tandis que les métaux présents peuvent accepter ces électrons grâce à leur orbitale d vacante, créant une paire électron-trou. La recombinaison de cette paire donne lieu à une émission à large bande. Ce phénomène a été observé dans des matériaux borates comme le $K_2Zr(BO_3)_2$ étudié par Ju et al. [Ju et al., 2017], montrant une luminescence à large bande sous excitation UV (=295nm) due au transfert de charge entre le zirconium et l'oxygène, ou encore des composants niobates (à partir de niobium) tels que les $ANbO_4$ (A : Y, Gd, La) possédant un caractère très similaire dû là aussi au LMCT entre l'oxygène et le nobium [Dwivedi et al., 2020]. Sur la Figure I-17, sont observables des spectres de PL et PLE caractéristiques pour chacun des 3 exemples cités en amont. Nous pouvons voir que les spectres d'émission présentent une large bande centrée entre 400 et 500nm, tandis que le spectre d'excitation montre une absorption optimale dans l'UV.

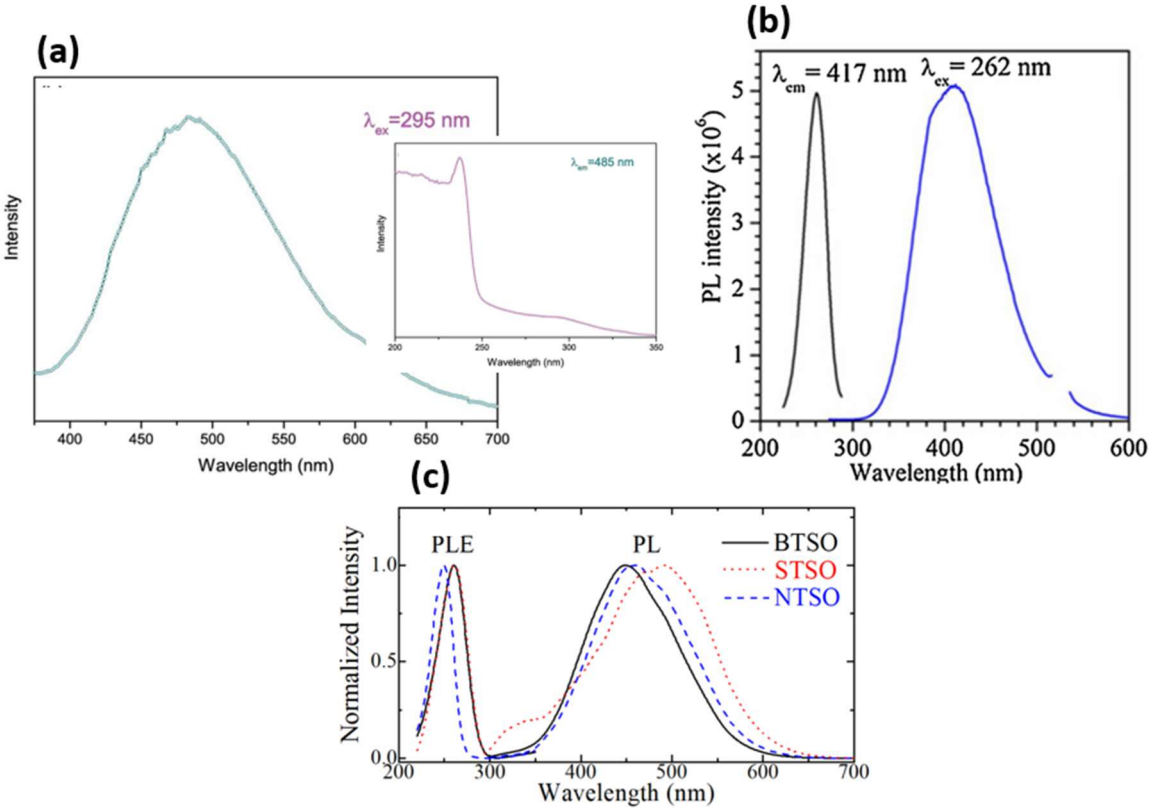

Figure I-17 Exemple de spectres PL et PLE réalisables sur des luminophores à large bande. (a) $K_2Zr(BO_3)_2$ à λ_{em}=295nm et λ_{ex}=485nm. (b) $YNbO_4$ à λ_{em}=417nm et λ_{ex}=262nm (c) $Ba_2TiSi_2O_8$ (BTSO), $Si_2TiSi_2O_8$ (STSO), $Na_2TiSi_2O_8$ (NTSO), la longueur d'onde d'émission a été prise au maximum de la longueur d'onde d'excitation et réciproquement. Tiré respectivement de [Ju et al., 2017], [Dwivedi et al., 2020] et [Fan et al., 2020].

D'autres candidats aux propriétés semblables peuvent être nommés, tels que les matériaux titanates comme le $Ba_2TiSi_2O_8$ ou $Sr_2TiSi_2O_8$ mis en évidence par Fan et ses collaborateurs [Fan et al., 2020], les matériaux tungstates comme le $CsGa_{0.333}W_{1.667}O_6$ ou encore d'autres matériaux zirconates comme le $Na_5YZrSi_6O_{18}$. Bien entendu, les vanadates de strontium, au centre de cette étude, présentent un comportement analogue à tous ces matériaux listés, et ce sous plusieurs de ces phases. Le mécanisme détaillé concernant le SVO sera explicité plus tard dans ce manuscrit.

Dans cette partie, nous avons donc passé en revue les paramètres caractérisant la lumière blanche, à savoir son rendu des couleurs en prenant en compte l'œil humain (IRC) et ses différentes propriétés de rendement suivant la source.

Avec l'interdiction progressive des lampes à incandescence et halogène, le marché est principalement composé de diodes électroluminescentes. Il est aujourd'hui clair que ces dispositifs permettant de produire de la lumière blanche, bien que fonctionnels, présentent des défauts notables.

Les multi-DELs et principalement les pc-DELs se sont imposés comme technologie majoritaire dans ce domaine. Si là aussi ils montrent certaines limitations notamment sur leur IRC, des solutions ont pu être élaborées pour corriger ces structures, notamment à l'aide des terres rares. Cependant, les enjeux politiques actuels, tant écologiques que diplomatiques, appellent à la recherche de nouveaux matériaux luminescents limitant ces problèmes. La recherche se porte notamment sur des luminophores auto-activés, qui, sous excitation optique, émettent de la lumière à large bande. Le vanadate de strontium fait partie des nombreux candidats possédant ce type de propriété, c'est pour quoi ce matériau se retrouve être le sujet de cette thèse.

4. État de l'art sur les Vanadates de Strontium

Les vanadates de strontium sont une famille de matériaux regroupant une multitude de composés alliant oxygène, strontium et vanadium. Ils portent un très grand intérêt en physique des matériaux en raison des différentes caractéristiques uniques que présentent ses nombreuses variations. Dans le cadre de cette thèse, nous étudions spécifiquement les propriétés luminescentes de certaines phases comportant des groupes tétraédriques VO_4 (qui seront détaillées plus tard dans ce manuscrit), mais il est important de noter les autres phases notables motivant la recherche sur ce type de matériau.

4.1. Le $SrVO_3$ en tant qu'oxyde transparent conducteur

Le vanadate de strontium, de composition $SrVO_3$ et de structure pérovskite (a,b,c=3.90 Å ; α, β, γ=90°) a dernièrement nourri beaucoup d'intérêt en raison de ses propriétés d'oxyde transparent conducteur (OTC, TCO en anglais). Les OTC sont des matériaux alliant transparence dans la gamme du visible et bonne conductivité électrique. Ils sont majoritairement utilisés pour différents écrans (tactiles, plasma, etc.) en tant que film conducteur transparent, mais aussi dans d'autres domaines tels que les cellules photovoltaïques [Minami, 2005]. Le composé principalement utilisé comme OTC actuellement est l'oxyde d'indium-étain, qui respecte bien les conditions nécessaires, mais présente divers problèmes en amont. L'indium est un matériau couteux par sa rareté [Ellmer, 2012] et les techniques de fabrication pour le dépôt de ces couches mince peut aussi se montrer onéreuses, c'est pourquoi des alternatives sont considérées.

Pour qu'un matériau soit transparent, il faut d'abord que son seuil de réflexion soit situé à une énergie inférieure à celle de la lumière visible (~1.55eV). Le seuil de réflexion est donné par l'énergie de plasma écranté, selon la formule [Mirjolet et al., 2019] :

$$\hbar w_p = \hbar \left(\frac{e}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r}} \right) \sqrt{\frac{n}{m^*}} \tag{1.19}$$

Ici, $\hbar$ est la constante de Planck réduite, e la charge de l'électron, n la densité de porteurs, m^* la masse effective, ϵ_r la permittivité relative du milieu et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide.

Il faut aussi que l'absorption soit supérieure au seuil de la lumière visible, autour de 3.25eV.

Le caractère conducteur est lui donné par l'expression habituelle de la conductivité électrique σ (en $S.m^{-1}$) :

$$\sigma = e^2 \tau \left(\frac{n}{m^*} \right) \tag{1.20}$$

Avec τ le temps moyen entre deux collisions d'électrons successives dans le matériau.

En comparant la formule (1.19) et (1.20), nous pouvons constater que les deux dépendent du rapport n/m*, représentant la concentration de porteur divisée par leur masse effective. Ainsi, l'objectif est d'équilibrer ce rapport afin qu'il ne soit ni trop élevé, pour que le seuil de réflexion reste à une énergie inférieure à 1.55 eV, ni trop faible pour que le matériau soit assez conducteur. Ces conditions sont mises en image sur la Figure I-18. Le vanadate de strontium $SrVO_3$ se montre comme étant un candidat idéal car appartenant à la classe des métaux corrélés possédant une grande concentration de porteurs de charge, comme le montre les études de Zhang et al. [L. Zhang et al., 2016], tout en ayant une masse effective m* importante ce qui permet à ce matériau de garder une transparence à la lumière visible.

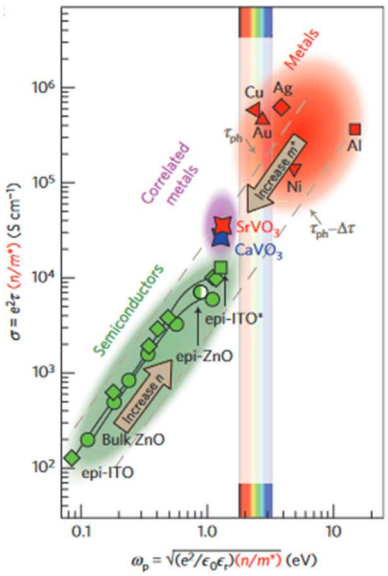

Figure I-18 Récapitulatif de l'équilibre à respecter entre le nombre de porteurs et la masse effective des électrons. Tiré de [L. Zhang et al., 2016].

Bien que non luminescent, le $SrVO_3$ pourrait servir de matrice conductrice dans l'élaboration de DELs à partir de vanadate de strontium. En effet, les matériaux SVO luminescents présentent des propriétés d'isolant, il est donc nécessaire de les intégrer dans une couche conductrice afin d'en exploiter leur potentiel sur des diodes électroluminescentes.

4.2. Mécanisme de luminescence à large bande dans les groupes tétraédriques [VO_4]

Tel que mentionné précédemment, il a été mis en évidence dans la littérature un certain nombre de phase du SVO présentant des propriétés luminescentes, malgré le caractère isolant de certaines de ses phases. Le point commun entre tous ces composés est la présence des groupes tétraédriques [VO_4]. Dans ce type de tétraèdre, le degré d'oxydation du vanadium est de +5 afin de respecter la règle de l'octet. De ce fait, le vanadium au centre de la structure a une configuration électronique d^0, propice au transfert de charge décrit dans la partie précédente. Présentés sur la Figure I-19 (a), la combinaison des orbitales atomiques du vanadium et de l'oxygène génèrent de nombreux états moléculaires. En particulier, nous pouvons observer l'état occupé de plus haute énergie, à savoir les états $1t_1$, formés uniquement à l'aide des orbitales atomiques $2_{p\pi}$, et les états inoccupés e^* de plus basse énergie, composés majoritairement des orbitales 3d du vanadium [Van Tol et al., 1992]. L'état fondamental $1t_1^6$ est désigné par le terme spectroscopique $^1A_1$, tandis que l'état excité $t_1^5 2e$ donne lieu à des états excités triplés $^3T_1$, $^3T_2$ et singulet $^1T_1$, $^1T_2$ visibles sur la Figure I-19 (b). Des calculs utilisant un hamiltonien effectif rendant compte des corrélations entre électrons d permettent

d'ordonner ces états en énergie tels que : $^3T_1 \sim {}^3T_2 < {}^1T_1 < {}^1T_2$ [Soudackov et al., 1992]. L'énergie entre les états triplets est évaluée à quelques meV seulement, tandis que pour les états singulets, l'écart est de 1 eV [Ronde et al., 1978].

Dans cette configuration, les transitions disponibles sont représentées sur la Figure I-19(b) : un électron présent dans l'état fondamental $^1A_1$ peut être excité jusqu'aux états singulets $^1T_1$ et $^1T_2$, donnant lieux à un transfert de charge caractéristique comme énoncé en amont. À cette étape, il existe deux issues possibles. L'électron peut recombiner directement des états $^1T_1$, $^1T_2$ à l'état $^1A_1$, mais cette recombinaison est non radiative. La deuxième possibilité consiste en une conversion intersystème des états $^1T_1$, $^1T_2$ aux états $^3T_1$, $^3T_2$, puis que ces derniers recombinent vers l'état fondamental. Cependant, cette conversion intersystème nécessite un retournement de spin, ce qui est interdit dans la symétrie T_D.

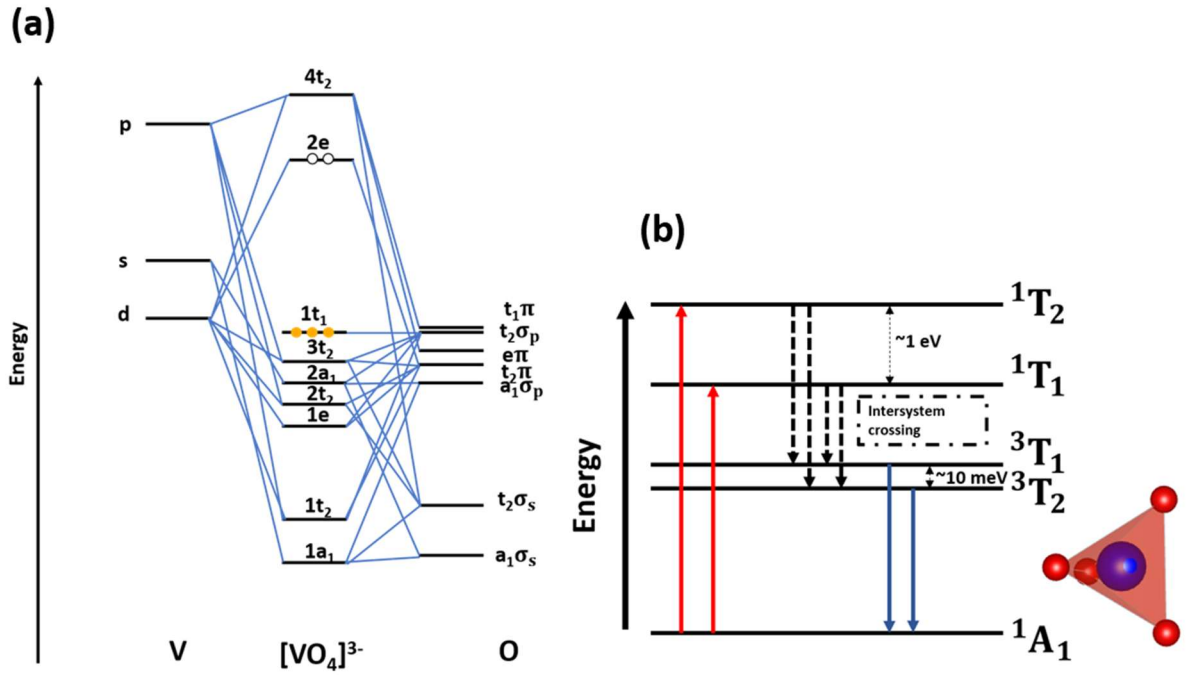

Figure I-19 (a) Diagramme des combinaisons d'orbitales atomiques dans le groupe $[VO_4]$. (b) Mécanisme d'émission caractéristique dû au transfert de charge dans les groupes $[VO_4]$.

La particularité des matériaux luminescents possédant ce type de groupe tétraédrique résiderait dans la distorsion possible des liaisons les composants, brisant la symétrie T_D et rendant les transitions plus probables grâce aux interactions spin-orbite (la barrière d'énergie correspondant à la conversion intersystème est diminuée). Ce mécanisme caractéristique donne lieu à une réponse luminescente couvrant une très large

partie du spectre visible dans de nombreux matériaux [Bharat et al., 2017], [Pu et al., 2015] ou divers types de SVO qui seront listés par la suite [Matsushima et al., 2019].

L'avantage de ce type d'émission est la possibilité de produire de la lumière proche du blanc avec un matériau non dopé et sous excitation UV, palliant certains problèmes des DELs blanches actuelles expliqués en amont : l'utilisation de terres rares, et la complexité des systèmes pour influencer sur leur rendu des couleurs. La problématique ici réside dans la complexité de déterminer les paramètres importants influant sur l'IRC et le rendement de ces composés. Comme mentionné précédemment, l'environnement des groupes $[VO_4]$ est l'élément déterminant.

Certains composés comportent les groupes $[VO_4]$ de manière isolée, tandis que d'autres sont présents sous la forme de dimères. Dans le premier cas, nous pouvons citer des matériaux tels que le Sr_2VO_4Cl, Ca_2VO_4 [Matsushima et al., 2019] et divers composés de formule $M_3V_2O_8$ (M: Mg, Ca, Sr, Ba) [Nakajima et al., 2010]. Pour les structures dimérisées, les études portent sur le $Sr_2V_2O_7$, le composé au centre de cette thèse, mais d'autres structures possédant la même stœchiométrie avec des éléments différents $M'_2V_2O_7$ (M': Mg, Ca, Ba, Zn) présentent des caractéristiques similaires. Enfin, certains matériaux étudiés présentent des chaines de tétraèdres $[VO_4]$ liées dans une dimension de l'espace, ce qui est le cas des matériaux $M''VO_3$ (M'': Li, Na, K, Rb, Cs) par exemple.

Les études de Nakajima et al. mettent en avant l'influence des liaisons et de la géométrie sur le rendement lumineux [Nakajima et al., 2010]. En comparant les différentes configurations énoncées des tétraèdres $[VO_4]$, il est montré que seules celles présentant des distorsions suffisantes, évaluées en calculant l'écart-type des liaisons V-O et O-V-O dans chacun des systèmes, émettaient une réponse optique en photoluminescence. Afin de départager plus précisément ces différents composés, ils ont aussi montré l'importance de l'environnement au-delà des sites tétraédriques. Les études réalisées montrent que les meilleures valeurs de rendement ont été obtenues pour les composés $M''VO_3$. La raison serait les interactions fortes entre les différents tétraèdres étroitement liés, plus exactement, la faible distance entre les atomes V de chaque site (allant jusqu'à 3.5 Å) qui favoriserait la durée de vie des excitons créés, leur permettant de mieux diffuser jusqu'aux centres d'activation [Sayer, 1970]. De manière assez semblable, les composés comportant des dimères tels que le vanadate de strontium $Sr_2V_2O_7$ permettent d'obtenir des distances assez courtes entre les atomes de vanadium intra-dimer favorisant donc le rendement lumineux. De plus, pour les sites dimérisés, un autre paramètre entre en compte. Selon Nakajima, les distances entre les atomes M(M : Mg, Ca, Sr, Ba), est une caractéristique à considérer. Il avance que ces derniers tendent

à exercer une force de répulsion sur les excitons créés, ce qui aurait donc pour conséquence de favoriser le rendement externe en raison des plus grandes distances entre ces atomes.

Pour corroborer les hypothèses mettant en avant l'importance des liaisons V-O et la distorsion des sites tétraédriques, Ronde et Snijders [Ronde et al., 1977] ont publié une étude visant à corréler l'énergie maximum d'absorption correspondant aux transitions $1A_1 \rightarrow 1T_1$ et $1A_1 \rightarrow 1T_2$ à la longueur moyenne de ces liaisons en utilisant divers échantillons, qui sont : (1)$Na_3La(VO_4)_2$, (2) YVO_4, (3) $Mg_3(VO_4)_2$, (4) $Zn_3(VO_4)_2$, (5) VO_4^{3-}(aqueux), (6) $LiNiVO_4$ et (7) $LiZnVO_4$. Ces résultats sont montrés en Figure I-20.

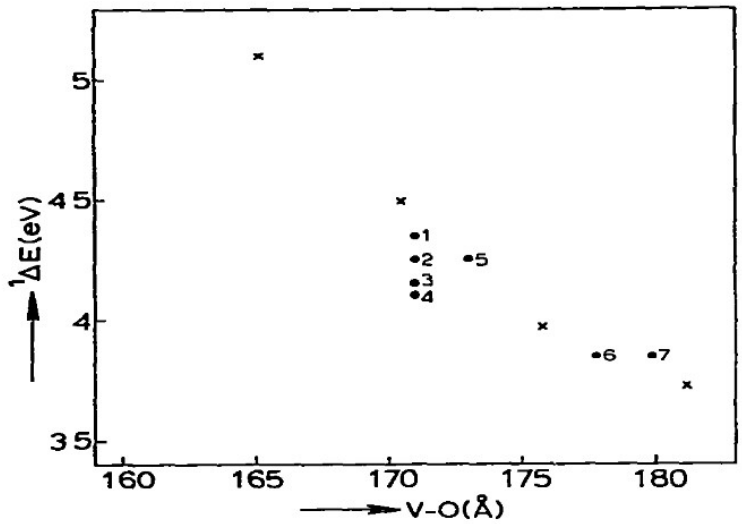

Figure I-20 Energie d'absorption en fonction de la distance moyenne V-O dans différents systèmes. (1) $Na_3La(VO_4)_2$, (2) YVO_4, (3) $Mg_3(VO_4)_2$, (4) $Zn_3(VO_4)_2$, (5) VO_4^{3-}(aqueux), (6) $LiNiVO_4$ (7) $LiZnVO_4$. Les croix représentent des calculs obtenus par simulation.

Ces résultats sont corrélés avec des calculs effectués en simulation par la méthode d'Hartree-Fock [Ziegler et al., 1976]. Quant aux résultats expérimentaux, ils ont été pris en calculant la moyenne des valeurs maximales des deux absorptions décrites précédemment. Les résultats théoriques montrent une dépendance linéaire négative de l'énergie en fonction de la distance V-O. En revanche, les mesures expérimentales montrent un comportement moins évident, bien qu'une tendance à des énergies plus faibles pour des hautes valeurs moyennes de distance V-O semble aussi se vérifier.

Un autre axe de recherche sur l'influence de l'environnement sur la réponse optique a été proposé par Matsushima et ses collaborateurs [Matsushima et al., 2019]. Ces recherches se basent sur des simulations de type calculs DFT permettant de calculer la charge de chaque atome d'oxygène lié au vanadium dans les groupes tétraédriques. Ils

en concluent qu'un décalage en énergie linéaire est observable en fonction de la distance V-O avec les atomes d'oxygène possédant une charge net inférieure ou égale à -1.15.

Ces différentes recherches mettent en évidence les points suivants : des distorsions dans les sites tétraédriques [VO_4] sont nécessaires dans ce type de composé pour observer de la luminescence, comme en témoigne l'évaluation des distances V-O dans ces sites. Cependant, il apparait clairement que ce n'est pas un paramètre suffisant pour estimer une relation exacte avec l'intensité observée ou encore en décalage en longueur d'onde. Quelques pistes ont été investiguées telles que l'influence des autres atomes environnants ces sites, ou la nature des relations au sein de ceux-ci, mais les conclusions sont loin d'être unanimes.

4.3. Diagramme de phase du vanadate de strontium

Sur la Figure I-21 est présenté un diagramme de phase d'un système SrO-V_2O_5 réalisé par Brown Jr. et al [Brown Jr., 1972]. Nous pouvons constater qu'il existe diverses phases stables telles que le $Sr_2V_2O_7$, $Sr_3V_2O_8$ ou SrV_2O_6.

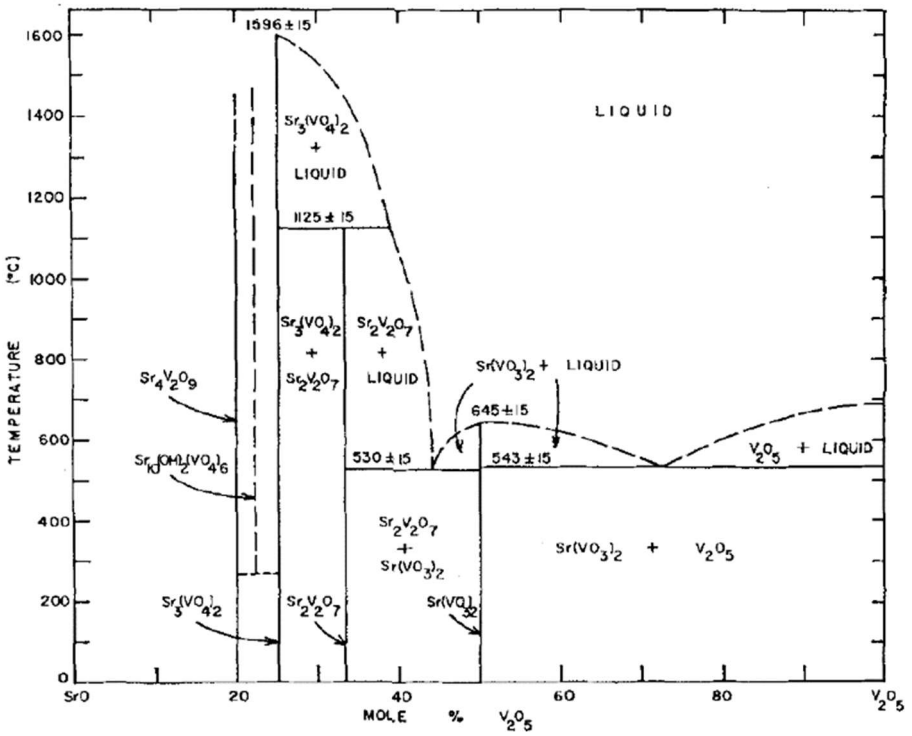

Figure I-21 Diagramme de phase d'un système SrO-V_2O_5. Tiré de [Brown Jr., 1972]

De ces différentes phases, certaines ont fait l'objet de recherche sur leur caractère luminescent dans la littérature, ces dernières possédant toutes des groupes tétraédriques [VO_4] comme mentionné précédemment. Étant donné l'importance de la géométrie des liaisons au sein de ces groupe tétraédriques sur la génération de lumière, il est intéressant de passer en revu ces différentes structures.

4.4. Luminescence à large bande dans le $Sr_2V_2O_7$

a) Cristallographie du $Sr_2V_2O_7$

Le vanadate de strontium $Sr_2V_2O_7$ peut cristalliser dans deux types de phases différentes en fonction de la température, ces dernières étant montrées sur la Figure I-22. Peu de littérature existent sur les spécificités de ces deux phases, mais nous savons que le matériau cristallise dans une phase triclinique α à haute température, présente en Figure I-22 (a) et une phase tétragonale β à basse température montrée en Figure I-22 (b), avec une transition aux alentours de 645°C [Huang et al., 1992].

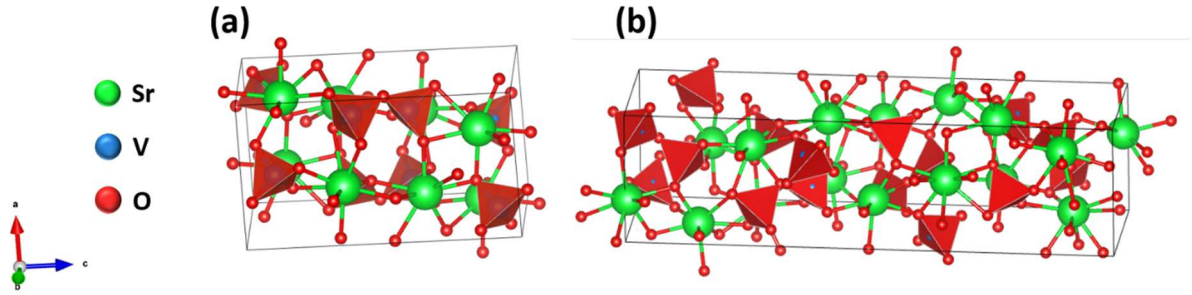

Figure I-22 Structure cristallographique du $Sr_2V_2O_7$. (a) Phase α (triclinique), (b) Phase β (tétragonale)

La phase triclinique, présente comme paramètres de maille les valeurs a=7,06 Å, b=7,10 Å, c=13,01 Å et $\alpha = 99{,}31°$ $\beta = 93{,}64°, \gamma = 90{,}91°$ [Vedernikov et al., 1982], cristallisant dans le groupe d'espace $P1^-$. La densité de cette phase est évaluée à 4.03 $g.cm^{-3}$ et sa température de fusion est estimée à 1100°C [Huang et al., 1992]. Telle qu'elle est visible sur la Figure I-22, cette phase peut être vue comme l'empilement de deux chaines en zigzag dans la direction de l'axe c.

En ce qui concerne la phase tétragonale, les valeurs de paramètres de maille sont égales à a=7,04 Å, b=7,04 Å, c=25,68 Å et $\alpha, \beta, \gamma = 90°$ [Baglio et al., 1972], et elle cristallise dans le groupe d'espace $P4_1$. Elle possède une densité égale à 4.06 $g.cm^{-3}$, seulement très légèrement supérieure à celle de la phase α. Étant donné les faibles différences de paramètres de maille et d'angle entre ces deux phases et à la présence des tétraèdres $[VO_4]$, nous pouvons supposer qu'elles présentent des réponses en luminescence similaires, mais aucun travail de comparaison n'existe à ce jour dans la littérature.

Dans les deux phases, il y a la présence de sites tétraédriques constitués d'un atome de vanadium et de 4 atomes d'oxygène. Ces sites sont visibles en rouge sur la Figure I-22. Les tétraèdres présents dans ce type de SVO sont assemblés par paires de dimères, partageant donc chacun un oxygène. La déformation des dimères peut s'évaluer

en mesurant la distance des liaisons V-O composant ces structures. En guise d'exemple, au sein de la maille élémentaire de la phase triclinique, il y a 4 types de sites équivalents mis en évidence dans le Tableau I-2. Ces sites sont appelés V1, V2, V3 et V4.

Tableau I-2 Tableau récapitulatif des 4 groupes tétraédriques équivalents présents dans le $Sr_2V_2O_7$

Site tétraédrique	Moyenne des liaisons (Å)	Écart-type (Å)
V1	1.751265	0.070
V2	1.748165	0.065
V3	1.745665	0.060
V4	1.747646	0.063

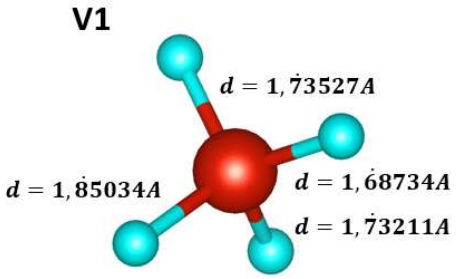

Figure I-23 Groupe tétraédrique V1 présent dans le $Sr_2V_2O_7$. Les distances de chaque liaison V-O y sont indiquées.

Il est possible de constater dans ce tableau que les 4 types de sites tétraédriques présentent une certaine déformation comme l'atteste l'écart-type mesuré sur les 4 liaisons qui les composent, en plus du fait que chaque type de site possèdent des longueurs de liaisons différentes. Un exemple de site tétraédrique et de ses longueurs de liaisons est montré avec le site V1 sur la Figure I-23. En prenant en compte les 4 sites tétraédriques possibles, les valeurs extrêmes de ces liaisons vont de 1.68734 Å(V1) à 1.84173 Å(V4). Ces distorsions observables sont une première piste quant à l'activation de la luminescence.

b) Spectre d'émission caractéristique du $Sr_2V_2O_7$

Les recherches autour des propriétés luminescentes du SVO ont majoritairement été conduites ces dix dernières années, il y a donc peu de travaux à ce sujet. Néanmoins, un certain nombre d'études ont permis de déterminer le spectre caractéristique de ce type de composé.

Une étude sur les composés $Sr_2V_2O_7$, $Ca_2V_2O_7$ et $Ba_2V_2O_7$ a été réalisée par Sharma et al. [Sharma et al., 2018]. Les différents échantillons ont été produit par synthèse chimique, et des expériences de photoluminescence observables sur la Figure I-24 mettent en évidence leur propriété optique. Les spectres d'émission couvrent une large partie de la longueur d'onde du visible, entre 400 et 700nm pour les trois composés, bien qu'ils présentent des différences d'allure notables. Dans le cas du SVO, un pic caractéristique aux alentours de 530nm est remarquable.

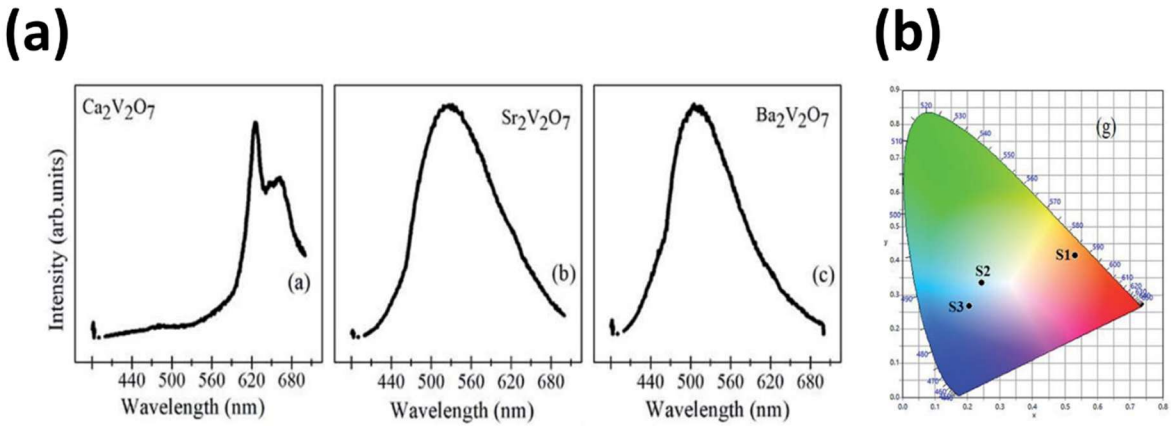

Figure I-24 (a) Spectres d'émission réalisés sur $Ca_2V_2O_7$, $Sr_2V_2O_7$ et $Ba_2V_2O_7$ à λ=375nm. (b) Diagramme CIE associé S1, S2 et S3. Tiré de [Sharma et al., 2018]

Sur la Figure I-24, nous pouvons observer le diagramme CIE associé à chacun des spectres. En particulier, y est illustré que le $Sr_2V_2O_7$, correspondant à l'émission « S2 », tend à émettre une lumière très proche du blanc, ce qui motive les recherches par rapport à ce composé.

L'étude de Nakajima et al. [Nakajima et al., 2010] déjà mentionnée précédemment met aussi en évidence des expériences de photoluminescence sur le composé $Sr_2V_2O_7$. Ces résultats sont présentés sur la Figure I-25, où il est possible d'observer le spectre d'absorption du $Sr_2V_2O_7$ présentant une forte intensité dans l'UV, conformément à la littérature sur le mécanisme d'émission, correspondant à la transition de l'état $^1A_1$ aux états excités $^3T_1$ et $^3T_2$. Le spectre d'émission montre encore une fois une réponse à large bande, centrée entre 500 et 600nm. D'autres études montrent ce type de spectre d'émission en photoluminescence après excitation UV pour le $Sr_2V_2O_7$ [Li et al., 2018], [Matsushima et al., 2019], [Kaur et al., 2021] . La présence de deux contributions dans l'allure du spectre semble mettre en évidence le mécanisme d'émission caractéristique présenté en amont, montrant les transitions $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ et $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$. Enfin, il est

intéressant de noter que les écrits à ce jour ne montrent pas de propriétés luminescentes différentes suivant les phases décrites plus tôt au sujet du $Sr_2V_2O_7$.

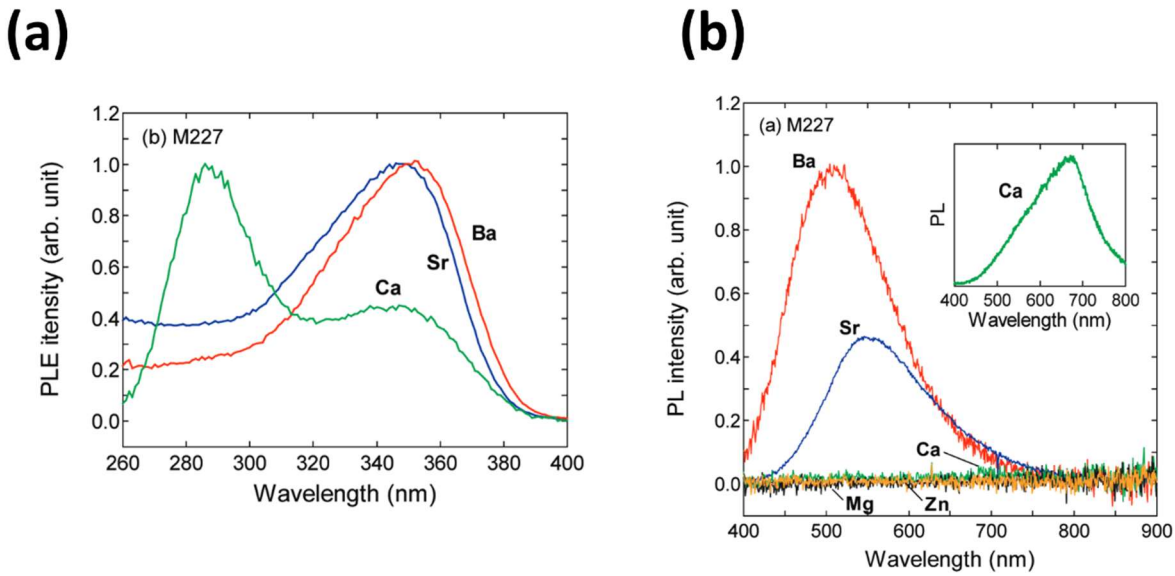

Figure I-25 (a) Spectres d'émission et (b) d'excitation de différentes espèces $M_2V_2O_7$ dont le $Sr_2V_2O_7$. Le spectre d'émission a été réalisé à λ=350nm. Tiré de [Nakajima et al., 2010]

c) Optimisation de la luminescence du Sr $_2V_2O_7$ par dopage terre rare

Toujours sur ce type de SVO, des expériences de photoluminescence après dopage en terres rares Eu ont été réalisés par Yang et al. [Yang et al., 2013]. Dans le cas des ions Eu^{3+}, la configuration électronique est $[Xe]4f^6$. Cette terre rare est utilisée pour son émission caractéristique dans le domaine du rouge, aux alentours de 600nm due à la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ autorisée [Binnemans, 2015] comme il a été expliqué en amont dans ce manuscrit.

Si l'utilisation des terres rares reste à réguler, il est intéressant de noter la modulation possible de couleurs perçues dans le cas du $Sr_2V_2O_7$ via cette étude. La Figure I-26 montre une série de spectres d'émission réalisée sur du $Sr_2V_2O_7Eu_x$ avec différentes concentrations d'Eu indiquées sur ce spectre. Nous pouvons remarquer qu'à x=0, le spectre obtenu est caractéristique de ce type de SVO, à savoir l'émission à large bande rendu possible grâce au transfert de charge. En revanche, avec différentes valeurs de x, la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apparait à des intensités variables et modifie l'allure du spectre. Le diagramme de chromaticité en Figure I-26 (b) associé montre que ces différentes valeurs de x permettent de modifier la couleur émise de sorte à se rapprocher du blanc pur (ici avec x=0,12).

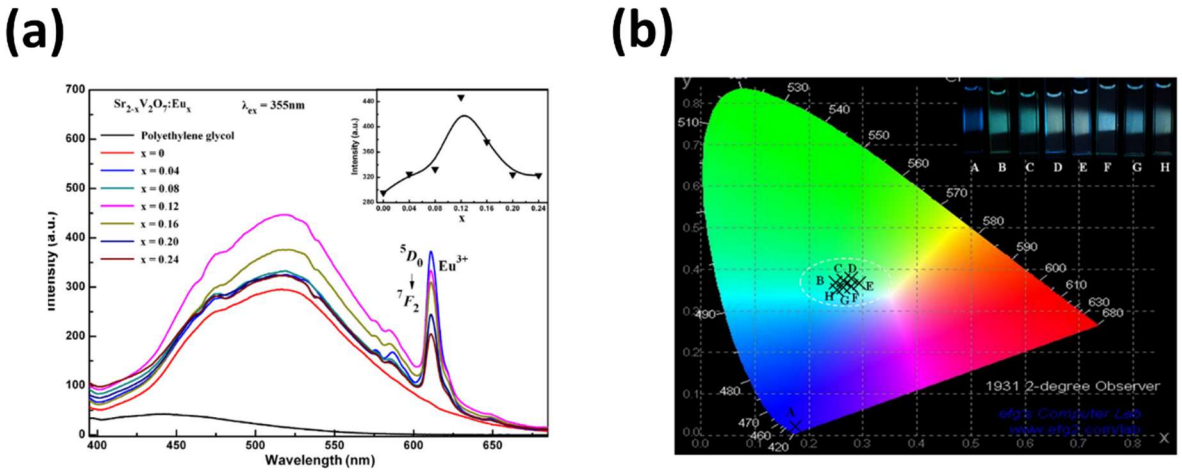

Figure I-26 (a) Spectre d'émission réalisé sur Sr_2 V_2 O_7 Eu_x à λ=355nm pour différentes valeurs de x. (b) Diagramme CIE associé (x=0(B), x=0.04(C), x=0.08(D) ; x=0.12(E), x=0.16(F), x=0.20(G), x=0.24(H). Tiré de [26]

4.5. Luminescence à large bande dans d'autres types de SVO

a) $Sr_3V_2O_8$

Le $Sr_3V_2O_8$ est une autre structure possible du SVO. Elle cristallise dans le groupe d'espace trigonal $R\bar{3}M$ [Carrillo-Cabrera et al., 1993]. Les paramètres de maille associés sont a=5.62A, b=5.62A, c=20.17A et $\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$. Tout comme le $Sr_2V_2O_7$, cette phase contient des sites tétraédriques [VO_4], visibles sur la Figure I-27, rendant le transfert de charge à l'origine de la luminescence à large bande à priori possible.

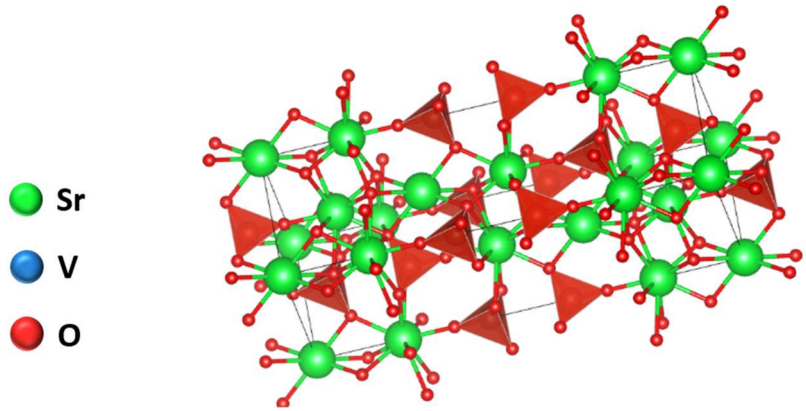

Figure I-27 Structure cristallographique du $Sr_3V_2O_8$

La récente étude réalisée par Wozny et ses collaborateurs [Woźny et al., 2023] présente différents échantillons de SVO synthétisés par procédé sol-gel de Pechini à partir de réactif NH_4VO_3, puis dopé en Eu^{3+}. En augmentant la quantité de ce réactif durant l'élaboration, le matériau résultant s'en retrouve modifié, évalué grâce au ratio V:Sr mesuré en DRX. Les structures cristallines réalisables via cette méthode sont le $SrCO_3$,

$Sr_5V_3O_{13}$, $Sr_3V_2O_8$ et enfin $Sr_2V_2O_7$ au fur et à mesure que le ratio accroit en faveur de la présence de strontium, comme l'illustre la Figure I-28.

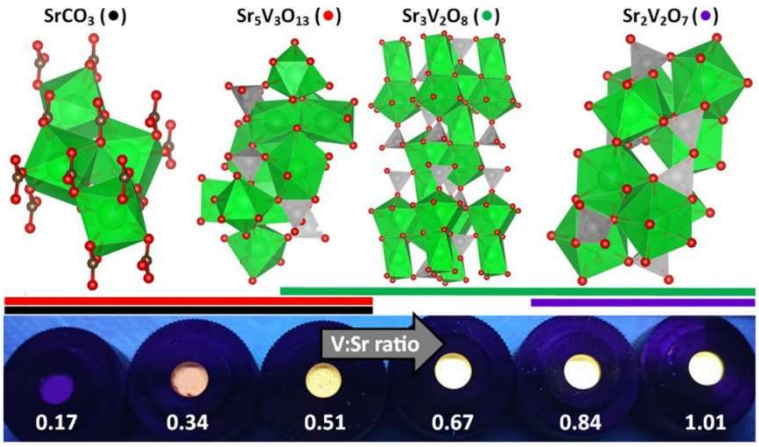

Figure I-28 Représentation des structures formées en fonction du ratio V:Sr après synthèse. La luminescence correspondante aux différentes phases sont indiquées en bas. Tiré de [Woźny et al., 2023]

Les spectres d'absorption montrés en Figure I-29 en photoluminescence de ces différentes espèces montrent là aussi une réponse dans l'UV, avec un élargissement progressif de la contribution en fonction du ratio V:Sr, synonyme du changement de structure avec une augmentation du nombre de groupe $[VO_4]$ présents dans les phases $Sr_3V_2O_8$ et $Sr_2V_2O_7$ en plus des différentes contributions visibles dues aux transitions liées au dopage.

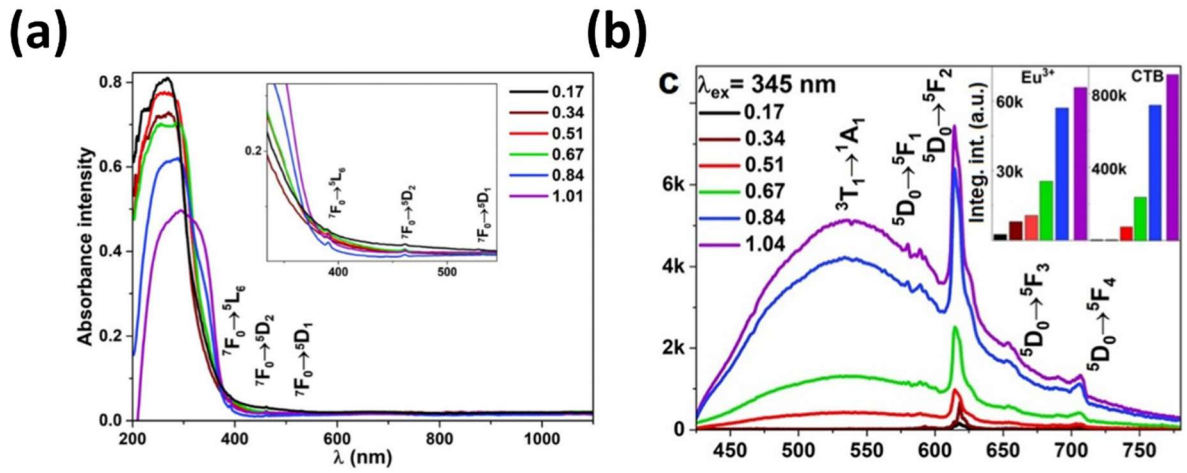

Figure I-29 (a) Spectres d'absorption des différentes espèces résultantes des différents ratios V:Sr. (b) Spectres d'émission PL en fonction des différents ratios V:Sr. Tiré de [Woźny et al., 2023]

Toujours sur la Figure I-29, sont présentés les différents spectres d'émission PL pour ces mêmes espèces. Nous pouvons constater une augmentation progressive de l'intensité de PL en fonction de l'augmentation du strontium par rapport au vanadium,

synonyme de la cristallisation vers la phase $Sr_3V_2O_8$ quand le ratio est égal à 0,84 et $Sr_2V_2O_7$ pour un ratio de 1,01. Comme le montre Figure I-29, nous pouvons à la fois observer les transitions $^5D_0 \rightarrow {}^5F_{0-4}$ dues au dopage en Eu, correspondant à des pics très localisés, et la transition à large bande $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ pour les échantillons dont le ratio V:Sr fait apparaitre les phases $Sr_2V_2O_8$ et $Sr_2V_2O_7$, résultantes du transfert de charge intrinsèque aux matériaux. L'émission dues à l'europium est majoritaire dans le cas du $SrCO_3$ et du $Sr_5V_3O_{13}$. Pour le $Sr_3V_2O_8$, l'intensité due au transfert de charge est équivalente à celle du dopage, tandis que pour le $Sr_2V_2O_7$, l'intensité est maximale mais masque les autres transitions. Ces résultats montrent bien l'intérêt du $Sr_3V_2O_8$ en termes de propriétés optiques, et la possibilité de contrôler sa luminescence à l'aide de terres rares, bien que l'objectif final soit de s'en affranchir. Des résultats similaires ont été obtenus par dopage d'ytterbium [Sawala et al., 2016] ou sur des composés purs du même matériau [Min et al., 2016].

b) $\underline{Sr_6V_2O_{11}}$

Une autre étude, menée par Longqing Mi et ses collaborateurs est centrée sur le $Sr_6V_2O_{11}$ [Mi et al., 2018]. Dans ce papier, il est montré que cette phase de SVO présente un mécanisme d'émission et une réponse optique très similaire à ce qui a été expliqué en amont. La particularité de cette recherche réside dans la substitution de certains atomes de Sr par des atomes de Ba. En effet, le rayon de Ba^{2+} étant plus élevé que celui de Sr^{2+} (1.35 Å>1.18 Å), il en résulte une expansion de la maille mise en évidence par la Figure I-30. Cette distorsion de la maille, influençant la géométrie des sites tétraédriques, permet de mettre en relief l'influence de celle-ci sur la luminescence.

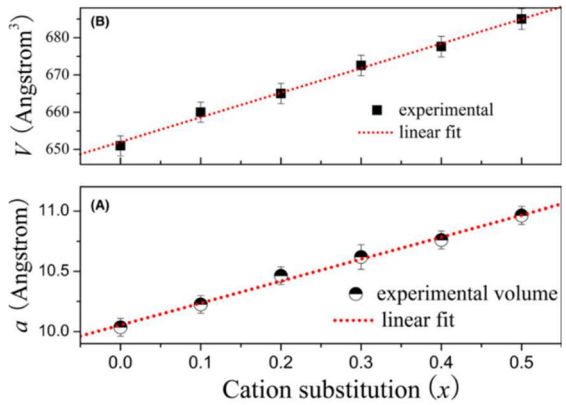

Figure I-30 Expansion de la maille et des liaisons dans le système $Sr_6V_2O_{11}$ en fonction de la substitution des cations Sr^{2+} par des cations Ba^{2+}. Tiré de [Mi et al., 2018]

Le résultat de leur étude montre un décalage vers le bleu prononcé avec l'augmentation de la substitution de cation, visible sur la Figure I-31. De plus, ils ont

aussi observé un meilleur rendement (mesuré avec l'intensité perçue dans les mêmes conditions), indiquant que les distorsions résultantes pourraient avoir les mêmes effets que celles mises en évidence par l'étude de Nakajima et al.

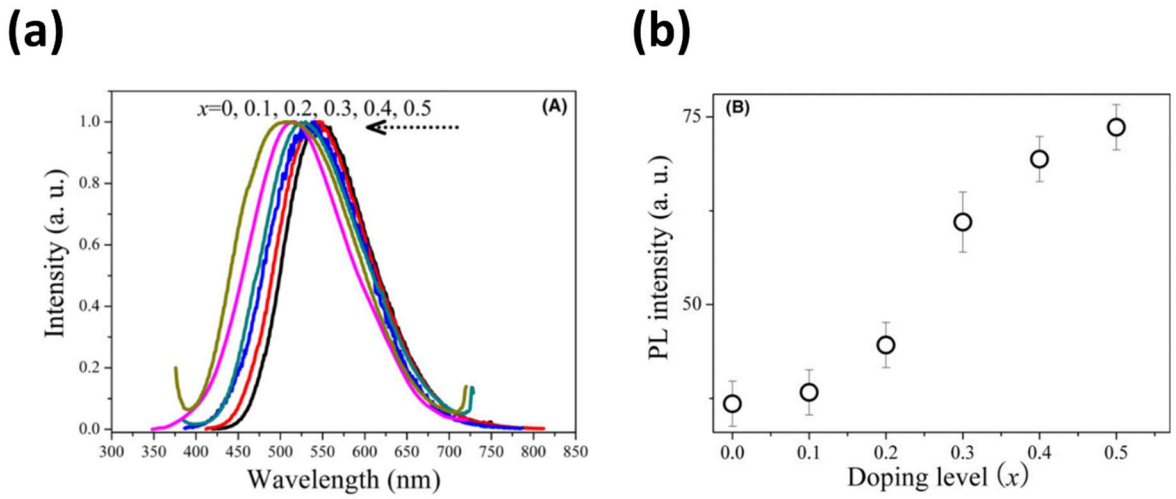

Figure I-31 (a) Spectres d'émission du $Sr_6V_2O_{11}$ en fonction de la substitution par des cations Ba2+. (b) Intensité de PL en fonction du niveau de dopage. Tiré de [Mi et al., 2018]

c) $Sr_{10}V_6O_{25}$

Sur la base des travaux de Teixera et al., le $Sr_{10}V_6O_{25}$ est un composé qui montre aussi des propriétés de luminescence similaire. Dans ces travaux [Teixeira et al., 2020], des échantillons de stochiométrie $Sr_{10}V_6O_{25}$ ont été réalisés par synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes (MAH), permettant d'influencer sur les temps de chauffage, et donc la cinétique, des réactions chimiques. Leurs divers échantillons, avec des durées de synthèse allant de 4 à 32 minutes, présentent des différences morphologiques notables en fonction de la température d'élaboration utilisée, causées par des processus de recristallisation.

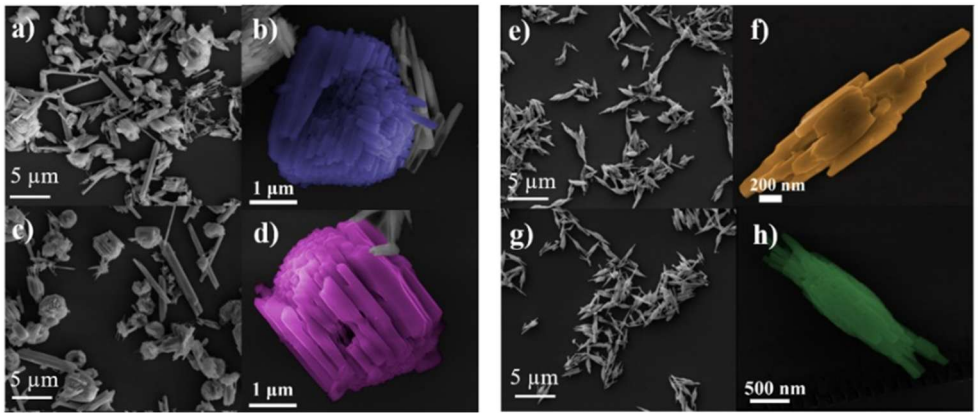

Figure I-32 Différentes morphologies atteintes en fonction du temps d'élaboration en MAH sur la synthèse de $Sr_{10}V_6O_{25}$. Tiré de [Teixeira et al., 2020]

Ces morphologies sont présentées Figure I-32, pour des températures d'élaboration de 4, 8, 16 et 32 minutes. Il est possible de constater que pour des temps moins longs, à savoir 4 et 8 minutes, les particules crées ont une morphologie sphérique, tandis qu'à 16 et 32 minutes, ces dernières affichent des morphologies composées de nanofils. Ces différences de forme seraient dues au processus de nucléation-dissolution-recristallisation rendu possible par l'irradiation aux micro-ondes. Selon ces recherches, ces morphologies influent sur les interactions entre les différents clusters [SrO_X] et [VO_4] qui eux-mêmes semblent impacter sur les propriétés en PL, ce qui rejoindrait les hypothèses avancées par Nakajima et al montrées plus haut.

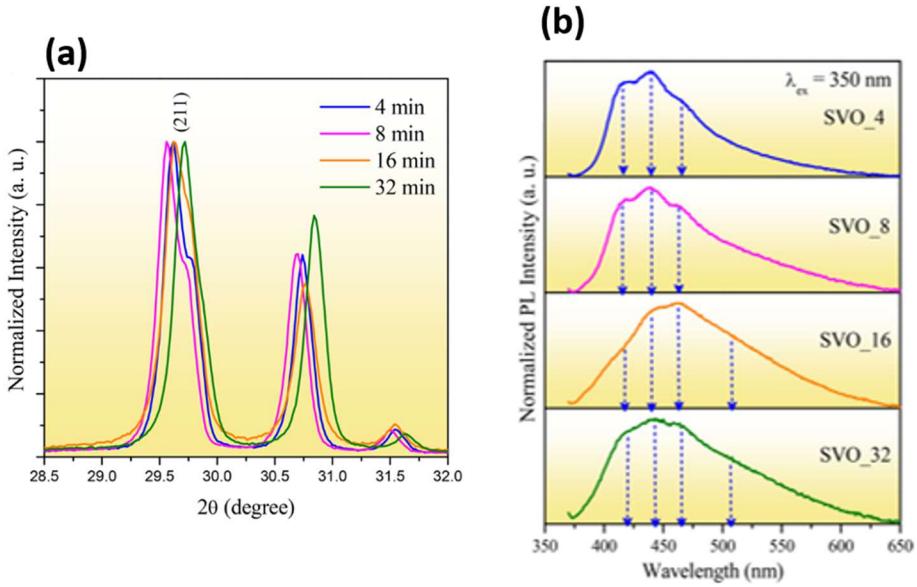

Figure I-33 (a) Spectres DRX des différents échantillons en fonction de leur temps d'élaboration. (b) Spectre PL en fonction de ce même paramètre. Tiré de [Teixeira et al., 2020]

Ce résultat est mis en évidence sur la Figure I-33. En (a), des expériences en diffraction des rayons X mettent en évidence des positions de pics en valeur de 2θ sensiblement différentes selon la température d'élaboration. En particulier, l'échantillon à 32 minutes montre un décalage particulièrement prononcé vers les hautes valeurs, indiquant une contraction des mailles suivant la loi de Bragg. Ces distorsions ont été corrélées à des expériences de photoluminescence permettant de mettre en évidence des mécanismes d'émissions supplémentaires, tels que montrées en (b) où il est possible de remarquer que les échantillons à 16 et 32 minutes ont des allures de spectre différentes de ceux réalisés à 4 et 8 minutes. Ces résultats permettent une fois de plus de confirmer l'importance de la géométrie des sites tétraédriques dans le matériau quand-à la luminescence de ce dernier.

5. Conclusion

La mise en revue de ces différents vanadates de strontium à propriétés luminescentes met en lumière leur intérêt dans la production de DELs de nouvelle génération. La luminescence à large bande dans ce type de matériau permettrait de s'affranchir des systèmes multi-DELs et pc-LEDs dont leur complexité mène à de nombreux problèmes comme le faible IRC résultant, leur stabilité en fonction du temps et l'utilisation de terres rares catégorisées comme matériaux critiques. Cependant, nous pouvons constater que la recherche sur le SVO dans ce domaine est relativement limitée. En effet, le mécanisme d'émission est encore loin d'être élucidé, des changements à la fois de microstructures et à l'échelle atomique semblent avoir une grande influence et il est donc crucial de comprendre ces caractéristiques afin d'optimiser le rendu de la couleur obtenue.

Pour illustrer ce propos, le Tableau I-3 liste les propriétés de luminescence des vanadates de strontium étudiés en littérature. Ces propriétés listent le maximum d'émission et d'excitation en PL, et les rendements quantiques quand ces données sont disponibles pour chacun de ces paramètres. Nous avons aussi décider d'exclure les composés dopées et les expériences faites à des températures autres qu'ambiantes.

Tableau I-3 Propriétés optiques de quelques SVO luminescents trouvés en littérature. Le pic d'émission maximal est considéré comme étant le pic ajusté le plus intense si la valeur non ajustée n'a pas été indiquée.

Matériau	Pic d'émission maximal (nm)	Pic d'émission maximal (eV)	Pic d'excitation maximal (nm)	Pic d'excitation maximal (eV)	Rendement quantique interne (%)	Rendement quantique externe (%)	Source
$\mathbf{Sr_2V_2O_7}$	560	2,21	343	3,61	16	7,1	[Matsushima et al., 2019]
$\mathbf{Sr_2V_2O_7}$	530	2,33	/	/	/	/	[Sharma et al., 2018]
$\mathbf{Sr_2V_2O_7}$	542	2,28	350	3,54	8	/	[Nakajima et al., 2010]
$\mathbf{Sr_3V_2O_8}$	513	2,42	350	3,54	3,7	/	[Nakajima et al., 2010]
$\mathbf{Sr_3V_2O_8}$	505	2,45	340	3,64	/	/	[Min et al., 2016]
$\mathbf{Sr_3V_2O_8}$	517	2,40	349	3,55	/	/	[Sawala et al., 2016]
$\mathbf{Sr_3V_2O_8}$	540	2,30	345	3,60	/	/	[Woźny et al., 2023]
$\mathbf{Sr_6V_2O_{11}}$	543	2,28	374	3,31	40	/	[Mi et al., 2018]

De ce tableau, il en ressort des différences encore très peu expliquées dans les contributions de photoluminescence tant en excitation qu'en émission, mettant donc en valeur les problématiques de recherche liées à ce sujet.

De plus, ces papiers sont en majorité à propos de matériaux massifs et réalisés par synthèses chimiques. Nous nous proposons dans cette thèse d'étudier ce phénomène sur film mince et avec des matériaux réalisés par pulvérisation cathodique. La réalisation par pulvérisation est un processus industrialisé et compatible dans un déploiement à plus grande échelle dans les domaines de la microélectronique de l'optique. Enfin, l'élaboration sur couche mince, en étudiant l'influence de l'épaisseur des couches créées, permettrait l'intégration du luminophore dans une matrice conductrice. Pour toutes ces raisons, il est donc important de comprendre ces phénomènes à cette échelle.

Chapitre II. Techniques de caractérisation et d'élaboration des couches minces de vanadate de strontium

Durant ce chapitre, nous allons nous attarder sur les différentes techniques de caractérisation et d'élaboration utilisées lors de cette thèse. Il est en effet crucial de comprendre à la fois les subtilités liées aux paramètres initiaux lors de la formation des couches minces, et les spécificités des techniques de caractérisation. Dans un premier temps, nous expliquons comment sont élaborés nos échantillons par pulvérisation cathodique magnétron. Ensuite, nous montrons les techniques de microscopie électronique et de caractérisation de propriétés luminescentes comme la cathodoluminescence. Pour finir, d'autres techniques annexes et le traitement d'image via le logiciel ImageJ seront expliqués

1. Méthode d'élaboration des échantillons

1.1. Principe de la pulvérisation cathodique magnétron

Les différents échantillons étudiés durant cette thèse ont été élaborés sous forme de couche mince par pulvérisation cathodique. Ces élaborations ont eu lieu au laboratoire CIMAP (Centre de recherche sur les Ions, les MAtériaux et la Photonique) à Caen, par Axel Rouviller et Fabrice Gourbilleau. Un nombre important de ces échantillons ont aussi été traités par recuit rapide (RTA) à différentes températures et durées. Dans la suite de cette partie sera expliqué en détails le principe de la pulvérisation cathodique et du recuit effectué.

La pulvérisation cathodique magnétron est une technique de dépôt par voie physique permettant l'élaboration de couches minces d'épaisseur variable sur différents types de substrats. Les techniques de pulvérisation sont un terme générique pour décrire toute méthode d'élaboration impliquant le bombardement d'un matériau cible par des particules afin d'en éjecter une partie sur le substrat. Ce type de technique est employé depuis les années 1970 mais souffrait d'un problème de rapidité, avant l'utilisation de l'effet magnétron [Gudmundsson, 2020].

Plus exactement, la pulvérisation cathodique repose sur l''utilisation d'un gaz d'argon dans une enceinte sous vide en présence du substrat choisi et de la cible. En appliquant une différence de potentiel entre le porte substrat (anode) et la cible (cathode), nous avons la création d'un plasma composé d'ions Ar^+, d'électrons ou encore de photons. Les atomes d'Ar ionisés vont, sous l'effet du champ électrique, rentrer en collision avec la cible. En frappant la cible, l'ion va créer une cascade de collision jusqu'à qu'un atome de la cible s'en retrouve éjecté grâce à l'apport en énergie.

Dans cette configuration, nous parlons de pulvérisation cathodique diode, cette dernière possède un rendement très faible en raison des électrons qui sont très rapidement attirés vers l'anode, et par conséquent, n'ionise que peu d'atomes d'argon. Pour pallier ce problème, des aimants peuvent être placés sous la cible afin de créer des lignes de champs magnétiques, ces dernières imposant une trajectoire hélicoïdale aux électrons qui va permettre de grandement augmenter leur probabilité d'ioniser les atomes d'argon. C'est ce qu'on appelle la pulvérisation cathodique magnétron [Shi, 2018]. Tous ces éléments sont montrés sur la Figure II-1.

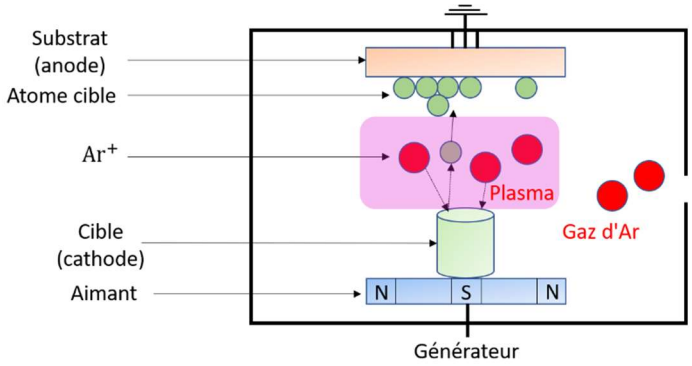

Figure II-1 Schéma récapitulatif du principe de la pulvérisation cathodique magnétron

Le bâti spécifiquement utilisé au CIMAP dans le cadre de cette thèse est le ATC ORION de l'entreprise AJA International. Ce dispositif est constitué d'une enceinte de dépôt et d'une enceinte permettant de changer d'échantillon, ces dernières étant isolées entre elles par une vanne, permettant de manipuler dans l'une sans briser le vide de l'autre. Dans la chambre de dépôt, un maximum de 5 cibles peut être placé avec un vide de 10^{-7}mbar atteint à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire et d'une pompe primaire. L'ionisation du plasma se fait via une fréquence radio égale à 13,56 Mhz, permettant de pulvériser des cibles isolantes. Enfin, des lampes halogènes à l'intérieur du bâti permettent de moduler la température souhaitée lors du dépôt, allant jusqu'à 650°C. Une image présentant le bâti est montrée en Figure II-2.



Figure II-2 Photographie du bâti ATC ORION utilisé.

1.2. Traitement thermique

Des traitements thermiques ont aussi été réalisés sur ces couches minces à l'aide d'un four RTA (rapid thermal annealing). Le four utilisé présente une rampe en

température de 20°C par seconde sur des temps très courts, au maximum 30 minutes. Le four utilisé est montré en Figure II-3



Figure II-3 Four RTA utilisé lors du traitement thermique des couches minces

1.3. Caractéristique des échantillons étudiés

Durant cette thèse, nous avons étudiés une multitude de couches minces de SVO élaborés et recuites dans des conditions variables. Ces différents paramètres ont des conséquences cruciales sur les propriétés structurales et optiques que nous cherchons à optimiser.

Avant et durant le dépôt, les paramètres sur lesquels nous pouvons influencer sont : la nature du substrat, la cible pulvérisée, la température d'élaboration, et l'épaisseur résultante. De plus, nous avons appliqué au cours de nos dépôt une tension radiofréquence égale à 13,56 MHz afin d'évacuer les charges accumulées avec une cible isolante telle que l'est le $Sr_2V_2O_7$. Au niveau du traitement thermique, nous avons fait varier le temps et la température, et ces derniers ont tous été réalisés sous atmosphère neutre composé de N_2.

Nous pouvons donc lister différentes séries d'échantillons avec un ou plusieurs de ces paramètres ayant été variés. Une première série, intitulée A_{XXX} a été réalisée afin d'étudier l'influence de la température sur le système. Ces échantillons ont été réalisés à 500°C, sur un substrat de silicium et avec une épaisseur fixée à 30nm. La cible pulvérisée est du $Sr_2V_2O_7$. La température de recuit est donc la seule variable, allant de 600°C à 800°C par pas de 50°C. Une autre série d'échantillons, pour étudier l'influence du temps de recuit, a aussi été réalisée avec des paramètres identiques. Seulement, la température a été fixé à 700°C, pour des temps de recuits de 120s, 300s et 1800s. On appellera cette

série B_{XXX}. Une série portant sur l'étude de l'influence de l'épaisseur et de la cible lors du dépôt, nommée D_{XXX}, a été réalisée en élaborant à température ambiante avec une cible de $SrVO_3$, les autres paramètres restants identiques. Pour cette série, nous avons choisis d'appliquer un traitement thermique à 700°C pendant 600s suite à nos résultats qui seront explicités plus tard dans ce manuscrit. Enfin, une série équivalente à D_{XXX} a été élaborée avec pour cible du $Sr_2V_2O_7$, que l'on appellera F_{XXX}.

Les détails relatant de ces différentes séries de couches minces seront explicités par la suite dans ce manuscrit, lors du Chapitre IV.

2. Caractérisation morphologique et chimique par microscopie électronique à balayage

2.1. Principe physique de l'imagerie électronique

Le microscope électronique à balayage (MEB, Scanning Electron Microscope SEM en anglais) est un instrument de caractérisation utilisant une technologie basée sur l'imagerie par faisceau d'électrons. Contrairement aux microscopes optiques traditionnels, le microscope électronique à balayage permet des grossissements bien plus élevés et une résolution nanométrique. En effet, les électrons utilisés au MEB possèdent une longueur d'onde de l'ordre du picomètre, contrairement à la lumière visible limitée entre 400 et 800 nm. Le critère de Rayleigh permet de lier ces longueurs d'onde à la résolution théorique, il s'exprime pour un MEB [Sato, 2011] :

$$R = \frac{0.61\lambda}{\alpha} \tag{2.1}$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau d'électronsc incident, et α le demi-angle de convergence. L'intérêt de cette technique est par conséquent d'imager des matériaux à des échelles allant du micromètre au nanomètre.

Le principe de fonctionnement d'un MEB consiste en un bombardement électronique d'un échantillon à l'aide d'un canon à électrons pouvant accélérer des électrons dits primaires entre 1 et 30 keV. Suivant l'énergie de électrons incidents et de la nature de l'échantillon, diverses interactions rayonnement-matière peuvent avoir lieu. Ces interactions donnent lieu à divers rayonnements comme indiqué en Figure II-4, parmi eux :

- Les rayons X, si le faisceau d'électrons primaires possède une énergie suffisamment élevée, ces derniers entrent en collision avec les électrons des couches profondes

de la cible et parviennent à les éjecter. Pour retourner à leur état fondamental, les électrons de couches plus élevées viennent combler les lacunes crées, créant par cette occasion des rayons X pour compenser leur perte d'énergie [Jenkins et al., 1970]. L'énergie de ces rayons X sont caractéristiques des éléments présents et sont à l'origine de la technique de Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) qui sera détaillée par la suite.

- Les électrons Auger, en compétition avec l'émission de rayons X. Dans le même cas de figure que précédemment, l'énergie dissipée pour combler le trou d'électron ne se ferait plus par l'émission de photons, mais par l'éjection d'un autre électron adjacent [Landsberg, 2005]. La spectrométrie Auger permet aussi d'avoir des informations sur la composition chimique, mais elle est plus efficace pour les éléments légers.
- Les électrons secondaires, générés par collisions inélastiques, ainsi que les électrons rétrodiffusés résultants de collisions élastiques. Les premiers renseignent sur la topologie en surface, tandis que les seconds peuvent donner des informations sur la chimie des éléments ou l'orientation des grains de matériaux polycristallins par Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).
- La cathodoluminescence, qui consiste en l'émission de lumière dans le domaine UV/visible/IR suite à un bombardement électronique. Les électrons primaires peuvent exciter les électrons présents dans la bande de valence des matériaux cibles et créer une paire électron-trou. Une émission de photon peut ensuite avoir lieu après recombinaison, permettant aussi de mettre en valeur des niveaux intermédiaires crées dans le gap dus à la présence de défauts.

Les techniques liées aux électrons secondaires et rétrodiffusés, ainsi que la cathodoluminescence seront détaillées plus tard dans ce manuscrit, étant au cœur de ce travail.

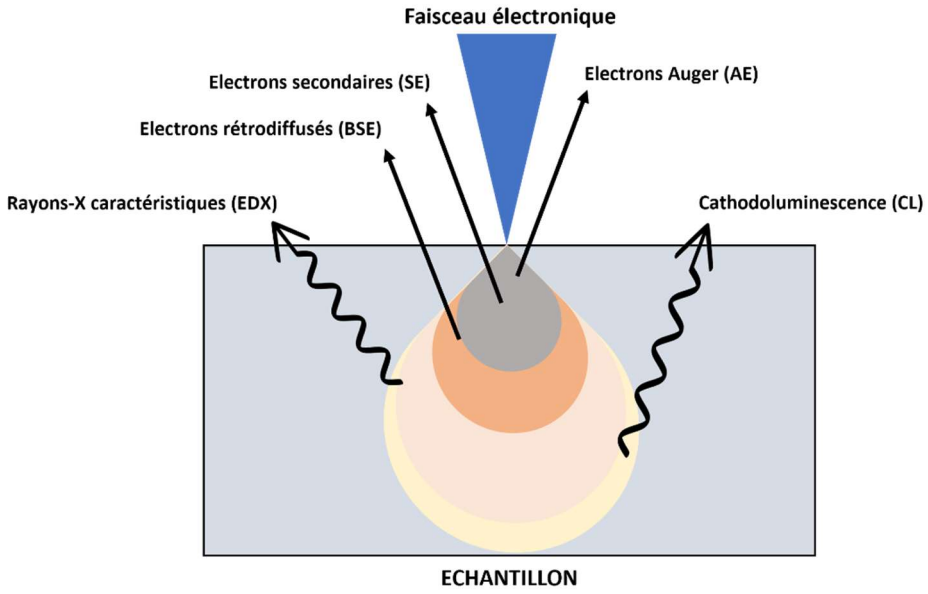

Figure II-4 Poire d'interaction rayonnement-matière entre un faisceau d'électrons et un échantillon

Un MEB est composé de 3 éléments essentiels : un canon à électrons permettant de produire le faisceau d'électrons incidents, des lentilles magnétiques pour focaliser le faisceau, et un ou plusieurs détecteur(s) d'électrons. Durant ces travaux, nous avons utilisé un microscope Jeol 7900F, équipé d'un canon à électron de type Schottky à effet de champ. Le faisceau créé va scanner la surface de l'échantillon. Les rayonnements électroniques réémis seront récoltés et converti en niveau de gris en fonction de leur nombre par un détecteur appelé Lower Electron Detector ['JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope | Products | JEOL Ltd.', n.d.] dont le fonctionnement sera détaillé par la suite. Les trois paramètres importants lors d'une analyse MEB sont le courant, la tension et la distance à laquelle le faisceau est focalisé sur l'échantillon, communément appelé la Working Distance (WD). L'instrument est piloté par un ordinateur à proximité permettant d'avoir le contrôle sur les paramètres d'émission d'électrons, principalement le couple courant/tension, puis de sauvegarder les images acquises dans différents formats.

2.2. Les électrons secondaires, analyse de la topologie

Les électrons secondaires (SE) sont générés après la collision inélastique des électrons du faisceau avec les électrons faiblement liés de la bande de conduction du matériau analysé. La particularité de ceux-ci est leur très faible énergie comparée à celle du faisceau incident, valant au maximum environ 50eV bien que la majorité d'entre eux soient autour de 1-15 eV [Seiler, 1983]. Du fait de leur très faible énergie, les SE générés en profondeur dans l'échantillon vont voir cette dernière rapidement diminuer durant

leurs parcours dans le matériau et ne pourront pas atteindre la surface, ce phénomène se traduisant par le très faible libre parcours moyen de ceux-ci, comme montré en Figure II-5. Les SE récoltés sont donc originaires d'une profondeur extrêmement faible, de l'ordre de 5nm, dans le matériau. Cette sensibilité à la surface leur confère la possibilité d'informer sur les variations topologiques en quantifiant leur nombre éjecté à chaque point, puis en convertissant le signal en niveau de gris.

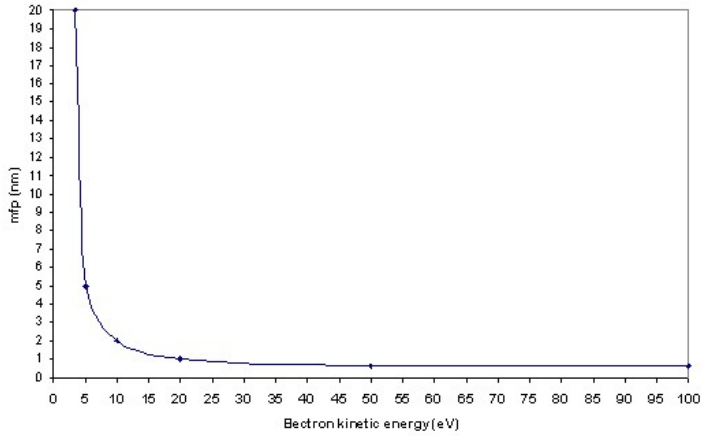

Figure II-5 Libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie.

2.3. Les électrons rétrodiffusés, analyse de la chimie

Les électrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electron BSE), contrairement aux SE, sont issues des interactions élastiques entre un électron et le noyau des atomes constituant le matériau analysé. Ils correspondent aux électrons primaires du faisceau directement rediffusés dans une autre direction. Chaque électron subissant une collision inélastique a une probabilité d'être dévié de sa trajectoire initiale d'un angle ϕ, généralement d'une dizaine de degré, jusqu'à une prochaine collision pouvant le faire dévier à son tour. Suite à de multiples évènements, l'électron considéré pourra éventuellement sortir du matériau. Ces collisions successives sont représentées schématiquement sur la Figure II-6 où l'on peut observer un électron subir des collisions élastiques sur des noyau 1 et 2.

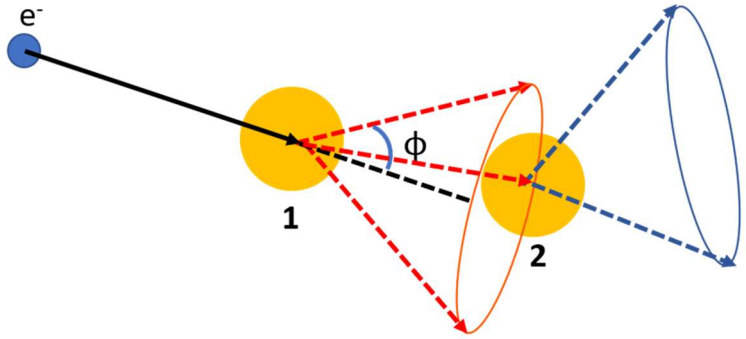

Figure II-6 Schéma représentant le parcours effectué par un électron lors de collisions élastiques. L'électron après avoir été dévié par le noyau 1 à une probabilité équiprobable de terminer sa course dans la base du cône représenté. Si un autre noyau 2 est sur sa course, une cascade de collisions élastiques peut se produire jusqu'à éjection de l'électron du matériau

Étant donné que la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle du noyau des atomes cibles, ils ne perdent que très peu d'énergie contrairement aux SE et ont donc une origine plus profonde dans le matériau. Ils ne renseignent pas sur la topologie de la surface, mais en revanche, ils sont très sensibles au numéro atomique Z des atomes considérés (étant lié à la masse du noyau) et permettent donc d'être analysés en fonction de la chimie de l'échantillon [Marassi et al., 2009]. Une fluctuation de la composition chimique de la zone sondée aura un impact sur le nombre de BSE atteignant le détecteur, pouvant être converti en niveau de gris. Une illustration du contraste obtenu par microscopie électronique en BSE est illustrée sur la Figure II-7. Sur cette figure, le contraste montre une zone noire indiquant le substrat de silicium (Z=14) et une zone blanche composée de vanadate de strontium, qui possède un numéro atomique moyen plus élevé peu importe la phase (Z_{Sr}=38, Z_V=23 et Z_O=8) expliquant le contraste.

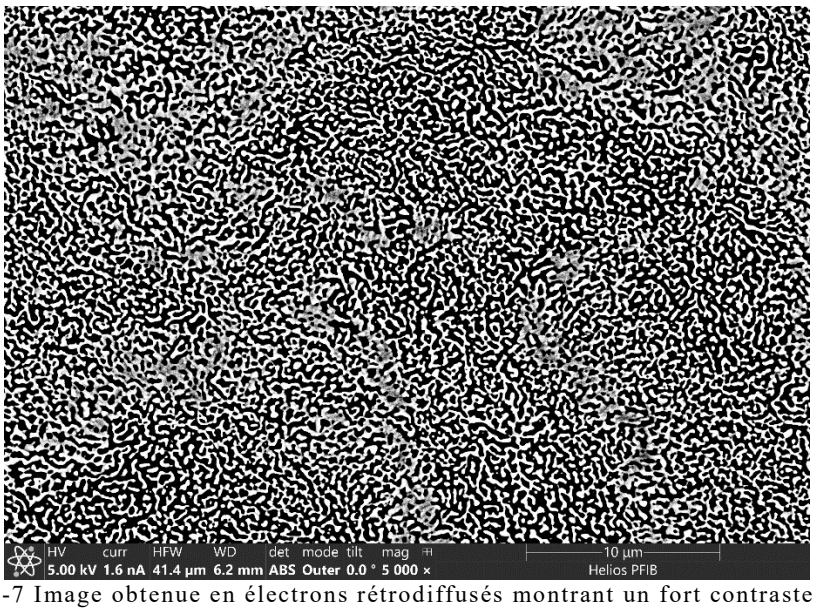

Figure II-7 Image obtenue en électrons rétrodiffusés montrant un fort contraste entre le substrat de silicium (noir) et la couche mince démouillée de SVO (blanc).

Il est possible de définir un coefficient de rétrodiffusion, caractérisant le nombre d'électrons rétrodiffusés par rapport au nombre d'électrons incidents. Diverses expressions analytiques ont été proposées, parmi elles :

- L'expression de Everhart [Everhart, 1960] :

$$f = \frac{\alpha - 1 + 0.5^{\alpha}}{1+\alpha} \tag{2.2}$$

Avec $\alpha = 0.045Z$

- L'expression de Reuter :

$$f = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 * 10^{-4}Z^2 + 8.3 * 10^{-7}Z^3 \tag{2.3}$$

Ces expressions traduisent un comportement vérifiable expérimentalement, notamment par Heinrich (1966). En augmentant Z, le coefficient d'électrons rétrodiffusés augmente lui aussi. Pour des plus petites valeurs de Z, l'augmentation de f est très remarquable, tandis que cette augmentation diminue jusqu'à devenir presque nulle pour de très haut Z. C'est précisément cette variation de f en fonction du numéro atomique qui détermine le contraste observé en imagerie BSE. Pour des composés à plusieurs atomes, il suffit de pondérer le coefficient individuel de chaque atome par la fraction massique C de ces derniers afin de prédire le f total selon :

$$f_{composé} = \Sigma f_i C_i \tag{2.4}$$

2.4. Volume d'interaction des électrons

Comme nous l'avons mentionné précédemment, il est possible d'ajuster la profondeur de pénétration des électrons, et donc la dimension de la zone sondée en MEB, en modifiant la tension d'accélération de la colonne électronique.

Un des paramètres importants est la profondeur de pénétration maximale des électrons dans un matériau. Plusieurs expressions ont été proposées au cours de l'histoire pour estimer cette valeur.

Grün (1957), par exemple, a construit une relation empirique liant le parcours maximal avec l'énergie du faisceau incident selon l'équation [Yacobi et al., 1986] :

$$R_G = \left(\frac{K}{\rho}\right) E_0^{\alpha} \tag{2.5}$$

Avec K et α des constantes dépendantes de ρ, la masse volumique du matériau considéré (g/cm^{-3}). Cette relation apparait comme valable pour des énergies comprises entre 5KeV et 25KeV.

Par ailleurs, Wittry et Kyser (1967) ont proposé une autre expression suite à leurs travaux sur du GaAs. Elle s'écrit sous la forme [Wittry et al., 1967] :

$$R_{WK} = \frac{2.56}{\rho}\left(\frac{E_0}{30}\right)^{1.7} \tag{2.6}$$

D'autres études, réalisées par Everhart et Hoff (1971), ont conduit à une expression encore différente selon [Everhart et al., 1971] :

$$R_{EH} = \frac{0.0398}{\rho}E_0^{1.75} \tag{2.7}$$

Cette dernière est généralement considérée valable pour des énergies entre 5 keV et 25 keV et des valeurs de Z entre 10 et 15.

Enfin, une expression précise de la pénétration des électrons a été proposée par Kanaya et Okayama (1972) [Kanaya et al., 1972]. C'est notamment celle qui est la plus largement utilisée dans les travaux et la littérature. La profondeur des électrons en fonction de l'énergie s'écrit alors :

$$R_{KO} = \frac{0.0276 * A}{\rho Z^{0.889}}E_0^{1.6} \tag{2.8}$$

Où A est la masse molaire (g/mol), Z le numéro atomique et E_0 la tension d'accélération (kV). Pour des composés à plusieurs atomes, il suffit de calculer la moyenne pondérée de A et Z en fonction de la composition de(s) phase(s). Ces différentes relations mettent toutes en évidence l'importance de l'énergie du faisceau d'électron incident sur l'estimation de la profondeur de pénétration, cette dernière permettant par la suite d'estimer la résolution spatiale de l'analyse. Il est à noter que la relation (2.8) proposée par Kanaya et Okayama montre une dépendance explicite aux numéros atomiques et aux masses molaires des éléments, ce qui n'est pas le cas pour les autres propositions.

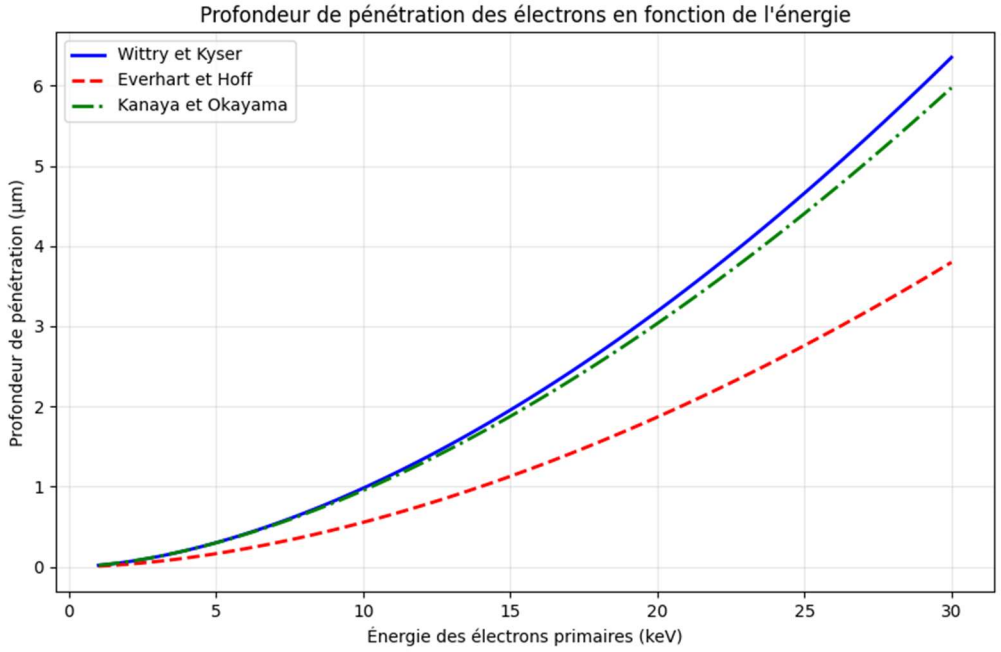

Figure II-8 Profondeur de pénétration des électrons primaires en fonction de leur énergie initiale dans le SVO, selon les modèles de Wittry et Kyser, Everhart et Hoff, et Kanaya Okayama.

La Figure II-8 illustre les différentes profondeurs maximales prédites par les modèles de Wittry et Kyser, Everhart et Hoff et Kanaya et Okayama dans du $Sr_2V_2O_7$ simulées en fonction de l'énergie des électrons primaires, en ayant fixé A_{moy}=35,37, Z_{moy}=16,18 et ρ=4,03 g. cm^{-3}.Nous pouvons constater que les valeurs obtenues par le modèle de Everhart et Hoff sont bien inférieures à celles obtenues à l'aide des deux autres modèles. Étant donné la valeur moyenne du numéro atomique du $Sr_2V_2O_7$, Z_{moy}=16,18, on s'attend à ce que les profondeurs trouvées en utilisant R_{KO} soient les plus proches des résultats expérimentaux. Le modèle de Kanaya-Okayama est d'ailleurs aujourd'hui la relation généralement utilisée dans les travaux liés à la microscopie électronique et à la cathodoluminescence pour estimer la profondeur sondée dans une analyse. Cependant, il n'y a pas de consensus clair sur l'utilisation d'un modèle au profit des autres, et ces derniers ne donnent que des informations sur la profondeur maximale des électrons dans un solide. Ils ne tiennent pas compte de leur répartition latérale, ni même des interfaces dans des multicouches. C'est pourquoi il est généralement préférable d'utiliser des méthodes statistiques telles que la simulation Monte-Carlo, comme il sera présenté par la suite.

En ce qui concerne la distribution latérale, la relation analytique généralement retenue est celle de Goldstein :

$$R_e = \frac{0{,}625Z}{E_0}\left(\frac{\rho}{A}\right)^{0,5} h^{1,5} \quad (2.9)$$

Avec h l'épaisseur du film étudié. La largeur considérée par cette formule prend en compte 90% des électrons générés. De plus, on suppose que les électrons traversent tout le film, il est donc judicieux de remplacer h par la valeur de profondeur maximale calculée à partir de la relation de Kanaya-Okayama.

2.5. Simulation de la trajectoire des électrons : algorithme de Monte-Carlo

Une autre approche envisageable pour déterminer les dimensions du volume d'interaction entre le faisceau incident d'électrons et le matériau est d'utiliser la simulation numérique. Dans cette thèse, nous avons utilisé le logiciel CASINO (monte CArlo SImulation of electroN trajectory in sOlids) pour simuler la trajectoire des électrons dans nos échantillons.

CASINO est un programme permettant de simuler la trajectoire d'un faisceau d'électrons pénétrant dans un solide à l'aide de la méthode Monte-Carlo. À l'origine développée pour des utilisateurs experts par Drouin et al. en 1997 [Drouin et al., 1997], la version v2.42 écrite en C++ est bien plus accessible, et c'est sur cette dernière que nous avons travaillé. Avec CASINO, il est possible de simuler un faisceau d'électrons ayant des tensions d'accélération allant jusqu'à plusieurs dizaines de kV et moduler divers paramètres tels que le diamètre de la sonde, le nombre d'électrons simulés. La nature aléatoire des évènements inélastiques, donnant lieu à un nombre conséquent de trajectoires à considérer entre chaque collision, rend compliqué la description précise et de manière analytique du comportement des électrons dans la matière. C'est pourquoi la simulation est un outil très puissant dans ce type d'étude.

La distance entre 2 collisions simulées dans le solide par cette méthode de Monte-Carlo est une ligne droite appelée longueur d'étape S, donnée par cette relation [Newbury et al., 1982] :

$$S = -\lambda_{tot}\ln(R) \quad (2.10)$$

Où R est un chiffre aléatoire entre 0 et 1, et λ_{tot} le libre parcours moyen d'un électron, qui peut être calculé selon :

$$\frac{1}{\lambda_{tot}} = \frac{1}{\lambda_e} + \frac{1}{\lambda_{in}} \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{\lambda_{el}} = \rho N_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i \sigma_{el}^i}{A_i} \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{\lambda_{in}} = \rho N_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i \sigma_{in}^i}{A_i} \tag{2.13}$$

Avec C_i et A_i la fraction massique et la masse atomique de l'élément i respectivement, N_0 le nombre d'Avogadro, $\sigma_{el}^i, \sigma_{in}^i$ les sections efficaces élastiques et inélastiques, et λ_e, λ_{in} les libres parcours moyens élastiques et inélastiques. Les sections efficaces sont référencées par Drouin et al. [Drouin et al., 1997] Avec ces données, le programme CASINO est en mesure de calculer l'énergie perdue pour chaque électron entre les collisions selon :

$$E_{i+1} = E_i + \frac{dE}{dS} S \tag{2.14}$$

$$\frac{dE}{dS} = \frac{-7{,}85 * 10^{-3} \rho}{E_i} * \sum_{j=1}^{n} \frac{C_j Z_j}{F_j} \ln\left(1{,}116 \left(\frac{E_i}{J_j} + k_j\right)\right) \tag{2.15}$$

La relation (2.15) est connue sous le nom de loi de Bethe, décrivant donc le taux de perte d'énergie d'un électron sur un chemin S. Dans cette expression, J correspond au potentiel d'excitation moyen en eV. Il représente le taux moyen d'énergie transférée pour tout type de collisions inélastiques, telles que la production de rayons X, d'électrons Auger, etc…Ce terme est donné suivant ces formules en fonction de Z, grâce aux résultats empiriques de Joy et Luo [Joy et al., 1989] :

$$J = \left[9.76 + \frac{58.5}{Z^{0.19}}\right] \text{ pour } Z \geq 13 \tag{2.16}$$

$$J = 11.5Z \text{ pour } Z \leq 12 \tag{2.17}$$

Nous pouvons constater dans la loi de Bethe la dépendance avec la densité du matériau, et le fait que la perte d'énergie soit inversement proportionnelle à l'énergie initiale. Quant à la relation (2.14), elle montre simplement comment est déterminée l'énergie des électrons après chaque collision : Pour un électron à l'étape i+1, elle est égale à la somme entre l'énergie de l'électron à l'état i, et la loi de Bethe pondérée par la longueur d'étape. À l'état i=1, l'énergie est fixée à celle du faisceau d'électrons initial.

Les collisions successives ainsi que l'énergie correspondante sont calculées pour chaque électron généré jusqu'à ce que ces derniers aient une énergie inférieure à 50 eV (paramètre modifiable par l'utilisateur). Il est important de noter que le modèle de simulation CASINO néglige les effets des collisions inélastiques lors du calcul des trajectoires entre chaque collision, étant donné que les déviations angulaires dues à ces

dernières sont négligeables comparées à celles causées par la diffusion élastique[Drouin et al., 2007]. Dans ce cas, λ_{tot} dans l'expression (2.11) devient simplement λ_{el}.

Nous avons ensuite tenté de comparer la profondeur maximale de pénétration calculée via la simulation Monte-Carlo et par les différentes formules introduites en amont. Pour cela, nous avons simulé des bombardements allant de 1 à 30 keV sur un massif de $Sr_2V_2O_7$ (ρ=4,03 g.cm^{-3}, $\overline{A}$=35.37, $\overline{Z}$=16.18). Nous avons choisi de simuler 5000 électrons afin d'avoir une statistique suffisante et un temps de simulation suffisamment court. Les valeurs de profondeurs maximales ont aussi été calculées via les relations empiriques de Kanaya-Okayama, Everhart-Hoff et Wittry-Kryser pour ces mêmes valeurs d'énergie (P_{KO}, P_{EH}, P_{WK}). En guise de comparaison, nous définissons un ratio entre la profondeur maximale pour chaque formule empirique avec celle obtenue par simulation. Dans le cas de la simulation, nous avons tracé un graphique de la profondeur maximale calculée pour chaque électron, puis avons effectué une régression linéaire quand la pente des points sélectionnés devenait négative, afin d'éviter au maximum les valeurs aberrantes. L'endroit où la droite coupe l'axe des abscisses est donc P_{simu}, tel qu'illustré en Figure II-9 (a).

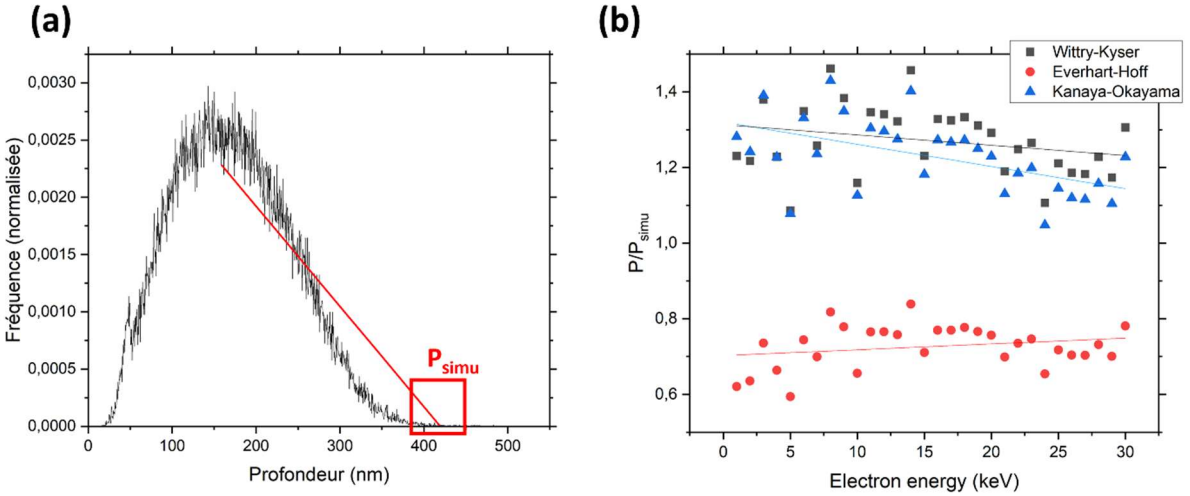

Figure II-9 (a) Détermination de P_{simu} à partir d'une distribution de profondeurs maximales simulées sur CASINO. (b) Comparaison des ratios de profondeur maximale entre les différentes approches empiriques et la simulation CASINO.

Les calculs de ces différents ratios sont présentés Figure II-9. Sur cette dernière, il est possible de remarquer que les valeurs obtenues à l'aide de la relation d'Everhart-Hoff sont légèrement sous estimées par rapport à la simulation Monte-Carlo, avec un ratio moyen égal à 0,72, tandis que les relations de Wittry-Kyser et Kanaya-Okayama sont, elles, un peu plus élevées, leur ratio respectif étant égal à 1,27 et 1,22. Ce genre de résultat a déjà été montré dans la littérature sur des simulations concernant le carbone

et l'aluminium [El Azzouzi et al., 2017]. Cette sous-évaluation pour la relation d'Everhart-Hoff peut être attribuée au fait que le domaine de validité de cette dernière en termes de numéro atomique se trouve entre 10 et 15. Les relations de Wittry-Kryser et Kanaya-Okayama sont donc plus proches des résultats attendus en simulation, mais comporte tout de même un certain écart, notamment dans les basses énergies, étant le domaine concerné par notre domaine d'étude. Nous pouvons donc conclure que la formule de E-H n'est pas adaptée dans ce cas, tandis que bien que les formules de K-O et W-K offrent des résultats satisfaisants en première approche, leur comportement est questionnable dans les basses énergies, correspondant aux tensions utilisées dans l'étude de couches minces. De ce fait, la simulation Monte-Carlo semble plus adaptée dans le cadre de ce travail.

La simulation de la trajectoire des électrons dans nos échantillons permet de prédire la profondeur de pénétration de ceux-ci et donc de rapidement déduire les paramètres adéquats pour nos analyses en MEB. De plus, il est possible de déterminer la proportion d'électrons rétrodiffusés contre ceux transmis, ce qui peut être déterminant pour comprendre le mécanisme de génération de paires électron-trou.

De nombreux paramètres sont ajustables sur CASINO lors des simulations :

- Au niveau de l'échantillon, il est possible de définir différentes couches de matériaux en précisant les éléments les composants et leur épaisseur respective. L'utilisateur peut aussi ajuster la densité lui-même si cette dernière est référencée.
- Différents paramètres concernant le faisceau d'électrons peuvent être modifiés, tels que l'énergie, la déviation de celui-ci par rapport à la normale du matériau (le tilt), ou encore le diamètre du faisceau.
- Les différents affichages des distributions d'énergie peuvent être ajustés. Il est notamment possible de diviser en tranche chaque direction de l'espace pour avoir des informations plus précises sur l'énergie des électrons déposée en fonction de la position.
- Enfin, il est possible de changer de modèle pour le calcul de différents paramètres comme le potentiel d'ionisation ou le calcul de la perte d'énergie. Nous décidons d'utiliser les mêmes modèles qu'expliqués en amont, c'est-à-dire celui de Joy et Luo.

Le résultat d'une simulation typique sur CASINO est montré sur la Figure II-10. L'échantillon simulé est une couche de fer d'épaisseur 1 µm, après bombardement

électronique d'un faisceau de 15keV avec un tilt de 0°. La figure représente la trajectoire des électrons dans le plan (X,Z), mais ils sont en réalité simulés dans les trois dimensions de l'espace, ceux de la dimension Y étant projetés dans ce plan. Les électrons transmis sont coloriés en bleu, tandis que les électrons rétrodiffusés sont en rouge.

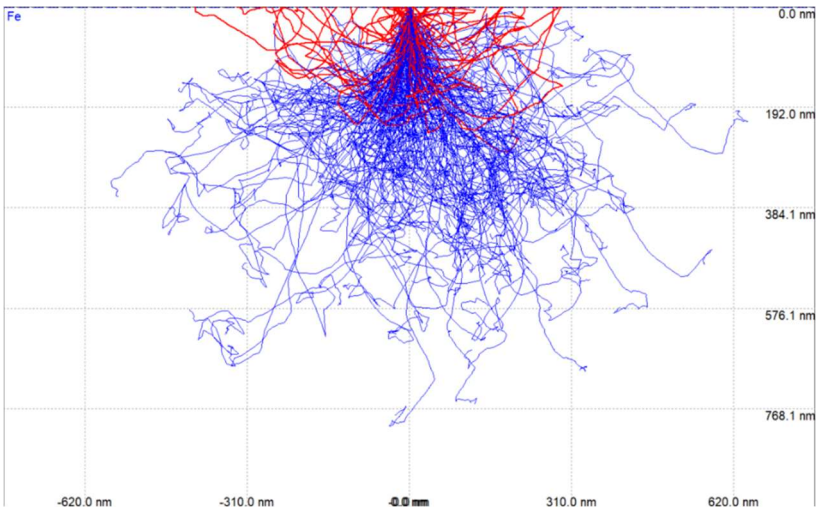

Figure II-10 Simulation CASINO d'un faisceau d'électrons de 15keV, bombardé sur une couche de Fe.

De plus, il est intéressant d'utiliser le logiciel CASINO pour mettre en évidence le volume d'interaction des électrons avec la matière, et sa corrélation avec le numéro atomique. Sur la Figure II-11 sont illustrées des simulations effectuées pour une tension de 5 kV sur du silicium(Z=14) (Figure II-11(a)) d'une part et du platine (Z=78) (Figure II-11(b)) de l'autre. Nous pouvons constater les différences significatives à la fois sur la profondeur de pénétration et la forme du volume d'interaction en fonction de Z. Proche de la surface, les électrons sont relativement peu déviés quand Z est faible, et le volume d'interaction prend la forme d'une poire, contrairement au cas du platine où le volume est latéralement plus élargi relativement au point d'irradiation, ayant une forme circulaire. Ce comportement peut être compris grâce aux relations (11) et (12) et le ratio connu de manière empirique entre les sections efficaces élastiques et inélastiques [Egerton, 1976]:

$$\frac{\sigma_{in}}{\sigma_e} \sim \frac{20}{Z} \tag{2.18}$$

Ce qui donne comme relation :

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_{in}} \sim \frac{20}{Z} \tag{2.19}$$

Avec la relation (2.19), nous comprenons bien le comportement mis en évidence sur la Figure II-11. Pour un matériau léger comme le silicium, le rapport montre que les électrons traversant la matière subiront presque 2 fois plus de collisions élastiques que celles inélastiques. En revanche, pour le platine où Z=78, il y aurait 4 fois plus de collisions élastiques. Les changements de trajectoire des électrons résultant principalement des collisions élastiques, nous comprenons pourquoi le volume d'interaction devient plus large latéralement dans le cas des éléments lourds (Z élevé).

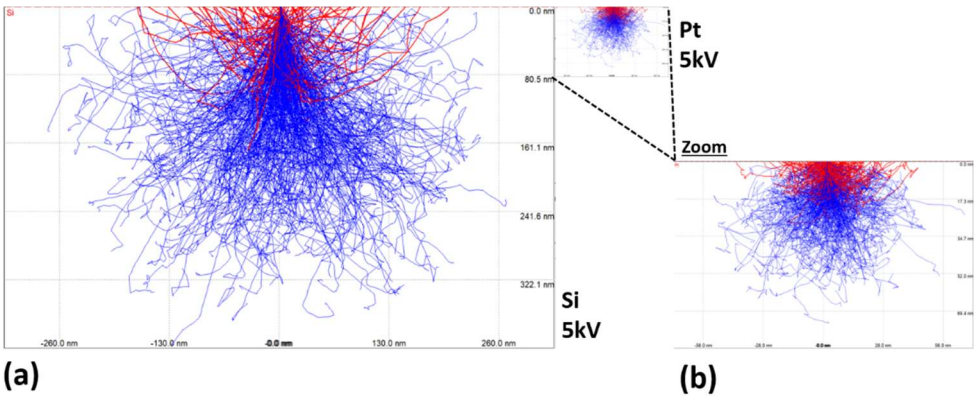

Figure II-11 (a) Poire d'interaction simulée sur CASINO des électrons interagissant avec du silicium (b) et du platine. Dans les deux cas, l'énergie du faisceau est égale à 5keV.

2.6. Instrumentation

Comme expliqué précédemment, un microscope électronique à balayage est constitué de différents composants. Ils vont du canon à électrons pour créer notre faisceau, jusqu'aux lentilles magnétiques pour focaliser ce dernier et d'un ou plusieurs détecteur(s) afin d'analyser les signaux émis par l'échantillon en retour.

Dans le microscope Jeol 7900F, le canon à électron est un canon à émission de champ. Il consiste en l'application d'une très forte différence de potentiel sur une pointe qui, par effet de champ, va induire un champ électrique très fort à l'apex de celle-ci ($10^6 \mathrm{Vcm}^{-1}$). Cet effet de champ va permettre d'extraire les électrons de la pointe. Dans le cas de notre microscope, la pointe est portée à une température très élevée, autour de 1800K, permettant d'obtenir une très bonne stabilité du faisceau.

L'optique électronique consiste en un dispositif de bobines magnétiques parcourues par un courant afin de faire converger le faisceau électronique sur un spot de quelques nanomètres de diamètre (15-20 nm). Enfin, le détecteur d'électrons est de type Everhart-Thornley pour la collecte des électrons secondaires. Ce détecteur consiste en une cage de

Faraday soumise à une faible tension positive avec un photomultiplicateur et un scintillateur en son sein. Cette disposition permet d'attirer seulement les électrons de faible énergie (donc les SE qui ont une énergie inferieure a 50 eV), jusqu'au scintillateur soumis à une très haute tension pour accélérer les électrons jusqu'à ce dernier afin de les convertir en photons qui arriveront sur le photomultiplicateur, amplifiant le signal reçu afin de pouvoir le traiter. En ce qui concerne les électrons rétrodiffusés, le détecteur utilisé est un détecteur d'électrons rétrodiffusés annulaire (Annular Backscattered Detector, ABS). Ce type de dispositif permet de comptabiliser des électrons rétrodiffusés avec une large gamme d'angle d'éjection [Rau et al., 2025], maximisant la statistique de l'analyse.



Figure II-12 Microscope électronique à balayage Jeol7900F

2.7. Influence des paramètres et conditions d'analyses

Durant une expérience de microscopie électronique à balayage, il est important de comprendre l'influence des différents paramètres d'analyse agissant sur le faisceau électronique bombardant l'échantillon. Un concept central pour étudier ces différentes variables est la notion de brillance. La brillance, notée β est une quantité qui lie le courant, l'angle de convergence et le diamètre du faisceau. Elle correspond au rapport entre le courant émis par la source et le produit de l'angle de convergence par le diamètre du faisceau électronique. Elle permet à chaque utilisateur d'étudier les différents compromis possibles et se calcule selon l'équation [Goldstein et al., 2018] :

$$\beta = \frac{4i}{\pi^2 d^2 \alpha^2} \tag{2.20}$$

Avec i le courant d'électrons, α l'angle de convergence et d le diamètre du faisceau. La valeur β étant une constante, un changement dans un des paramètres influe nécessairement sur un des deux autres (en augmentant le courant d'un facteur 4 et en gardant le même angle de convergence, le diamètre du faisceau va augmenter d'un facteur

16). Il est intéressant de noter que l'utilisation d'un canon à effet de champ comme décrit plus haut, permet d'obtenir une brillance 100 fois supérieure à celle d'autres canons (à émission thermoïonique).

a) Tension d'accélération

Comme mentionné précédemment, la tension d'accélération choisie pour le canon d'électrons a une influence directe sur la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau sondé. Il est donc possible d'influer sur celle-ci pour atteindre notre zone d'intérêt, mais il est nécessaire de garder à l'esprit qu'une zone d'intérêt plus large et plus profonde est synonyme d'une perte d'informations relatives à la surface. En revanche, la brillance augmente linéairement avec la tension d'accélération, réduisant donc le diamètre du faisceau et augmentant la résolution, permettant de trouver un bon équilibre.

b) Courant de sonde

La statistique et la précision de la mesure peuvent aussi être contrôlées par le courant de sonde. En effet, une augmentation du courant induira une augmentation du nombre d'électrons (SE, BSE, etc…) générés et donc de l'amélioration de la statistique de mesure pour un même temps d'acquisition. Cependant, cela passe nécessairement par une diminution de la résolution (augmentation du diamètre). Il est donc nécessaire dans certain cas de travailler à plus bas courant, permettant aussi d'éviter la dégradation possible du matériau cible. La Figure II-13 présente un exemple de ce phénomène. Sur la capture imagée à 77pA, il est clair que le résultat est plus « granuleux » en raison du nombre d'électrons plus faible.

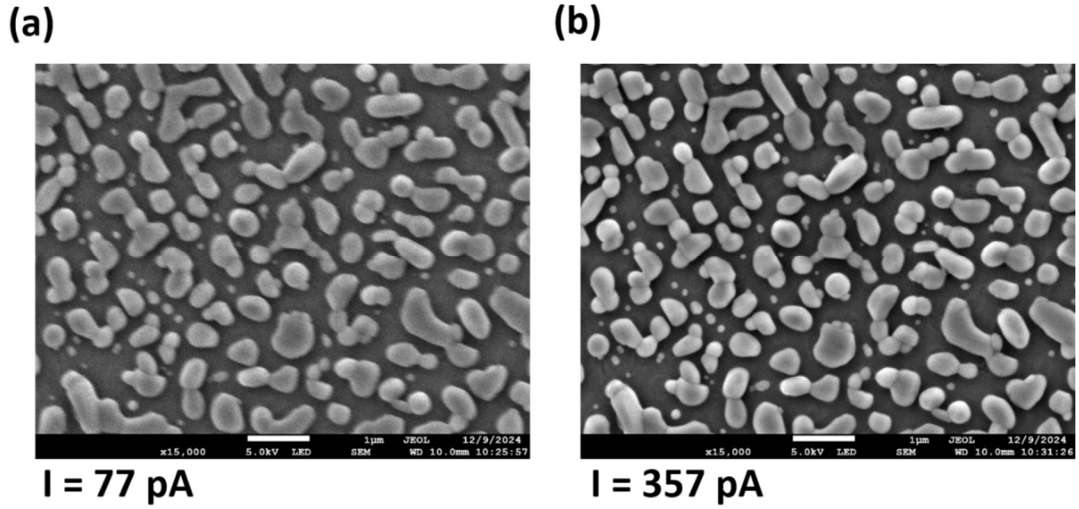

Figure II-13 Effet du courant de sonde sur une capture MEB. (a) I=77pA, (b) I=357pA. A plus bas courant, l'image est "granuleuse" car la statistique est moins élevée

c) Distance de travail

La distance de travail (working distance, WD) correspond à la distance entre la sortie du canon à électrons et l'échantillon pour laquelle le faisceau est focalisé. Augmenter celle-ci permet d'avoir une plus grande profondeur de champ. En effet, une WD plus élevée implique un faisceau plus fin, ce qui a pour conséquence de grandement diminuer l'angle de convergence. Ainsi les éléments de l'échantillon qui ne sont pas tout à fait au point de convergence apparaissent moins flous qu'avec une faible WD. Cependant, d'autres avantages sont notables à l'utilisation d'une faible WD, tels que le fait de travailler à faible tension d'accélération pour se limiter au maximum aux informations de surface, ou de minimiser les sources de dégradations sur le chemin des électrons secondaires. La Figure II-14 met en valeur deux images prises à WD=4mm. À basse tension, il est possible d'obtenir à la fois une bonne résolution et une grande profondeur de champ.

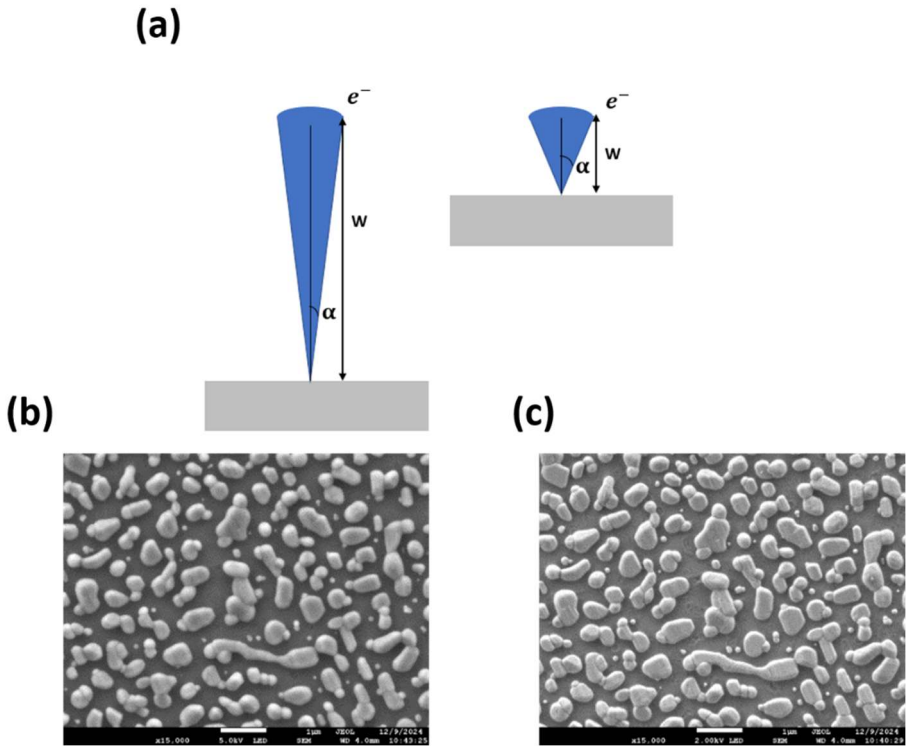

Figure II-14 (a) Influence de la distance de travail sur l'angle de convergence. (b) Capture MEB à WD=4mm, à E_0=10keV, (b) E0=4keV. On peut constater la nécessité de baisser la tension d'accélération pour avoir une meilleure résolution à bas WD

Étant donné que divers traitements statistiques seront réalisés sur des images issues du MEB, il est crucial de bien comprendre ces paramètres influant sur la qualité et la résolution des captures acquises. Des mauvais réglages sur l'accommodation ou

l'astigmatisme et des paramètres non adéquats peuvent rendre le comptage complexe. Sur la Figure II-15, nous pouvons observer 2 situations différentes, l'une avec une mauvaise accommodation (a) et l'autre avec un mauvais réglage d'astigmatisme. Dans les deux cas, nous pouvons constater que de nombreux détails sont très difficilement visibles avec de mauvais réglages.

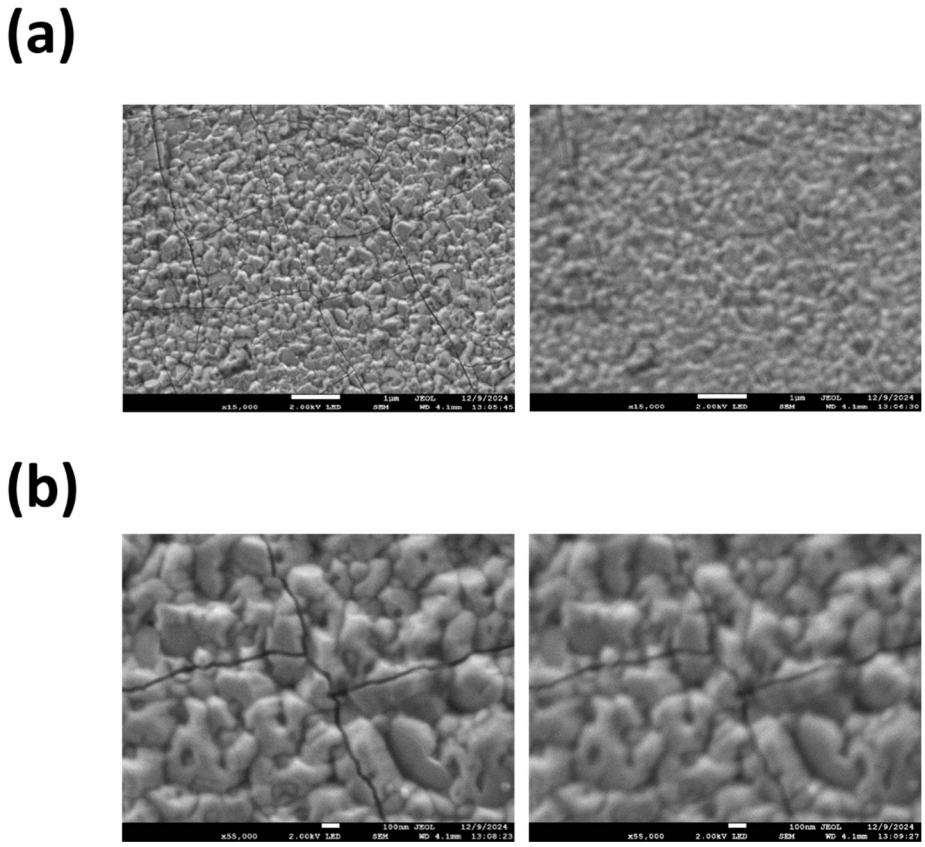

Figure II-15 (a) Influence sur l'image d'une mauvaise accommodation (b) Influence sur l'image d'un mauvais astigmatisme. Dans les deux cas, les rainures présentes sur la surface sont difficilement discernables avec un mauvais réglage

3. Cathodoluminescence

3.1. Principe physique

La cathodoluminescence (CL) est une méthode de caractérisation optique via les photons (allant de l'infrarouge aux ultraviolets) récoltés par la recombinaison de paires électron-trou suite à un bombardement électronique sur le matériau étudié. Comme expliqué en première partie, un semi-conducteur soumis à une excitation extérieure peut produire de la lumière, et les électrons issus d'un MEB permettent de remplir ce rôle de manière très analogue à la photoluminescence. Le mécanisme général de la génération de photons dans le matériau par CL peut se décrire en 3 étapes :

- **Excitation des électrons :** Les électrons de la bande de valence, soumis au faisceau électronique du MEB, reçoivent assez d'énergie pour être excités vers la bande de conduction.
- **Diffusion :** Les électrons, maintenant dans la bande de conduction, peuvent diffuser à l'intérieur de celle-ci, ou bien vers des niveaux d'énergie présents dans la bande interdite (tels que les défauts par exemple)
- **Recombinaison :** Après un certain temps τ, les électrons excités se recombinent avec les trous vacants de la bande de valence, donnant lieu à une émission de lumière caractéristique des transitions permises par le matériau.

Couplée au microscope et ses capacités de balayage, la CL permet donc d'obtenir des informations résolues en profondeur et latéralement en influant sur la tension d'accélération du faisceau incident, ce qui n'est pas possible en photoluminescence classique. Cette dépendance en énergie a été explicitée en amont via les relations de calcul de la profondeur de pénétration.

La génération totale de paires électron-trou par unité de temps (G) est donnée par la relation ci-dessous [Yacobi et al., 1986] :

$$G = \frac{E_0(1-f)}{eE_i} \tag{2.21}$$

Avec E_0 l'énergie initiale du faisceau électronique, i le courant du faisceau, f le coefficient de rétrodiffusion (donnant l'information sur l'énergie perdue par rétrodiffusion des électrons), e la charge élémentaire et E_i l'énergie moyenne pour former une paire électron-trou dans le matériau. Ce facteur de génération décrit la quantité de paires électron-trou générées en moyenne par un faisceau d'électron incident d'énergie E_0 (les électrons perdant de l'énergie après chaque collision inélastique générant les paires). L'énergie E_i est elle-même unique pour chaque semi-conducteur, dépendant de son énergie de bande interdite selon la relation [Yacobi et al., 1986] :

$$E_i = 2{,}8E_g + M \tag{2.22}$$

Où M est une constante dépendante du matériau en question ($0 < M < 1$). Il faut donc une énergie environ 3 fois supérieure à celle du gap pour produire des photons en cathodoluminescence. De ces deux relations, nous comprenons que la tension appliquée aux électrons a une influence sur la profondeur de pénétration de ceux-ci, et sur la quantité de paires électron-trou créées. L'utilisation du logiciel CASINO peut mettre en évidence ce phénomène. En guise d'exemple, deux simulations ont été réalisées sur une couche mince de SVO d'épaisseur égale à 30nm déposée sur un substrat de Si. Les

paramètres des simulations sont identiques : 20 000 électrons simulés, tilt 0°, 2000 trajectoires affichées. La seule différence réside dans l'énergie du faisceau utilisé, 2 keV pour la première, 6 keV pour la seconde. Les courbes iso énergétiques pour ces deux énergies sont montrées en Figure II-16 (a) et (b).

Chaque tracée de couleur correspond au pourcentage d'énergie restant aux électrons dans la zone délimitée, tandis que la ligne horizontale tracée en pointillée délimite donc l'interface film/substrat. Dans le premier cas, pour 2 keV, nous observons que la majorité de l'énergie déposée, autour de 90% a lieu dans une profondeur comprise entre 0 et 30nm, c'est-à-dire dans la couche mince de SVO. En effet, la courbe rouge indiquant 10% implique donc que l'énergie déposée en amont de cette zone délimitée est 100-10=90%. À 6keV cependant, nous pouvons observer que la ligne jaune délimitant 50% de l'énergie initiale est déjà bien au-delà des 30 nm de la couche mince, montrant donc que plus de la moitié de l'énergie est déposée dans le substrat. Les électrons ainsi déposés dans le substrat de Si ne participeront pas à la création de paires électrons-trous (et donc à la luminescence) de la couche de SVO.

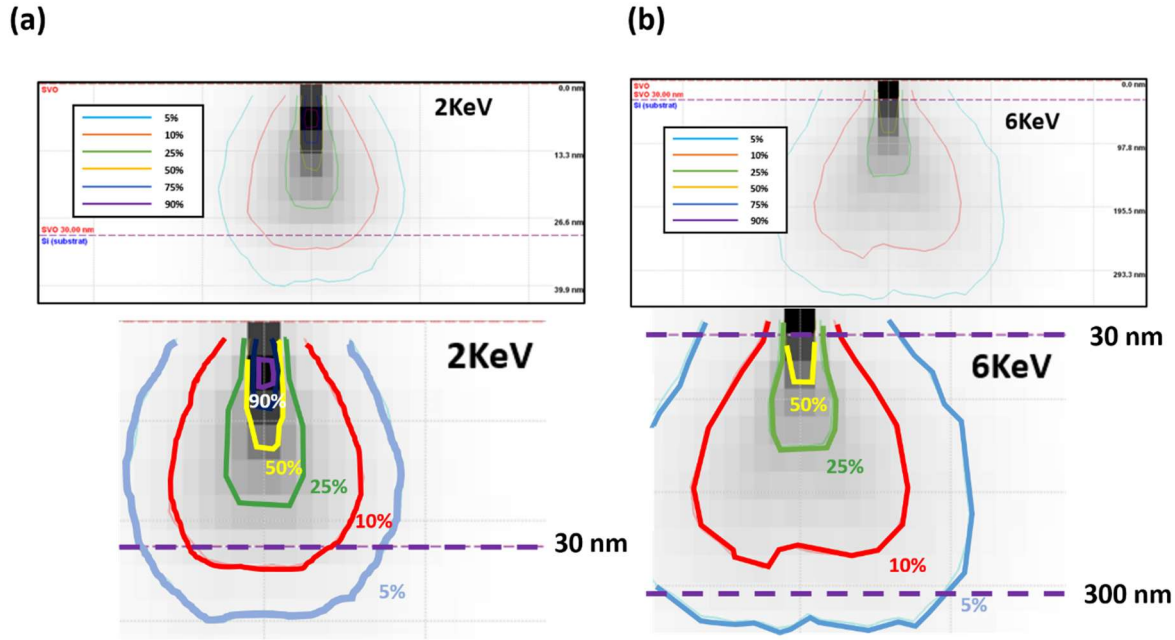

Figure II-16 Simulation CASINO de l'énergie déposée d'un faisceau d'électrons incidents dans une couche mince de SVO. Les lignes de couleurs indiquent le pourcentage d'énergie restant aux électrons dans ce périmètre

3.2. Modes d'analyse

L'instrument de cathodoluminescence possède trois modes d'utilisation principaux : la spectroscopie, l'imagerie panchromatique/monochromatique, et la cartographie

hyperspectrale. Ces 3 modes d'utilisations sont représentés sur la Figure II-17, et détaillés plus bas :

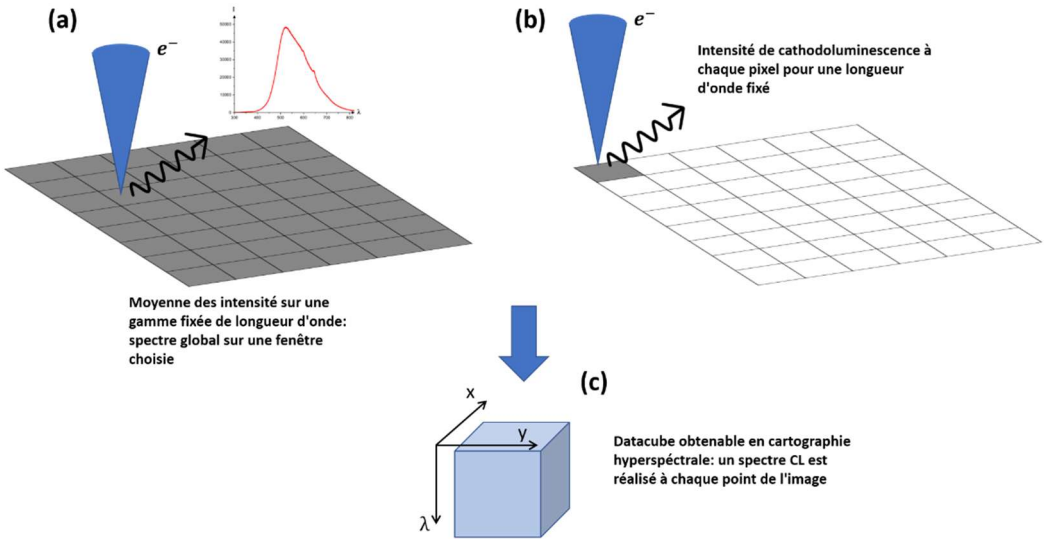

Figure II-17 Schémas représentant les 3 modes d'utilisation en cathodoluminescence. (a) Mode spectroscopie, (b) Mode cartographie, (c) Cartographie hyperspectrale

- Le mode spectroscopie : Ce mode permet d'obtenir des spectres correspondant à l'intensité de photons récoltés en fonction de la longueur d'onde. Ce mode permet d'avoir des informations caractéristiques du matériau telles que l'énergie du gap, la présence éventuelle de défauts et de manière générale de caractériser la signature optique d'un matériau si celui-ci est luminescent. Le spectre obtenu correspond à la dimension de la surface sondée par MEB pouvant varier de 100x100 µm² à 50x50 µm². La Figure II-18 montre un exemple concret de ce mode sur un échantillon de GaN, le spectre de cathodoluminescence est pris à un grandissement x4 500.

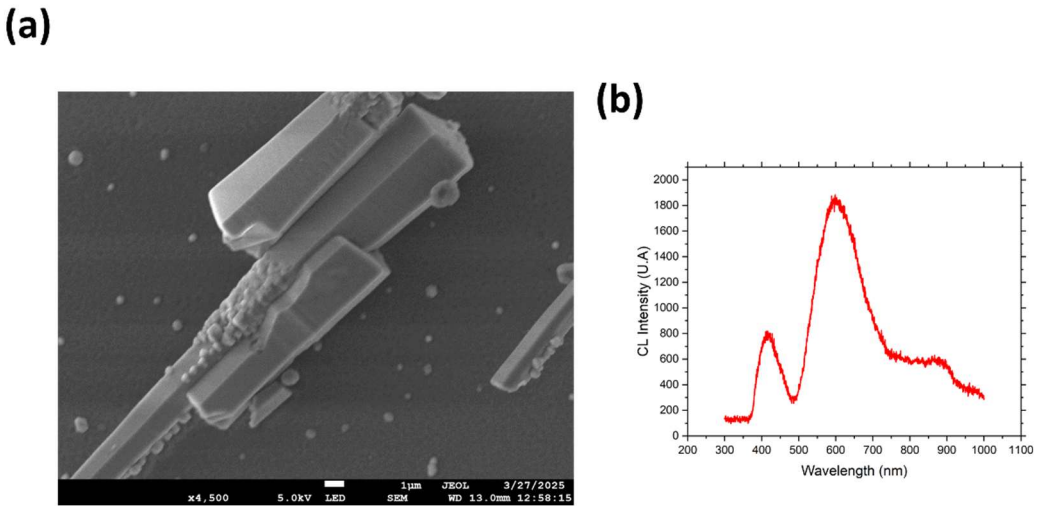

Figure II-18 (a) Image d'un échantillon de GaN prise au MEB. (b) Spectre de cathodoluminescence moyenné sur toute la surface prise au microscope.

- Le mode imagerie : dans ce mode, on fixe la longueur d'onde puis on collecte uniquement l'intensité lumineuse à chaque point balayé par le faisceau électronique du MEB. Le résultat est une image monochromatique (λ=constant) ou panchromatique (toute la gamme spectrale) de l'échantillon. Nous obtenons ainsi des informations sur les zones luminescentes en fonction de la surface de l'échantillon étudié et de la longueur d'onde choisie. Ce mode est illustré en Figure II-19 où l'on peut voir une image MEB d'une région du GaN comparée à une cartographie panchromatique de cette même région avec l'intensité de CL représentée en niveau de gris.

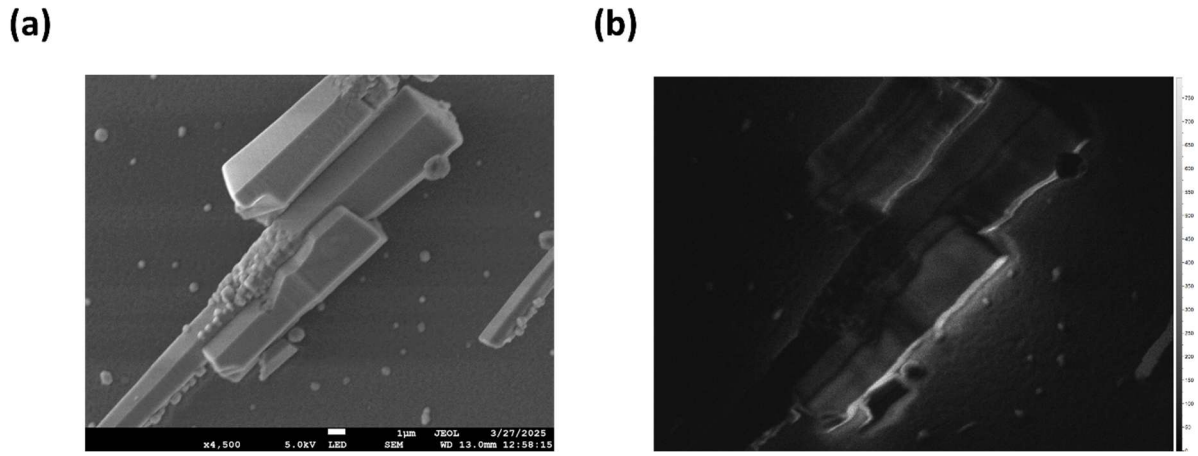

Figure II-19 Comparaison entre une image SEM d'un échantillon de GaN avec une image panchromatique prise en cathodoluminescence à droite. Les zones luminescentes apparaissent en blanc dans l'image CL

- Le mode hyperspectrale : dans ce mode, nous collectons un spectre CL à chaque pixel d'un maillage défini par l'utilisateur sur une image MEB de la zone considérée. Nous avons ainsi donc accès pour chaque pixel à une information spectrale résolue en longueur d'onde, donnant lieu à un cube de données.

Dans ces différents modes, nous avons un spectre de l'intensité de cathodoluminescence en fonction de la longueur d'onde λ selon les bornes choisies, c'est-à-dire $\frac{dI}{d\lambda} = \lambda$. Si l'on veut ajuster ces courbes avec d'autres fonctions telles que gaussiennes ou lorentziennes, il est préférable de travailler en énergie qui rend compte des transitions électroniques à l'origine du phénomène.

Il faut donc dans un premier temps convertir l'axe des abscisses en énergie, à l'aide de la relation classique de Planck-Eistein :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{2.23}$$

Avec E l'énergie en eV, h $\sim 6{,}63.10^{-34}\mathrm{J.s}$ la constante de Planck, et $c = 3.10^{8}\mathrm{m.s^{-1}}$ la célérité de la lumière dans le vide. Comme le montre cette relation, la conversion entre la longueur d'onde et l'énergie n'est pas linéaire, ce qui implique que les intervalles de valeurs ne sont pas répartis de manière équitable lors du changement de variable. Pour rendre compte de cela, il faut aussi corriger l'intensité, ce qui revient à exprimer dE, ce qui est possible à l'aide de la relation :

$$I(\lambda)d\lambda = I(E)dE \Leftrightarrow I(E) = \frac{I(\lambda)d\lambda}{dE} \tag{2.24}$$

Il est aussi possible d'exprimer $d\lambda$ à l'aide de la relation de Planck-Einstein :

$$d\lambda = \frac{-dE\lambda^2}{hc} \tag{2.25}$$

En injectant (22) dans l'équation (21) et en fixant l'intensité positive, on trouve le terme de correction sur cette dernière :

$$I(E) = I(\lambda)\frac{\lambda^2}{hc} \tag{2.26}$$

Sur la Figure II-20, nous pouvons observer un exemple illustrant la nécessité de passer par cette correction. En (a) sont tracées différents exemples de spectres asymétriques possibles après une expérience de cathodoluminescence, centrés à la même énergie avec différentes valeurs de FWHM. En (b), nous avons simplement converti l'axe des abscisses en énergie à l'aide de la relation (2.23), sans corriger l'intensité, ce qui a pour résultat de conserver le caractère asymétrique des spectres. Enfin, en (c), nous avons tracé ces spectres à la fois en convertissant l'axe des abscisses en énergie, et en appliquant la correction en intensité selon (2.26). Nous pouvons constater que suite à cette correction, les spectres apparaissent symétriques et présentent un caractère gaussien, mettant en évidence le caractère physique d'une transition de ce type.

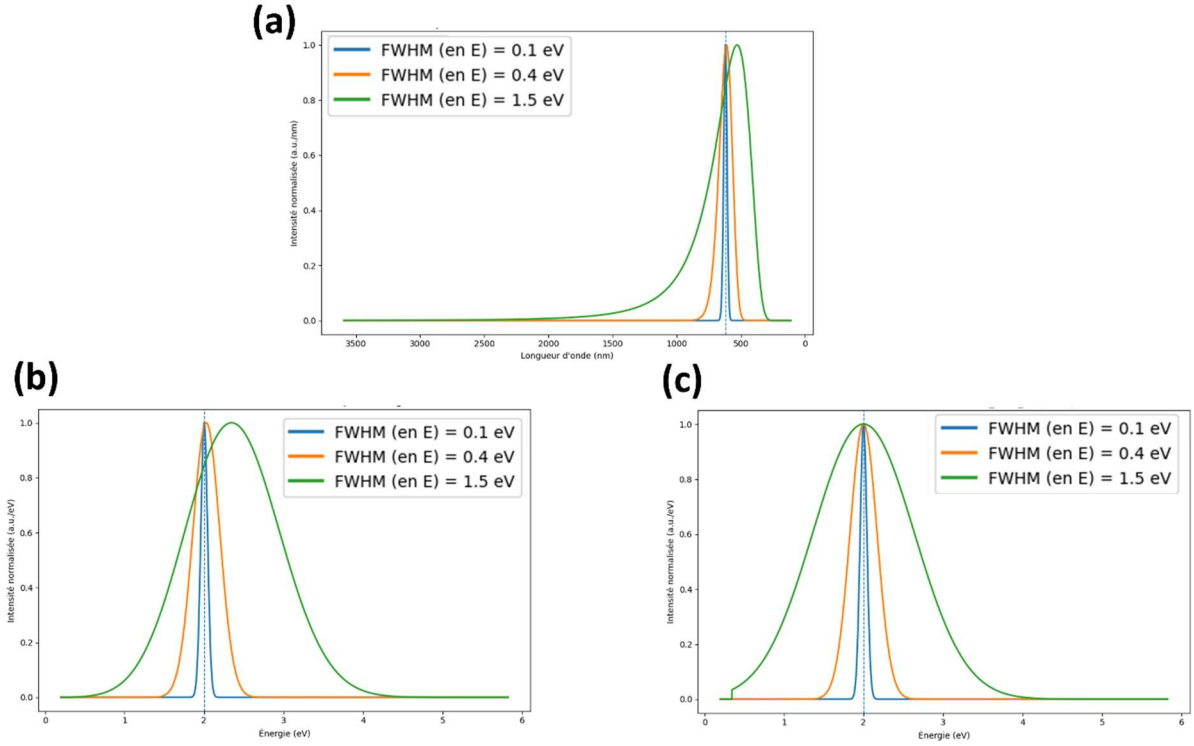

Figure II-20 (a) Fonctions centrées à 600 nm en longueurs d'onde pour différentes valeurs de FWHM (b) Conversion des gaussiennes en énergie sans corriger l'intensité (c) Conversion en corrigeant l'intensité, faisant apparaitre des gaussiennes symétriques.

En comparaison avec la photoluminescence, la CL possède donc l'avantage de pouvoir étudier la réponse optique d'un échantillon de manière très localisée spatialement et de modifier la profondeur de la zone étudiée. Cette propriété fait de cette technique un choix idéal pour cartographier les défauts cristallins ou étudier les variations locales de bande interdite en science des semi-conducteurs [Lethy et al., 2012; Torabi et al., 2022]. De plus, la CL permet de révéler beaucoup plus de chemins d'excitation possibles étant donné la nature de l'interaction. Les électrons peuvent avoir une énergie jusqu'à 30 keV en CL contrairement aux quelques eV d'un faisceau laser utilisé en PL.

Enfin, à partir des spectres d'émission, nous pouvons calculer les coordonnées chromatiques CIE 1931 afin de les placer sur un diagramme de chromaticité. Durant ces travaux, les calculs ont été réalisés à partir du programme SpectraChroma, développé en Python par Paolini [Paolini, 2021].

3.3. Instrumentation

Sur l'aspect expérimental, la partie CL consiste en plusieurs éléments ajoutés au dispositif MEB :

a) Miroir parabolique

Un miroir parabolique RPM200 possédant un trou (de l'ordre <mm) en son centre est placé entre le canon à électrons et l'échantillon, tel que montré sur la Figure II-21. L'ouverture dans le miroir permet de laisser passer le faisceau électronique jusqu'à la surface de l'échantillon, tandis que le miroir permet de réfléchir les photons émis vers un spectromètre. Le miroir nécessite donc d'être aligné de manière très précise en (x,y,z) afin que les photons récoltés après recombinaison soient collimatés vers le spectromètre. Il est à noter que l'encombrement du miroir parabolique dans la chambre du microscope impose une working distance d'environ 13mm lors des expériences de cathodoluminescence. Comme expliqué précédemment, ce paramètre va limiter la résolution atteignable en MEB classique.

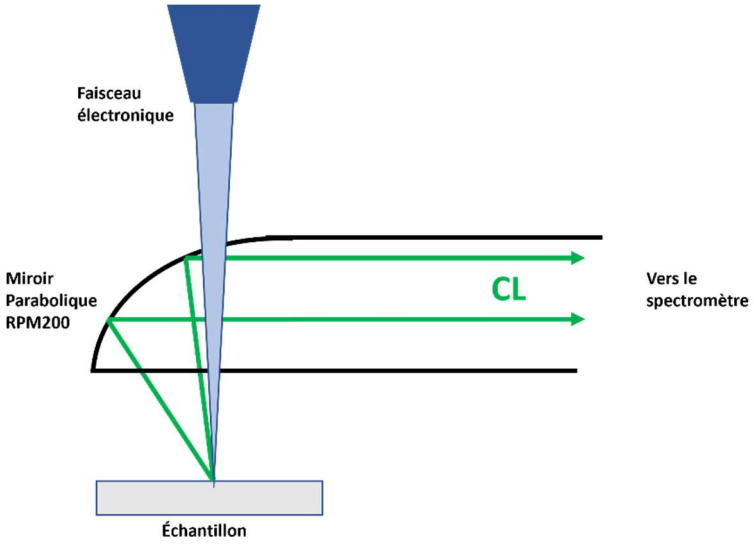

Figure II-21 Schéma représentant la géométrie du miroir parabolique RPM200 à l'intérieur du MEB

L'alignement du miroir à un rôle crucial sur l'intensité récoltée dans une expérience de cathodoluminescence. Pour le régler, il est préférable de travailler sur un échantillon possédant une forte luminescence. On se place ensuite en acquisition panchromatique en temps réel afin de maximiser l'intensité reçue puis on règle à la fois le miroir en X et en Y et la position de l'échantillon en Z à l'aide d'un menu affichant les pixels sur la caméra CCD traduisant la lumière atteignant cette dernière. Sur la Figure II-22, figurent trois exemples de visualisation des pixels sur la caméra en fonction des réglages de l'échantillon par rapport au miroir. En (a), les pixels forment un « U » indiquant que l'échantillon est trop bas, en (b), la forme est renversée et correspond à un échantillon trop haut. Enfin, en (c), la « tache » centrale est très petite et localisée, signifiant un réglage adéquat.

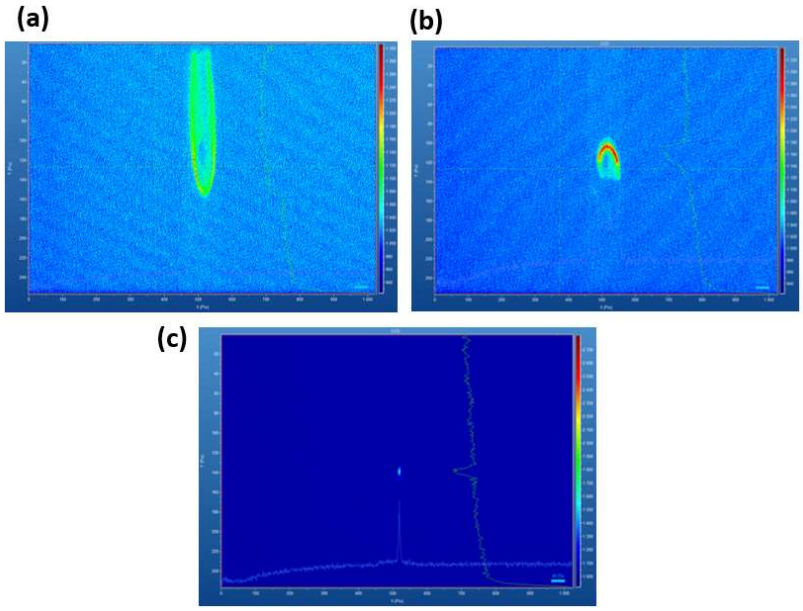

Figure II-22 Pixels présents sur la caméra CCD en fonction du réglage de la hauteur de l'échantillon. (a) échantillon trop bas. (b) échantillon trop haut. (c) échantillon correctement placé.

b) Spectromètre et caméras

Notre dispositif est équipé d'un spectromètre de la série iHR de la société HORIBA. Le spectromètre iHR320, de type Czerny Turner peut traiter des signaux allant de 150nm jusqu'à des longueurs d'onde de 40µm avec une résolution de 0.06nm en fonction du réseau de traits choisi. Plus le réseau est élevé, plus la résolution spectrale sera haute, tandis qu'un réseau plus faible implique une perte en résolution mais une largeur spectrale et intensité de signal plus grande. La disposition du spectromètre est détaillée dans la Figure II-23 (a) et (b).

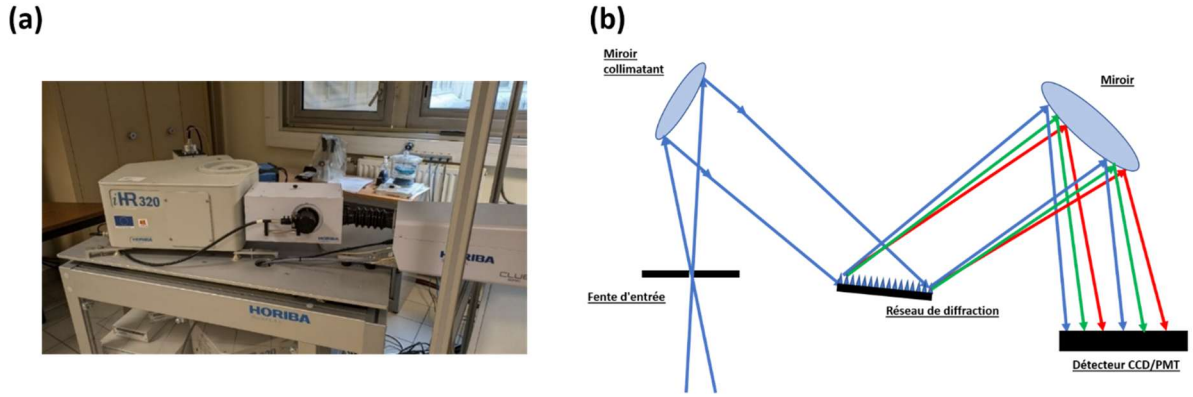

Figure II-23 (a) Photographie du spectromètre iHR320 mis en place à côté du MEB (b) Principe de fonctionnement d'un spectromètre Czerny-Turner.

Les deux types de capteur à notre disposition sont la caméra CCD, refroidie par effet Peltier pour limiter les bruits par effets thermiques, et le tube photomultiplicateur (PMT). Étant donné la différence de sensibilité, la caméra CCD est utilisée en mode

spectroscopie afin d'acquérir en une seule mesure une large gamme spectrale de longueurs d'onde, contrairement au PMT qui permet de cibler une réponse sur une valeur précise de longueurs d'onde à l'aide d'un monochromateur, que l'on préfèrera donc utiliser en mode cartographie monochromatique ou panchromatique.

4. Techniques de caractérisations structurales et chimiques

4.1. Photoluminescence

La photoluminescence est une technique de caractérisation optique qui consiste en l'excitation des niveaux d'énergie d'un matériau cible avec l'utilisation de faisceaux lumineux émettant à différentes énergies. Cette technique est analogue à la cathodoluminescence dans son principe d'excitation, mais les énergies utilisées sont plus faibles qu'en CL (de l'ordre de quelques eV) donnant lieu à des chemins d'excitation différents. De plus, elle ne bénéficie pas de la résolution structurale.

Les expériences de photoluminescence se divisent en deux catégories. La photoluminescence d'excitation, où l'on fixe la longueur d'onde d'émission d'un matériau que l'on connait luminescent puis l'on fait varier la longueur d'onde d'excitation de la lampe. Cela permet de comprendre pour quelle longueur d'onde l'échantillon en question a la plus forte intensité d'émission ce qui reflète les transitions d'absorption. A l'inverse, la photoluminescence d'émission consiste à bloquer la longueur d'onde d'excitation et étudier l'intensité de luminescence du matériau émetteur en fonction de la longueur d'onde.

Les expériences de PL ont été réalisée au laboratoire CIMAP de Caen. Le dispositif consiste en une lampe émettrice entre les longueurs d'onde 240 nm et 1200 nm. L'installation est équipée d'un monochromateur permettant de sélectionner les longueurs d'ondes voulues. De plus, un hacheur optique permet d'optimiser le rapport signal/bruit de l'expérience en coupant le signal à une certaine fréquence choisie par l'utilisateur de sorte à ce que les électrons puissent se désexciter après chaque processus.

4.2. Microscopie électronique à transmission

Au cours de cette thèse, nous avons eu recourt à un certain nombre de mesures en microscopie électronique en transmission (MET) afin de compléter nos résultats. Cette technique n'étant pas au centre de nos travaux, il n'est pas question ici de lister toutes les techniques possibles à effectuer à l'aide d'un MET, mais d'en faire une brève

introduction soulignant les procédés que nous avons utilisés. Enfin, les analyses en MET présentes dans ce travail ont été réalisées au laboratoire CIMAP de Caen.

Principe de base

Les analyses au MET se font sur un échantillon d'une épaisseur inférieure à 100 nm. Cette dimension permet aux faisceaux électroniques, générés par un canon à électrons et dirigés par un réseau de lentilles analogue à celles du MEB, de traverser l'échantillon. En traversant ce dernier, les électrons seront diffractés par une famille de plans (hkl) constituant la maille et ensuite convergeront en un point dans le plan focal de la lentille objective du réseau, permettant l'observation de la zone sondée.

Le MET possède deux modes principaux d'imagerie. Le « mode diffraction », permet l'obtention des figures de diffraction respectant la loi de Bragg. Ces figures donnant des informations sur le réseau réciproque du matériau, permet d'identifier sa cristallographie à l'aide des informations obtenables comme la distance inter-réticulaire ou les valeurs d'angles entre les différents plans cristallographiques. La deuxième méthode d'imagerie est le « mode image », permettant cette fois ci l'obtention d'une image en niveau de gris mettant en valeur les variations de composition chimique et d'orientation cristalline.

a) Préparation des échantillons

Les lames utilisées au MET sont préparées au préalable à l'aide d'un FIB afin d'obtenir les dimensions adéquates mentionnées en amont. Pour se faire, on dépose tout d'abord une couche de carbone et de platine de quelques nanomètres de sorte à protéger la surface d'intérêt. Le canon à ions est ensuite utilisé tout en inclinant de plus ou moins 1° l'échantillon de sorte à créer la lame. La dernière étape consiste à nettoyer la lame avec des inclinaisons plus fortes jusqu'à obtenir l'échantillon d'une épaisseur de l'ordre de 60nm.

b) Tomographie électronique

Il peut être compliqué de discerner différentes phases cristallines présentes dans un matériau si l'on se limite à un cliché de diffraction dans une seule direction. Pour pallier ce problème, la technique de diffraction par tomographie est utilisée. Cette dernière consiste à faire pivoter l'échantillon analysé dans plusieurs directions afin d'obtenir des figures de diffraction pour différents angles. L'ensemble des clichés est

ensuite compilé dans un fichier 3D permettant de reconstituer l'espace réciproque dans les 3 directions de l'espace, dans l'objectif d'avoir une analyse beaucoup plus fine.

c) Instrumentation

Les expériences MET ont été réalisées sur deux appareils différents. Le MET JEOL ARM200F a été utilisé pour faire de l'imagerie et de l'EDX dont le principe sera expliqué plus tard dans ce manuscrit. Ces manipulations ont été effectuées par Xavier Portier au laboratoire CIMAP de Caen. Ce microscope est équipé d'un canon à électron FEG pouvant atteindre des valeurs de tension d'accélération de 200 kV. Les images obtenues via cet instrument ont été traitées et analysées à l'aide du logiciel DigitalMicrograph GMS3 de la compagnie GATAN.

Les expériences de tomographie ont été réalisées par Chris Leroux et Denis Pelloquin, tous deux du laboratoire CRISMAT de Caen, sur un MET JEOL JEM-F200. Ce dernier possède une gamme angulaire de tilt comprise entre -80° et 80°. Les clichés de diffraction en tomographie obtenus, les données sont traitées via le logiciel PESTS2.0 permettant de compiler le tout dans un fichier 3D.

4.3. Spectroscopie Raman

a) Principe de base

La spectroscopie Raman est une autre technique de caractérisation optique permettant d'obtenir des informations sur la cristallisation des matériaux étudiés. Le principe de cette technique repose sur l'utilisation d'un faisceau lumineux dans le domaine UV-visible qui, après diffusion avec le matériau cible, permet de révéler des propriétés vibrationnelles du matériau. La diffusion Raman, en particulier, a été mesurée expérimentalement pour la première fois par Krishnan et Raman en 1928 [Raman et al., 1928].

La diffusion Raman est un processus inélastique. De manière similaire à ce qui a été expliqué en amont dans le cas des électrons, il n'y a pas de conservation d'énergie entre la lumière incidente et celle diffusée par le réseau cible. En envoyant une source monochromatique qui possède une fréquence de valeur ν_0 sur le matériau cible, cette lumière diffusée produira différents signaux de fréquence ν_0- ν et ν_0+ν, respectivement appelée Stokes et anti-Stokes. Ce phénomène est illustré sur la Figure II-24.

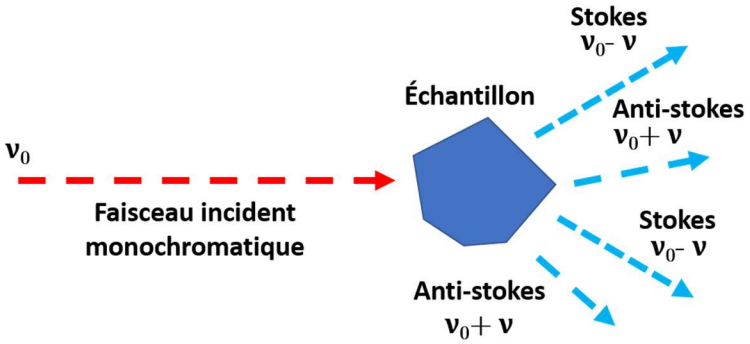

Figure II-24 Schéma représentant le principe de diffusion Raman sur un échantillon quelconque.

Ces fréquences sont liées aux vibrations dues à l'interaction entre le faisceau et les différentes structures du matériau, et en mesurant la différence entre ces dernières et la fréquence initiale ν_0 (en cm^{-1}), nous pouvons avoir accès à de nombreuses informations structurales. Il est à noter que ce phénomène est en compétition avec la diffusion Rayleigh où il n'y a pas de variation de fréquence : environ un photon sur 10^6 est diffusé inélastiquement.

Classiquement, la diffusion Raman s'explique par la création de moments dipolaires dans le matériau. En effet, le faisceau incident peut être décrit par un champ électrique $\vec{E}$ qui a pour expression :

$$\vec{E} = \overrightarrow{E_0}\cos(2\pi\nu_0 t) \tag{2.27}$$

Avec $\overrightarrow{E_0}$ l'amplitude maximale du champ, ν_0 la fréquence initiale et t le temps. Ce champ électrique aura pour effet de déformer le nuage électronique des structures du cristal, ce qui aura donc pour conséquence d'engendrer un moment dipolaire $\vec{p}$ dû à la réorganisation des charges. En négligeant les termes d'ordres supérieurs, ce moment dipolaire s'écrit :

$$\vec{p} = [\alpha]\vec{E} = [\alpha]\overrightarrow{E_0}\cos(2\pi\nu_0 t) \tag{2.28}$$

Où $[\alpha]$ représente le tenseur de polarisabilité. C'est un tenseur de rang 2 décrivant la capacité du nuage électronique à se déformer. La vibration engendrée dans le cristal peut être modélisée par une oscillation de fréquence propre ν dont l'oscillation de la coordonnée normale q se note :

$$q = q_0\cos(2\pi\nu t) \tag{2.29}$$

Où q_0 correspond à l'amplitude maximale de la coordonnée normale q. En écrivant le tenseur de polarisabilité au premier ordre, ce dernier s'écrit :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + [\alpha']q \tag{2.30}$$

En insérant l'équation (29) dans (27), le moment dipolaire devient :

$$\vec{p} = [\alpha_0]\overrightarrow{E_0}\cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}[\alpha']\overrightarrow{E_0}q[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t] \tag{2.31}$$

D'où il est possible de constater que le moment dipolaire s'écrit par la somme de trois termes en fréquence, à savoir un terme en ν_0, un terme en $\nu_0 + \nu$ et un terme en $\nu_0 - \nu$. Ils correspondent respectivement à la diffusion Rayleigh et Raman (anti-stokes, stokes).

b) Instrumentation

L'instrument utilisé durant nos travaux est un LabRAM Soleil du constructeur HORIBA, une image de ce dernier est visible sur la Figure II-25 . Ce spectroscope contient 3 lasers de longueurs d'onde 325 nm, 532 nm et 785 nm. Ce spectroscope est couplé à un microscope optique permettant de pointer les zones souhaitées de l'échantillon analysé avec une résolution de l'ordre du micromètre.



Figure II-25 Image du LabRAM Soleil utilisé pour nos expériences de spectroscopie Raman.

De manière similaire à la cathodoluminescence, nous pouvons effectuer des mesures Raman en mode spectroscopie, ou effectuer des cartographies hyperspectrale sur les zones souhaitées.

4.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie, dites EDS ou EDX, est une technique de caractérisation chimique très courante en microscopie électronique. Cette technique se base sur la génération de rayons-X caractéristiques pour chaque élément

suite à un bombardement électronique. Le processus se divise principalement en 3 étapes comme illustrées en Figure II-26:

- **Ionisation** : Suite au bombardement électronique, les atomes dans le volume d'interaction vont être ionisés et un électron de niveau profond se retrouvera éjecté, à condition que l'énergie du faisceau E_0 soit supérieure à celle de l'énergie de liaison de l'électron dans sa couche électronique.
- **Désexcitation :** Un trou d'électron est créé suite à l'éjection précédemment mentionnée, un électron d'énergie supérieure va se désexciter pour combler ce trou. C'est ce qui est imagé sur la Figure II-26 (b)
- **Émission :** Le processus de désexcitation émet des rayonnements X afin de compenser l'excès d'énergie. L'énergie de ce rayon X est caractéristique de l'élément et de la couche électronique de l'électron. Ce phénomène est montré en Figure II-26 (c)

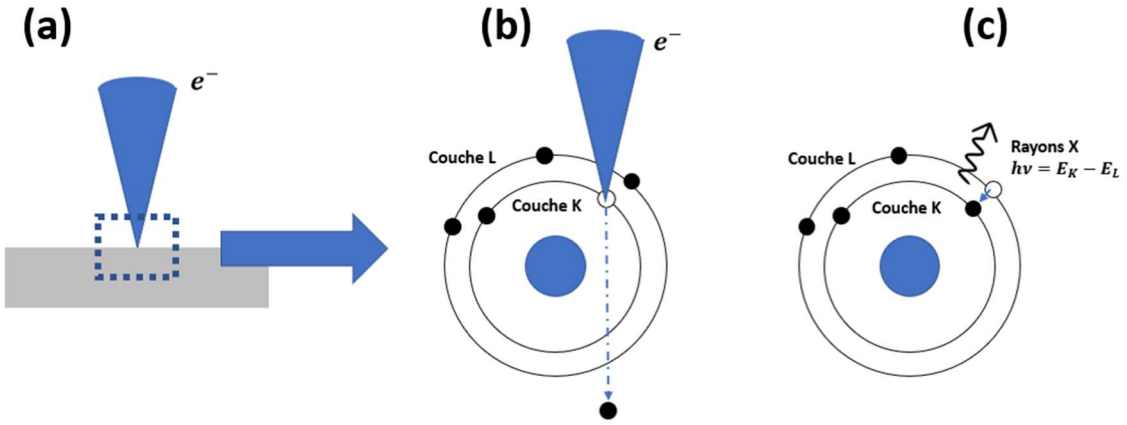

Figure II-26 Diagramme représentant le processus de création de rayons X par excitation électronique.

Ce processus est en compétition avec un autre chemin de désexcitation possible créant des électrons Auger. Pour ce mécanisme, le transfert d'énergie ne se fait non plus à l'aide de rayon X, mais avec l'éjection d'un autre électron de la couche supérieure. Dans le cas présenté dans la Figure II-26 montrant les couches électroniques K et L, un électron serait éjecté de la couche L avec une énergie $E_{cin} = E_K - 2E_L$. La probabilité d'occurrence entre les deux phénomènes évolue avec le numéro atomique Z des éléments, de manière croissante pour les rayons X, et décroissante pour les électrons Augers [Tolani, 2000] comme montré en figure 20.

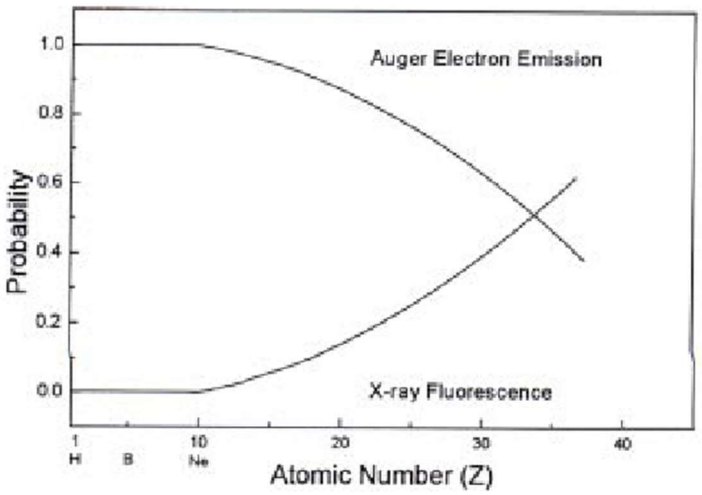

Figure II-27 Probabilité de relaxation entre les électrons Auger et les rayons x pour un électron de la couche K vacant. Tiré de [Tolani, 2000]

La qualification des éléments se fait donc en triant l'intensité des électrons en fonction de leur énergie à leur arrivée sur un détecteur à semi-conducteur. Plus l'élément est lourd, plus il existe de transitions possibles des couches extérieures (M,N..) aux couches plus proches du noyau (K,L..) de telle sorte que l'on associe des lettres grecques à chacune d'entre elles. En guise d'exemple, dans le cas du sodium, une transition d'un électron L à un trou vacant de la couche K se nomme Kα et vaut 1041eV, tandis que celle provenant de la couche M vers la même couche K sera la transition Kβ valant 1071eV. De ce fait, il existe une très grande variété d'énergies caractéristiques dues au nombre d'éléments et de transitions existantes. Couplée à la faible résolution de la technique, de l'ordre de 120 eV dans des conditions idéales d'analyse, la quantification des éléments s'en retrouve beaucoup plus compliquée et moins fiable en EDS où d'autres techniques sont préférées. Elle a cependant l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre si l'on se limite aux informations qualitatives ou semi-quantitatives.

5. Traitement d'image par ImageJ

Pour étudier les propriétés et changements morphologiques de nos divers échantillons, nous avons utilisé le logiciel de traitement d'image ImageJ. ImageJ est un logiciel écrit en java et développé en 1997 par les National Institutes of Health[Schneider et al., 2012]. Il a la particularité d'être un logiciel libre, permettant de nombreuses modifications utilisateur et l'intégration d'un très grand nombre de plugins utilisables pour le traitement d'images.

Les images traitées sont issues des analyses MEB et/ou CL réalisées dans ce travail. Selon la problématique, nous avons utilisé des images obtenues avec un détecteur de SE ou de BSE. En effet, le contraste chimique s'appréciant plus facilement qu'un

contraste topologique, peut présenter beaucoup de nuances sur des échantillons facettés, ce qui peut rendre la séparation avec le substrat complexe pour le logiciel. L'échelle du grossissement étant présente sur l'image, nous pouvons directement l'indiquer dans le logiciel afin que nos résultats soient convertis des pixels aux micromètres. Après cela, différents traitements peuvent être réalisés afin de rendre les processus d'identification plus aisés. Des opérations de filtrage (gaussien, médian, etc..) sont par exemple applicables afin de réduire le bruit de nos images.

Les caractéristiques principales que l'on peut extraire à l'aide d'ImageJ vont de la surface totale occupée par nos objets à certaines propriétés d'identification. Les tailles peuvent être déterminées à partir de certaines hypothèses (diamètre équivalent à un disque ou ajustement par une ellipse) et des valeurs de surface pour chaque objet déterminables après seuillage. Des propriétés plus spécifiques, telles que la circularité ou la rondeur, peuvent être calculées. La circularité est un paramètre compris entre 0 et 1 décrivant à quel point une forme se rapproche d'un cercle parfait. Elle est définie comme :

$$\mathrm{C} = \frac{4\pi * \text{surface}}{\text{périmètre}^2} \tag{2.32}$$

Tandis que la rondeur évalue la proximité d'une forme avec un cercle après ajustement elliptique, selon la formule :

$$\mathrm{R} = \frac{4 * \text{surface}}{\pi * \text{axe majeur}^2} \tag{2.33}$$

Un exemple de traitement typique est montré sur la Figure II-28. Nous pouvons y observer une image MEB présentant un réseau de particules, et dont le seuillage permet d'extraire la taille de ces dernières (en considérant leur diamètre équivalent à un cercle) et une cartographie en fonction de leur circularité.

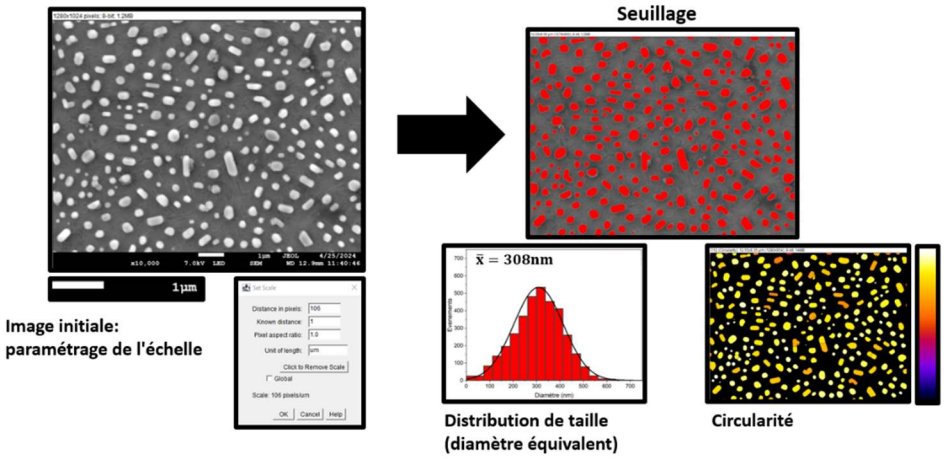

Figure II-28 Exemple de traitement d'image après utilisation de ImageJ. On part d'un cliché MEB dont on précise l'échelle, puis après seuillage, il est possible de déterminer des paramètres tels que la distribution de taille et la circularité.

Il faut cependant être vigilent sur les paramètres utilisés pour caractériser certains objets. Un exemple d'application sur différentes formes basiques est présenté en Figure II-29, on l'on a tracé un cercle, une ellipse, un triangle et un hexagone avec leurs différentes caractéristiques (surface, périmètre, circularité, rondeur). Le cercle tracé présente naturellement des valeurs de circularité et de rondeur très proches de 1. L'ellipse en vert foncé présente des valeurs plutôt éloignées de 1, témoignant de l'importance du rapport entre le périmètre et la surface dans le calcul de ce paramètre. Il en va de même pour le triangle. En revanche, l'hexagone possède des valeurs très élevée malgré ses 6 côtés, car ces derniers influencent peu sur le rapport utilisé dans le calcul de rondeur et circularité, ce qui peut être trompeur suivant ce que l'on cherche à mettre en évidence.

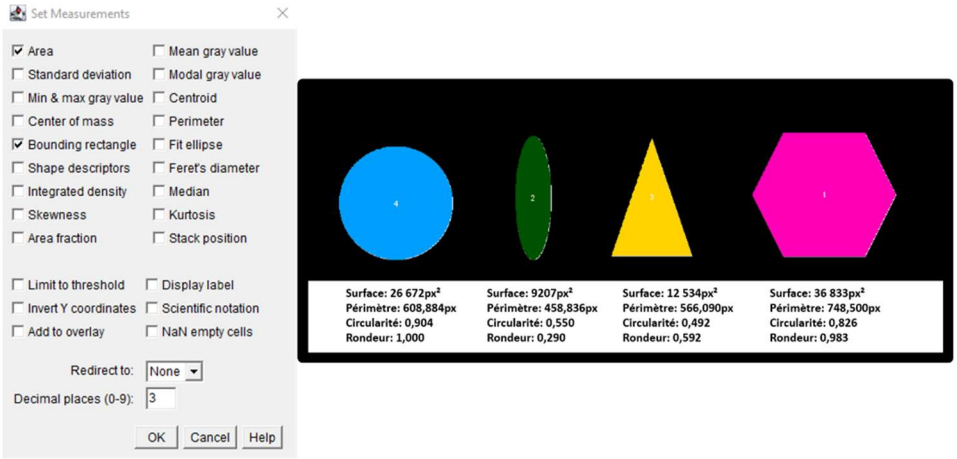

Figure II-29 Variables de mesures disponibles sur ImageJ et exemple d'utilisation sur des formes simples. Nous pouvons constater l'influence de la forme sur les valeurs de paramètres tels que la circularité.

Il est donc primordial de choisir les paramètres adéquats à la fois durant l'acquisition des images au MEB pour faciliter le comptage, puis sur ImageJ parmi les nombreux paramètres, afin de tirer le maximum d'informations possibles des images acquises. Dans la majorité de nos analyses qui suivront ce chapitre, le traitement d'image par ImageJ s'est fait avec un grandissement MEB de x5000 afin d'avoir une statistique correcte et d'éviter les effets de vignettage. Dans ces conditions, l'échelle implique une longueur de pixel de 19 nm de chaque côté.

6. Conclusion

Les propriétés luminescentes des vanadates de strontium et d'autres luminophores à large bande sont encore largement incomprises. Les techniques de microscopie électronique se révèlent être très intéressantes pour étudier les liens entre les microstructures et la réponse optique de ces matériaux qui semblent être un paramètre crucial comme nous l'avons déterminé en première partie. Pour étudier ces morphologies, nous utiliserons le logiciel de traitement d'image ImageJ ce qui nécessite dans un premier temps des images de bonnes qualité prises avec des paramètres d'acquisition adéquats tel qu'il a été explicité dans ce chapitre.

En particulier, les différents modes d'analyses en cathodoluminescence permettent à la fois de renseigner sur les spectres d'émissions caractéristiques de toutes nos couches minces, et d'investiguer en chaque point de la surface ces réponses en luminescence. Couplée aux autres techniques de spectroscopie telles que le Raman ou l'EDS, nous pouvons suivre l'évolution structurale et chimique de nos échantillons en fonction des différentes conditions d'élaboration et de recuit.

Chapitre III. Introduction au mécanisme de démouillage à l'état solide

Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie physique, telles que la pulvérisation magnétron ne sont pas faites dans des conditions d'équilibre, et par conséquent, les films déposés sont souvent dans des configurations métastables. Un apport d'énergie, typiquement thermique, suite au dépôt peut amener la structure de la couche mince à évoluer. Sous certaines conditions, une couche mince peut se rétracter et se fragmenter en structures discrètes à la surface. Ce phénomène est appelé démouillage à l'état solide (solid-state dewetting), par analogie avec le démouillage des liquides sur une surface solide [Rosen, 2004], bien que la physique derrière ce phénomène soit assez différente.

Le terme générique de « démouillage » concerne à l'origine la réduction de la surface de contact entre deux interfaces distinctes, dans le but de minimiser l'énergie du système considéré. L'origine thermodynamique du démouillage liquide et solide repose sur les mêmes concepts, la différence réside principalement dans la cinétique du processus, faisant appel à l'hydrodynamique pour les liquides, et la diffusion de surface pour les solides.

Le démouillage à l'état solide se produit généralement à des températures élevées, là où les contraintes thermiques ont un effet sur le système et où la diffusion d'atomes est favorisée afin de permettre la réorganisation du film à la surface. Il est souvent observé dans des systèmes métalliques ou semi-conducteurs et peut être exploité ou évité selon les applications visées dans les domaines de la microélectronique, des nanotechnologies et en science des matériaux

1. Thermodynamique du démouillage

1.1. Energie de surface

Le processus de démouillage à l'état solide sur film mince est motivé par la réduction de l'énergie de ce dernier, dû à son caractère métastable. En effet, le ratio surface-volume est plus avantageux en termes d'énergie de surface dans le cas d'une assemblée de particule sphériques plutôt qu'un film plan. L'énergie de surface γ correspond au travail W nécessaire pour créer une unité de surface A dans un matériau à température et pression constante [Marcus et al., 2019] :

$$\gamma = \left(\frac{\partial W}{\partial A}\right) \tag{3.1}$$

Le coût en énergie peut se comprendre en raisonnant en termes de liaisons atomiques constituant le solide considéré. Créer une surface revient à couper des liaisons, augmentant l'énergie de ces dernières contrairement aux atomes de cœur pour lesquels toutes les liaisons requises sont satisfaites.

1.2. Condition d'équilibre nécessaire au démouillage

La condition d'équilibre est une compétition entre trois énergies de surface, qui sont représentées sur la Figure III-1 : celle du film déposé avec l'atmosphère ambiante (notée fa « film-atmosphère »), celle du substrat avec l'atmosphère ambiante (notée sa « subsrate-atmosphère ») et enfin celle de l'interface entre le film et le substrat (notée fs « film-substrat »). L'équation de Young décrit cet équilibre selon :

$$\gamma_{sa} = \gamma_{fs} + \gamma_{fa}\cos(\theta) \tag{3.2}$$

Avec θ l'angle d'équilibre au point de contact entre le film, le substrat et l'atmosphère ambiante.

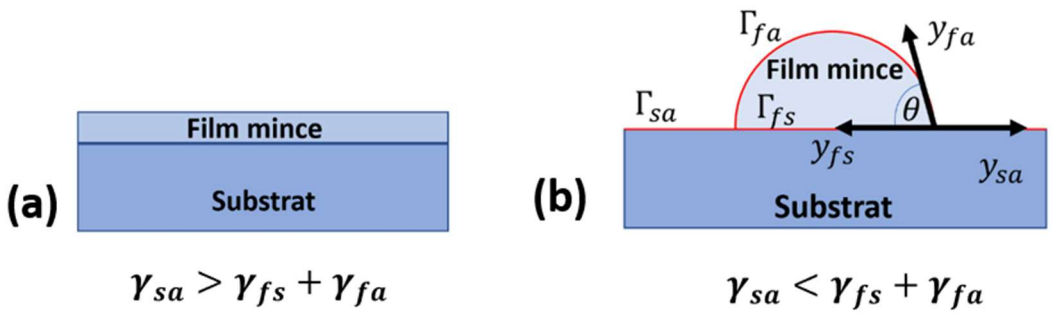

Figure III-1 Forme finale atteinte suivant les conditions d'équilibres possibles. (a) Le cas où $\gamma_{sa}>\gamma_{fs}+\gamma_{fa}$ (mouillage total) (b) Le cas où $\gamma_{sa}<\gamma_{fs}+\gamma_{fa}$ (démouillage).

Cette relation est valable dans le cas le plus simple, où l'énergie de surface du solide est isotrope. Il en ressort alors deux possibilités :

- Si $\gamma_{sa} > \gamma_{fs} + \gamma_{fa}$, alors l'angle d'équilibre est nul (θ=0), il n'y a pas de démouillage et la forme d'équilibre est un film continu.
- Si $\gamma_{sa} < \gamma_{fs} + \gamma_{fa}$, alors l'angle d'équilibre est différent de 0 et le démouillage peut avoir lieu. La couche mince pourra évoluer vers une forme d'équilibre à l'aide d'un apport d'énergie extérieur. Un exemple de cette évolution avec une forme d'équilibre hémisphérique est montré en Figure III-1 (b).

On peut ainsi définir l'énergie $W_d = \gamma_{fa} + \gamma_{fs} - \gamma_{sa}$ qui dicte l'évolution du démouillage d'un point de vue thermodynamique, et sa minimisation telle que :

$$\min W_d = \int_{\Gamma_{fa}} \gamma_{fa}(N) d\Gamma_{fa} + \int_{\Gamma_{fs}} \gamma_{fs}\, d\Gamma_{fs} - \int_{\gamma_{sa}} \gamma_{sa} d\Gamma_{sa} \tag{3.3}$$

Avec Γ_{fa} l'interface entre le film et l'air ambient, Γ_{fs} l'interface entre le film et le substrat et Γ_{sa} l'interface entre le substrat et l'air ambient [Bao et al., 2016]. Ces dernières sont tracées en rouge sur la Figure III-1 (b).

Le démouillage à l'état solide est un phénomène encore relativement mal compris. Il a d'ailleurs longtemps été considéré comme contraignant lors de l'élaboration de micro ou nano-système, mais il est possible d'en tirer profit afin de former de petites particules en grand nombre pour divers usages comme les capteurs [Mizsei, 1993] ou les catalyseurs [Randolph et al., 2007]. Tout ceci nécessite cependant de pouvoir contrôler précisément le démouillage en fonction des différentes variables telles que l'épaisseur du film, le substrat, la température et/ou le temps de recuit ou encore l'atmosphère du recuit. De plus, les énergies de surface mises en jeu (γ) sont souvent inconnues et ne permettent donc pas toujours de prédire ce phénomène.

De plus, la nature anisotrope des énergies de surface dans un cristal rend d'ailleurs la prédiction des morphologies résultantes complexe et constitue la principale différence avec le démouillage liquide. L'anisotropie de ces énergies découle de la définition énoncée en amont : un atome minimise son énergie quand il partage un certain nombre de liaisons avec ses premiers voisins. En créant une surface, on « coupe » ces liaisons, ce qui aura comme conséquence d'augmenter son énergie. On comprend donc selon la direction dans laquelle aura lieu la rupture de liaison, le nombre de liaisons brisées sera différent (plus le plan est dense, moins il y a de liaisons coupées), mettant donc en jeu des directions

préférentielles lors de la création des morphologies résultantes. Diverses méthodes ont vu le jour pour tenter de prédire les formes d'équilibres et seront expliquées plus tard dans cette partie, en plus de passer en revue l'importance de ces paramètres et les théories principales dictant la formation d'îlots par démouillage.

2. Cinétique du processus de démouillage

2.1. Initialisation du phénomène

Dans la grande majorité des travaux observant le démouillage à l'état solide, le phénomène se déroule en 3 étapes principales : (1) Une période d'induction, où la création de trous à la surface du film mince s'opère, (2) accumulation de matière sur le renflement créé, mettant progressivement le substrat à découvert, et (3) séparation de la matière et création d'ilots distincts. Chacune de ces trois étapes montre une forte dépendance aux différentes conditions d'élaboration et de recuit concernant le film mince [Mullins, 1957; Thompson, 2012; Leroy et al., 2016].

L'hypothèse la plus acceptée pour expliquer la formation des trous à la surface est celle tenant compte de la présence de joints de grains dans des films polycristallins. À notre connaissance, aucun mécanisme n'a été identifié à ce jour pour des films monocristallins. Dans ce mécanisme, des trous sont formés de manière spontanée sur le film dus à la présence de joints de grains énergétiquement défavorables, menant à une accumulation 3D de la matière et mettant progressivement le substrat à découvert.

Avant même la formation de ces trous, il a été montré qu'une réorganisation des grains durant la phase d'induction était nécessaire afin de réduire l'énergie du système au préalable. Durant cette phase, certains grains vont pouvoir croitre de manière plus ou moins homogène. Ce procédé dépendant fortement de la présence d'impuretés à la surface [Lücke et al., 1957]. Dès lors que cette réorganisation est terminée, une croissance de buttes à la surface peut avoir lieu due aux différences de coefficients thermiques entre le substrat et la couche mince, créant à l'interface une relaxation de contraintes. Cette explication a été proposée par Pennebaker suite à ses études sur le traitement thermique de film mince d'or [Pennebaker, 1969]. La relation donnant la contrainte ϵ_T ressentie par le film s'écrit de la manière qui suit :

$$\epsilon_T \approx (\alpha_s - \alpha_f)\Delta T + \epsilon_0 \tag{3.4}$$

Avec α_s le coefficient d'expansion thermique du substrat, α_f le coefficient d'expansion thermique du film mince et ΔT la différence de température entre celle atteinte par le traitement thermique et la température initiale quand le film subissait la contrainte ϵ_0.

2.2. Création de trous à la surface

Une fois la sélection des grains favorables effectuée, le sillonnement de ces derniers jusqu'au substrat fait apparaitre des trous à la surface. Plus exactement, si l'on se place dans le modèle 2D proposé par Srolovitz et Safran [Srolovitz et al., 1986] et montré en Figure III-2, au point où le grain de taille D=2R rencontre la surface, il y a une compétition avec l'énergie de surface du film mince γ_{fv} et celle du joint de grain γ_{gb} [Srolovitz et al., 1986]. Cette compétition existe dû à l'existence de joints de grains énergétiquement défavorable pour le matériau, l'énergie γ_{gb} correspondant à l'excès d'énergie causé par l'arrangement inadéquat d'atomes causé par ces joints de grain.

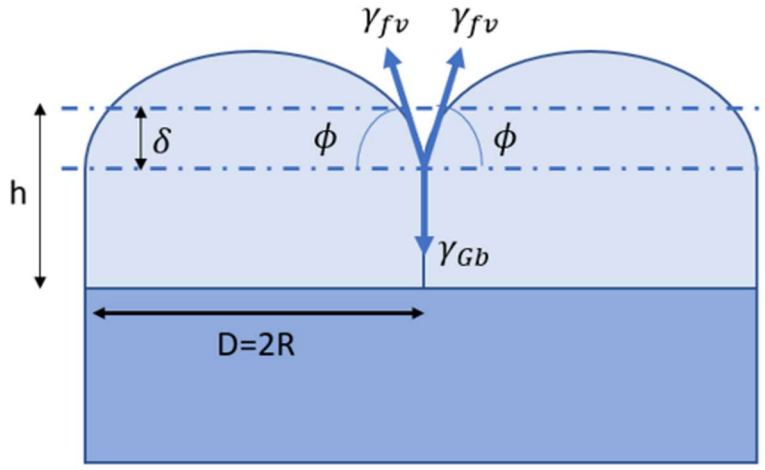

Figure III-2 Schéma du modèle 2D de la formation de trous à l'interface entre deux joints de grain proposé par Srolovitz et Safran.

Cette morphologie est caractérisée par l'angle ϕ où le joint de grain et la surface se rencontrent, selon la relation :

$$\phi = \sin^{-1}\left(\frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{fv}}\right) \tag{3.5}$$

Cet angle marque la création d'une rainure de hauteur δ caractérisée par la relation :

$$\delta = \frac{R(2 - 3\cos\phi + \cos^3\phi)}{3\sin^3\phi} \tag{3.6}$$

Comme illustré sur la Figure III-2, la formation des trous nécessite au préalable que la rainure se propage sur l'épaisseur du film jusqu'à atteindre le substrat qui se trouve à une distance h du sommet du grain. Cette situation conduit à la condition suivante :

$$\frac{R(2-3\cos\phi+\cos^3\phi)}{3\sin^3\phi} \geq h \Leftrightarrow R \geq \frac{3\sin^3\phi}{(2-3\cos\phi+\cos^3\phi)} h \qquad (3.7)$$

Plusieurs informations peuvent être obtenues en se basant sur ces conditions :

- Comme l'angle ϕ dépend de l'énergie du joint de grain γ_{gb}, alors tous les joints de grains ne donneront pas nécessairement lieu à la formation de trous
- La formation de ce processus est favorisée par de petites épaisseurs du film.

Ce phénomène de croissance de trous aux joints de grains a été mis en évidence et étudié pour des systèmes simples tels que l'argent [Jacquet et al., 2016] sur substrat de Si, le cuivre sur substrat de SiO_2 [S.-H. Kwon et al., 2011] ou l'or sur substrat de SiO_2 [J.-Y. Kwon et al., 2003].

2.3. Propagation des trous par capillarité

Lors de la création de rainures expliquées précédemment, des changements locaux de courbure s'opèrent sur le film mince. Les bords du point où se rencontrent le film mince, le substrat et l'atmosphère ambiants, -le point triple- ont une courbure plus élevée que le reste du film. Mullins [Mullins, 1957] a étudié ce mécanisme en considérant le potentiel chimique μ le long d'une surface, dans le cas d'un système isotrope, selon l'équation :

$$\mu(s,t) = \gamma K(s,t)\Omega \qquad (3.8)$$

Avec Ω le volume atomique et K la courbure moyenne. On comprend très bien avec cette formule qu'un changement de courbure implique un changement de potentiel chimique, car comme expliqué précédemment, un atome placé au sommet d'une vallée créée par une courbure ne satisfait pas le même nombre de liaisons qu'un atome dans le massif, et donc son énergie sera différente. Le schéma de la Figure III-3 met en image ce phénomène.

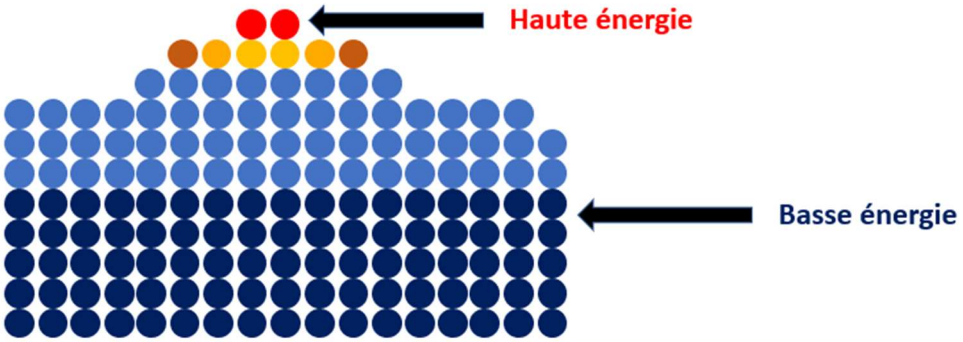

Figure III-3 Schéma représentant l'influence de la courbure sur l'énergie de surface d'une couche mince. Les atomes du bulk ont 8 liaisons, ils sont donc plus stables en termes d'énergie que les atomes en surface.

Pour minimiser sa courbure, et donc son énergie, les bords vont se rétracter vers le film mince, créant progressivement un renflement d'une part et une vallée creuse de l'autre. Le flux de matière J associé à ce phénomène de diffusion s'écrit avec la relation de Nernst-Einstein [Balluffi et al., 2005] :

$$J = -\left(\frac{D_s \gamma_f N_s \Omega}{kT}\right) \nabla_s K \tag{3.9}$$

Avec D_s le coefficient de diffusion, N_s le nombre d'atomes sur la surface concernée, Ω le volume atomique, k la constante de Boltzmann et T la température. Si un gradient de potentiel chimique est présent, cela s'exprime par un gradient de courbure d'où la matière tend à s'écouler pour minimiser son énergie. En prenant l'hypothèse proposée par Brandon & Bradshaw, qui consiste à supposer que le renflement est un demi-cercle de périmètre $s = \pi h$ tel que surligné sur la Figure III-4 (b), et à considérer une surface isotrope, l'équation devient :

$$J = -\left(\frac{D_s \gamma_f \nu \Omega}{kT\pi h^2}\right) \tag{3.10}$$

Avec ν la densité d'atome mobile. Ce phénomène est imagé en Figure III-4 (b) où nous avons illustré le renflement crée par rétractation de la matière.

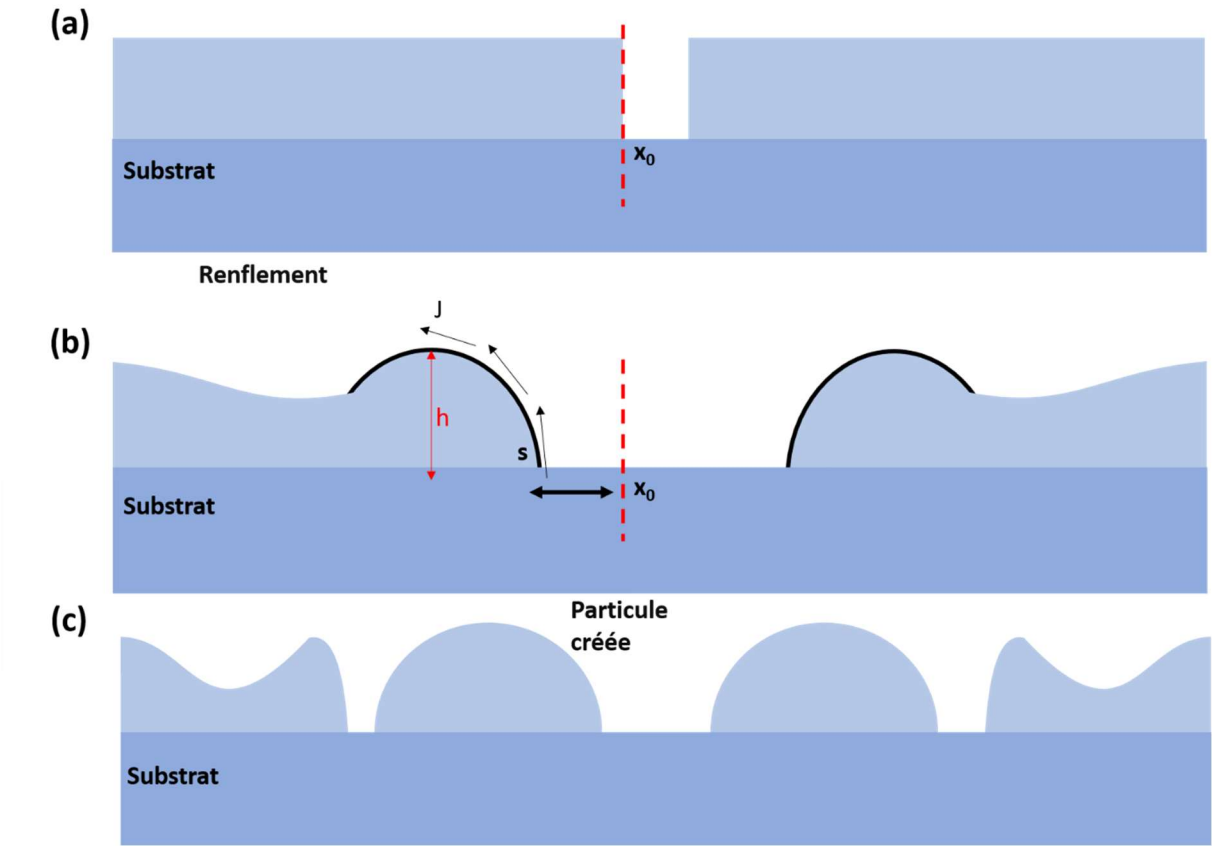

Figure III-4 Illustration en vue de coté de la rétractation de la matière lors du processus de démouillage. (a) Trou formé à la surface initialisant le phénomène de démouillage. (b) Rétractation de la matière avec un flux J dû à la différence de courbure au point triple. (c) Forme finale des nanoparticules créées.

En se basant sur le modèle de Brandon & Bradshaw, Zucker et ses collaborateurs ont proposé les relations suivantes pour décrire la distance parcourue par le renflement depuis la position initiales x_0 [Zucker et al., 2013] :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{B\pi^{\frac{5}{2}}}{2^{\frac{5}{2}}h^{\frac{3}{2}}x^{\frac{3}{2}}} \tag{3.11}$$

Et en intégrant :

$$x^{\frac{5}{2}} = \frac{5B\pi^{\frac{5}{2}}}{2^{\frac{5}{2}}h^{\frac{3}{2}}}t \tag{3.12}$$

En posant $B = \frac{D_s\Omega^2\gamma\nu}{kT}$ et h l'épaisseur du film mince après dépôt. Cette évolution de la position par rapport à la valeur initiale x_0 est aussi représentée en Figure III-4 (b). Au fur et à mesure que la matière s'accumule sur le renflement, le processus ralentit étant donné que la différence de courbure, moteur de la réaction, diminue, jusqu'à la formation de particules isolées comme illustré en Figure III-4 (c).

De ces formules, nous pouvons donc noter la dépendance par rapport à l'épaisseur initiale du film mince. Une mise en évidence, en vue de dessus par imagerie MEB, du démouillage type allant de la formation de trous favorisés par les joints de grain à l'accumulation de matière est visible Figure III-5, elle est tirée de l'étude de Jacquet et al. sur des couches minces d'argent déposés par pulvérisation magnétron.

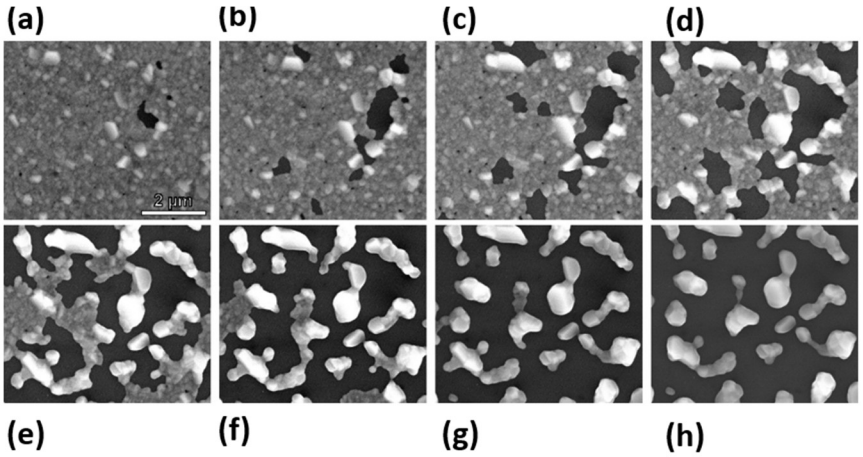

Figure III-5 Étape de démouillage, de la création de trous par joints de grains jusqu'à la formation de structures séparées sur 20nm d'argent et sous atmosphère d'oxygène. Tiré de [Jacquet et al., 2016]

Au fur que la matière s'accumule sur le renflement, l'accumulation de celle-ci devient de plus en plus lente, et la vallée créée devient de plus en plus profonde, jusqu'à finalement atteindre le substrat, séparant la couche mince et créant derrière des structures isolées. Cette étape est appelée « pinch-off ». Ce « pinch-off » se répète avec les structures résultantes jusqu'à former des morphologies stables.

Cette première approche rend le phénomène compréhensible, mais des divergences auront été observées plus tard, notamment par Jiran et Thompson [Jiran et al., 1992]. Ces derniers ont remarqué sur des films minces d'or des trous à la morphologie plus complexe, de type fractal. Ils en ont conclu que durant le processus de création de renflement, des perturbations peuvent apparaître donnant lieu à des structure en forme de « doigts », avec des inhomogénéités sur l'épaisseur de ceux-ci. De ce fait, un gradient de courbure apparaît sur les bourrelets, certaines parties se rétractant plus rapidement que d'autres et donnant lieu à des structures dendritiques. Ces structures peuvent à leur tour former des petits ilots sur la surface dus à un mécanisme semblable à une instabilité de Rayleigh-Plateau décrivant la réduction d'un cylindre en sphères isolées en réaction à une perturbation extérieure.

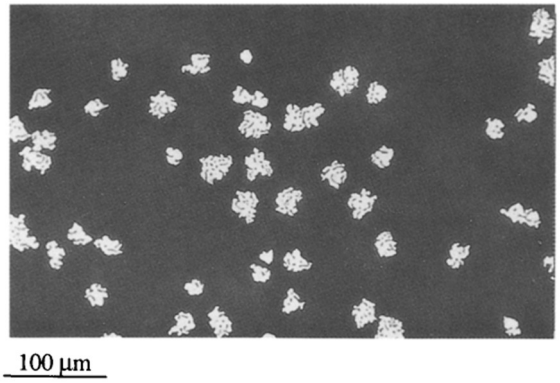

Figure III-6 Démouillage d'or sur substrat amorphe d'oxyde de silicium, mettant en valeur la forme de type "fractale" de propagation de trous. Extrait de [Jiran et al., 1992]

D'autres études ont mis en évidence des systèmes avec des résultats similaires, comme celle mentionnée en amont par Jang-Yeon Kwon et al. sur du cuivre sur substrat de SiO_2 recuit à 700°C durant différentes périodes pour rendre compte de l'évolution. Contrairement à leur analyse sur l'or, ils observent ces structures de type fractales lors de la formation de trous. Cependant, ils expliquent ce mécanisme par la concentration de lacunes plus élevée après dépôt par pulvérisation, favorisant la diffusion de matière, mais étant en désaccord avec la théorie précédemment décrite [J.-Y. Kwon et al., 2003].

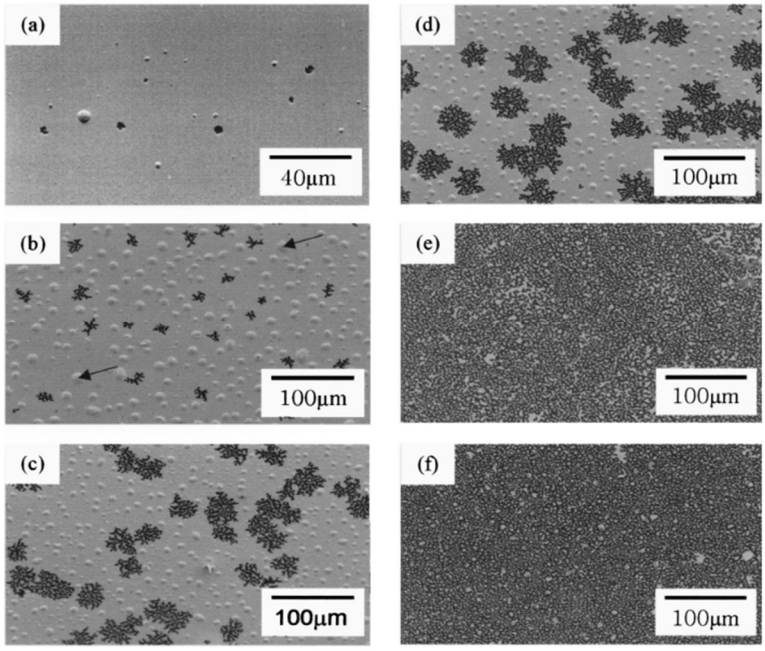

Figure III-7 Démouillage de l'or à 700°C dans un environnement d'hydrogène. Les images ont été prises à (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min et (f) 150 min. Tiré de [J.-Y. Kwon et al., 2003]

3. Variables influençant le processus de démouillage

Différents paramètres peuvent influencer le processus du démouillage à l'état solide. Étant donné la nature du déplacement de la matière, faisant appel aux mécanismes de diffusion, la température exacte choisie lors du traitement thermique, et le temps de celui-ci semblent être primordiaux, mais d'autres paramètres peuvent être impactants tels que l'épaisseur ou la nature du substrat. Pour mieux comprendre l'évolution du phénomène et des structures résultantes, il est donc important de lister les différentes études faites à ce sujet.

3.1 Température de recuit

La corrélation entre l'évolution du démouillage et la température de recuit a été recensée dans un certain nombre d'études. Il en ressort généralement que le traitement thermique affecte principalement la densité et la taille des ilots résultants. Ce comportement peut facilement être compris en termes d'énergie apportée au système. Si la température est trop basse, le film mince sera encore en pleine transition et les structures créées seront majoritairement de morphologie allongée et continue. En apportant assez d'énergie, et donc avec une température plus haute, la création d'ilots peut mieux se réaliser : les ilots à la surface sont plus petits et plus denses. Cela a été mis en évidence dans un certain nombre d'études sur de l'argent [Quan et al., 2017], [Abduvalov et al., 2023]. L'étude de Abduvalov et al. présentée en Figure III-8 concernant des films d'argent sur substrat de SiO_2 met en avant ce phénomène. Le démouillage a été initié par recuit RTA. Ils montrent qu'entre la température de dépôt et jusqu'à 700°C, l'évolution morphologique est encore à un stade intermédiaire et présente de nombreuses morphologies vermiculaires. Les formes d'équilibres ne sont qu'atteintes à partir de 800°C dans leur étude.

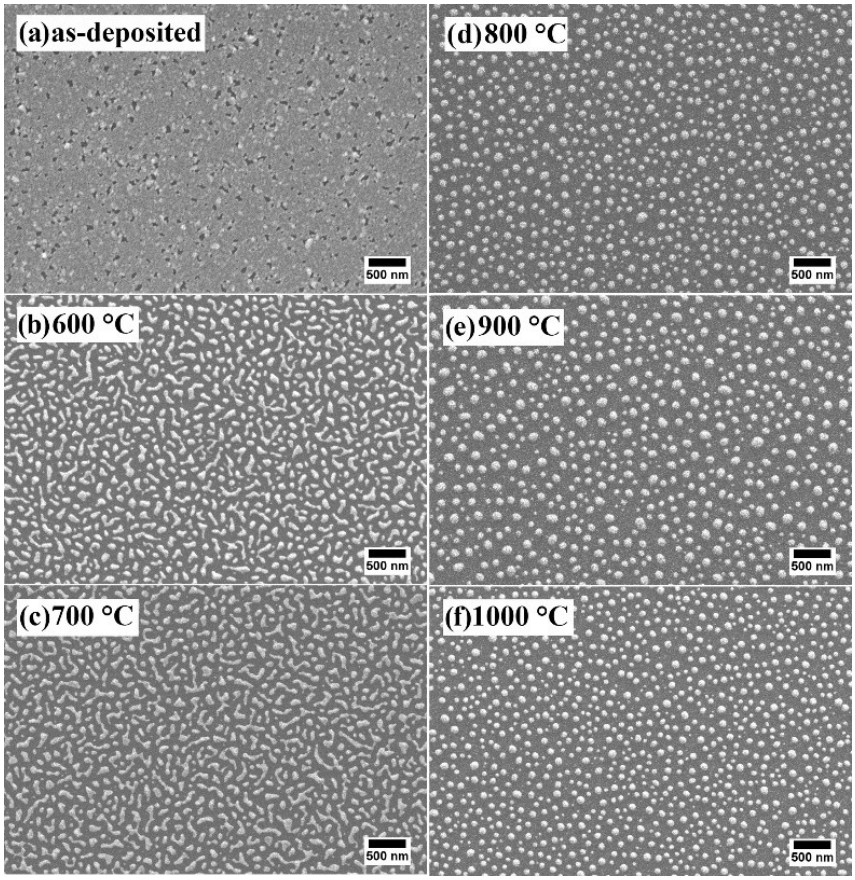

Figure III-8 Démouillage de film d'argent sur substrat de silice. Les températures de l'évolution du recuit sont données sur la figure. Extrait de [Abduvalov et al., 2023]

Cependant, il est important de noter qu'à de hautes températures, le démouillage peut entrer en compétition avec un phénomène de murissement d'Ostwald. En effet, le murissement d'Ostwald consiste en la coalescence des petites particules vers des plus grosses par diffusion d'atomes. À plus haute température, cette diffusion est favorisée, étant donnée par l'équation :

$$D_s = Ae^{-\frac{E_A}{kT_A}} \tag{3.13}$$

Avec A un facteur pré-exponentiel, E_A l'énergie d'activation de l'élément en question, k la constante de Boltzmann et T_A la température. Si la température est trop élevée, la diffusion sera suffisamment forte pour qu'au lieu de former de nouveaux îlots, la matière coalesce avec ceux déjà formés, à cause de la différence de potentiel chimique rendant les îlots larges plus favorables d'un point de vue énergétique. De ce fait, une très haute température peut conduire à une diminution de la densité et à une augmention de la taille des particules. De plus, Quan et al. notent qu'à des températures critiques, le substrat peut être fragilisé [Quan et al., 2017]. C'est ce qu'ils ont mis en évidence dans

leur étude du démouillage sur des couches minces d'argent de 20nm d'épaisseur, déposées sur de la silice. En augmentant la température au-delà d'une valeur critique T_C = 1173,15K, ils rendent l'interface substrat/film instable, et augmente les phénomènes de volatilisation de la couche mince, perturbant drastiquement la formation de microstructure à la surface, tel qu'illustré sur la Figure III-9.

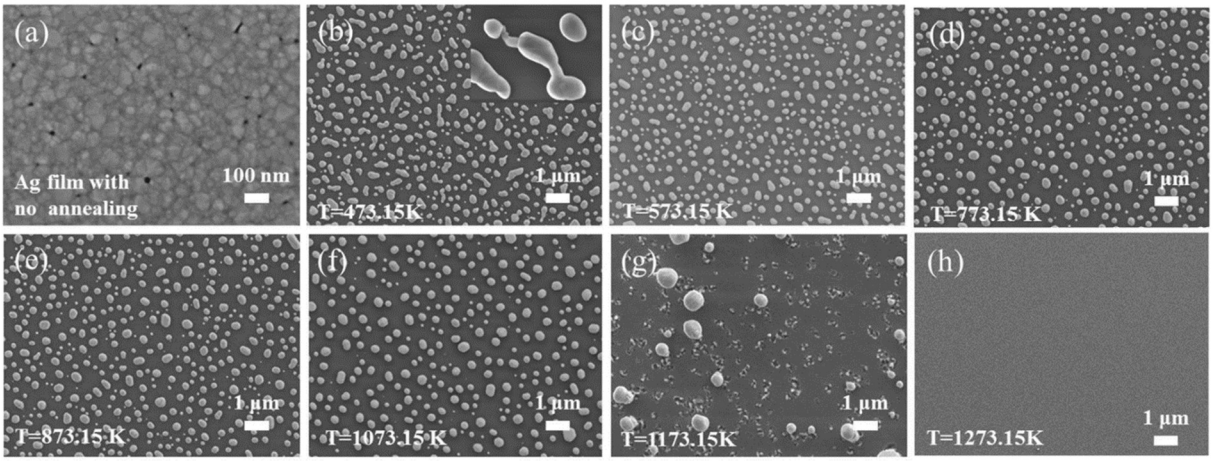

Figure III-9 Processus de démouillage sur un film mince d'argent de 20nm déposé sur substrat de silice, en fonction de la température. Les différentes températures sont indiquées dans le coin gauche de chaque image. Tiré de [Quan et al., 2017]

Nous pouvons donc résumer l'influence de la température sur le démouillage comme suit : plus la température est élevée, tout en restant inférieure à la température de fusion de la couche mince, plus le phénomène est accéléré, mais ce dernier pourra entrer en compétition avec d'autres processus de croissance. Ces phénomènes sont d'autant plus possibles que nous travaillons sur des couches minces, dont les températures de fusion sont généralement moins élevées que sur des matériaux massifs [Takagi, 1954].

3.2. Durée de recuit

L'influence du temps de recuit semble être analogue à celle de la température, et un équilibre entre ces deux paramètres doit être trouvé. Dans les faits, cela veut dire qu'une durée de recuit très longue aboutira à un démouillage incomplet si la température est insuffisante, et à l'inverse, un apport en énergie suffisant rendra possible un démouillage même à temps court. Dans leur article, Badan et al. étudient une couche mince d'argent de 80 nm déposée sur substrat de verre et recuite à 500°C [Badán et al., 2022]. Quelques micrographies de ces travaux sont présentées en Figure III-10. En faisant varier la durée du recuit (8min, 17min, 26min, 34min, 42min), ils constatent que 500°C est une température suffisante pour voir apparaître des îlots à la surface dès 8 minutes de recuit. La diminution de la densité et l'augmentation de la taille des particules dues

au murissement d'Ostwald est aussi vérifiée après des temps plus longs, comme en atteste la Figure III-10.

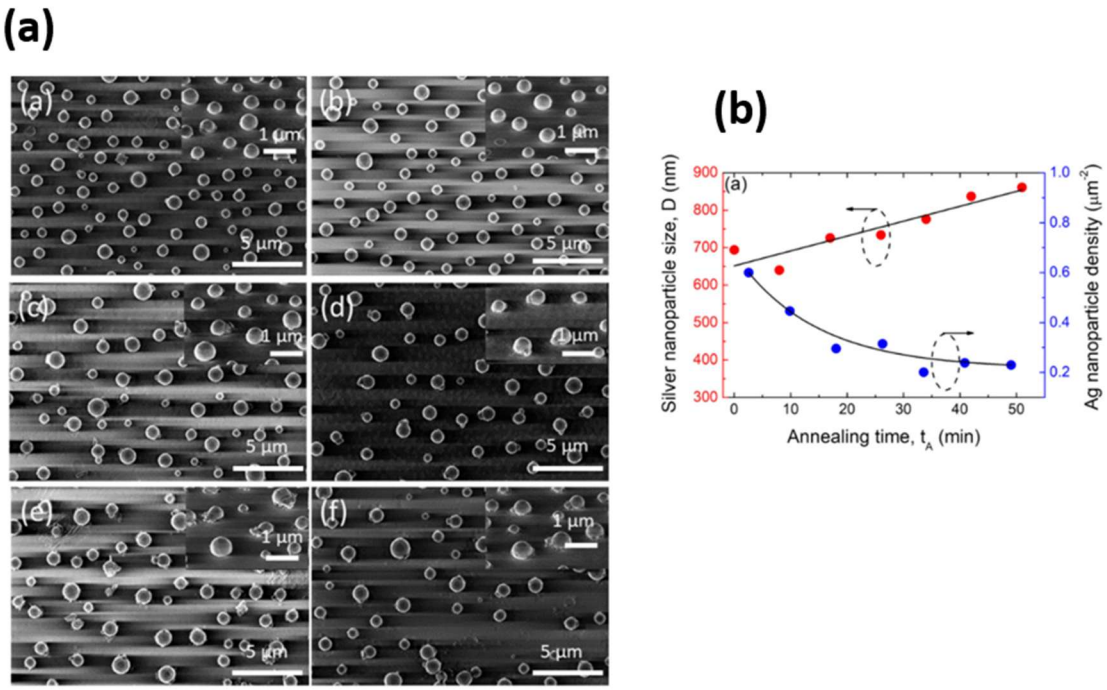

Figure III-10 (a) Démouillage d'une couche d'argent de 80nm à différentes étapes en fonction du temps à T=500°C. (a)=8 min, (b)=17 min, (c)=26 min, (d)= 34 min, (e)= 42 min, (f)= 51 min. (b) Évolution de la taille et de la densité des îlots créés en fonction du temps de recuit. Tiré de [Badán et al., 2022].

3.3. Épaisseur du film initial

Les équations régissant la formation de trous décrites en amont montrent l'importance de l'épaisseur initiale sur le processus. Comme expliqué précédemment, une rainure créée à l'interface entre deux joints de grains doit atteindre le substrat pour initier du démouillage à l'état solide. Nous nous attendons donc à ce que plus l'épaisseur de la couche mince soit faible, plus les trous seront facilement formés. Une étude menée par Presland et al. [Presland et al., 1972] met en évidence ce phénomène. Sur une série d'échantillons d'argent élaborés sur substrat de silicium avec différentes épaisseurs et recuits 30 minutes, ils ont mesuré la densité de trous créés à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

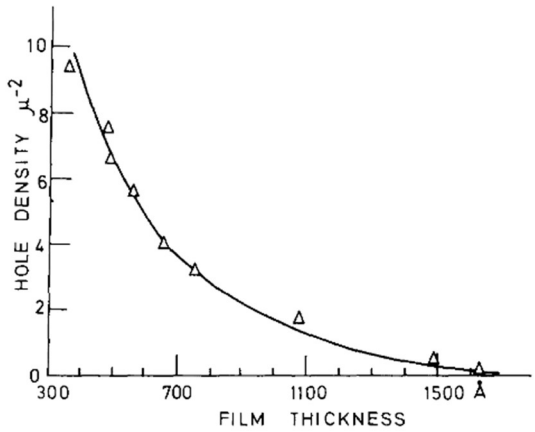

Figure III-11 Densité de trous en fonction de l'épaisseur sur un film mince d'argent déposé sur de la silice. Tiré de [Presland et al., 1972].

Comme le montre la Figure III-11, la densité de trous à la surface décroit très clairement avec l'épaisseur, en accord avec ce que l'on pouvait s'attendre. Sur la morphologie des îlots, il est généralement accepté qu'une épaisseur plus élevée donne lieu à des particules plus grosses et moins denses, comme montré sur l'or dans les travaux de Kojima et al. [Kojima et al., 2008] et dont les résultats sont montrés Figure III-12. Nous pouvons observer que les îlots formés à 5 nm (f) sont moins gros et plus denses que ceux formés à 30 nm (a). Leroy et ses collaborateurs concluent eux en une dépendance linéaire en h sur le diamètre des îlots, et en h^{-2} sur leur densité [Leroy et al., 2016].

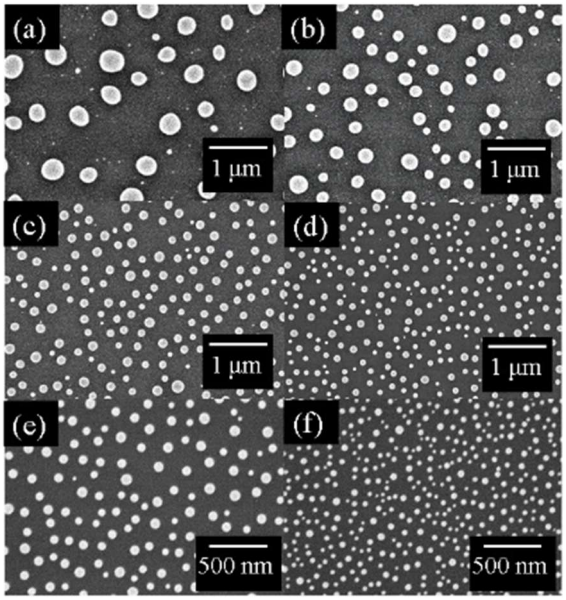

Figure III-12 Démouillage de film d'or par irradiation aux électrons. Les épaisseurs sont (a) 30nm, (b) 20nm, (c) 15nm, (d) 10nm, (e) 7.5nm, (f)= 5nm. Tiré de [Kojima et al., 2008]

Une étude plus poussée sur la température d'activation du démouillage en fonction de l'épaisseur a été réalisée sur plusieurs matériaux par Gadkari et ses collaborateurs [Gadkari et al., 2005]. Ces derniers ont étudié des films de Cu, Pt, Au et Ru sur substrat

de silice avec des épaisseurs allant de 10 à 100nm, visibles sur la Figure III-13. Ils ont chacun été recuits pendant 30 minutes à différentes températures jusqu'à noter l'apparition de trous sur le film mince (=5% du substrat découvert). Ils remarquent, pour chacun de ces matériaux, que la température nécessaire pour initier le démouillage augmentait systématiquement en fonction de l'épaisseur. Pour le cuivre par exemple, ils notent une présence de trous à moins de 100°C pour une épaisseur de 10nm, tandis qu'une épaisseur de 40nm requiert une température minimale de 400°C.

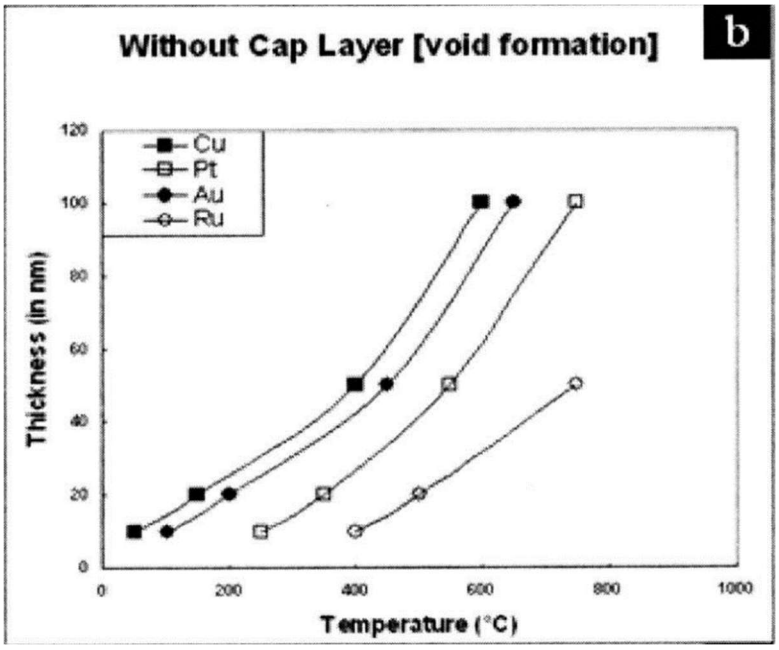

Figure III-13 Température d'activation du démouillae à l'état solide (déterminé par l'apparition de trous) en fonction de l'épaisseur pour différents matériaux. Tiré de [Gadkari et al., 2005]

3.4. Nature du substrat

Le phénomène de démouillage mettant en jeu les énergies de surface, notamment celle entre le film et le substrat, nous pouvons nous attendre à un effet important de ce dernier sur les morphologies finales atteintes. Des recherches sur le démouillage de films minces d'argent sur différents substrats par Tanyeli et al. tentent de mettre en lumière cette influence[Tanyeli et al., 2013]. Dans leurs expériences, des couches de 12nm d'Ag ont été déposées sur les substrats suivants : Si, Si_3N_4, SiO_2, ITO et AZO. Ces différents échantillons ont ensuite été recuits dans les mêmes conditions, à savoir 300°C durant 1h. Ils notent cependant des différences morphologiques et de densité remarquables selon les substrats, allant de formes sphériques pour les substrats de Si à des formes plus allongées avec l'utilisation du SiO_2 , tandis qu'avec un substrat comme l'AZO, la densité de particules formées est extrêmement faible. Selon eux, la conductivité thermique des différents substrats serait une des causes, conditionnant la température du film et donc

la cinétique de diffusion. D'autres travaux, notamment par Nsimama et ses collaborateurs, tentent de l'expliquer directement en terme d'énergie de surface [Nsimama et al., 2016]. En élaborant des couches d'or sur trois substrats différents, le TiO_2 amorphe, cristallin et du SiO_2, ils montrent que la cinétique de démouillage est à un stade plus avancé sur TiO_2 dû à l'énergie d'interface entre l'or et ce substrat qui est plus faible qu'avec le SiO_2.

D'autres paramètres influent sur la cinétique du processus, mais ne sont pas tous encore très bien compris. Parmi eux :

- La nature de l'atmosphère durant le recuit, des phénomènes d'adsorption pouvant influencer sur la diffusion des atomes à la surface pendant le démouillage, et aussi sur la formation de phases spécifiques si l'atmosphère est oxydante.
- Les défauts à la surface pouvant favoriser la création de trous.

4. Forme d'équilibre des îlots crées

Lors du démouillage en phase solide, les îlots formés tendent à évoluer pour atteindre leur forme d'équilibre, minimisant leur énergie de surface. Comme expliqué précédemment, dans le cas d'un matériau isotrope, les énergies de surface sont identiques dans chacune des directions (hkl) du cristal. En l'absence de direction préférentielle, la forme minimisant l'énergie totale est simplement celle pour laquelle l'interface substrat/film est la plus réduite, c'est-à-dire une sphère. Pour des matériaux anisotropes, les énergies d'interface ont des valeurs différentes suivant les directions considérées, résultant en des formes d'équilibres facettées. Pour prédire ces formes, la construction de Wulff est utilisée. Cette dernière consiste à considérer une énergie de surface dans les coordonnées polaires $\gamma_{hkl}(\theta, \phi)$ représentant l'anisotropie de l'énergie. La relation que l'on cherche à minimiser est donc :

$$\min \int \gamma_{hkl}(\theta, \phi)\, dS \tag{3.14}$$

Pour un matériau anisotrope, il existe donc une compétition entre la sphère et les directions préférentielles, ayant des énergies de surface plus basses que d'autres. En 1901, G. Wulff proposa une méthode pour prédire la forme d'équilibre d'un cristal [Wulff, 1901]. Sa méthode consiste à, tout d'abord, tracer la fonction $\gamma_{hkl}(\theta, \phi)$ dans toutes les directions des plans du cristal. Puis, en chacun des points créés, on trace le plan

perpendiculaire à la direction entre l'origine et $\gamma_{hkl}(\theta, \phi)$. L'enveloppe créée par ces plans perpendiculaires est la forme de Wulff, et représente la forme d'équilibre du cristal considéré [Barmparis et al., 2015]. Un exemple de cette construction est présenté en Figure III-14, pour une énergie de surface valant $\gamma(\theta)=1+0{,}3\cos(40)$.

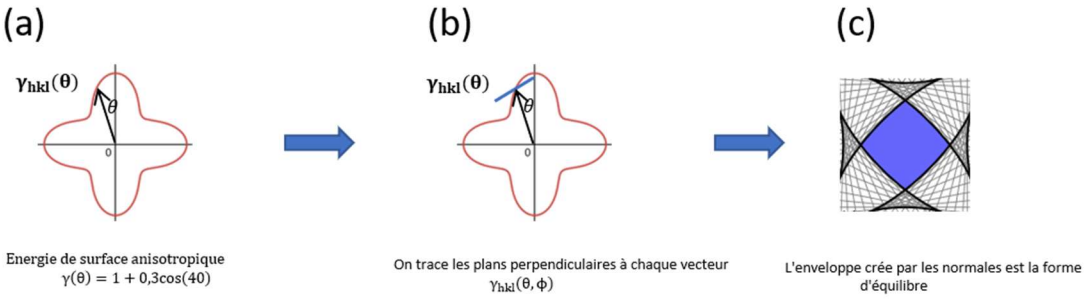

Figure III-14 (a) Energie de surface anisotrope $\gamma(\theta)=1+0{,}3\cos(40)$. (b) Plans perpendiculaires tracés pour chaque vecteur γ(hkl). (c) Forme d'équilibre créée par l'enveloppe fermée des perpendiculaires tracées. Adapté de [Marcus et al., 2019]

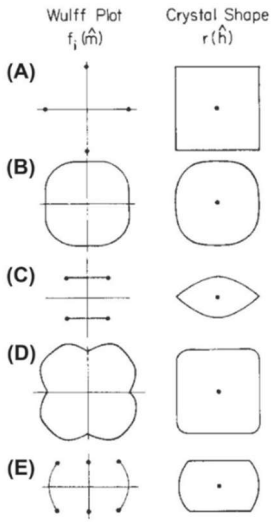

Figure III-15 Quelques exemples de formes d'équilibre par construction de Wulff. Tiré de [Dhanaraj et al., 2010]

D'autres exemples de construction de Wulff sont montrés en Figure III-15 où l'on peut observer que la forme d'équilibre résultante est très variable en fonction de l'allure de la fonction $\gamma_{hkl}(\theta, \phi)$ tracée dans toutes les directions.

Cette première approche ne donne la forme d'équilibre qu'en prenant en compte l'énergie γ_{fv} correspond au cas d'une particule unique sans substrat. Pour prédire la forme d'équilibre avec le substrat, la méthode de Winterbottom est nécessaire. Cette dernière énonce que pour n'importe quelle forme de Wulff, le point $\gamma_{hkl}(\theta, \phi) = 0$ (le centre de la forme) se trouve à une distance $\gamma_{sv} - \gamma_{fs}$ du substrat dans l'espace des coordonnées polaires. La Figure III-16 illustre comment une forme obtenue par la

méthode de Wulff interagit avec le substrat par construction de Winterbottom. Dans cet exemple, nous avons simulé une forme de Wulff à partir d'un cristal cubique avec les énergies de surface γ_{100}=1,2 eV.A^{-2}, γ_{111}=1,2 eV.A^{-2}, γ_{110}=1,15 et γ_{211}=1,14 eV.A^{-2}. La simulation a été réalisée en utilisant le package Python « Wulffpack »[Rahm et al., 2020].

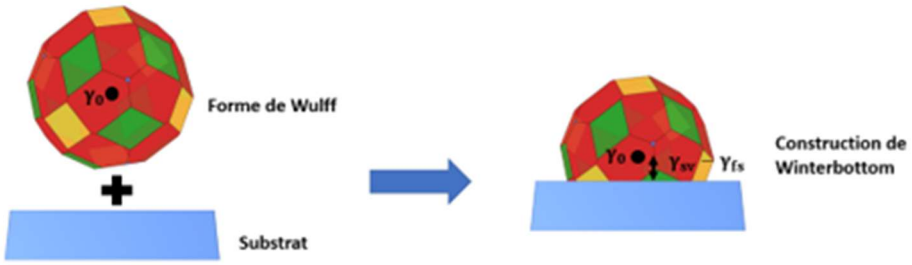

Figure III-16 Schéma représentant la construction de Winterbottom

Il existe cependant des cas où la construction de Winterbottom ne peut pas s'appliquer. Il n'est par exemple pas possible de déterminer un unique centre pour les constructions de Wulff ne possédant pas de centre d'inversion. La mise en évidence des formes de Winterbottom après démouillage a été effectuée sur quelques matériaux. Nous pouvons citer l'or par Müller et al. [Müller et al., 2013] sur substrat de SiN_X, dont ces derniers forment des particules de morphologie correspondantes à celles prévues par Wulff. Ces résultats sont visibles en Figure III-17.

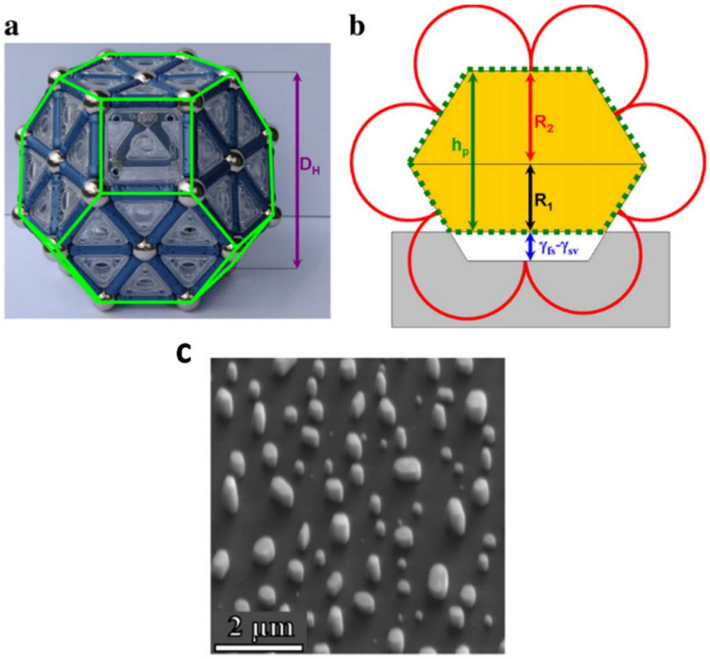

Figure III-17 (a) Forme d'équilibre prévue par la méthode de Wulff pour l'or, composée de facettes (111) hexagonale et (100) rectangulaire. (b) Construction de Winterbottom tronquant la forme par le substrat. (c) Particules d'or obtenues après recuit. Tiré de [Müller and Spolenak, 2013].

5. Conclusion

Le démouillage à l'état solide est un phénomène pouvant accompagner la cristallisation de films minces métastables après recuit. Dans le cadre de notre étude, nos films de SVO sont déposés par pulvérisation magnétron et recuits par la suite, remplissant donc les conditions d'activation du démouillage. Il est à noter que le démouillage à l'état solide est un phénomène complexe qui dépend grandement des matériaux mis en jeux, des différentes conditions de recuit et d'élaboration en ce qui concerne sa cinétique, mais aussi de l'anisotropie des différentes énergies de surface pour déterminer la forme d'équilibre au stade final de démouillage.

Ce phénomène n'a jamais été observé sur des matériaux de type vanadate de strontium, mais une étude récente sur un composé oxyde de vanadium V_2O_5 met en évidence la formation de nanoparticules après recuit sur couche mince [White et al., 2025a]. Compte tenu de la faible littérature sur le SVO et surtout dans le cadre du démouillage, il est donc très compliqué de prédire les formes d'équilibres résultantes.

Chapitre IV. Caractérisations structurale et optique des films minces de vanadate de strontium

Dans ce chapitre, notre but est de mettre en évidence les différentes stratégies d'élaboration de couches minces et de recuit sur la formation de phases de vanadate de strontium et leur influence sur la luminescence résultante. De ce fait, différentes séries d'échantillons ont été élaborés avec un ou plusieurs paramètres les différenciant. Nous avons axé l'étude autour de ces différentes séries sur la caractérisation morphologique par microscopie électronique en corrélation avec leurs propriétés optiques obtenues par spectroscopie de photoluminescence, cathodoluminescence et Raman. Les différents films ont tous été obtenus par pulvérisation cathodique dans un plasma constitué d'argon tel qu'il a été expliqué dans le Chapitre II. Les cibles utilisées sont des cibles de 2'' de $SrVO_3$ et de 2'' de $Sr_2V_2O_7$ suivant les couches élaborées. Les différents tableaux donnés ci-dessous illustrent chacune des séries élaborées :

La série A_{XXX} sera discutée pour étudier l'influence de la température de recuit sur la formation de structures luminescentes sur des couches minces d'épaisseur de 30 nm. La cible utilisée est celle de 2''$Sr_2V_2O_7$ tandis que le substrat est du Si orienté (100).

	Épaisseur (nm)	T° Recuit (°C)	Temps recuit (s)	Substrat	T° Élaboration (°C)	Cible
A_{600}	30	600	300	(100)-Si	500	$Sr_2V_2O_7$
A_{650}		650				
A_{700}		700				
A_{750}		750				
A_{800}		800				

La série B_{XXX} comporte des paramètres d'élaboration identiques, mais nous nous intéresserons cette fois-ci à l'influence de la durée de recuit avec une température fixée à 700°C. L'échantillon A_{700} recuit durant 300s sera également comparé aux échantillons $B_{XXX.}$

	Épaisseur (nm)	T° Recuit (°C)	Temps recuit (s)	Substrat	T° Élaboration (°C)	Cible
B_{120}	30	700	120	(100)-Si	500	$Sr_2V_2O_7$
B_{1800}			1800			

La série D_{XXX} permettra à la fois d'étudier l'influence de l'épaisseur sur l'évolution des différentes morphologies créées, et de l'impact à la fois de la température d'élaboration et de la nature de la cible, cette dernière étant du $SrVO_3$.

	Épaisseur (nm)	T° Recuit (°C)	Temps recuit (s)	Substrat	T° Élaboration (°C)	Cible
D_{30}	30	700	600	(100)-Si	25	$SrVO_3$
D_{111}	111					
D_{550}	558					

Enfin, la série F_{XXX} possède des paramètres d'élaboration et de recuit très similaires à ceux de la série D_{XXX}, mais pour une cible de $Sr_2V_2O_7$.

	Épaisseur (nm)	T° Recuit (°C)	Temps recuit (s)	Substrat	T° Élaboration (°C)	Cible
F_{30}	30	700	600	(100)-Si	25	$Sr_2V_2O_7$
F_{130}	111					
F_{550}	558					

1. Influence des conditions de recuit sur couches minces de SVO : mise en évidence du démouillage à l'état solide

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'effet du recuit sur nos différentes couches minces. Comme annoncé précédemment, la série correspondante pour rendre compte de l'effet de ce paramètre est la série A_{XXX}, pour laquelle l'épaisseur de chaque couche est fixée à 30nm et la durée du recuit est de 300s. Les températures du recuit pour chacun des échantillons vont de 600°C à 800°C par pas de 50°C. Afin de mettre en évidence les différents changements, nous mettrons aussi en comparaison le cas d'un échantillon de 30nm non recuit.

1.1. Étude par photoluminescence

Dans l'objectif d'avoir une vision globale de la réponse optique des échantillons de la série A_{XXX} et B_{XXX}, nous avons dans un premier temps effectué des expériences de photoluminescence sur chacun d'entre eux. Les expériences de PL montrées tout au long de ce manuscrit ont été réalisées au laboratoire CIMAP situé à Caen. Il est à noter que ces mesures spécifiques sur les séries A_{XXX} et B_{XXX} ont été effectuées très tôt dans cette thèse, avec un dispositif possédant un laser de longueur d'onde d'excitation λ=266 nm. Cette longueur d'onde n'est pas optimale pour ces analyses, les travaux en littérature utilisant des longueurs d'onde plus proches de 350 nm. Les résultats de ces expériences sont mis en évidence en Figure IV-1.

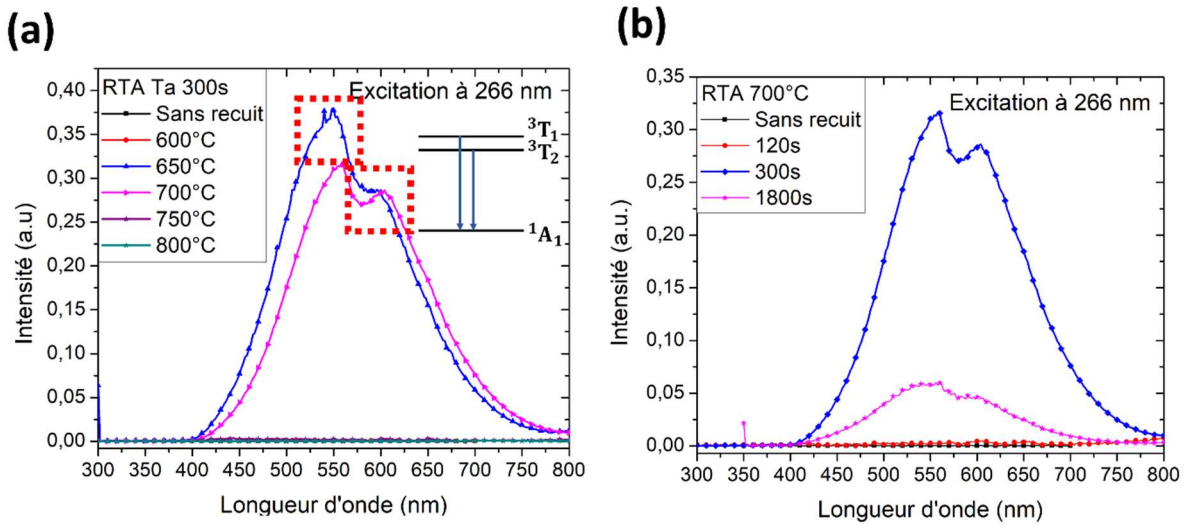

Figure IV-1 Spectres PL à λ = 266 nm de (a) la série Axxx étudiant l'effet de la température de recuit de 600°C à 800°C durant 300 s (b) la série Bxxx sur l'influence du temps de recuit de 120 s à 1800 s à 700°C.

Ces expériences de PL montrent que les conditions de recuit ont une influence significative sur la luminescence résultante. En effet, nous pouvons constater en Figure IV-1 (a) concernant la série A_{XXX} que les échantillons non recuits et ceux recuits à trop basse température (<600°C) ne montrent aucune réponse en PL, contrairement aux températures de 650°C et 700°C qui permettent d'obtenir une luminescence à large bande caractéristique du vanadate de strontium, atteignant un maximum à 650°C. En effectuant des recuits au-delà de 700°C, nous pouvons constater une extinction de luminescence. Dans le cas de la luminescence concernant la série B_{XXX} montrée en Figure IV-1 (b), il est possible de remarquer un effet de la durée de recuit sur la PL. Les échantillons n'émettent pas de lumière si le temps de recuit est inférieur à 120s, mais commencent à afficher une réponse à 300s (tel qu'aussi montré sur la série A_{XXX}). En revanche, pour des recuits allant jusqu'à 1800 secondes, une émission est observée, mais cette dernière est 6 fois moins intense qu'à 300 secondes. Pour les échantillons luminescents, leur spectre d'émission est caractéristique de la luminescence à large bande de matériaux SVO avec la présence de groupes tétraédriques $[VO_4]$ dans la maille telle que nous l'avons discutée dans le chapitre I : l'émission est comprise entre 400 et 800 nm et présente deux contributions distinctes autour de 550 nm et 600 nm, encadrées sur la Figure IV-1 (a). Ces deux contributions sont très similaires à ce qui a déjà été documenté sur le SVO à propos des transitions $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ et $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ dues au transfert de charge

et responsables de la luminescence à large bande [Nakajima et al., 2010; Matsushima et al., 2019], que nous avons illustré en Figure IV-1 (a).

Étant donné que nous avons des comportements similaires caractérisés par une absence de luminescence à très basse température ou pour des temps de recuit très faibles, nous pouvons émettre l'hypothèse que ces conditions de recuit ne sont pas suffisantes pour cristalliser les films de SVO ou au minimum mener à la formation des tétraèdres responsables de la luminescence malgré la température élevée utilisée lors du dépôt (500°C). En revanche, des températures de recuit à partir de 650°C sont suffisantes à la formation de phases luminescentes de SVO.

Cependant, pour des température trop élevées (au-delà de 700°C) ou des recuits trop longs (1800 secondes dans notre cas), une perte significative de la PL est observable. Cela pourrait être lié à la formation de phases non luminescentes où à la création de défauts suite à des recuits trop important. Il est important de rappeler que selon les hypothèses expliquant la luminescence du SVO, la géométrie des sites $[VO_4]$ est très importante. Un désordre structural, ou au contraire une symétrie des tétraèdres trop importante, pourrait induire une baisse considérable de l'émission de lumière. Un apport d'énergie trop important (température élevée ou temps trop long) pourrait conduire à l'évolution de la phase luminescente vers une autre phase de SVO de cristallographie et/ou de stœchiométrie différente non luminescentes.

1.2. Influence des conditions de recuit sur la morphologie structurale des couches minces de SVO

La luminescence à large bande caractéristique du SVO a été montrée pour certains échantillons après recuit. Cette luminescence dépenda à priori du temps et de la température de recuit. Nous nous proposons d'étudier par microscopie électronique à balayage les morphologies possiblement créées à l'échelle nanométrique dans nos couches minces.

Tout d'abord, nous montrons sur la Figure IV-2 une image MEB d'un échantillon de 30 nm non recuit. Nous observons qu'aucune morphologie particulière n'apparait à la surface, et bien qu'une seule image ne soit présentée ici, nous avons pris soin de sonder tout l'échantillon pour confirmer cette observation. D'un point de vue morphologique, la couche mince non luminescente après dépôt consiste donc en une surface homogène.

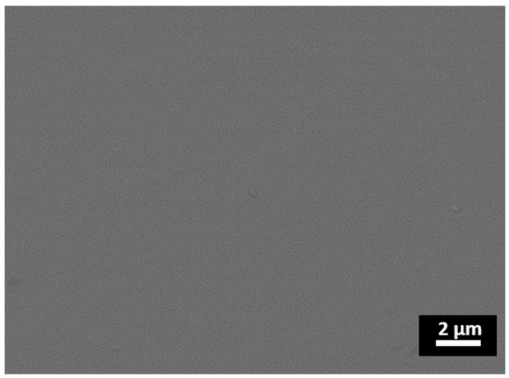

Figure IV-2 Image MEB d'une couche mince de SVO non recuite. L'élaboration s'est faite à partir d'une cible de $Sr_2V_2O_7$ à une température de dépôt égale à 500°C.

Pour étudier l'effet du recuit, nous allons dans un premier temps nous attarder sur l'effet de la température de ce dernier à partir de la série A_{XXX}. Une image de l'échantillon A_{600} est présente en Figure IV-3, et bien que nous ayons mis en évidence précédemment que cet échantillon n'était pas luminescent, nous pouvons déjà observer des changements de morphologie à sa surface.

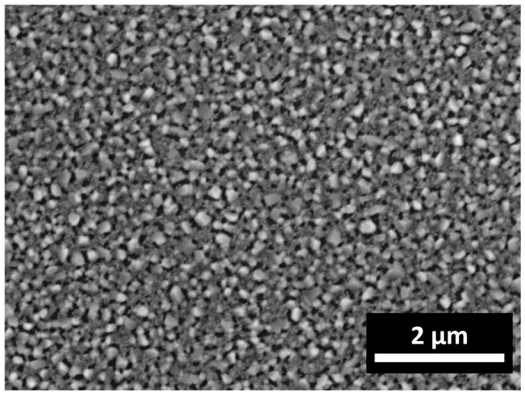

Figure IV-3 Image MEB de l'échantillon A_{600}.

En effet, la surface de cette couche mince présente une morphologie beaucoup moins homogène que l'échantillon déposé sans recuit, avec la formation de buttes et de trous qui découvrent peu à peu le substrat. Cette morphologie est présente sur toute la surface de la couche mince. Pour mieux évaluer l'évolution morphologique en fonction du recuit, nous définissons le paramètre de recouvrement R en pourcentage tel que :

$$R\ (\%) = \frac{A_{SVO}}{A_{tot}} x100 \qquad (4.1)$$

Avec A_{SVO} la surface occupée par la couche mince de vanadate de strontium et A_{tot} la surface totale. Pour l'échantillon A_{600}, nous avons un taux de recouvrement R=77,7±2,0%, signifiant que 22,3% de la surface observée correspond au substrat de Si. La morphologie observée couplée à cette valeur de recouvrement témoigne d'un effet de

restructuration de la couche mince initiale (Figure IV-2) après un recuit dès 600°C, bien que nous eussions montré en I.1.2 qu'à cette température, la couche n'émettait pas encore de signal en luminescence.

Le recuit semble donc avoir un effet sur la microstructure de nos échantillons dès des températures de 600°C durant seulement 300 secondes. Nous allons maintenant nous attarder sur l'échantillon A_{650} recuit à 650°C. Comme présenté sur la Figure IV-4, nous observons également une évolution de la couche de SVO. La particularité de cet échantillon est qu'il présente des variations de morphologie différentes sur toute la surface. Les deux différentes morphologies observables sur cette couche sont présentées en Figure IV-4.

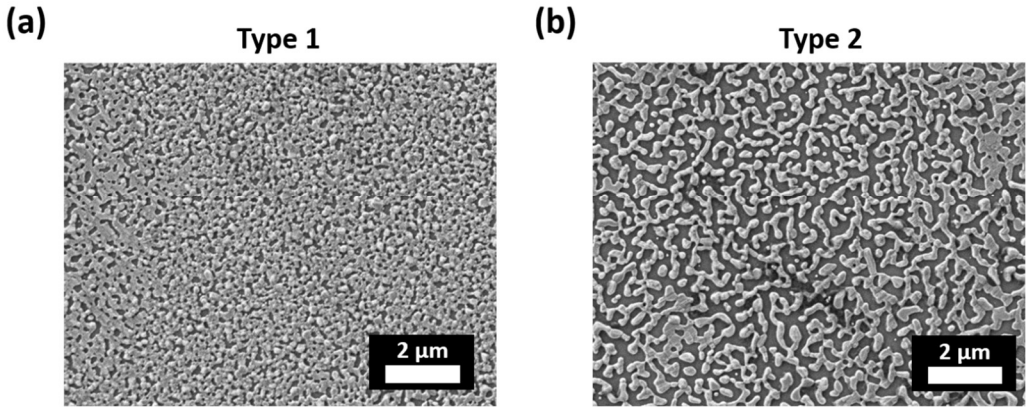

Figure IV-4 Images MEB de l'échantillon A_{650}. Les images (a) et (b) présentent les deux morphologies existantes sur cet échantillon.

La première structure visible, nommée type 1 (Figure IV-4 (a)) révèle une morphologie assez similaire à celle qui avait été déterminée pour l'échantillon A_{600}, consistant en un substrat toujours très peu découvert et la présence de trous, qui sont ici présents en plus grand nombre que dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C et résultant en un recouvrement égal à 73,6±2,0%. En Figure IV-4 (b), nous pouvons observer l'autre type de structure présente sur la surface (type 2). Cette fois ci, la morphologie observée est assez différente. La couche de SVO forme un réseau interconnecté laissant le substrat plus à découvert que précédemment, avec un taux de couverture R=58,6±2,0%. L'augmentation de la température, de 600 à 650°C, a une influence considérable sur la morphologie résultante de la couche mince qui laisse peu à peu le substrat se découvrir. La présence de différentes morphologies observables en Figure IV-4 pourrait indiquer une cinétique du procédé différente sur toute la surface, avec ici la structure de type 1 qui correspondrait un stade moins avancé que le type 2. Il est cependant à noter que la présence de la structure de type 1 sur cet échantillon est

très minoritaire, et que le stade d'avancement indiqué par la structure de type 2 est la plus adéquate pour décrire ce film.

De manière similaire, l'échantillon A_{700} présente lui aussi deux structures différentes à la surface. Des images présentant ces morphologies sont en Figure IV-5, l'image (a) montre le type 1 tandis que l'image (b) sont les particules de type 2. Ces images montrent que le processus de restructuration, en effectuant un recuit à 700°C, atteint un stade encore plus avancé que les précédents échantillons. En effet, dans ce dernier cas, peu importe la structure, la couche mince montrent une présence de particules dénombrables et isolées entre elles, laissant le substrat encore plus découvert.

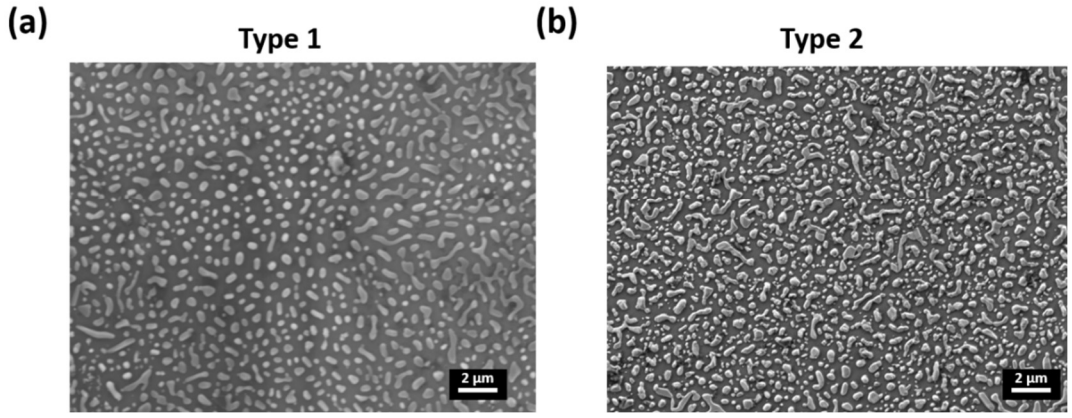

Figure IV-5 Image MEB de l'échantillon A_{700}. Les images (a) et (b) présentent les morphologies de type 1 et 2 respectivement.

Si nous nous intéressons maintenant à comparer ces deux types de morphologie, nous pouvons voir des différences assez notables entre ces dernières. Premièrement, la densité de particules est différente entre ces deux zones. Pour les particules de type 1 montrées en Figure IV-5 (a), la densité d est égale à 2,9±0,1 particules/µm² tandis qu'elle est de 5,3±0,1 particules/µm² pour le type 2 visible en Figure IV-5 (b). En termes de morphologie, les particules de type 2 montrent des formes plus irrégulières et facettées contrairement à celles de type 1. Pour mieux exprimer cette observation, des cartes mettant en valeur les différences de circularité pour les deux types de particules sont montrées en Figure IV-6 (a) et (b).

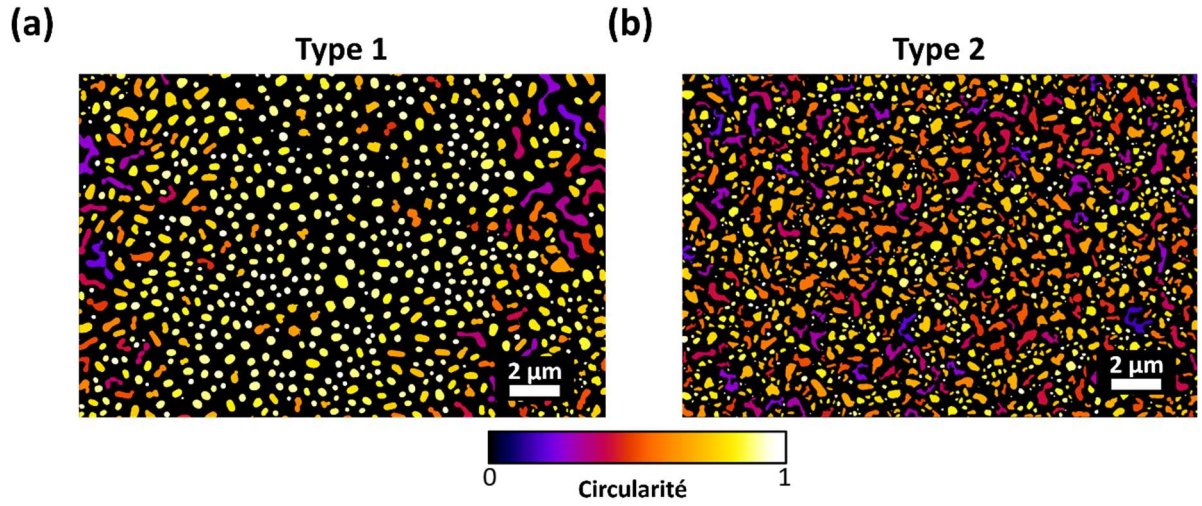

Figure IV-6 Cartes de circularité obtenues via ImageJ pour l'échantillon A_{700}. (a) Particules de type 1 (b) Particules de type 2. La barre de calibration entre 0 et 1 permet de mieux visualiser la circularité. Plus une particule est circulaire, plus sa couleur affichée sera proche du jaune/blanc.

Les valeurs de circularité concernant le type 1 sont plutôt élevées et homogènes entre les particules, la majorité d'entre elles étant coloriées en jaune ou blanc, signifiant une circularité proche de la valeur maximale égale à 1. En revanche, dans le cas des particules de type 2, nous pouvons remarquer la présence d'un grand nombre de particules allongées et irrégulières, ce qui se répercute directement sur des valeurs de circularité plus faibles indiquées par leur couleur plus proche du bleu. Ces deux types de particules se différencient donc par la régularité de leur morphologie respective, qui est plus élevée pour le type 1. Le taux de recouvrement pour les particules de type 1 est égal à 23,3±1%, tandis que pour le type 2, la valeur est de 42,1±0,2%. Le substrat est par conséquent plus exposé dans le cas du premier type.

Un autre paramètre intéressant à étudier au vu de la nature discrète des îlots formés est la taille de ces derniers et leur répartition statistique. Nous avons choisi d'approximer les particules en des cercles vus du dessus de telle sorte que leur diamètre équivalent s'exprime :

$$D_{eq} = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \tag{4.2}$$

Avec A la surface de chaque particule mesurée sur ImageJ. Nous justifions ce choix après avoir mesuré le rapport d'aspect (AR) de chacune des particules ajustées par une ellipse sur ImageJ. Une grande quantité d'entre elles ont une valeur d'AR inférieure à 1,5, faisant de D_{eq} un bon indicateur. Ces valeurs d'AR sont visibles sur les Figure IV-7 (a) et (c) pour les deux types de particules.

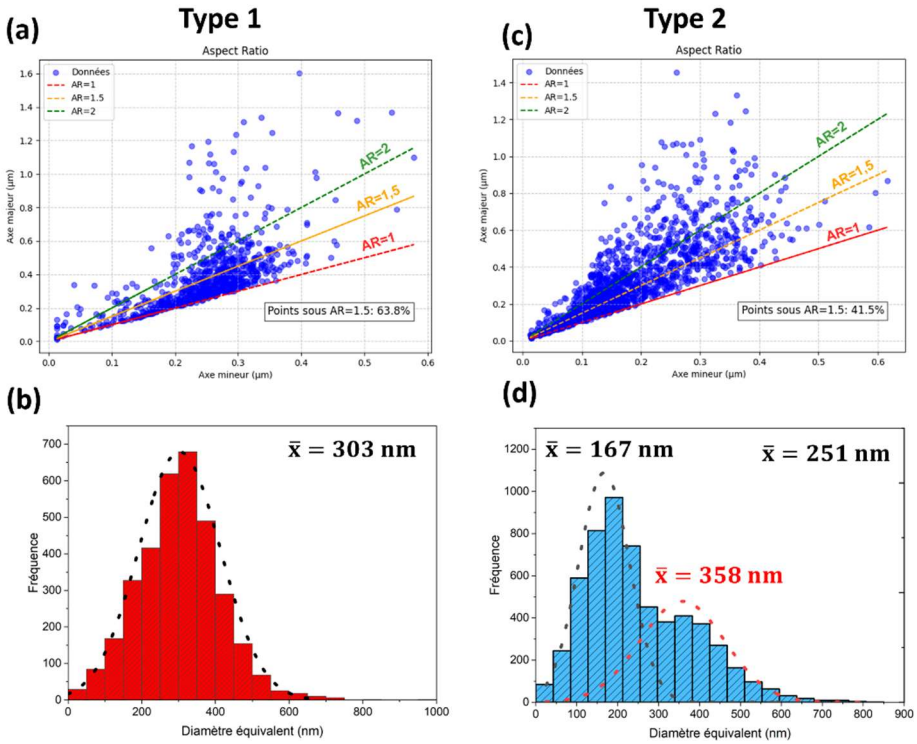

Figure IV-7 Rapport d'aspect et distribution de tailles de particules sur l'échantillon A_{700} prises à grossissement x5000 pour (a), (b) le type 1 et (c), (d) le type 2.

Les différentes distributions de taille sont figurées en (b) pour les particules de type 1 et (d) pour celles de type (2). Nous observons que dans le cas du type 1, la taille moyenne est de 303±2 nm et possède une distribution gaussienne, tandis que pour le second type, les diamètres calculés représentent une distribution bimodale de taille moyenne égale à 251±2 nm pouvant être ajusté par deux gaussiennes, l'une centrée à 167±3 nm et représentant 57,7% tandis que l'autre est centrée autour de 358±14 nm et de proportion égale à 43,3%. Cette distribution de taille bimodale concernant les particules de type 2 appuie donc le caractère hétérogène concernant leur morphologie mentionné en amont.

Enfin, les échantillons A_{750} et A_{800} recuits respectivement à 750°C et 800°C pendant 300 secondes sont reportés sur la Figure IV-8. Ces derniers possèdent des morphologies radicalement différentes, qui ne semblent pas dans la continuité des couches minces précédentes. Nous observons en effet que ces deux échantillons ont un recouvrement beaucoup plus élevé que le film étudié à 700°C et ne présentent pas de particules discrètes à leur surface.

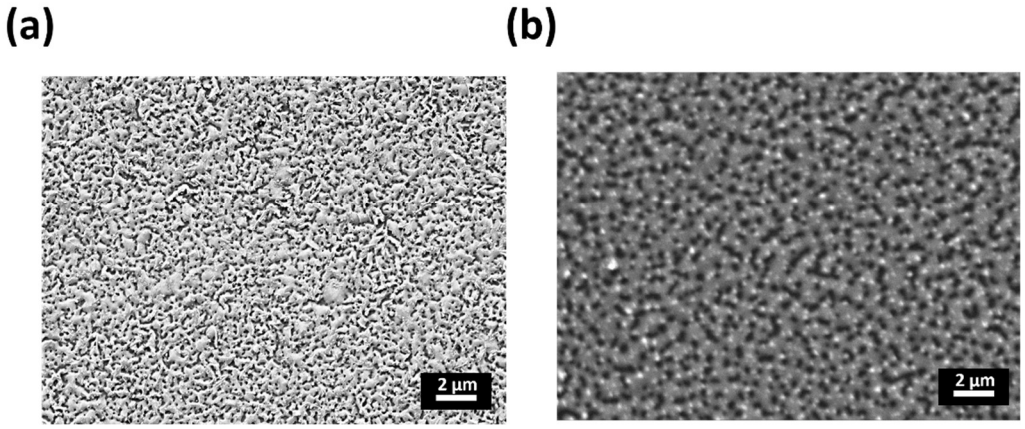

Figure IV-8 Images MEB des échantillons (a) A_{750} et (b) A_{800}.

Pour l'échantillon A_{750}, la présence de trous à sa surface rappelle le phénomène observé dans le cas de la couche A_{600} qui signifiait le début d'un processus de d'évolution morphologique. Cependant la morphologie du film obtenu dans ce cas est beaucoup plus accidentée, indiquant le début d'un autre mécanisme. La forme et l'agencement de ces trous sont aussi différents comme en témoigne la Figure IV-9. Si nous couplons cette morphologie à l'absence de photoluminescence discutée précédemment, nous pouvons émettre l'hypothèse que la structure observée pour l'échantillon A_{750} témoigne d'une instabilité ou d'une réorganisation cristalline du matériau qui ne permet pas la luminescence.

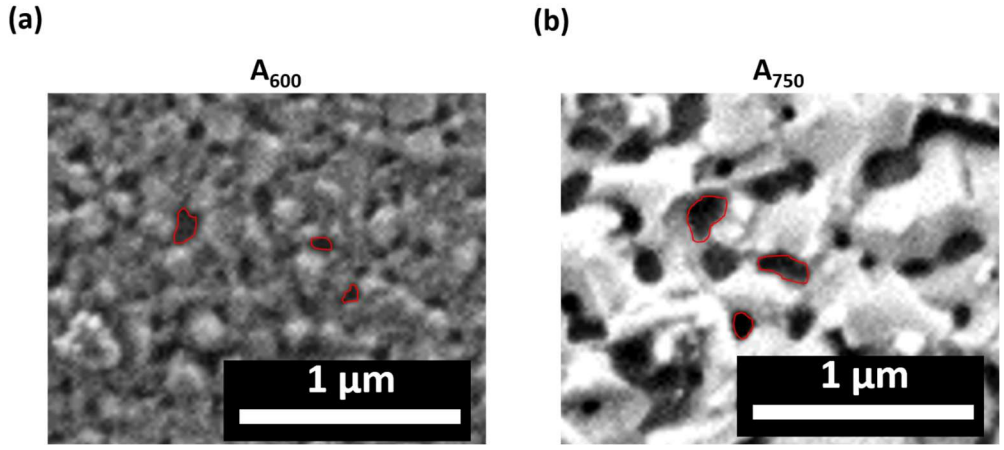

Figure IV-9 Comparaison de la morphologie des trous formés dans les échantillons A_{600} et A_{750}.

Nous nous proposons désormais d'étudier l'influence du temps de recuit en analysant deux échantillons de la série B_{XXX}. Les couches minces de cette série sont toujours d'épaisseur égale à 30nm et sont recuites à 700°C. Nous avons procédé à la même stratégie d'analyse MEB que dans le cas de la série A_{XXX} et les images de ces différents échantillons sont illustrées en Figure IV-10.

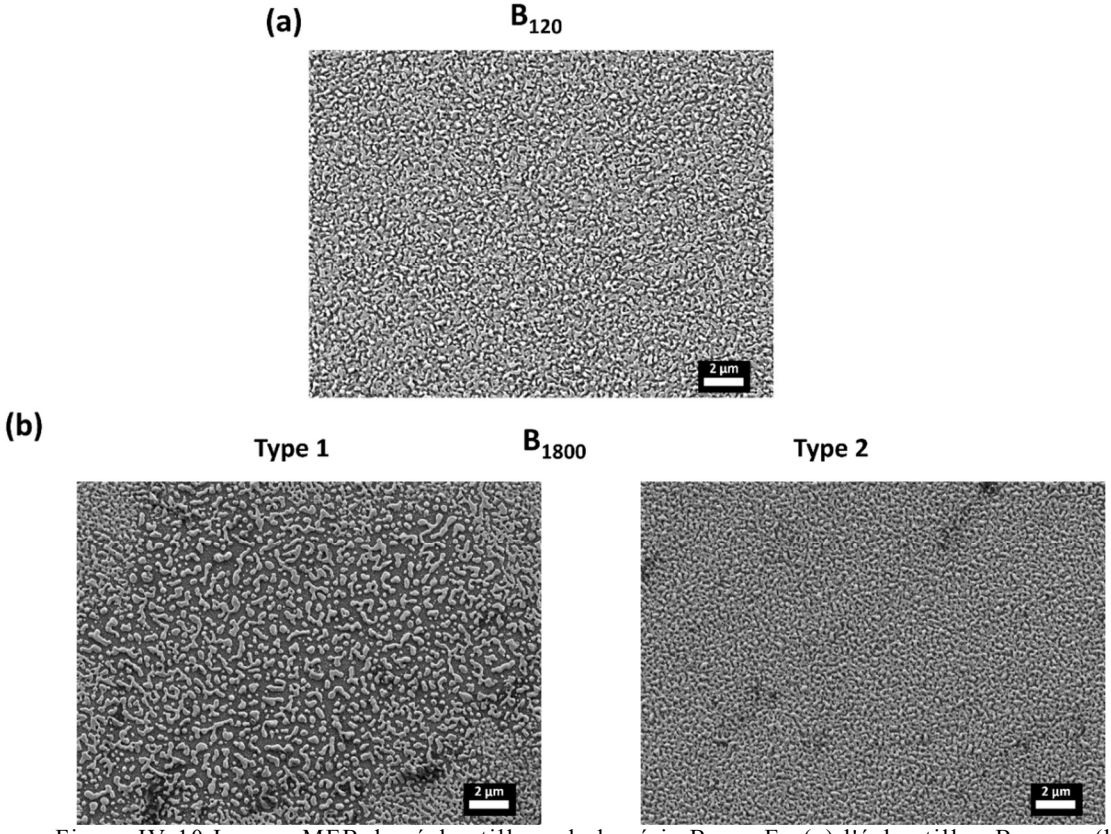

Figure IV-10 Images MEB des échantillons de la série B_{XXX}. En (a) l'échantillon B_{120}, en (b) l'échantillon B_{1800} présentant deux structures distinctes.

L'échantillon B_{120} présente une morphologie assez similaire à celle étudiée pour la couche mince A_{600} : un substrat majoritairement recouvert avec une présence de trous sur toute la couche. Étant donné cette similitude et l'absence de réponse en photoluminescence, nous pouvons en déduire que 120 secondes est un temps trop court pour apporter suffisamment d'énergie menant à la cristallisation vers les phases de SVO souhaitées, malgré la température de 700°C.

À 1800 secondes, un comportement comparable à celui de l'échantillon A_{700} est observable. Deux types de morphologies sont visibles dont l'une présentant des particules séparées et bien définies (type 1) contrairement à l'autre type présentant une morphologie beaucoup plus compacte et similaire aux échantillons qui n'émettent pas de lumière. Les taux de recouvrement respectifs sont égaux à 30,5±2,0 % pour le type 1 et 58,1±2,0 % pour le type 2. Nous pouvons aussi noter que les particules de type 1, bien que discrètes, sont moins circulaires que celles du même type pour l'échantillon A_{700}. Les morphologies obtenues après 1800 s suggèrent donc un mécanisme différent de celui mis en évidence à

300 s avec l'échantillon A_{700} étant donné les taux de recouvrement plus élevé malgré le temps de recuit plus long.

L'analyse en MEB des séries A_{XXX} et B_{XXX} permet donc de mettre en évidence l'évolution morphologique de nos couches minces recuites. L'étude en fonction de la température, schématisée en Figure IV-11, montre qu'entre 600°C et 700°C, le substrat devient d'autant plus découvert que la température augmente. Les morphologies résultantes, passant d'une couche lisse et homogène pour la couche non recuite, à la formation de trous et d'un film morcelé entre 600°C et 650°C jusqu'à la création de particules dénombrables à 700°C est analogue au phénomène de démouillage à l'état solide [Thompson, 2012]. L'apport en énergie liés aux processus de recuit en dessous de la température de fusion permet à nos films minces de SVO métastables après dépôt par pulvérisation cathodique de se réorganiser en réseau d'îlots discrets afin de minimiser les énergies de surface mises en jeu.

Le mécanisme se révèle cependant complexe dû à deux principaux facteurs :la présence de différents types de morphologie au sein d'une seule couche mince dans certains cas, et les phénomènes d'instabilité observés à 750° et 800°C.

Couplé aux résultats obtenus en PL, nous pouvons affirmer que ce processus de démouillage schématisé en Figure IV-11 (a) est accompagné de la cristallisation progressive de nos couches minces vers des phases luminescentes suite aux recuits. Comme montré en Figure IV-11 (b) et (c), nous avons déterminé que les échantillons avec un taux de recouvrement très élevé et dont la surface consiste en des réseaux de matière très compacts ne possédaient pas l'émission à large bande souhaitée, ce qui est concordant avec l'hypothèse d'une trop faible énergie thermique à basse température et à temps de recuit trop court.

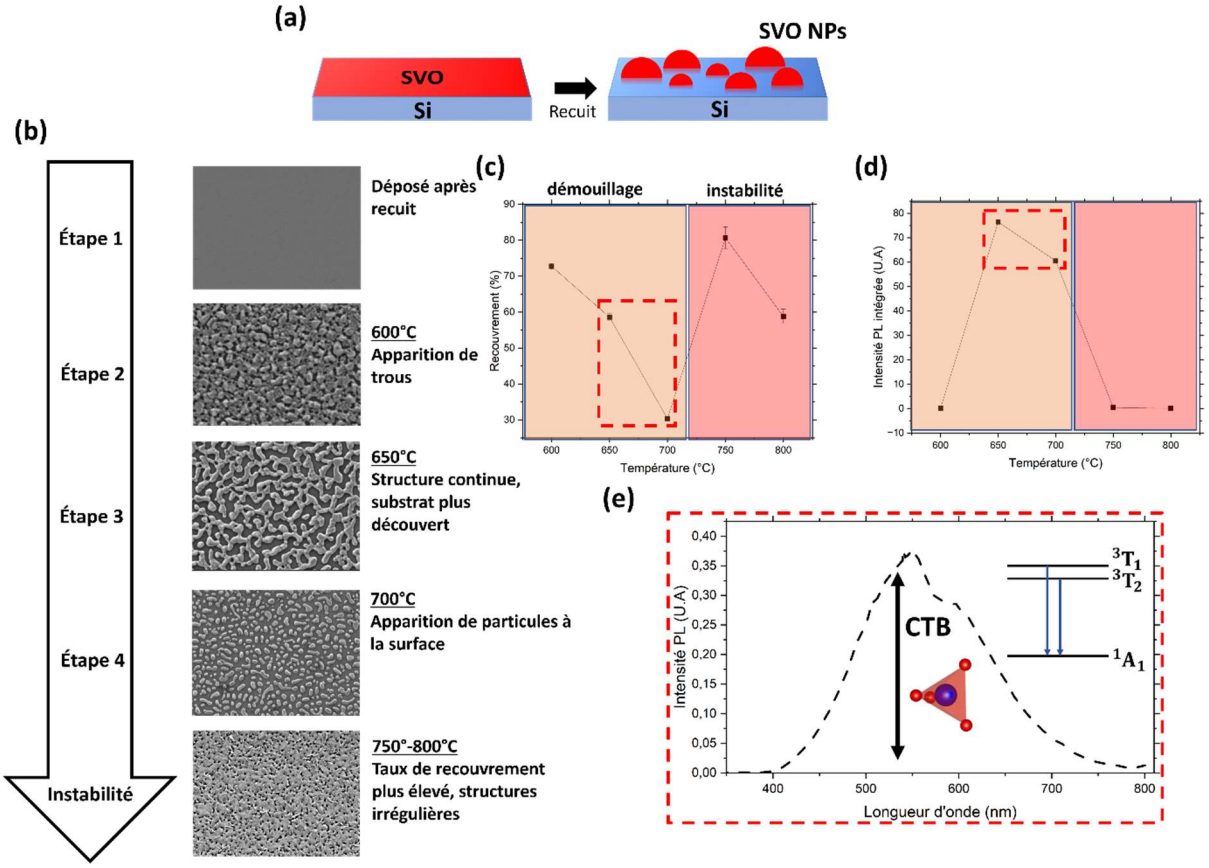

Figure IV-11 (a) Schéma récapitulant le démouillage à l'état solide menant à la création de nanoparticules de SVO après recuit. (b) Étapes de démouillage en fonction des températures de recuit de la série Axxx. (c) Évolution du taux de recouvrement en fonction de la température. (d) Intensité de PL intégrée en fonction de la température. (e) Spectre PL caractéristique de l'émission à large bande causée par l'apparition de tétraèdres [VO_4] dans la couche mince.

En revanche, les échantillons pour lesquels le processus de démouillage est plus avancé (A_{650}, A_{700} et B_{1800}) possèdent cette luminescence, dont le spectre caractéristique est montré en Figure IV-11 (e). Il existe cependant des variations d'intensité qui pourraient donc être liées à des différences de cristallisation qui influent directement sur le mécanisme de démouillage et les morphologies observées après le processus. L'échantillon A_{650} possède ici la meilleure réponse en photoluminescence, comme il est illustré en Figure IV-11 (d)

1.3. Analyse par cathodoluminescence de la série A $_{xxx}$

a) Analyse en mode spectroscopie

Nous avons mis en évidence des changements drastiques de morphologie à la surface sur plusieurs de nos couches minces en fonction des conditions de recuits en température et en temps. De plus, ces changements s'accompagnent d'une cristallisation progressive comme mis en évidence par les expériences de spectroscopie et de

photoluminescence présentées en amont. Compte tenu de la résolution spatiale en cathodoluminescence, il est intéressant d'analyser ces échantillons via cette technique avant de possiblement mettre en évidence des variations locales de luminescence en fonction des diverses morphologies.

En premier lieu, des expériences de cathodoluminescence en mode spectroscopie ont été réalisées sur chacun des échantillons de cette série. Les résultats sont illustrés en Figure IV-12. La Figure IV-12 (a) met en avant l'allure générale des spectres obtenus. Nous pouvons voir des résultats similaires à ceux que nous avions obtenus en photoluminescence : seuls les échantillons recuits à 650°C et 700°C montrent une réponse optique qui correspond bien à une émission à large bande centrée autour de 530 nm. Nous pouvons en revanche remarquer que l'émission de l'échantillon A_{700} est plus intense que celle obtenue pour la couche mince A_{650}, contrairement à ce que nous pouvions observer en PL. Le comportement global de la CL en fonction de la température est décrit sur la Figure IV-12 (b).

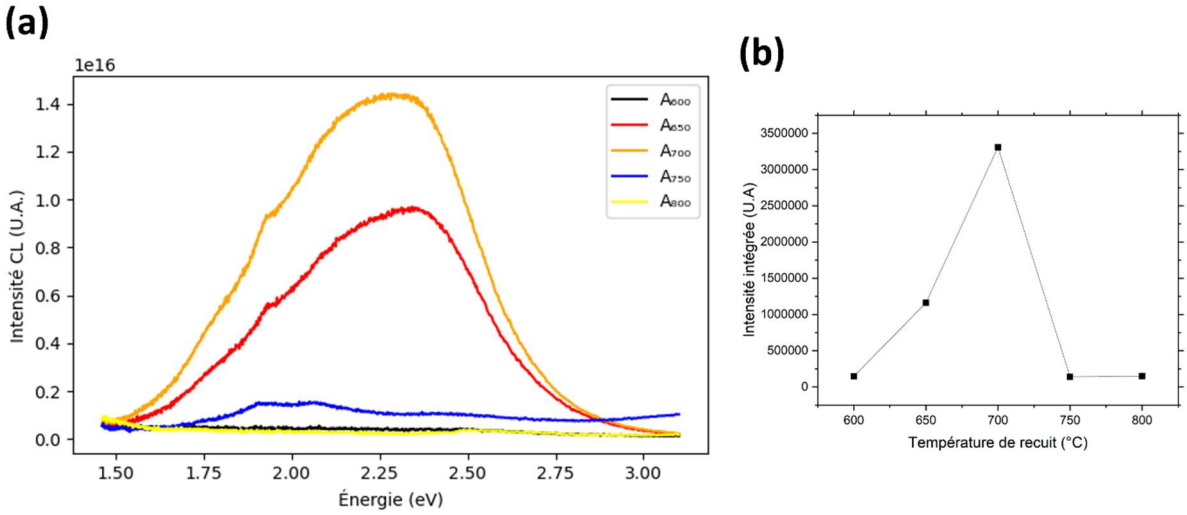

Figure IV-12 (a) Spectres de cathodoluminescence des échantillons de la série A_{xxx}. Les spectres ont été pris avec une énergie d'électrons incident E_0=5 keV, un courant I=1,5 nA et un grandissement x5000. (b) Intensité intégrée rendant compte de la tendance globale en intensité de luminescence

Si l'on s'attarde maintenant aux échantillons luminescents, nous pouvons constater quelques différences dans les spectres d'émission CL respectifs. Ces dernières sont mises en évidence en Figure IV-13. Bien que les deux spectres correspondent à une émission large bande caractéristiques du SVO, nous pouvons voir sur la figure (a) qu'un léger décalage en énergie est présent entre les deux émissions. L'émission provenant de l'échantillon A_{650} est centré sur 2,4 eV tandis que celle de l'échantillon A_{700} possède un

maximum d'émission à 2,3 eV. Bien que minime, ce déplacement pourrait témoigner que la modification de microstructure a une influence sur l'allure du spectre pouvant à son tour modifier la couleur perçue, comme cela est montré sur la Figure IV-13 (b). Nous avons ensuite choisi d'ajuster ces spectres d'émissions CL avec des fonctions de Voigt par méthode des moindres carrés pour rendre compte des transitions $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ et $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$. Le choix de cette fonction résultant du produit de convolution entre une gaussienne et une lorentzienne permet de tenir compte du possible désordre structural lié à la déformation des sites [VO_4] qui pourrait donner lieu à un élargissement inhomogène de nos spectres [Teixeira et al., 2020]. Comme visible sur la Figure IV-13 (c), la déconvolution en deux fonctions de Voigt (E1 et E2) permet bien de rendre compte des deux transitions $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ et $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$, caractéristiques du SVO donnant lieu à l'émission à large bande. Le récapitulatif des deux spectres d'émission et leurs contributions respectives sont montrés dans le Tableau IV-1.

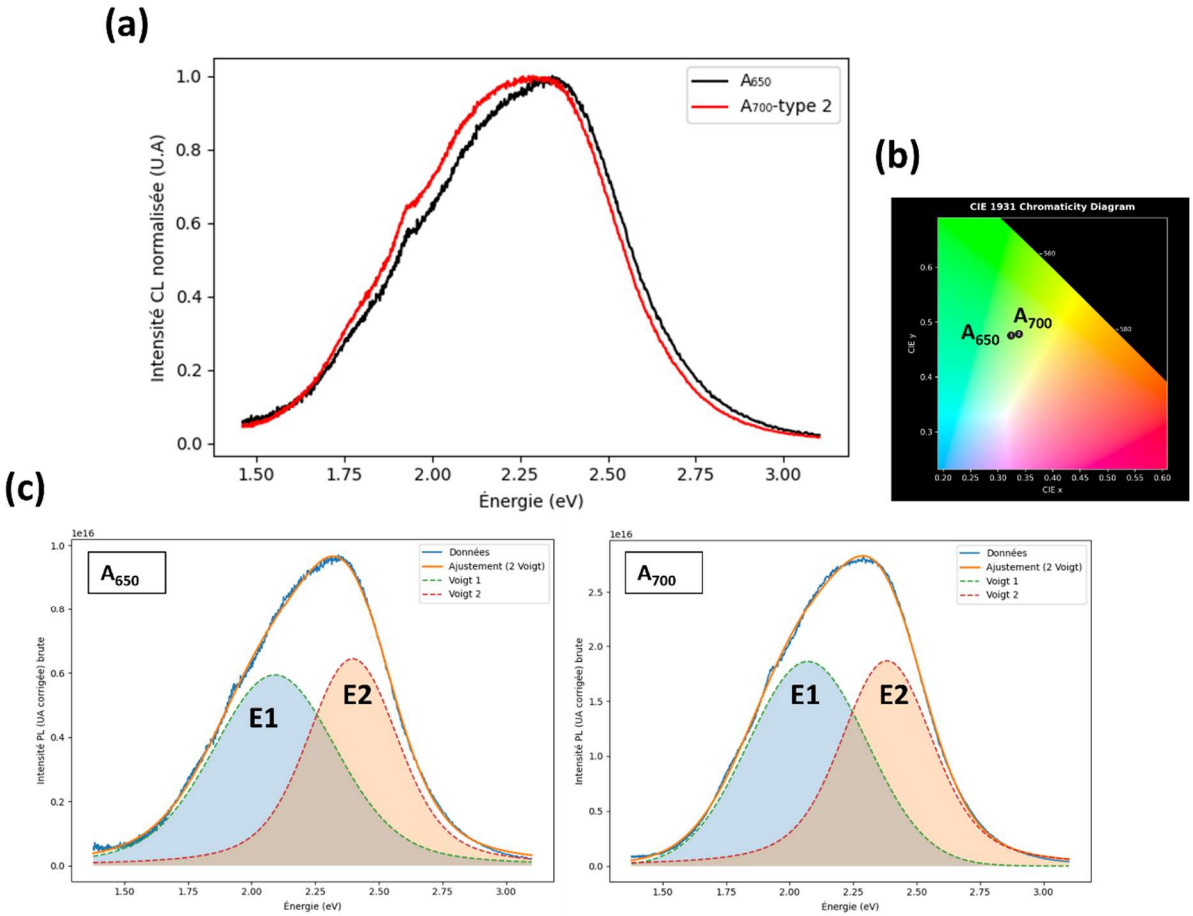

Figure IV-13 (a) Spectres d'émission CL normalisés des échantillons A_{650} et A_{700} (particules de type 2). (b) visualisation des coordonnées CIE des échantillons A_{650} et A_{700} sur un diagramme de chromaticité. (c) Ajustement par fonctions de Voigt des spectres d'émission des échantillons A_{650} et A_{700}.

Comme il est possible d'observer dans ce tableau, la différence de proportion concernant ces deux contributions pour les spectres A_{650} et A_{700} sont la raison de la légère différence d'allure observée entre les deux spectres. Etant donné que ces transitions sont liées aux déformations des sites tétraédriques [VO_4], ces différences de proportions pourraient donc être causées par des changements structuraux opérés durant le processus de démouillage à l'état solide.

Tableau IV-1 Récapitulatif des caractéristiques des spectres d'émission CL des échantillons A_{650} et A_{700}.

	Energie maximale (eV)	FWHM (eV)	E1 (eV)	%E1	E2	%E2	CIE x	CIE y
A_{650}	2,4	0,679	2,1	54,2	2,4	45,8	0,324	0,476
A_{700}	2,3	0,684	2,1	51,8	2,4	48,2	0,338	0,183

b) Analyse en mode cartographie

Afin de mettre en évidence l'influence des différentes morphologies sur les réponses en luminescence, le mode cartographie en cathodoluminescence a été utilisé sur les échantillons luminescents de la série A_{XXX} et B_{XXX}, à savoir : A_{650}, A_{700} et B_{1800}. Nous avons choisi de réaliser des acquisitions panchromatiques permettant de récolter tous les photons émis sans discriminer sur la longueur d'onde émise. Les comparaisons entre les cartographies obtenues et les images MEB des zones correspondantes sont montrées en Figure IV-14.

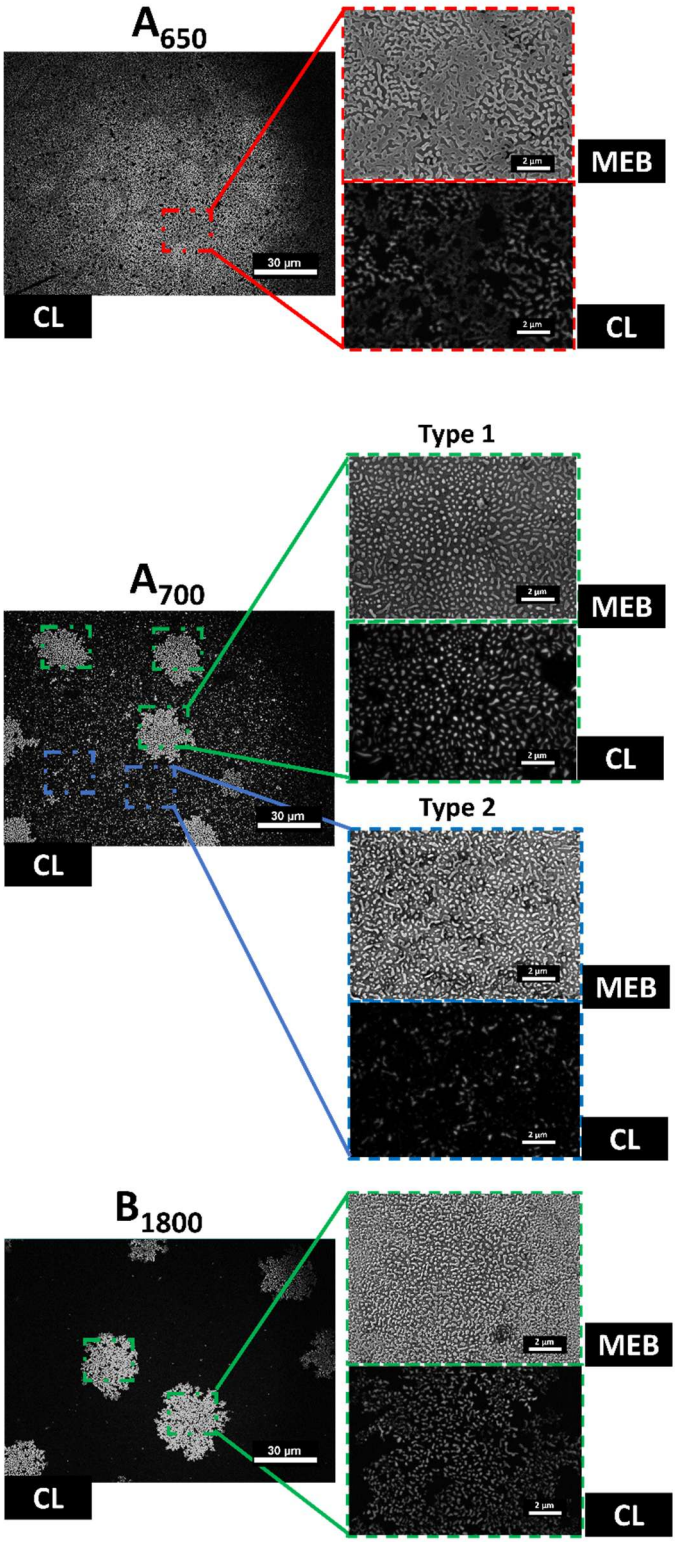

Figure IV-14 Image panchromatique réalisé sur les échantillons A_{650}, A_{700} et B_{1800} respectivement. Différentes inhomogénéités de luminescence y sont remarquables.

Bien que ces trois échantillons montrent une luminescence à large bande à l'allure similaire, nous pouvons constater des différences très importantes sur l'origine des zones

luminescentes pour chacun d'entre eux. Dans le cas de l'échantillon A_{650}, la réponse optique est assez homogène à large échelle, ce qui est corroboré par le fait que cette couche mince était constituée d'une seule structure sur toute la surface. Mais nous pouvons cependant constater que les zones apparaissant comme étant moins démouillées ont une luminescence plus faible.

En revanche, nous pouvons observer un comportement différent pour les échantillons A_{700} et B_{1800} qui consiste en la présence d'une part, de certains sites luminescents et d'autre part de structures qui n'émettent pas ou très peu de lumière. Les structures luminescentes, encadrées en vert, correspondent systématiquement à ce que nous avions caractérisé comme étant de type 1, tandis que les zones non luminescentes, encadrées en bleu pour l'échantillon A_{700}, sont de type 2. Une différence notable entre ces deux échantillons est la présence d'une réponse en CL pour la structure de type 2 de l'échantillon A_{700}, bien que très inférieure à celle de type 1, comparée à l'échantillon A_{1800} dont l'autre structure ne présente aucun signal. Cette différence entre ces deux échantillons explique donc la baisse d'intensité de PL qui avait été déterminée en amont pour le recuit de 1800 secondes. Les différents taux de recouvrement entre les images MEB et CL sont explicités dans le Tableau IV-2. Nous pouvons remarquer une baisse systématique de ce taux via la cathodoluminescence, indiquant donc une baisse de proportion de particules luminescentes par rapport à la micrographie MEB.

Tableau IV-2 Taux de recouvrement MEB et CL pour les différentes couches luminescentes.

	A_{650}	A_{700}-type 1	A_{700}-type 2	B_{1800}-type 1	B_{1800}-type 2
Recouvrement SEM (%)	58,6±2,0	23,3±2,0	42,1±2,0	30,5±2,0	58,1±2,0
Recouvrement CL (%)	56,1±2,0	20,3±2,0	17,7±2,0	25,6±2,0	/

A ce stade, nous pouvons supposer que les zones luminescentes identifiées sur l'échantillon A_{650} ont évolué vers les structures émettrices présentes sur les couches A_{700} et B_{1800}, tandis que les zones moins décomposées qui n'émettaient pas ont atteint le stade des structures de type 2 non luminescentes.

Nous avons représenté sur la Figure IV-15 des images comparatives à plus grand grandissement pour les zones luminescentes des trois échantillons concernés. Il est

possible de constater par les formes indiquées en rouge sur les cartographies CL que même au sein de ces structures, certaines particules n'émettent pas de lumière. Il est notamment remarquable pour l'échantillon A_{700} qu'une particule unique visible au MEB peut être séparée en deux parties dont une seule émet de la lumière.

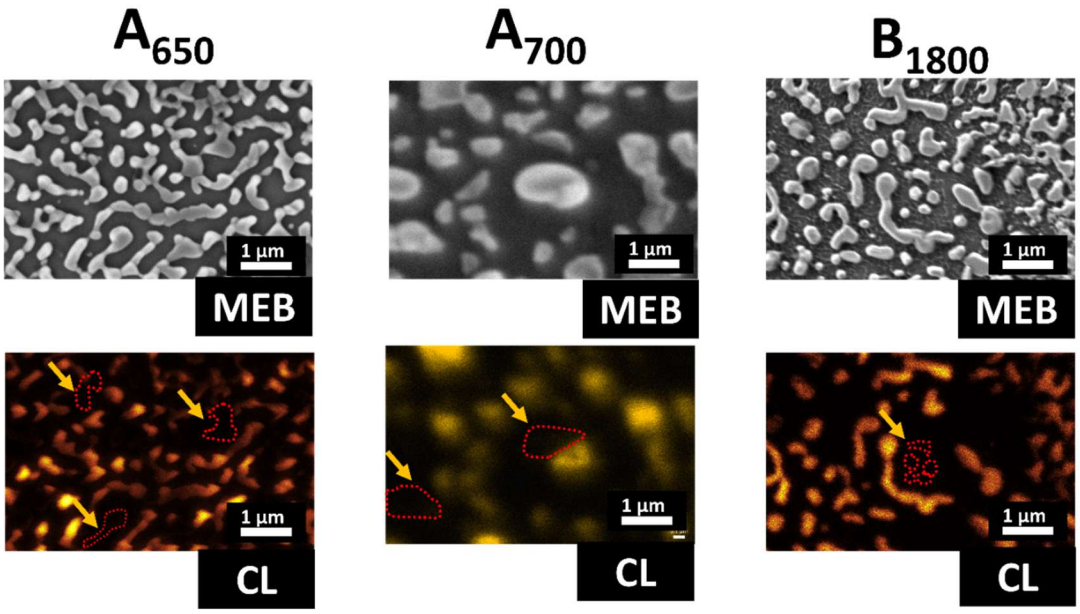

Figure IV-15 Image comparative MEB/CL des zones luminescentes pour les échantillons A_{650}, A_{700} et B_{1800}. Les particules qui ne luminescent pas sont entourées en rouge.

Au vu de ces différents résultats, nous pouvons confirmer l'hypothèse émise en amont par photoluminescence sur le lien entre le processus de recuit et la cristallisation vers des phases luminescentes : pour des films minces élaborés à partir d'une cible de $Sr_2V_2O_7$ à une température de 500°C, les recuits permettant un stade de démouillage plus avancé sont corrélés à une réponse en luminescence à large bande caractéristique du vanadate de strontium. Ces recuits sont 650°C/300s, 700°C/300s et 700°C/1800s.

Les différentes cartographies réalisées en cathodoluminescence mettent en évidence le lien entre les microstructures formées suite au démouillage et la réponse en luminescence, ce qui nous permet de mieux comprendre les différences d'intensité vues en PL. En effet, les inhomogénéités de structures que nous avions repérés en MEB pour certains échantillons ont une corrélation directe avec la luminescence observée. Dans le cas des échantillons A_{700} et B_{1800}, la formation de deux types de structures de manière similaire pour les deux échantillons suggèrent un processus de cristallisation comparable, mais bien que la luminescence des particules de type 1 pour ces échantillons soit équivalente, celle concernant le type 2 de la couche B_{1800} est beaucoup moins intense.

Cela suggère qu'en terme de luminescence, l'échantillon A_{700} a cristallisé vers une ou des phases favorables malgré le temps de recuit plus faible. Pour l'échantillon A_{650} qui consiste en un stade de démouillage intermédiaire, la luminescence montre une réponse plus homogène sur toute la surface malgré là aussi la présence de zone moins décomposée présentant une émission plus faible.

Les cartographies CL effectuées à plus fort grandissement mettent en évidence la présence d'hétérogénéités au sein même des structures déterminées comme luminescente. Ces différences de réponse optique témoignent de variations cristallographiques annonçant l'évolution vers une des deux structures déterminées en amont sur ces différents échantillons.

Une synthèse représentant la corrélation entre l'intensité de CL et les structures observées en fonction de la température de recuit est présentée en Figure IV-16. Par la suite, nous allons nous intéresser à d'autres paramètres pouvant influencer la morphologie de nos couches minces et leur luminescence, tout en gardant une température de recuit égale à 700°C, étant donné que c'est avec cette valeur que nous avions l'émission la plus intense en CL.

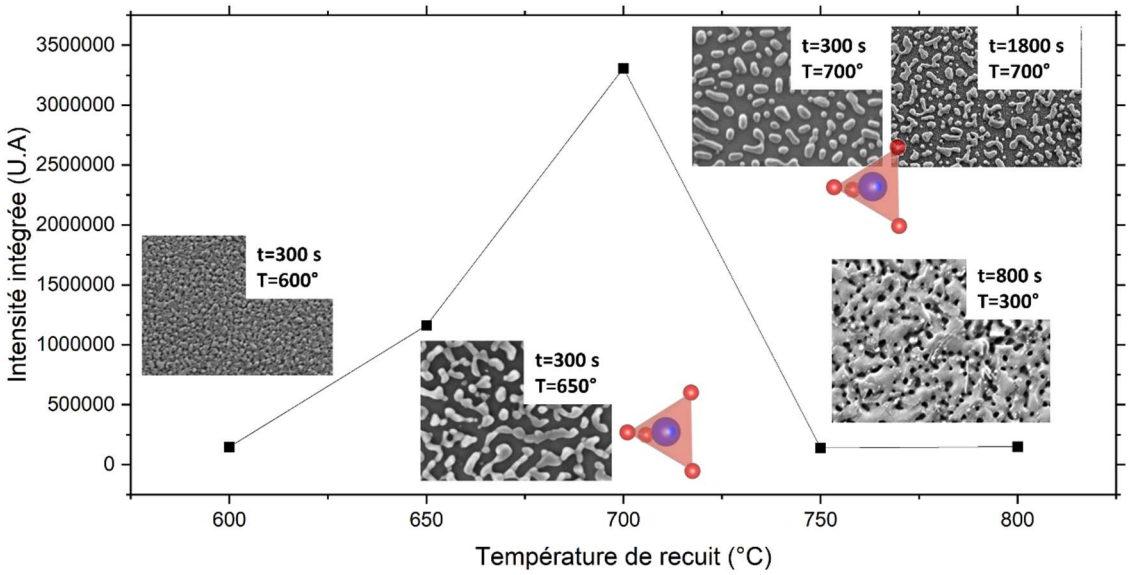

Figure IV-16 Intensité CL en fonction de la température de recuit. Les morphologies luminescentes sont affichées pour chaque température.

1.4. Etude par spectroscopie Raman de l'échantillon A_{700}

Au vu de la corrélation entre la morphologie apparente sur certains échantillons et la luminescence observée, nous avons décidé d'entreprendre des mesures en spectroscopie Raman, couplées à la cathodoluminescence, afin de lier les possibles

changements structuraux à l'activation de centres luminescents repérables par leurs modes de vibration.

Pour ce faire, nous nous sommes concentrés sur l'échantillon A_{700} dont l'influence de la microstructure sur les particules a déjà été établie auparavant, ce qui permet de discriminer plus simplement les particules en Raman et en CL. Nous avons donc choisi une zone sur l'échantillon pour laquelle les deux types de structure apparaissent afin de conduire d'une part, une cartographie hyperspectrale en spectroscopie Raman, et d'autre part une cartographie panchromatique en CL.

Pour une question de temps d'analyse, nous avons choisi de nous restreindre à la plage d'acquisition [800-950] cm^{-1} pour nos analyses en Raman. Nous avons pris ce choix car ce sont autour de ces valeurs que la majorité des signatures des liaisons V-O et celles des groupes $[VO_4]$ sont présentes dans la littérature sur des matériaux aux propriétés similaires. Des pics aux valeurs 840 cm^{-1}, 888 cm^{-1}, et 894 cm^{-1} ont été répertoriés dans des matériaux $Ba_2V_2O_7$ par Unnimiya et al., dont le premier est assigné au mode $\nu_s(VO_4)$ (étirement symétrique) et le dernier au mode $\nu_s(VO_3)$. Des résultats comparables ont été mis en évidence dans du $Cu_2V_2O_7$ où une bande à 902 cm^{-1} correspond à des élongations symétriques de liaisons V-O. En élargissant les comparaisons sur des matériaux aux propriétés similaires, des études $Na_3VO_2B_6O_{11}$ comportant les groupes tétraédriques d'intérêt montrent des modes de vibration semblables comme indiquée dans l'étude de Zhang et al. [Ji Zhang et al., 2016], où sont identifiés des modes de vibration symétriques des liaisons V-O à 900 cm^{-1} et asymétrique à 817 cm^{-1}. Sur d'autres phases luminescentes de SVO telles que le $Sr_3V_2O_8$, des modes de vibration symétriques sont assignés aux pics présents à 854 cm^{-1} [Grzechnik and McMillan, 1997]. Nous pouvons donc nous attendre à retrouver ces différentes signatures dans la gamme d'analyse choisie, en lien avec la présence de groupes tétraédriques $[VO_4]$.

Sur la Figure IV-17 sont représentés en (a) la zone d'intérêt dont les analyses en Raman ont été effectuées, tandis qu'en (b) est montré le spectre Raman global de cette zone. Nous avons délimité en (a) avec une ligne rouge les particules de type 1 et 2 telles que nous les avons attribuées précédemment sur cet échantillon. Le spectre Raman en (b) affiche une multitude de pics dont les valeurs ont été annotées ((1) 824 cm^{-1}, (2) 854 cm^{-1}, (3) 898 cm^{-1} et (4) 910 cm^{-1}). Cette plage correspond aux contributions que nous avons mentionnées en amont en rapport avec la présence de groupes $[VO_4]$. Les pics (1)

et (2) sont proches des valeurs tabulées pour les modes $\nu_{as}(VO_3)$, tandis que les pics (3) et (4) peuvent être rattachés aux contributions $\nu_s(VO_3)$.

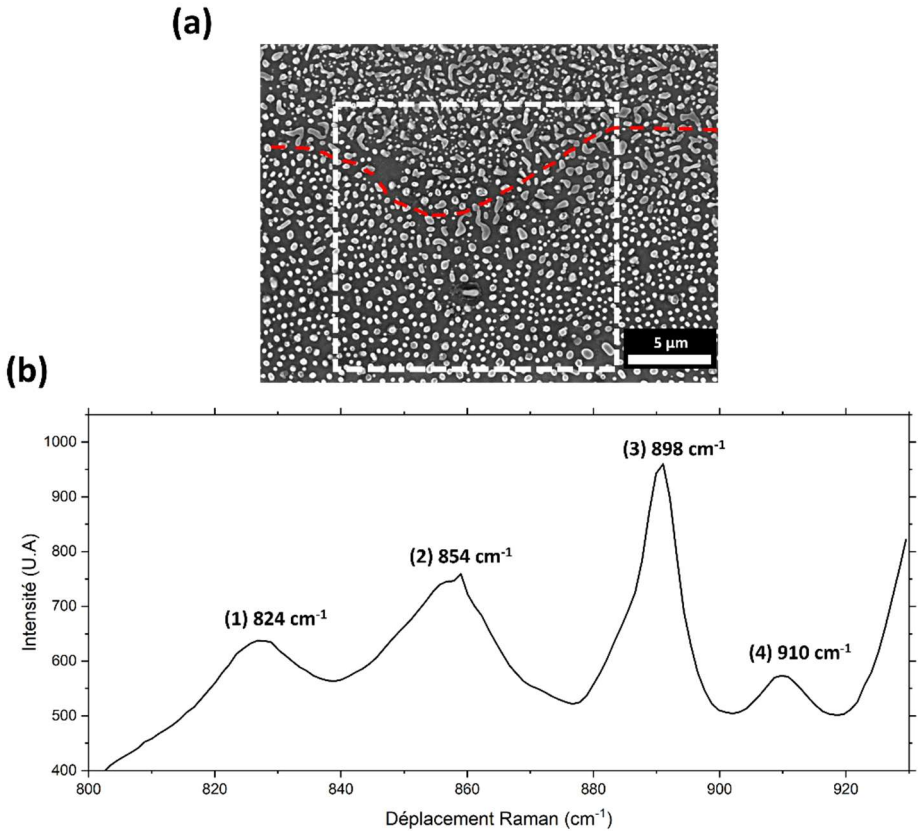

Figure IV-17 (a) Micrographie MEB de la zone d'intérêt prise sur l'échantillon A_{700}. (b) Spectre Raman de cette zone d'intérêt pris dans la plage [800-930].

La présence de ces contributions dans cette zone indique donc l'existence des groupes $[VO_4]$ responsables de la luminescence du SVO. Or, nous avons mis en évidence sur cet échantillon que les particules de type 2 n'émettaient pas de lumière. De ce fait, on devrait s'attendre à ce qu'il y ait une différence dans ces contributions en fonction de la zone choisie. Afin de confirmer cela, nous avons effectué une cartographie hyperspectrale sur cette zone, permettant d'acquérir un spectre pour chaque pixel sondé sur la surface choisie.

Les résultats de ces analyses sont présentés sur la Figure IV-18. En (a) est montrée la même zone d'intérêt que mentionnée précédemment. Sur la Figure IV-18 (b), la cartographie panchromatique de cette même zone montre le comportement en CL dont nous avons déjà discuté précédemment, à savoir que seules les particules de type 1 émettent de la lumière.

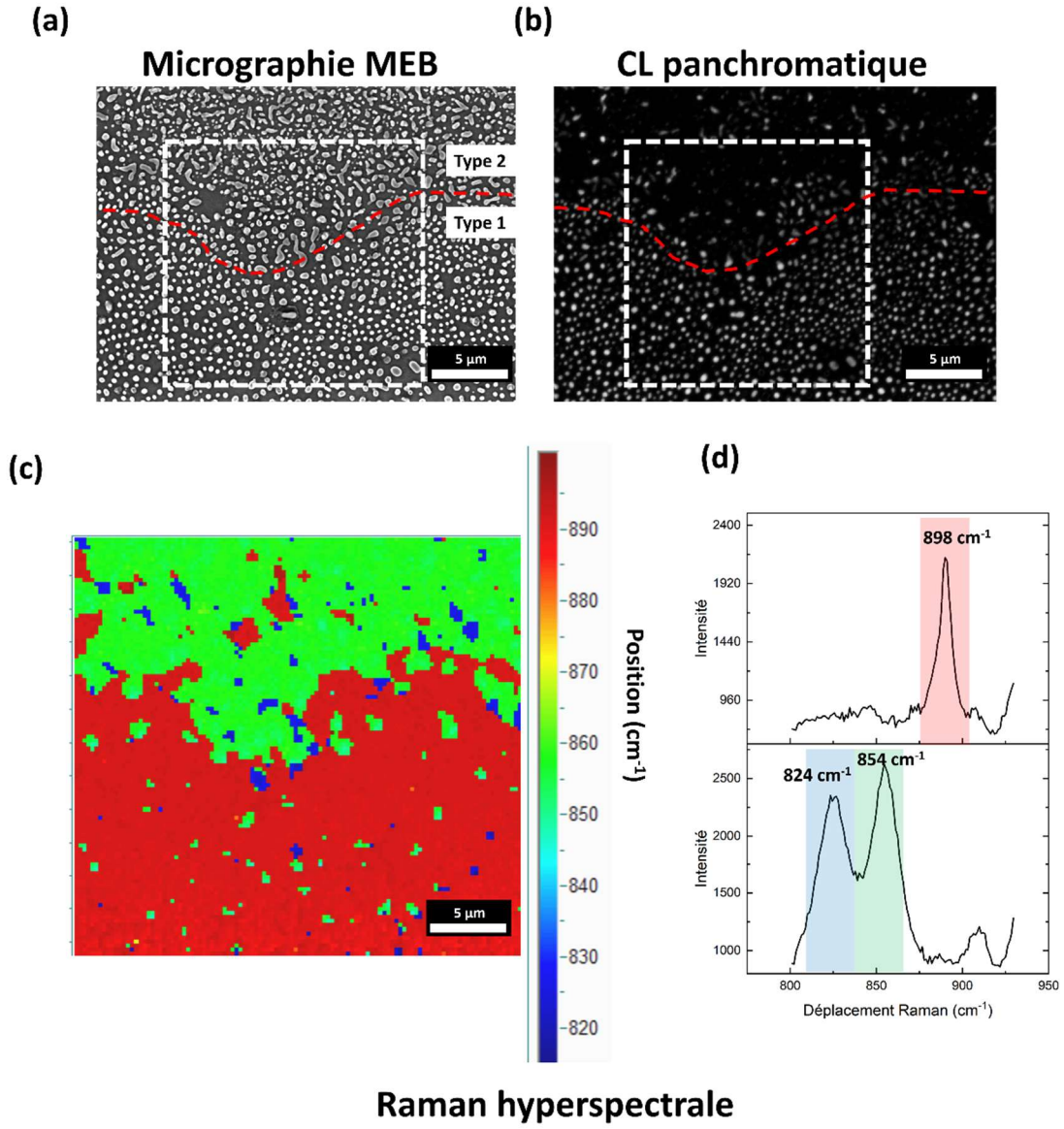

Figure IV-18 (a) Micrographie MEB de la zone d'intéret. La délimitation en rouge pointillée indique les particules de type 1 et 2. (b) Cartographie CL panchromatique sur cette même zone. (c) Acquisition hyperspectrale Raman en fonction de la position sur la plage [700-950] cm^{-1}. (d) Spectres correspondants aux différentes contributions identifiées sur la cartographie Raman.

En (c) est représentée la cartographie hyperspectrale réalisée en spectroscopie Raman, dont nous avons choisi de représenter les variations de position du pic en fonction du déplacement Raman à chaque pixel durant la capture. Comme l'indique la légende, la couleur rouge indiques une contribution majoritaire localisée autour de 890 cm^{-1}, tandis que les couleurs vertes et bleues correspondent à des valeurs inférieures, aux alentours de 850 cm^{-1} pour la première et 820 cm^{-1} pour la seconde. Nous constatons directement que les deux grandes zones différentes de la cartographie Raman correspondent à celles observées en MEB et en CL, c'est-à-dire correspondant aux particules de type 1 et 2. Les

deux types de structures montrant une influence sur la luminescence observée sont donc corrélés aux différents modes de vibration identifiables en spectroscopie Raman.

Les différents pics observables en fonction de la région sondée sont représentés en (d). La zone rouge, correspondant aux particules de type 1 luminescentes, est associée à une unique contribution correspondant au pic à 898 cm^{-1}. La zone correspondant aux particules de type 2 non luminescentes est-elle composée de deux contributions différentes, celle à 824 cm^{-1} et l'autre à 854 cm^{-1}. Cette zone apparait majoritairement verte sur la cartographie car c'est la contribution à 854 cm^{-1} qui est en moyenne la plus intense, mais quelques zones en bleue correspondent à des endroits sur la surface où la contribution à 824 cm^{-1} l'emporte.

Nous avons représenté en Figure IV-19 des cartographies hyperspectrales en intensité, suivant les plages [810-840] cm^{-1}, [840-870] cm^{-1} et [880-900] cm^{-1}, respectivement en (a), (b) et (c). Cette représentation montre explicitement que la double contribution mentionnée en amont est principalement visible pour les particules de type 2, contrairement à la contribution unique à 894 cm^{-1} pour les particules de type 1.

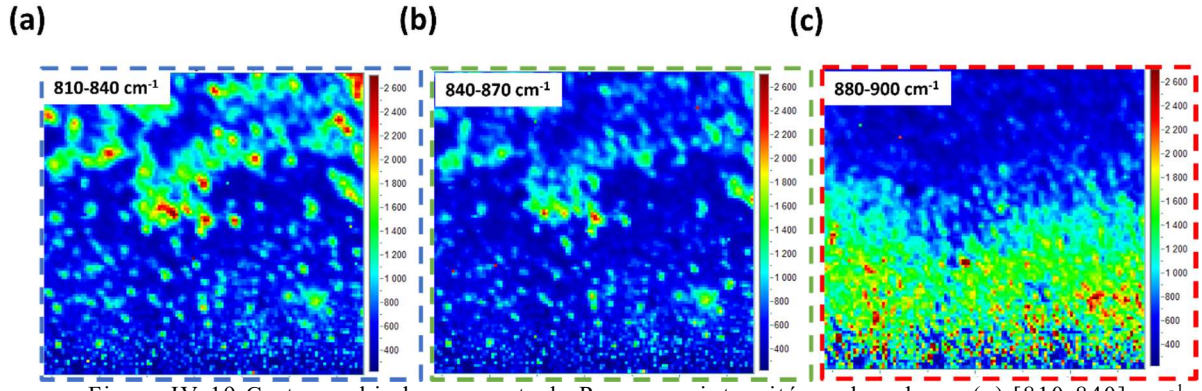

Figure IV-19 Cartographie hyperspectrale Raman en intensité sur les plages (a) [810-840] cm^{-1}, (b) [840-870] cm^{-1} et (c) [880-900] cm^{-1}.

Cette corrélation entre la morphologie des particules observables en MEB et les spectroscopies CL/Raman indiquent un changement structural induit par la cristallisation et le processus de démouillage. Bien que les modes identifiés dans les deux zones montrent la présence de groupes $[VO_4]$ indépendamment de la luminescence, ces différences dans les contributions observables pourraient témoigner d'une distorsion importante dans ces groupes tétraédriques. Cette analyse, mettant explicitement en valeur des signatures différentes en spectroscopie Raman liées à la luminescence du SVO, est cruciale dans la compréhension des mécanismes responsables de l'émission à large bande de ce type de matériau.

2. Étude de l'influence de la cible sur le démouillage et la luminescence de films de 30 nm

Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de différents paramètres sur des films d'épaisseur h=30 nm afin de comparer ces derniers. Les échantillons étudiés dans un premier temps sont listés dans le tableau ci-dessous :

	Cible	Épaisseur (nm)	T° Recuit (°C)	Temps recuit (s)	Substrat	T° Élaboration (°C)
A_{700}	$Sr_2V_2O_7$	30	700	300	(100)-Si	500
F_{30}				600		25
D_{30}	$SrVO_3$					

Ces paramètres permettent donc d'étudier l'influence de la température de dépôt, du temps de recuit, et de la nature de la cible sur des couches de même épaisseur, afin d'en étudier le résultat sur la cristallisation et la morphologie finale due au démouillage à l'état solide.

2.1. Morphologie atteinte par démouillage sur 30 nm

Les différentes morphologies obtenues après démouillage des échantillons A_{700}, F_{30}, et D_{30} sont montrées par des micrographies MEB en Figure IV-20. L'échantillon A_{700} montré en (a) a déjà été discuté précédemment et consiste en deux types distincts de particules discrètes à la morphologie et densité différentes en fonction du type. L'échantillon F_{30}, visible sur la même figure en (b), a été élaboré lui aussi à partir d'une cible de $Sr_2V_2O_7$ mais à une température ambiante (25°C). De plus, nous avons choisi de recuire cet échantillon à la même température (700°C) mais avec un temps de recuit plus long, passant de 300 secondes pour A_{700} à 600 secondes pour F_{30}. L'échantillon D_{30} présenté en (c) est élaboré et recuit dans les mêmes conditions que F_{30}, hormis l'utilisation d'une cible de $SrVO_3$.

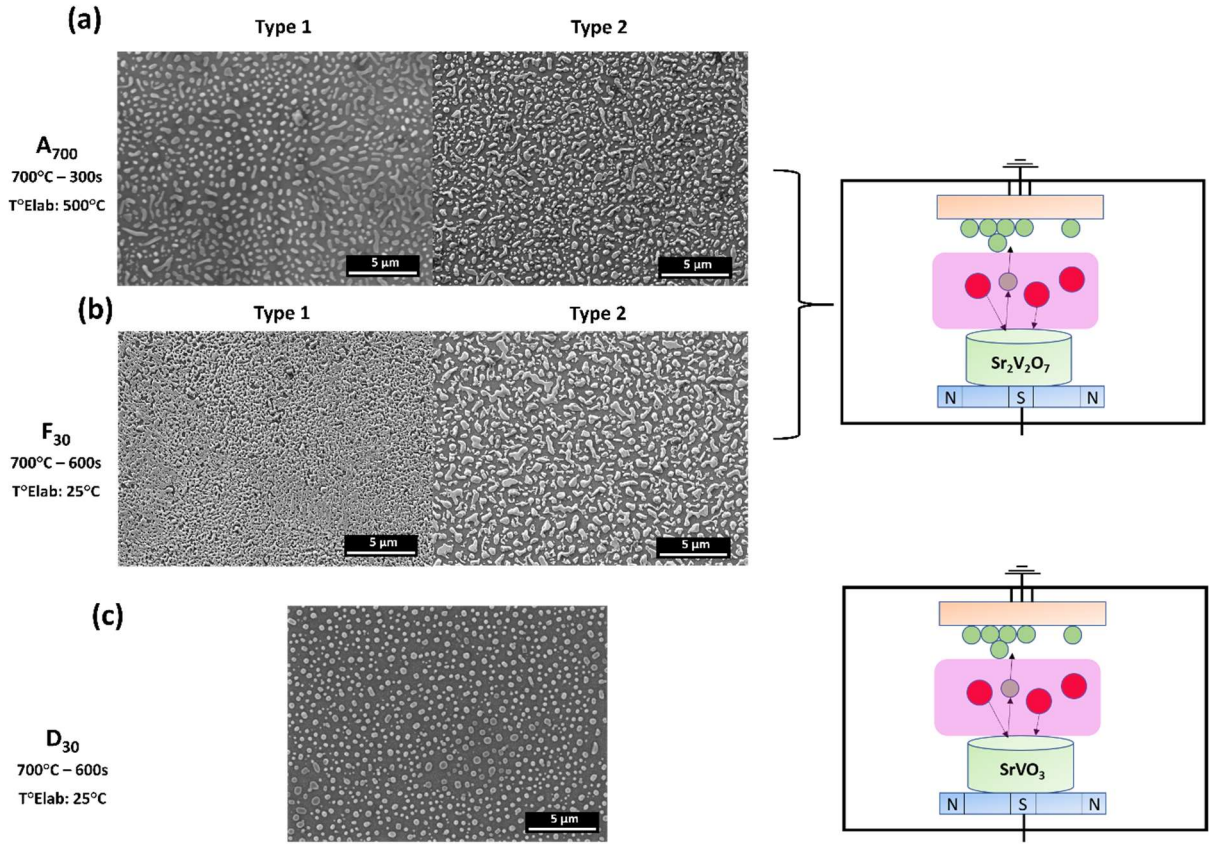

Figure IV-20 Micrographies MEB des échantillons A_{700}, D_{30} et F_{30}. Les conditions d'élaboration y sont indiquées pour chacun des échantillons.

Nous pouvons constater que de manière similaire à l'échantillon A_{700}, la couche mince F_{30} est constituée de deux types de morphologies que nous avons illustrés en détails sur la Figure IV-21. La morphologie de type 1 consiste en un réseau interconnecté ne laissant le substrat que très peu à découvert (R=51,4±2,0%), tandis que la zone de type 2 consiste en un réseau de particules discrètes mais de morphologies hétérogènes avec une densité d=1,8±0,1 îlots/m², et dont le recouvrement est plus faible (R=42,6±2,0%). Un histogramme comportant la taille de ces particules et une cartographie discriminée en circularité sont présentés sur la Figure IV-21 (c) et (d). Nous pouvons notamment noter que la morphologie de type 2 pour le film F_{30} est très similaire à celle que nous avions aussi noté « type 2 » pour l'échantillon A_{700}, qui consistent toute deux en un réseau de particules dénombrable mais peu circulaires.

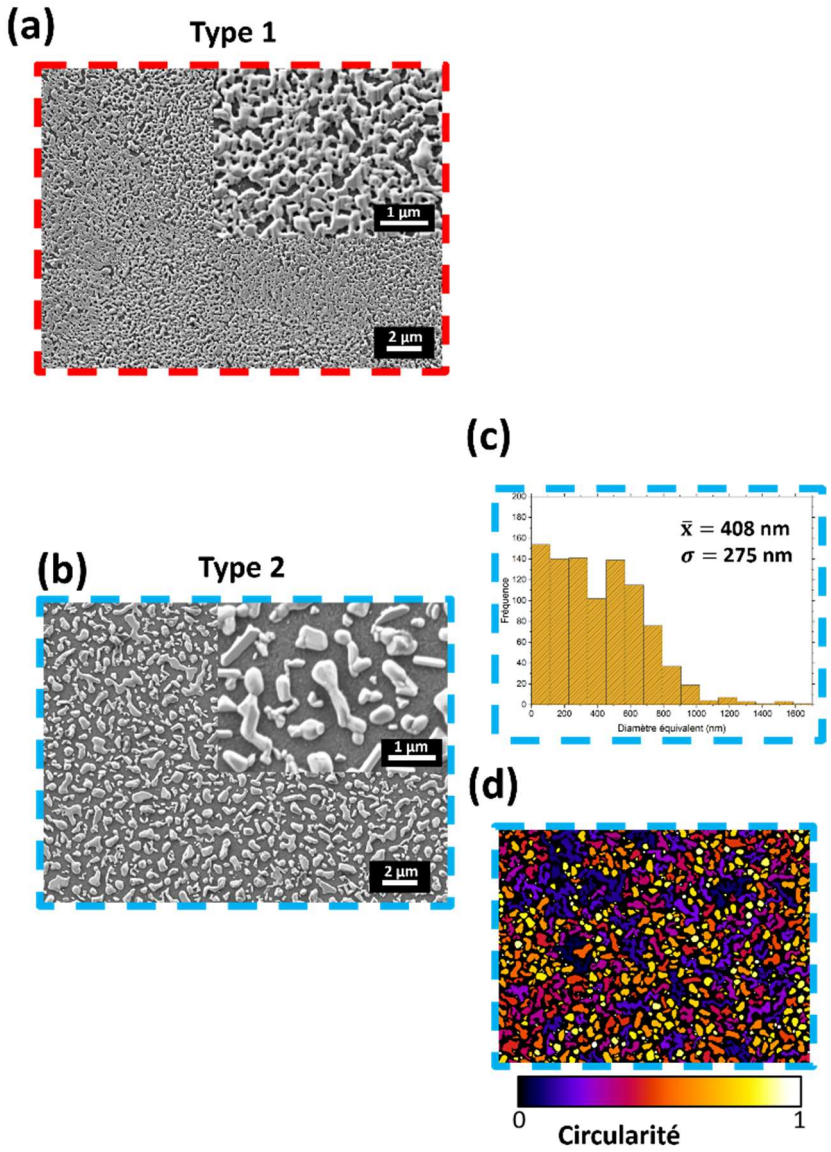

Figure IV-21 Micrographies MEB de l'échantillon F_{30}. (a) Structure de type 1. (b) Structure de type 2. (c) Histogramme représentant la répartition des diamètres équivalents accompagné d'une (d) cartographie des circularités sont représentés pour les particules de type 2.

L'échantillon D_{30} est le seul pour lequel une cible de $SrVO_3$ a été utilisée durant l'élaboration. La morphologie résultante, contrairement aux deux autres couches, est homogène à l'échelle du film mince, cette dernière est illustrée en Figure IV-22 (a). Elle consiste en un réseau de particules discrètes constituées de deux types d'îlots, les unes sphériques et les autres plus allongées. La densité de ces particules est égale à d=2,2±0,5 particules/µm² pour un taux de recouvrement égal à 25±2,0%, étant similaire à la structure de type 1 de l'échantillon A_{700}. Un histogramme décrivant le diamètre équivalent des particules résultantes est aussi présenté sur cette figure. Nous pouvons

remarquer que la distribution de ce paramètre peut être correctement ajustée par une gaussienne dont le diamètre moyen est égal à 308±2 nm.

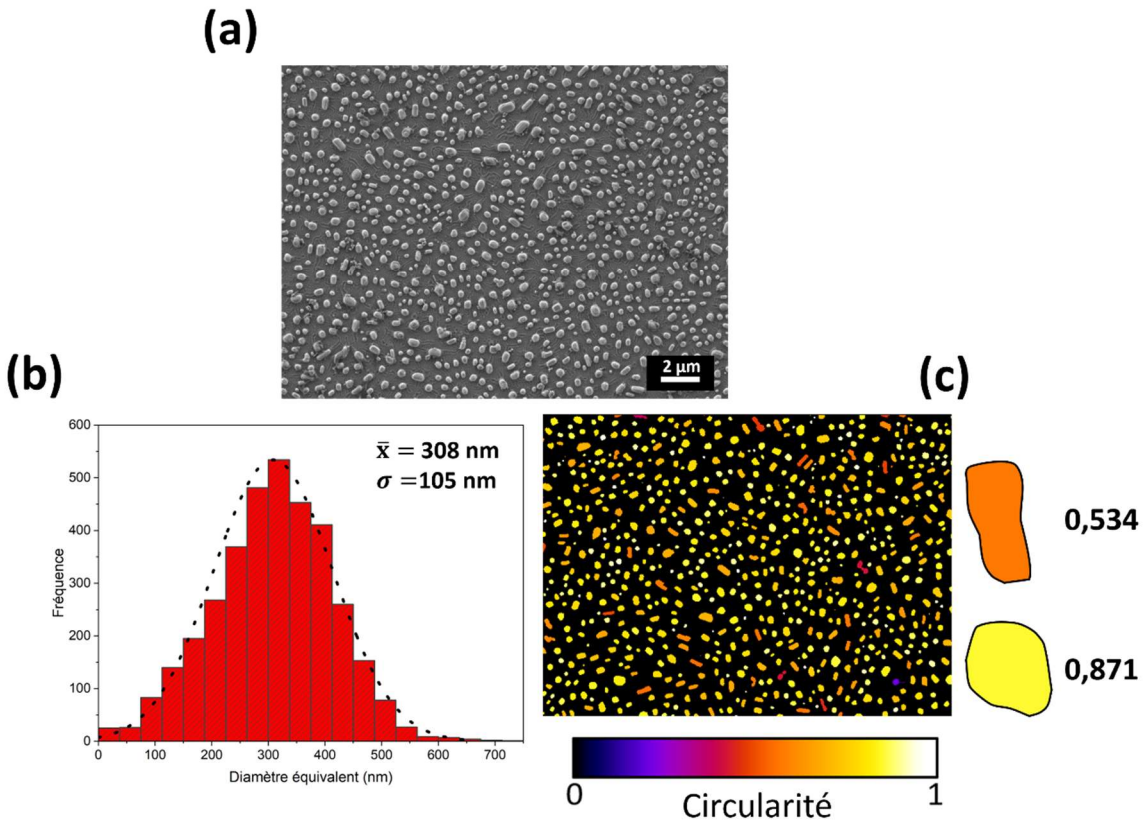

Figure IV-22 (a) Micrographie MEB de l'échantillon D_{30} (b) Histogramme de la répartition des diamètres équivalents. (c) Cartographie mesurée en circularité.

La cartographie représentée en Figure IV-22 (c) montre des valeurs de circularité proche de 1, renforçant l'hypothèse d'une morphologie atteinte plus avancée que pour les autres échantillons. Cependant, elle permet aussi d'identifier les particules plus allongées mentionnées précédemment dont la circularité est inférieure.

Nous avons représenté sur la Figure IV-23 les deux types de particules présentes sur la surface de l'échantillon D_{30}. En Figure IV-23 (a) est illustrée la particule sphérique plus petite, et en Figure IV-23 (b) la particule de type allongée, plus facettée. La coexistence de ces deux morphologies semble pointer vers l'existence de deux formes d'équilibre distinctes après démouillage, qui pourrait témoigner d'une chimie ou structure cristalline différente entre les deux groupes d'îlots.

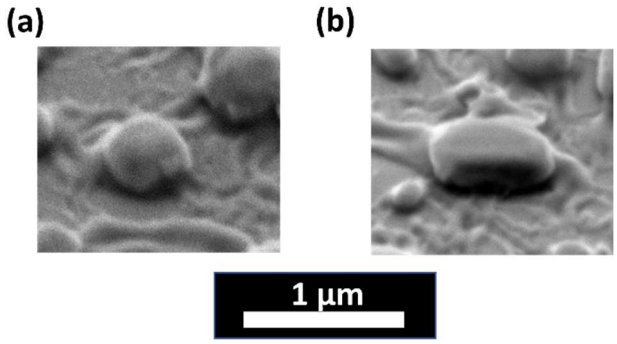

Figure IV-23 Imageries MEB des deux types de particules présentes sur l'échantillon D_{30}. (a) Particule sphérique. (b) Particule allongée.

Etant donné que les particules obtenues avec une cible de $SrVO_3$ sont toutes discrètes et suffisamment séparées, nous avons décidé de mesurer les angles de contact à partir d'image MEB prise avec un angle de 45° par rapport au plan du substrat tel que montré en Figure IV-24 (a).

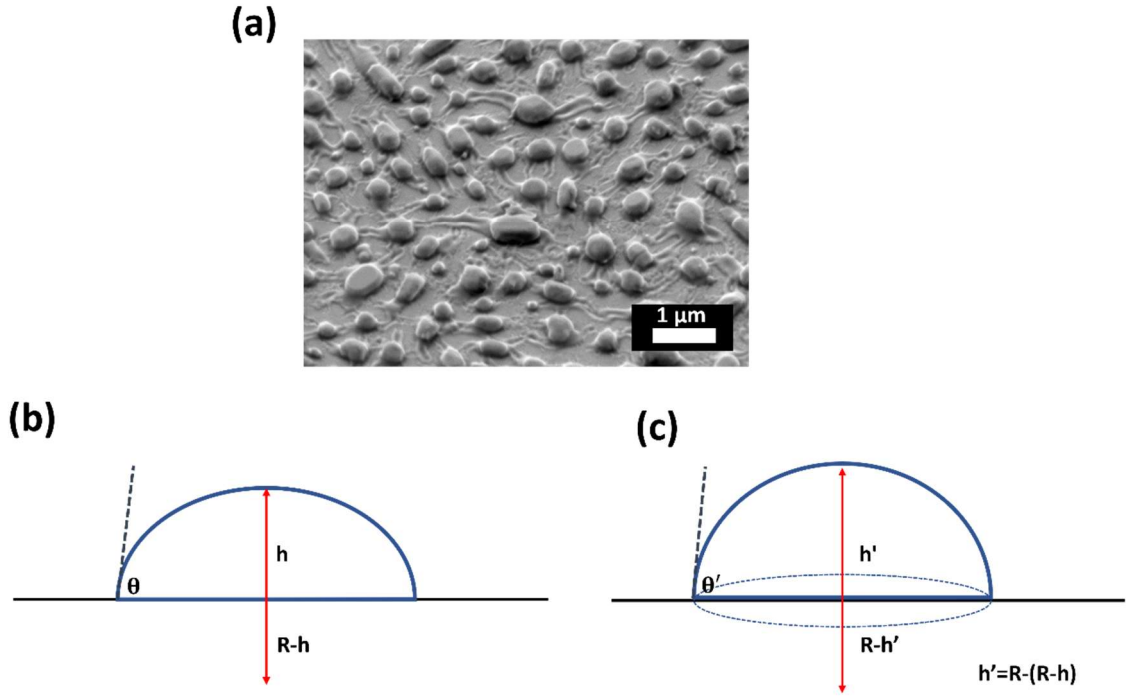

Figure IV-24 (a) Micrographie MEB de l'échantillon D30 prise avec un angle de tilt 45°. (b) Géométrie d'une particule prise selon le plan du substrat. (c) Géométrie de la particule dans le plan de l'image décalé de $\phi = 45°$.

Les géométries explicitées en Figure IV-24 (b) et (c) permettent de calculer les valeurs d'angle réelles avec la formule :

$$\theta_{\text{réel}} = \arccos\left(\frac{\cos(\theta_{\text{mes}}) + \cos(\phi) - 1}{\cos(\phi)}\right) \tag{4.3}$$

Avec ϕ=45°. Nous avons mesuré les valeurs d'angle θ_{mes} directement sur l'image montrée en Figure IV-24 (a) à l'aide de l'outil de mesure sur ImageJ pour les deux types de particules décrites en Figure IV-23. Les particules arrondies (Figure IV-23 (a)) ont une valeur moyenne d'angle de contact égale 98±2°, tandis que les plus facettées (Figure IV-23 (b)) ont un angle de contact égal à 70±2°.

Compte tenu de ces différentes morphologies, nous pouvons émettre différentes hypothèses sur l'évolution structurale due au démouillage :

- Tout d'abord, nous pouvons comparer les deux échantillons F_{30} et A_{700}, obtenus à partir d'une cible de $Sr_2V_2O_7$, (Figure IV-25). La présence de la structure de type 1 sur l'échantillon F_{30}, consistant en une surface compacte et parsemée de trous, semble indiquer un stade initial de démouillage, tandis que la structure de type 2 du même échantillon est dans un état plus avancé notamment du fait de la présence de particules discrètes. Si nous comparons ce résultat avec la couche A_{700}, cette dernière est dans un stade global de démouillage plus avancé car les deux types de structures sont composées d'îlots dénombrables. Le paramètre impactant entre ces deux échantillons est la température d'élaboration qui est de 500°C pour A_{700} et 25°C pour F_{30}. La température élevée utilisée lors de l'élaboration du premier échantillon pourrait permettre de favoriser la diffusion de surface au vu de l'énergie supplémentaire fournie comparée à un dépôt à température ambiante.
- Toujours sur ces deux échantillons, il est intéressant de remarquer que les structures de type 2 de F_{30} et A_{700} ont une morphologie très similaire, composées d'îlots peu circulaires et facettés qui pourraient donc indiquer la présence d'une même phase dans ces deux matériaux.

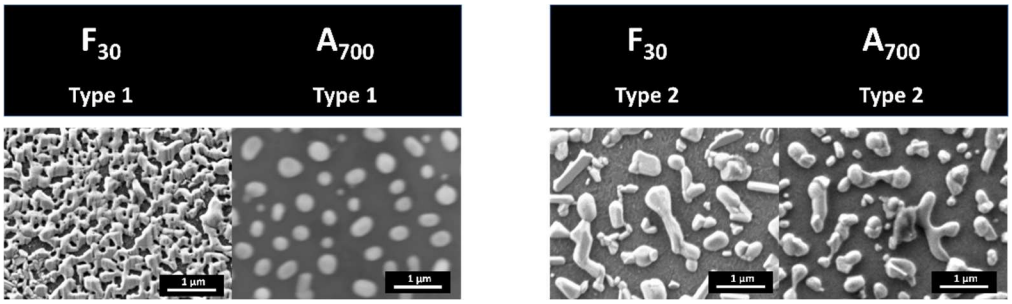

Figure IV-25 Récapitulatif des morphologies de type 1 et de type 2 pour les échantillons obtenus à partir d'une cible de $Sr_2V_2O_7$.

- Contrairement aux autres échantillons, la couche D_{30} déposée à partir d'une cible de $SrVO_3$ ne présente à large échelle qu'une morphologie constituée d'îlots discrets de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Cette morphologie semble correspondre à un stade de démouillage plus avancé qui serait donc favorisé par ce choix de cible. Des morphologies très similaires ont notamment été observées sur des couches minces de V_2O_5 recuites donnant lui à des nanoparticules VO_2 [Zeng et al., 2019] identifiées comme correspondant à un stade final de démouillage. Ce choix de cible semble être déterminant sur la cinétique du processus étant donné que la température d'élaboration de 25°C est suffisante pour atteindre un stade plus avancé que l'échantillon A_{700}, alors que ce paramètre fut critique dans la comparaison des deux couches minces obtenues à partir d'une cible de $Sr_2V_2O_7$. De plus, le stade atteint par cet échantillon conduit à la présence de deux types d'ilots présentant des morphologies et des angles de contact différents, pouvant suggérer l'apparition de phases distinctes influençant sur la forme d'équilibre finale.

Ces analyses sur la morphologie nous apportent donc des informations sur le rôle de la température durant l'élaboration qui a pour effet d'accélérer la cinétique de démouillage comme nous pouvons le constater entre les échantillons A_{700} et F_{30}. De plus, l'utilisation d'une cible de $SrVO_3$ est à priori déterminante sur l'état final étant donné que l'échantillon D_{30} est le seul à atteindre une morphologie homogène sur toute la surface. L'image récapitulative des taux de recouvrement et des morphologies observées présentée en Figure IV-26 met en valeur ces différences d'avancée en fonction de la température d'élaboration et de la cible choisie.

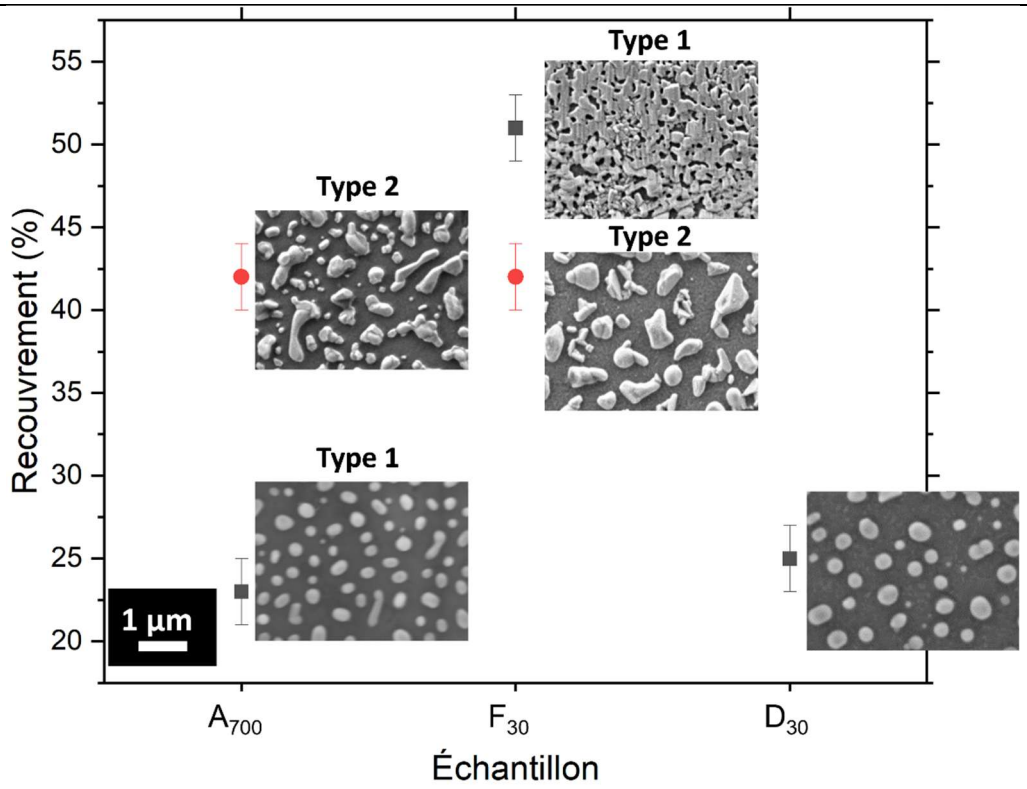

Figure IV-26 Taux de recouvrement et microstructures associées pour les échantillons A_{700}, F_{30} et D_{30}.

Compte tenu de la corrélation entre la luminescence et les différentes microstructures formées que nous avions mis en évidence précédemment sur la série A_{XXX}, nous allons conduire des analyses similaires sur ces échantillons.

2.2. Influence de la morphologie sur la luminescence investiguée par CL

De manière similaire à l'étude de la série A_{XXX} sur l'effet de la température, nous allons à présent déterminer si les différentes structures atteintes en fonction de la cible pulvérisée et les conditions d'élaboration ou de recuit ont un impact sur la luminescence observée dans des couches de 30 nm d'épaisseur.

Tout d'abord, nous pouvons observer sur la Figure IV-27 une image comparative des spectres d'émission CL réalisés sur les échantillons F_{30} (cible : $Sr_2V_2O_7$) et D_{30} (cible : $SrVO_3$) afin d'étudier l'influence des deux différentes cibles utilisées sur l'allure du spectre d'émission. En (a), les spectres CL confirment une fois de plus l'émission à large bande attendue pour ces échantillons, montrant donc que peu importe la cible, un recuit de 700°C durant 600 secondes est suffisant pour former la ou les phases souhaitées de SVO luminescent. En particulier, nous savons que le $SrVO_3$ est un matériau qui ne présente pas de luminescence à large bande, ce résultat implique donc que durant le dépôt ou le recuit, la couche mince D_{30} a pu s'oxyder vers les phases dont la présence des groupes

[VO_4] autorise cette émission. En revanche, l'échantillon F_{30} émet à une intensité environ 3,5 fois plus haute que la couche D_{30}, ce qui pourrait impliquer la formation d'une phase favorable. Nous avons aussi présenté en (a) les spectres normalisés afin de mieux rendre compte les différences d'allure dont nous pouvons remarquer un élargissement prononcé du spectre D_{30} vers les basses énergies, notamment marqué par un épaulement entre 1,8 eV et 2 eV. Cet élargissement se traduit par une valeur de largeur à mi-hauteur égale à 0,73 eV pour cette couche mince, comparée à la valeur de 0,66 eV pour F_{30}.

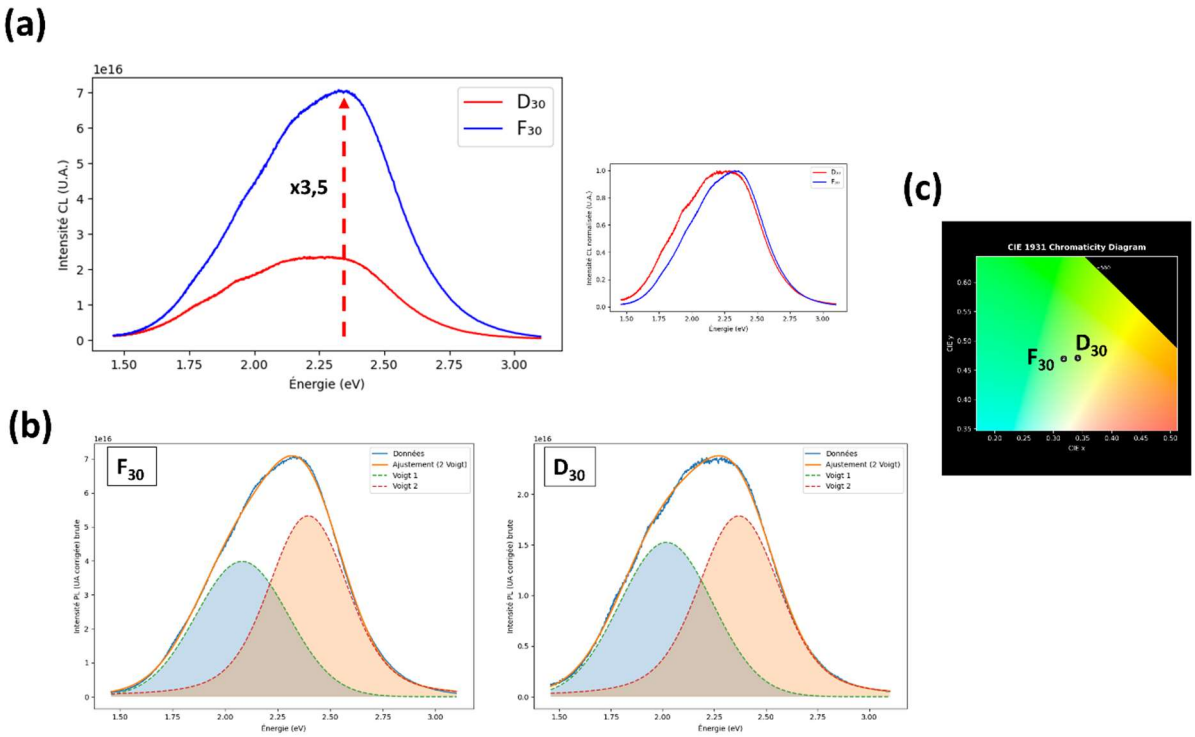

Figure IV-27 (a) Spectres d'émission CL des échantillons D_{30} et F_{30}. (b) Ajustements par fonctions de Voigt des spectres pour chacun des échantillons. (c) Positions sur un diagramme de chromaticité pour les deux couches minces.

Ces différences d'allure peuvent être mieux identifiées à l'aide d'un ajustement par deux fonctions de Voigt tel qu'effectué précédemment. Cet ajustement est visible en Figure IV-27 (b) et les résultats numériques figurent dans le Tableau IV-3. La position des deux pics d'émission E1 et E2 est très similaire entre les 2 échantillons, autour de 2 eV et 2,40 eV respectivement, ce qui reste cohérent avec nos précédents résultats. Le décalage cité plus haut sur l'allure des spectres se répercutent sur la proportion de ces 2 émissions comme nous pouvons le voir dans le tableau. Pour l'échantillon F_{30}, les proportions respectives des émissions E1 et E2 sont de 43% et 57%, tandis que pour D_{30} nous avons 46% et 54%. Ces différences de proportion que nous avions précédemment

attribuées aux transitions $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ et $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ résultent ici aussi en une perception différente de la couleur respective des échantillons comme visible sur le diagramme CIE en Figure IV-27 (c)

Tableau IV-3 Paramètres d'ajustement et caractéristiques des spectres d'émission CL pour les échantillons F_{30} et D_{30}.

	Energie maximale (eV)	FWHM (eV)	E1 (eV)	%E1	E2	%E2	CIE x	CIE y
F_{30} ($Sr_2V_2O_7$)	2,32	0,66	2,1	43	2,40	57	0,318	0,469
D_{30} ($SrVO_3$)	2,28	0,73	2,0	46	2,40	54	0,342	0,471

Sur la Figure IV-28, nous avons représenté une comparaison de la micrographie SEM et de la cartographie CL pour l'échantillon F_{30} de manière similaire à ce qui a été montré pour les échantillons précédents. Nous pouvons constater sur cette figure qu'une fois de plus, la luminescence est très hétérogène sur toute la couche mince et est directement liée aux structures que nous avons précédemment identifiées par MEB. La différence majeure entre la couche mince F_{30} et d'autres échantillons luminescents analysés est que pour cette dernière, la structure de type 1 qui apparait comme étant à un stage moins avancé de démouillage, est responsable de la luminescence. La structure de type 2, encadrée en bleu sur la figure a une émission quasi-nulle et corrobore le résultat observé sur la structure similaire de l'échantillon A_{700}. Cette différence notable suggère que dans cette configuration, le film a déjà cristallisé dans une phase favorable à la luminescence du SVO dès les premières étapes de démouillage. Le stade semblant plus avancé et non luminescent, qui a été identifié sur ce film et sur la couche A_{700} est par conséquent non désirable, et pourrait résulter de la présence d'une autre phase après recuit ayant son propre cycle de démouillage.

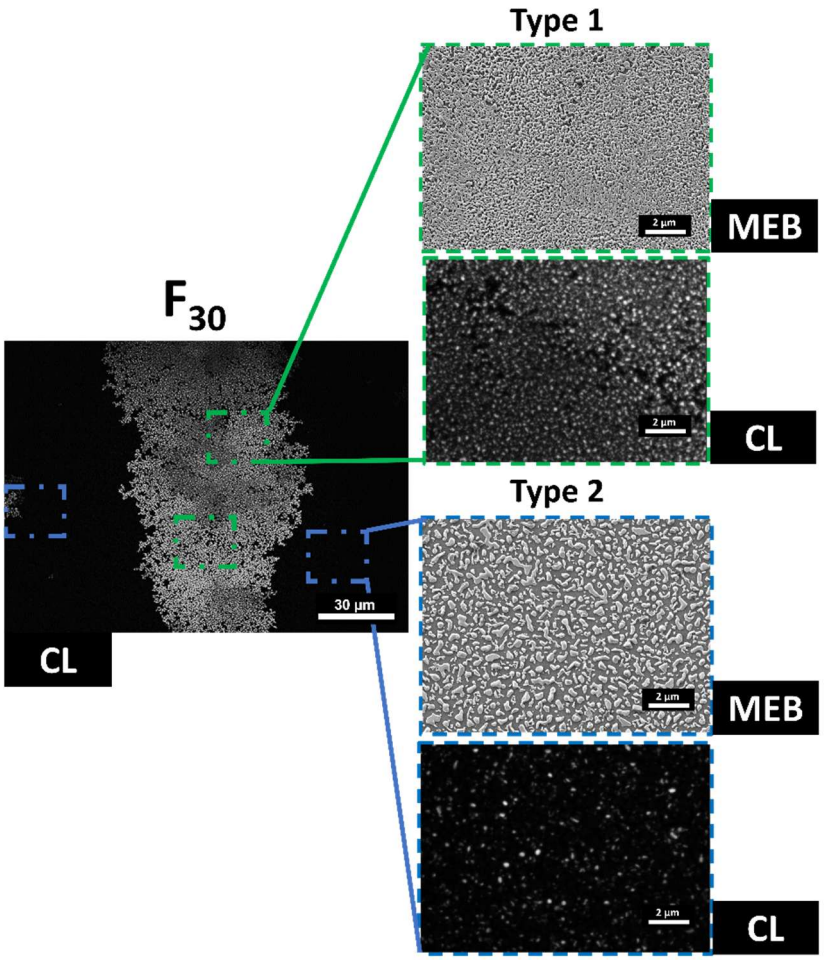

Figure IV-28 Cartographie CL panchromatique de l'échantillon F30. Des images à plus fort grandissement sont illustrées pour les deux zones déterminées.

L'échantillon D_{30}, dont nous avons illustré une comparaison similaire en Figure IV-29 présente un comportement différent des autres couches minces. Comme il est possible de constater en (a), la morphologie beaucoup plus homogène de cet échantillon, semblant correspondre à un stade final de démouillage se répercute sur la luminescence du film dont tous les ilots formés luminescent. Les clichés MEB et CL panchromatique pris à plus forts grandissements présents en (b) et (c) mettent en évidence la luminescence de chacune des particules créées. La couche D_{30} constitue donc le seul échantillon pour lequel nous avons obtenu une luminescence similaire sur toute sa surface.

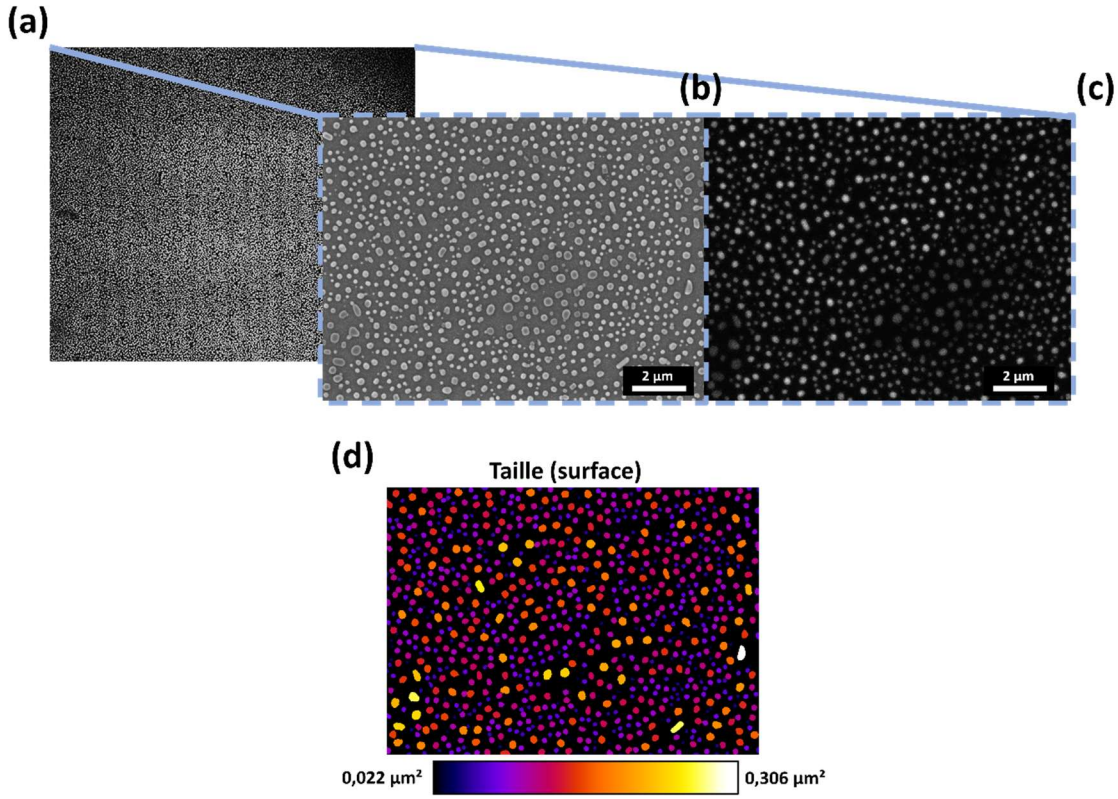

Figure IV-29 (a) Cartographie CL panchromatique de l'échantillon D_{30}. Il est possible de remarquer que tous les îlots sont luminescents. (b) Micrographie MEB d'une zone agrandie. (c) Cartographie panchromatique CL mettant en évidence les particules luminescentes. (d) Cartographie de la même zone agrandie en fonction de la taille (mesurée à partir de la surface).

Nous pouvons cependant noter des différences d'intensité suivant les particules comme en atteste la cartographie panchromatique dont les niveaux de gris sont variables. En Figure IV-29 (d), nous avons représenté ce même cliché en niveau de couleur en fonction de la taille. Bien que nous pourrions nous attendre à ce que les plus grosses particules émettent le plus de signal en CL, nous pouvons constater sur la Figure IV-29 (c) et (d) qu'une corrélation directe entre la taille et la luminescence n'est pas visible systématiquement. De la même manière, les îlots plus allongés n'ont pas de réponse luminescente différente contrairement aux ilots arrondis. Ces différences montrent que la quantité de matière pour chaque îlot sur ce film n'est pas le seul paramètre influençant la luminescence, ce qui pourrait témoigner d'une cristallographie ou d'une chimie différente entre chacune d'entre elles.

Au vu de la corrélation entre les différentes structures observées et leur luminescence respective, nous pouvons affirmer l'importance de la cible sur le processus de démouillage, lui-même impactant la luminescence de nos films. Cette observation est imagée sur la Figure IV-30.

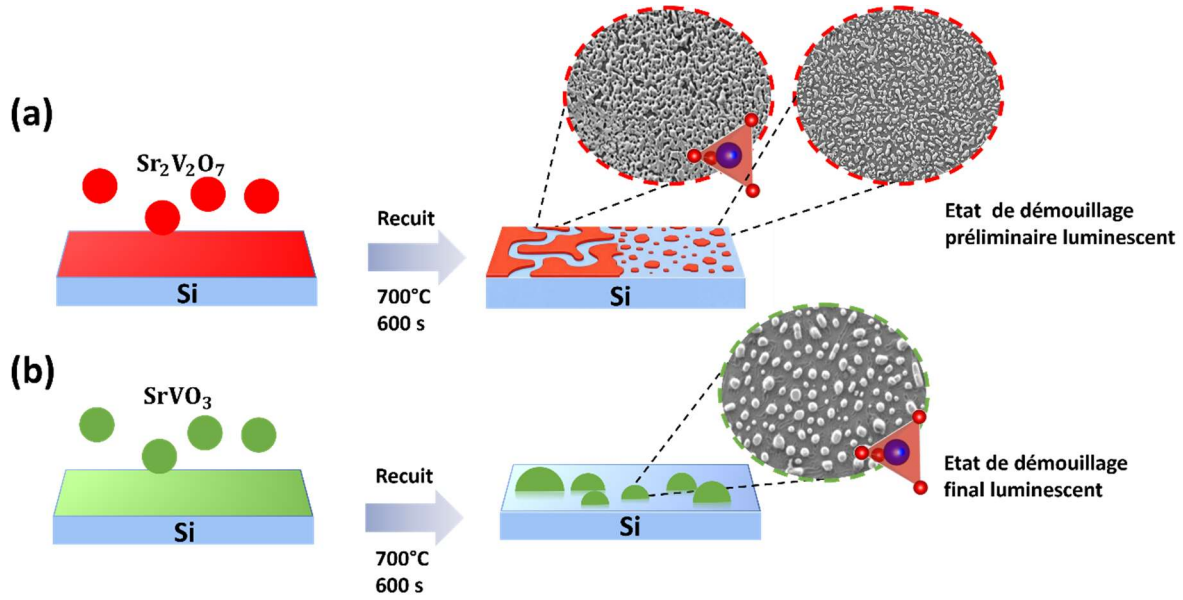

Figure IV-30 Schéma récapitulatif de la formation de structures luminescentes en fonction de la cible de dépôt. (a) Cible $Sr_2V_2O_7$ et mise en évidence des deux types de structures créées. (b) Cible $SrVO_3$ formant un seul réseau de particules dénombrables.

L''utilisation d'une cible de $Sr_2V_2O_7$ permet la formation de structures luminescentes dès les premiers stages de démouillage après un recuit de 700°C durant 300 secondes, bien que cela présente des inhomogénéités dans les structures formées et l'émission résultante (Figure IV-30 (a)). En revanche, une cible de $SrVO_3$ permet d'atteindre plus facilement un stade final de démouillage homogène et permet l'obtention d'une luminescence sur toute la surface du film (Figure IV-30 (b)). Ces différences pourraient indiquer que l'élaboration à partir d'une cible de $Sr_2V_2O_7$ permet d'obtenir une couche dont la chimie ou la structure sont plus proches des phases de SVO luminescentes, d'où la réponse en CL à des stades de démouillage plus précoces pour l'échantillon F_{30} élaboré à température ambiante. De plus, les inhomogénéités présentes sur cet échantillon indiqueraient qu'en effectuant des recuits à plus haute température, nous créerions d'autres phases non luminescentes. L'échantillon D_{30}, présentant beaucoup moins d'hétérogénéités semble donc favorable quant à l'obtention d'un film mince de SVO luminescent dans ces conditions.

3. Influence de l'épaisseur sur la morphologie et les propriétés optiques de différentes couches minces

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'influence de l'épaisseur initiale de nos films minces avant recuit sur les morphologies obtenues et leur luminescence. En effet, l'énergie élastique d'un film recuit sur substrat peut s'écrire [Freund et al., 2004] :

$$E_\epsilon = \frac{h}{2}\left(\frac{M}{1-\nu}\right)\epsilon_E^2 \quad (4.4)$$

Avec h l'épaisseur du film, M le module de Young du film, ν le coefficient de Poisson décrivant le couplage entre déformation longitudinale et transversale et ϵ_E la déformation élastique. De cette formule apparait la dépendance en épaisseur de l'énergie, qui peut donc influencer le processus de démouillage tel qu'expliqué dans le Chapitre III.

Étant donné les résultats précédemment montrés sur les différentes séries, nous nous sommes fixés une température de 700°C car cette dernière semble optimale pour atteindre un stade de démouillage final accompagné d'une luminescence élevée, avec un temps de recuit de 60 secondes. Nous avons aussi choisi de conduire les analyses qui suivront sur des échantillons obtenus avec les cibles de $Sr_2V_2O_7$ et $SrVO_3$.

Au vu des résultats obtenus de la comparaison entre les échantillons D_{30} et F_{30}, nous nous sommes particulièrement attardés sur les échantillons de la couche D_{XXX} dans le but d'obtenir un démouillage aussi homogène que possible. Les prochains échantillons analysés sont donc les couches D_{30}, D_{111} et D_{550}, d'épaisseur 30 nm, 111 nm et 550 nm à partir d'une cible de $SrVO_3$.

3.1. Analyse en photoluminescence

De manière analogue aux précédentes séries, une étude préliminaire en photoluminescence permet tout d'abord d'avoir une vision globale sur l'émission de ces couches minces. Les expériences en photoluminescence sur ces échantillons, réalisées au CIMAP, ont pu être obtenu à une longueur d'onde d'excitation λ_{em}=315 nm, qui est donc plus adaptée que le dispositif utilisé pour les séries A_{XXX} et B_{XXX}. Avec ce dispositif, nous avons aussi pu réaliser des expériences de PLE à une longueur d'onde d'émission λ_{em}=525 nm. Les résultats obtenus sont visibles en Figure IV-31 pour chacun des 3 échantillons.

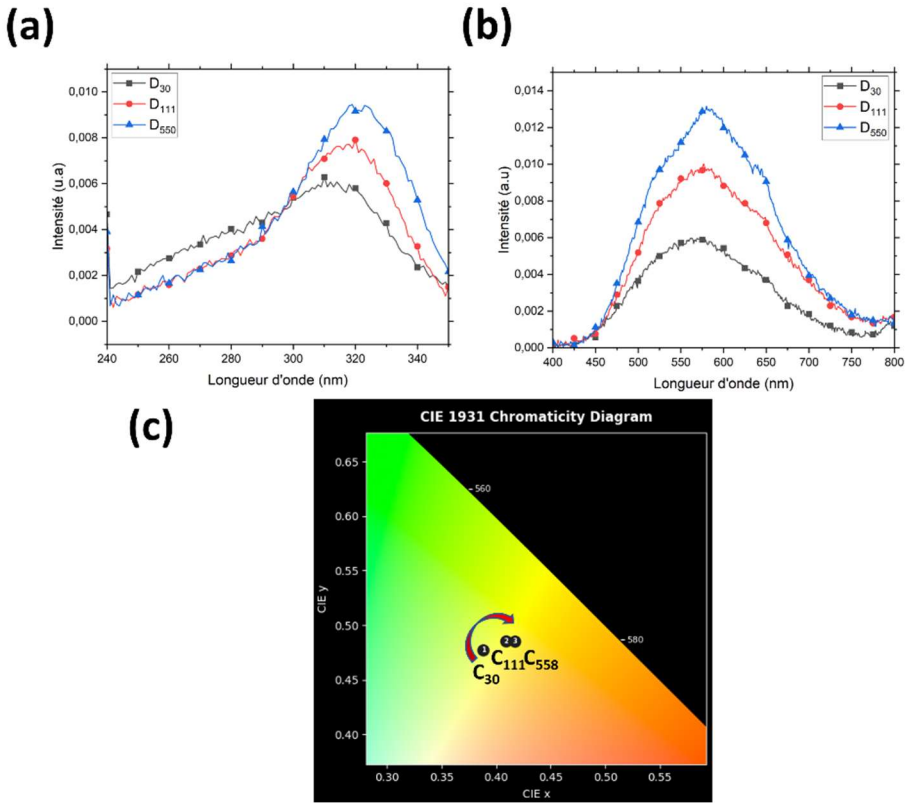

Figure IV-31(a) Spectres PLE (a) et Spectres PL (b) obtenus pour les échantillons de la série Dxxx. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont égales à λ_{ex}=525 nm λ_{em}=315 nm.

Il est tout d'abord apparent que les 3 échantillons, peu importe l'épaisseur, montrent une luminescence en PL, suggérant donc que la température de 700°C est bien conforme pour donner des couches minces émettrices. Si l'on s'intéresse tout d'abord au spectre d'excitation, nous pouvons nous apercevoir que les 3 spectres respectifs consistent chacun en une seule contribution, centrée autour de 313 nm pour l'échantillon D_{30}, 320 nm pour D_{111} et 324 nm pour D_{550}. Ce léger décalage en longueur d'onde pourrait être expliqué par des déformations différentes des tétraèdres [VO_4] au sein de ces différentes couches minces comme l'ont tenté de mettre en évidence Snijder et ses collaborateurs [Ronde et al., 1977]. Cependant, la faible statistique de leur étude (7 échantillons) ne permet pas de conclure de manière certaine sur la nature de ce décalage. Plus étonnant encore, la contribution unique de ces spectres PLE ne semble pas correspondre à la nature supposée de l'absorption concernant les transitions $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ et $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ séparées d'environ 1 eV. Des contributions similaires à un seul pic ont été observées sur d'autres vanadates luminescents [Kaczorowska et al., 2022], [Shih et al., 2015] montrant que nos échantillons ne sont pas un cas unique. Compte tenu de la forme de ces spectres de PLE, nous pouvons émettre différentes hypothèses, telles que la possibilité qu'une seule des

deux absorptions soient prédominantes, ou que le processus d'absorption initial soit simplement entre la bande de valence et la bande de conduction, ne donnant lieu qu'à un seul pic d'excitation et une fois la paire électron trou créée, cette dernière peut se retrouver piégée dans les états d'énergies rendus disponibles par les tétraèdres [VO_4] et ainsi recombiner et donner lieu à la luminescence à large bande caractéristique.

Cette luminescence à large bande est mise en évidence sur la Figure IV-31 (b) pour les trois échantillons de cette série. L'émission est comprise entre 400 nm et 800 nm et est centrée autour de 580 nm. L'allure de ces 3 spectres est différente de celle des échantillons des séries A_{XXX} et B_{XXX}, ce qui pourrait être dû à la formation de phases ou de structures encore différentes via le démouillage à l'état solide. Mais notons aussi que le dispositif PL et la longueur d'onde du laser utilisée sont différents et peuvent aussi influencer l'allure de ces spectres. Enfin, nous pouvons aussi remarquer des différences d'intensité pour chacun des spectres sur cette même figure. Les émissions liées aux échantillons D_{558} et D_{111} sont, respectivement 2,6 et 2 fois plus élevées que celle de la couche de 30 nm. Compte tenu des différences d'épaisseurs, des variations d'intensité étaient attendues dans cet ordre, mais nous pouvons noter que celles-ci ne sont pas proportionnelles à l'épaisseur. Sur la Figure IV-31 (c) sont représentés les différents échantillons sur un diagramme de chromaticité. Bien que ces derniers aient des positions similaires, un léger décalage vers les teintes rouges peut être observé en fonction de l'augmentation de l'épaisseur.

Afin de comprendre ces différences, nous avons effectué un ajustement par deux contributions de fonction de Voigt sur les trois spectres, ces derniers sont représentés en Figure IV-32 avec les détails des ajustements dans le

Tableau IV-4. Les 3 spectres peuvent être ajustés par deux fonctions qui, de manière similaire aux séries précédentes, rendent compte des transitions $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ et $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$. Il est possible de constater que la proportion de ces deux contributions diffère pour chaque échantillon ce qui résulte en des différences sur la forme de ces derniers et sur leur position sur le diagramme CIE. Cette observation est d'autant plus remarquable pour l'échantillon D_{550} dont la contribution E1 ($^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$) est nettement plus intense (76,1%) par rapport à E2 (23,9%). Cette différence influe sur la largeur à mi-hauteur de ce spectre qui n'est que de 0,628 eV contre 0,680 eV pour les échantillons D_{30} et D_{111}. Les échantillons D_{30} et D_{111} montrent aussi des variations dans les poids de ces deux

contributions, mais les différences sont moins prononcées que pour D_{550}, ce qui pourrait être rapportée à l'épaisseur particulièrement plus élevée de cette couche mince.

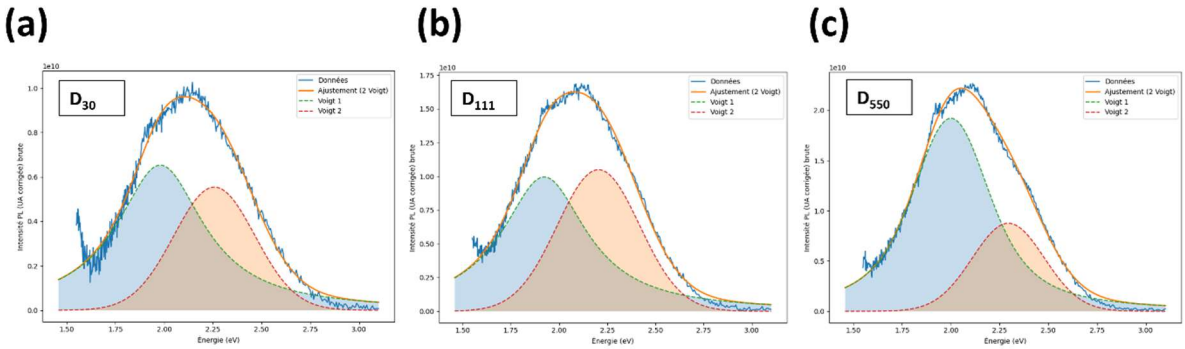

Figure IV-32 Ajustement par fonction de Voigt des spectres d'émission PL des échantillon D_{30}, D_{111} et D_{550} en (a), (b) et (c) respectivement.

Tableau IV-4 Récapitulatif des caractéristiques des spectres d'émission PL des échantillons D_{30}, D_{111} et D_{550}.

	Energie maximale (eV)	FWHM (eV)	E1 (eV)	%E1	E2	%E2	CIE x	CIE y
D_{30}	2,1	0,680	1,9	65,7	2,3	34,3	0,388	0,477
D_{111}	2,1	0,680	1,9	59,8	2,2	40,2	0,409	0,485
D_{550}	2,0	0,628	2,0	76,1	2,3	23,9	0,417	0,485

Les analyses en photoluminescence montrent donc que dans les mêmes conditions d'élaboration et de recuit, nous parvenons à former des couches minces luminescentes pour différentes valeurs d'épaisseurs. Ce paramètre à cependant une influence directe sur l'émission de nos différents échantillons qui se traduit sur des différences de proportions entre les deux transitions et un léger décalage sur la couleur perçue.

3.2. Caractérisation structurale et mise en évidence de l'influence de l'épaisseur

En faisant varier l'épaisseur, nous nous attendons à des changements structuraux important conformément à la théorie du démouillage à l'état solide. Nous nous proposons donc d'étudier la morphologie de chacun de ces échantillons. La Figure IV-33 présente la morphologie des échantillons D_{30}, D_{111} et D_{500} dont les clichés ont été obtenus par MEB.

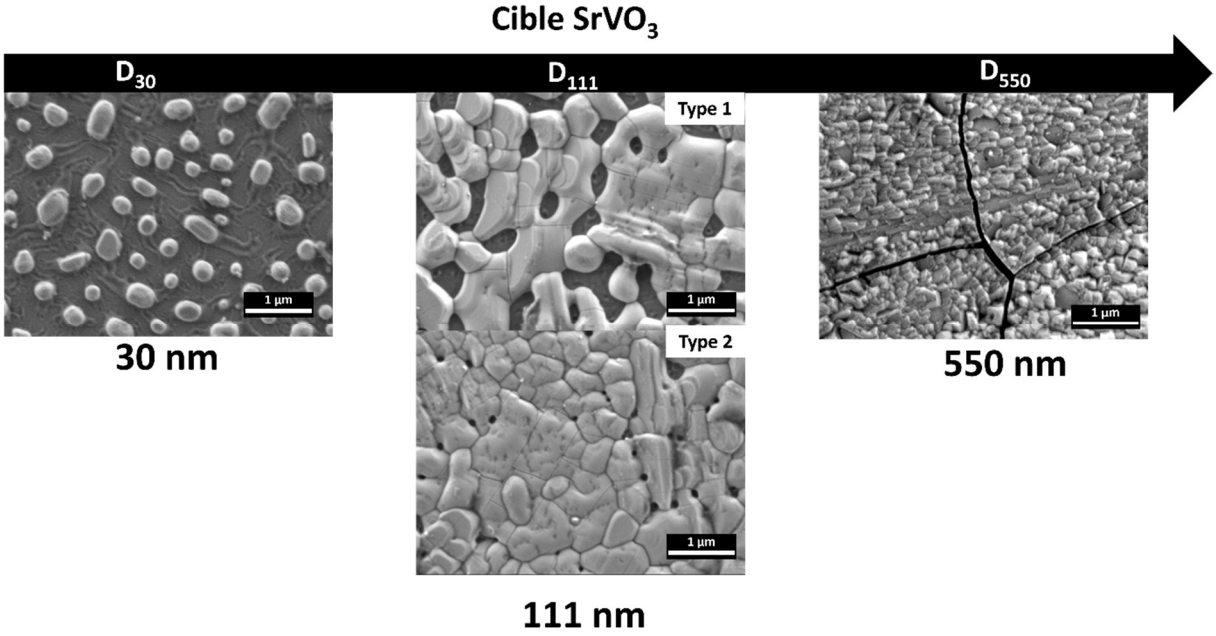

Figure IV-33 Micrographies MEB des échantillons D_{30}, D_{111} et D_{550}.

Nous ne nous attarderons peu sur l'échantillon D_{30} étant donné qu'il a été étudié dans les sections précédentes, mais il est déjà possible de noter que ce dernier est la seule couche mince de cette série pour laquelle l'état atteint consiste en un réseau de particules discrètes. Nous pouvons donc affirmer que la quantité de matière pour les échantillons de 111 nm et 550 nm est trop élevée pour permettre à la matière de former des particules discrètes dans ces conditions de recuit.

L'échantillon D_{111} d'épaisseur 111 nm possède lui une morphologie très différente. Une distinction qui apparait directement contrairement à l'échantillon D_{30} est la présence de deux structures différentes à la surface, que nous avons nommées, respectivement, « zone 1 » et « zone 2 ». Ces structures sont détaillées en Figure IV-34. La présence de deux morphologies pourrait être expliquée par une différence de cinétique et donc d'avancement dans le phénomène de démouillage à l'instar de certains échantillons présentés précédemment. Dans les deux morphologies, les structures résultantes sont beaucoup moins régulières que celles de la couche à 30 nm et il est difficile les séparer. Le taux de recouvrement pour chacune de ces structures est de 77,2±2,0 % et 82,7±2,0 %, soutenant l'hypothèse d'un démouillage partiel dû à l'épaisseur élevée du film. Ces structures rappellent l'étape préliminaire de démouillage consistant en une augmentation de la rugosité comme le montrent certains auteurs [White et al., 2025b]. Un point commun entre ces deux zones est la présence de lignes formant des ruptures sur la couche mince telles que nous les avons représentées sur la Figure IV-34 (a) et (b). Ces lignes

forment notamment des angles droits entre elles peu importe la zone, et pourraient donc indiquer des directions préférentielles lors du processus de démouillage.

Il est à noter que malgré ce stade de démouillage peu avancé, l'échantillon émet bien une photoluminescence à large bande comme montré sur la Figure IV-31, indiquant au minimum la formation des sites tétraédriques d'intérêt.

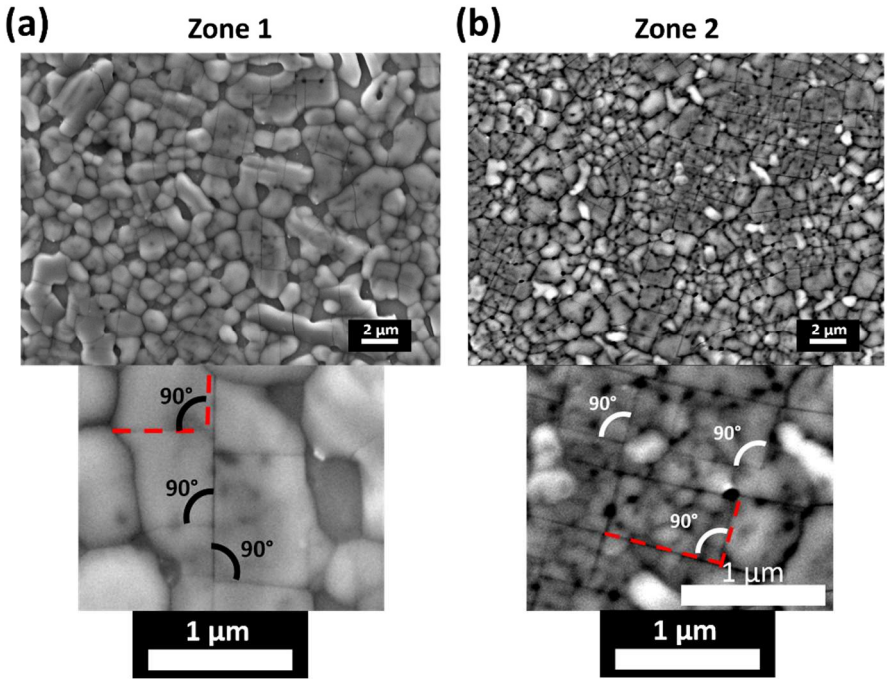

Figure IV-34 Images MEB de l'échantillon D_{111}. (a) Structure de type 1 et (b) structure de type 2.

En comparant les deux structures résultantes, il semble que la morphologie de type 1 puisse être associée à un stade de démouillage plus avancé. En effet, nous pouvons apercevoir sur la Figure IV-34 (a) le début d'une formation de particules discrètes dont les délimitations sont plus marquées et arrondies que la structure visible pour le type 2 en Figure IV-34 (b), ce qui est aussi corroboré par le taux de recouvrement inférieur pour la structure de type 1.

Pour soutenir l'hypothèse du démouillage partiel, nous pouvons mettre en évidence la présence de trous à la surface de ces échantillons comme montrée en Figure IV-36. Nous pouvons affirmer que ces trous témoignent de l'absence de couche de SVO à l'aide de l'analyse EDX montrée en Figure IV-35. En effet, nous avons effectué différents spectres autour des valeurs correspondants aux raies d'émission K_α des éléments Sr, V et O pointés sur un trou d'une part, et une particule de l'autre. Nous

pouvons observer que les contributions liées à ces trois éléments ont un signal prononcé dans le cas du pointé sur la particule. En revanche, un comportement différent peut être constaté pour les spectres pris à l'intérieur du trou. Le signal correspondant au Sr est nul, suggérant l'absence de cet élément à cet endroit. Pour l'oxygène et le vanadium, un signal moindre est perceptible. Etant donné l'absence du Sr dans ce trou, nous pouvons confirmer que ce dernier ne contient pas de vanadate de strontium, tandis que la présence des pics correspondant aux éléments O et V pourrait indiquer la formation d'oxyde de vanadium sur le substrat.

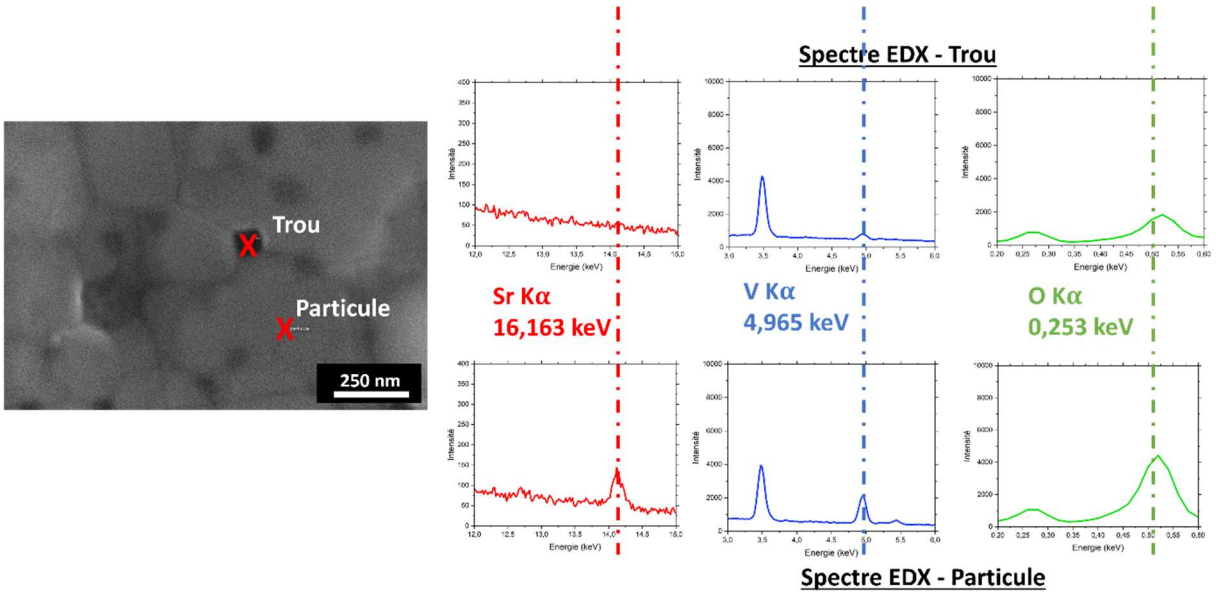

Figure IV-35 Spectres EDX pointés réalisés à une énergie de faisceau électronique E_0=20 keV sur un trou et une particule pour l'échantillon D_{111}. Nous pouvons observer le signal lié aux rayons X des éléments Sr, V et O bien inférieur dans le pointé du trou.

La Figure IV-36 illustre la morphologie des trous présents dans les deux types de zone. Ces trous semblent liés aux marquages rectilignes présents sur la surface des deux structures, certains se forment à la jonction de 3 lignes ou plus et sont de morphologies plutôt circulaires, tandis que d'autres trous se forment directement sur ces lignes et sont de forme plus allongée. Cette corrélation entre la présence de lignes et de trous réaffirme leur lien avec le démouillage, correspondant à la jonction entre les différents grains présents à la surface.

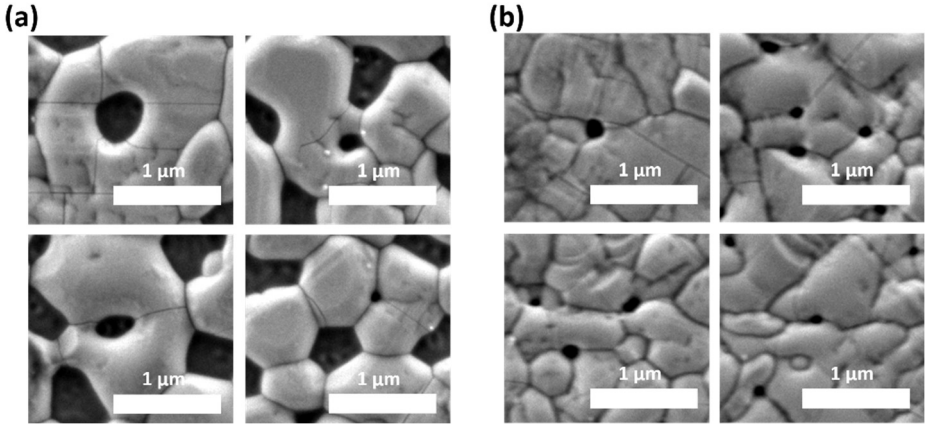

Figure IV-36 Présence de trous sur l'échantillon D_{111} (a) structure de type 1. (b) structure de type 2.

De plus, nous pouvons observer sur les Figure IV-36 (a) et (b) que les tailles des trous sont différentes pour les zones 1 et 2. Sur la Figure IV-37, nous avons représenté un histogramme des diamètres équivalents des trous présents dans les deux zones de l'échantillon. En rouge correspond la zone 1 dont les trous ont une valeur moyenne de diamètre égale à 241 nm, tandis qu'en bleu est représenté la distribution pour la zone 2, avec une moyenne de 130 nm. Il est clair que les trous dans la première zone ont tendance à être plus gros que ceux dans la seconde, suggérant ici encore que la structure de type 1 correspond à un stade de démouillage plus avancé.

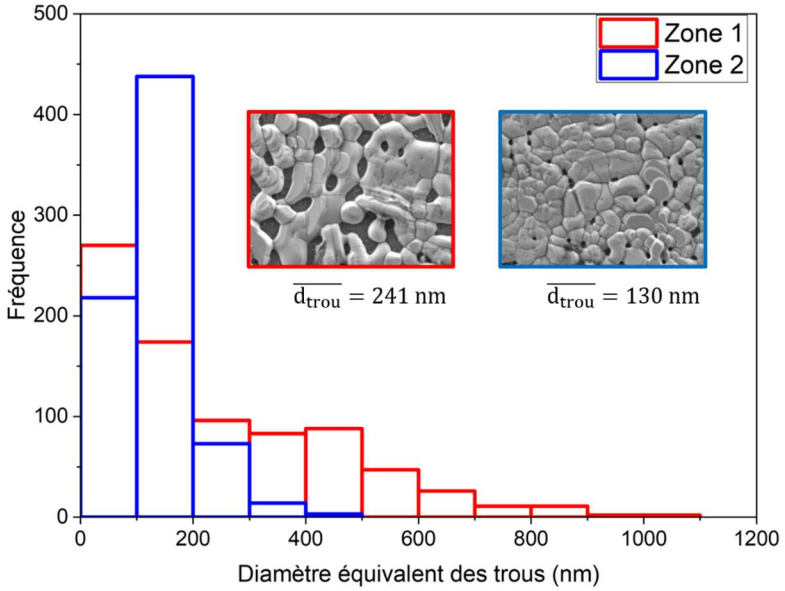

Figure IV-37 Histogramme représentant le diamètre équivalent des trous pour la zone 1 (rouge) et 2 (bleu) de l'échantillon E_{130}.

Le dernier échantillon de cette série, élaboré avec 550 nm d'épaisseur, présente une structure encore différente. Une image de cette couche mince est montrée en Figure

IV-38 (a). Le substrat est quasi totalement recouvert, mais il y a une formation de plusieurs structures particulières. Comme on pouvait s'y attendre au vu de l'épaisseur, l'énergie apportée par le recuit ne permet pas de former les structures discrètes similaires à d'autres échantillons. Il rend cependant la surface plus rugueuse ce qui pourrait s'apparenter aux étapes préliminaires de démouillage. La surface de cet échantillon n'est elle aussi pas homogène. Nous pouvons observer sur la Figure IV-38 (a) et (b) que deux types de surfaces sont présentes, l'une composées de buttes formées sur la couche mince, encadrée en rouge sur la Figure IV-38 (a), et l'autre moins accidentée semblant former des morphologies longitudinales dans des directions préférentielles, encadrée en bleue sur la Figure IV-38 (b).

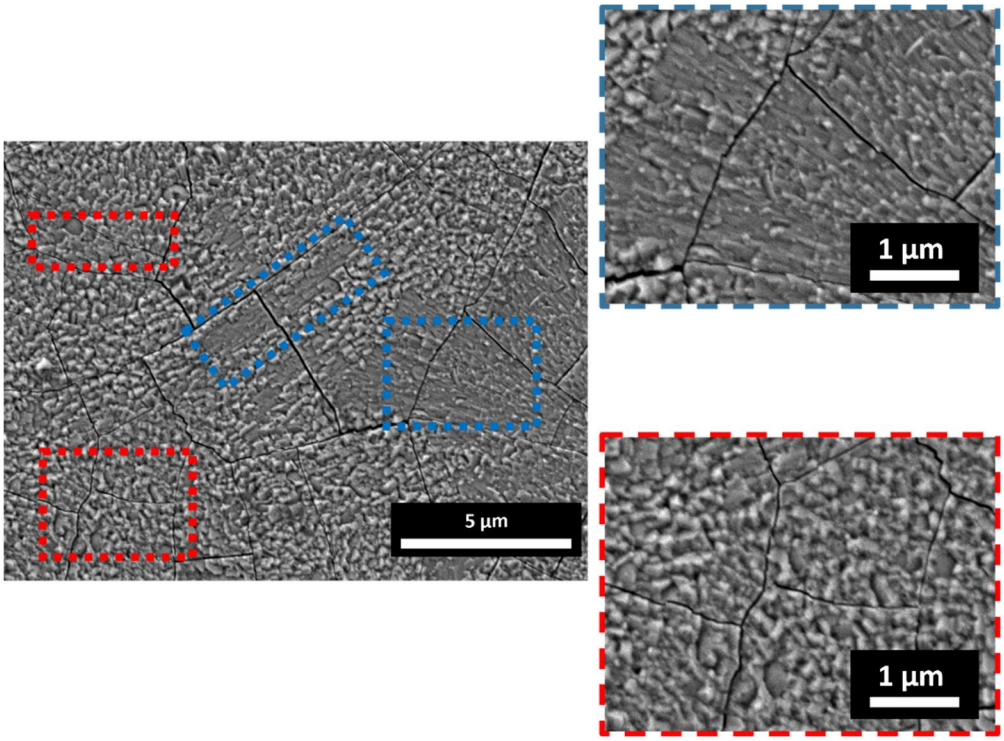

Figure IV-38 Images MEB de l'échantillon D_{558}. En rouge sont encadrées les zones de type « bute », et en bleu les zones « longitudinales ».

En particulier, nous pouvons observer à la surface que l'échantillon est parcouru de rainures rectilignes formant plusieurs angles entre elles. Ces rainures pourraient être causées par la différence de coefficients de dilatation thermique entre la couche mince et le substrat. Après le recuit et la cristallisation du film, cette différence créée des contraintes qui se relaxent par fissuration à cause de l'énergie élastique stockée dans le film, étant donné que cette dernière augmente linéairement avec l'épaisseur tel qu'explicité par l'équation (4.4), favorisant ce processus pour abaisser l'énergie du système au profit du démouillage. Les deux structures identifiées au préalable ne

semblent cependant pas être déterminées par ces fissures, et il est compliqué d'étudier leur nature car très peu de littérature existe sur des procédés similaires à ces valeurs d'épaisseur.

L'analyse de la morphologie de ces trois échantillons nous permet donc de mieux comprendre l'influence de l'épaisseur sur le processus de démouillage solide, pour un recuit à 700°C avec une durée de 600 secondes. Ces observations sont synthétisées sur la Figure IV-39 :

- À 30 nm, la température et la durée de ce recuit sont suffisantes pour que la matière se décompose en îlots bien définis et répartis de manière homogène sur tout le substrat. L'absence de différentes zones concernant l'échantillon renforce l'idée d'un stade final de démouillage.
- Pour une valeur d'épaisseur de 111 nm, la surface est beaucoup moins décomposée, et deux zones distinctes sont observables, suggérant un mécanisme partiel et une cinétique différente sur la surface. De plus, la présence de trous à la jonction entre les différents grains est la preuve de l'initialisation du phénomène.
- Enfin, pour des valeurs de plus de 500 nm, l'épaisseur est trop élevée pour permettre la démouillage, l'apparition de fissures témoigne de la relaxation de contraintes liée au recuit, tandis que l'apparition de buttes à la surface peut signifier un début de cristallisation.

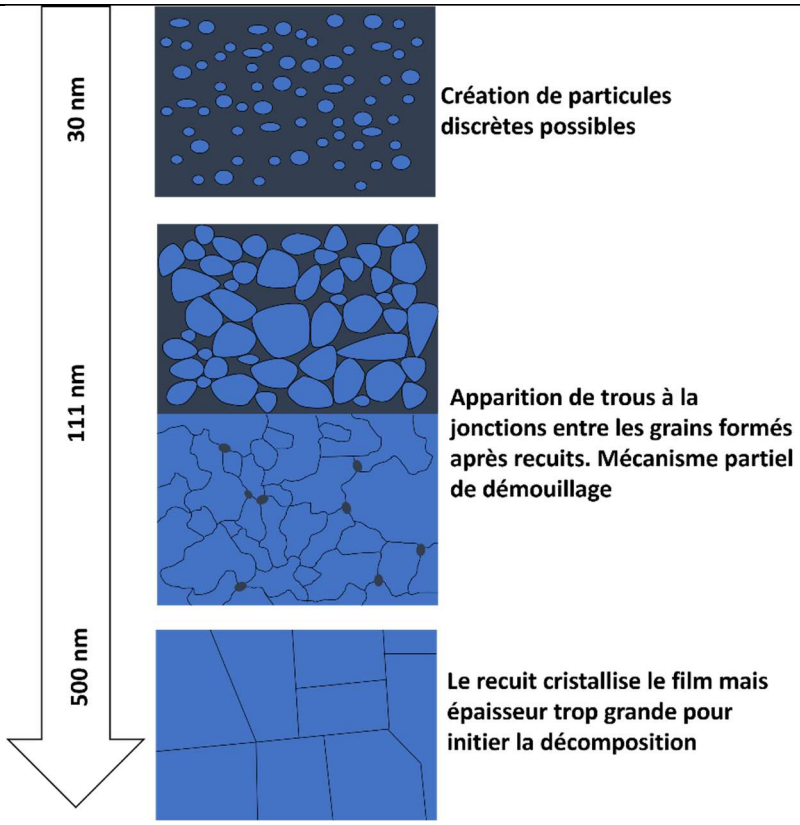

Figure IV-39 Schéma récapitulatif de l'effet de l'épaisseur à 30 nm, 111 nm et 550 nm sur le démouillage de SVO

Peu d'expériences similaires à ces valeurs d'épaisseurs ont été étudiées dans la littérature, mais quelques auteurs ont mis en évidence des comportements similaires sur des couches relativement épaisses. Monestrol et al. ont mis en évidence l'apparition de trous à la jonction des grains après recuit sur des couches de Ag-Ni-O d'épaisseur 1,8 µm [de Monestrol et al., 2001], similaires à la couches minces D_{111}.

3.3. Analyse par cathodoluminescence de la série D_{xxx}

a) Analyse en mode spectroscopie

Nous avons conduit des analyses en cathodoluminescence sur la série d'échantillon D_{XXX} afin de déterminer si les changements de structure en fonction de l'épaisseur après recuit avaient une influence sur la luminescence résultante.

Dans un premier temps, nous avons effectué des spectres de cathodoluminescence en mode spectroscopie donnant une vue générale sur l'émission de nos couches minces. Étant donné que l'épaisseur des couches est différente pour chacun de nos échantillons, il a été choisi de sonder ces derniers avec des électrons d'énergie E_0=2keV. Ce choix d'énergie permet de réduire au mieux l'influence de l'épaisseur et donc la différence de matière sondée. Des simulations sur le logiciel CASINO visibles en Figure IV-40 (a)

montrent qu'une tension de 2keV résulte en une poire d'interaction de profondeur environ égale à h=30 nm, correspondant à l'épaisseur du film le moins épais de cette série d'échantillon. Les spectres ont été réalisés à un grandissement x5000 et à un courant I=350 pA.

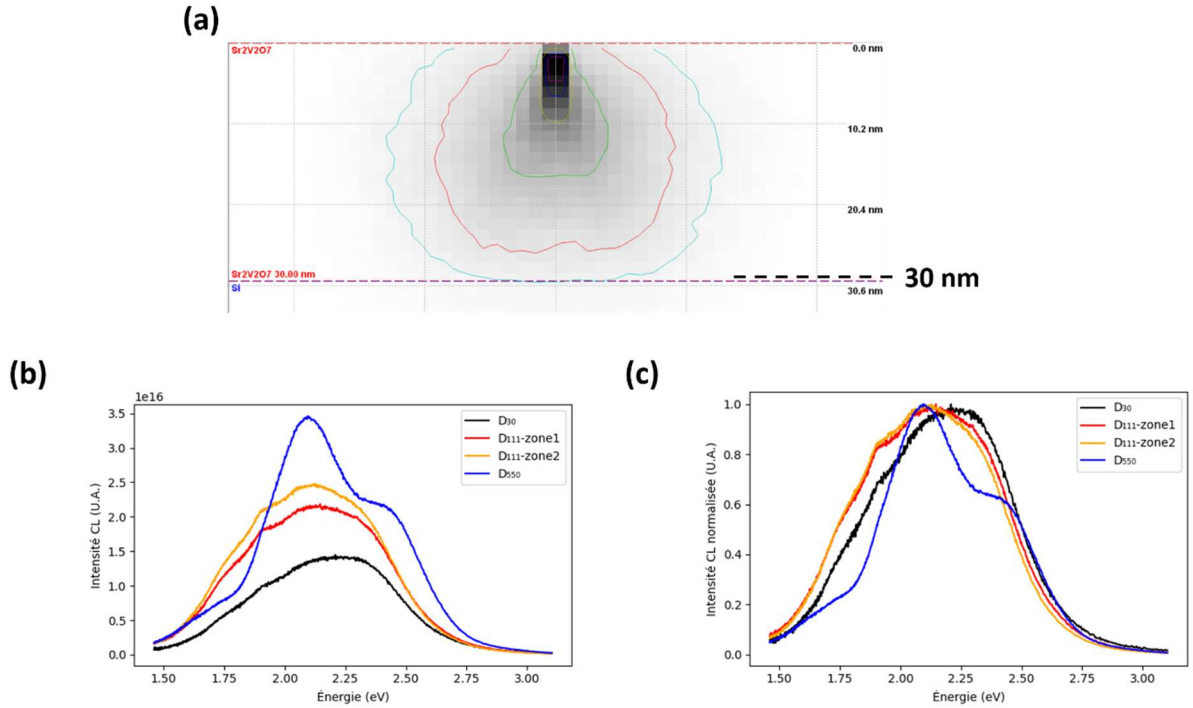

Figure IV-40 (a) Simulation CASINO de la poire d'interaction et de l'énergie déposée pour E0=2keV. (b) Spectre de cathodoluminescence pour chacun des échantillons de la série Exxx. E_0=2 keV, I=350 pA. (c) Spectres normalisés en intensité.

Nous pouvons observer en Figure IV-40 (b) les différents spectres CL non normalisés. Nous avons choisi d'étudier les deux zones distinctes que nous avions identifiées pour l'échantillon D_{111}. La première tendance remarquable est l'augmentation de l'intensité en fonction de l'épaisseur malgré l'énergie des électrons utilisée. Il est difficile de décorréler les effets de cette augmentation entre l'influence de l'épaisseur qui peut persister malgré l'énergie utilisée, la quantité de matière présente sur une surface donnée en fonction de la morphologie des différents échantillons, ou la formation de différentes phases et structures favorisant la luminescence.

La normalisation des spectres présentée en Figure IV-40 (c) permet de mieux apprécier ces différences. Bien que chaque spectre corresponde à une luminescence à large bande, des décalages en énergie sont vérifiables en plus des différentes contributions visibles. L'allure des spectres associés à l'échantillon D_{30} et aux deux zones de l'échantillon

D_{111} est similaire, mais ces derniers présentent un décalage vers les basses énergies. En effet, l'énergie à laquelle est centrée le spectre pour la couche D_{30} vaut 2,2 eV, contre 2,1 eV pour les zones de l'échantillon D_{111}. De plus, l'épaulement autour de 1,8 eV qui avait déjà été identifié auparavant pour les échantillons élaborés à partir d'une cible de $SrVO_3$ est plus prononcé pour la couche D_{111}. Enfin, l'échantillon D_{550} marque la plus grande différence, avec un spectre affichant un pic distinct à 2,1 eV. Bien que la forme soit différente, le spectre associé à cet échantillon se départage le plus des deux autres de par son asymétrie plus prononcée comme vu en PL.

Au vu de la similitude pour les deux échantillons D_{30} et D_{111}, nous avons représentés les ajustements en fonction de Voigt sur la Figure IV-41. Deux fonctions permettent de bien ajuster ces spectres, mettant toujours en évidence les transitions $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ et $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$.

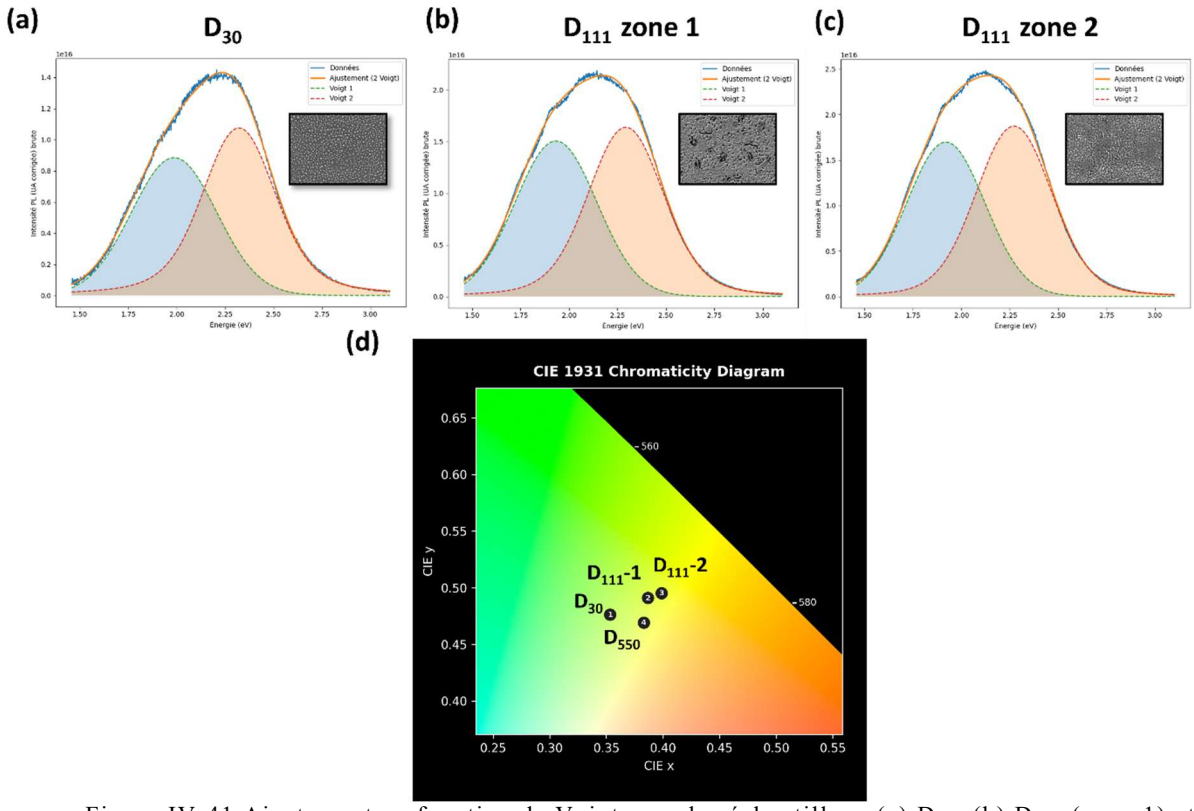

Figure IV-41 Ajustement en fonction de Voigt pour les échantillons (a) D_{30}, (b) D_{111} (zone 1) et (c) D_{111} (zone 2). (d) Spectres de chacun de ces échantillons placés sur diagramme de chromaticité CIE 1931.

De manière similaire à ce que nous avions observé en PL, des différences sur la proportion de la position des contributions E1 et E2 influent sur la forme globale des différents spectres. Ces différences entre D_{30} et D_{111} semblent cependant plus minimes que ce qui pouvait être observé en photoluminescence, ce qui pourrait être causé par l'énergie

utilisée en CL qui influent à la fois sur la matière sondée et les chemins de désexcitation. Dans le cas de l'échantillon D_{30}, la contribution E1 représente 46,5% de l'ajustement contrairement à l'échantillon D_{111} dont elle représente, respectivement, 48,2% et 47,0% pour les zones 1 et 2. L'augmentation de l'épaisseur influe donc sur la proportion des transitions concernées, mais il est intéressant de remarquer que malgré la présence de deux types de structures sur l'échantillon D_{111}, très peu de différences s'opèrent sur leur spectre d'émission respectif.

Tableau IV-5 Caractéristiques des ajustements par fonction de Voigt des échantillons D_{30} et D_{111}.

	Energie maximale (eV)	FWHM (eV)	E1 (eV)	%E1	E2	%E2	CIE x	CIE y
D_{30}	2,2	0,699	2,0	46,5	2,3	53,5	0,353	0,476
D_{111}-z01	2,1	0,744	1,9	48,2	2,3	51,8	0,387	0,491
D_{111}-z02	2,1	0,726	1,9	47,0	2,3	53,0	0,387	0,486

Le cas de l'échantillon D_{550} est plus complexe que les couches minces observées auparavant. En effet, le spectre mesuré montre une allure particulière par rapport aux précédentes couches. Bien que l'on puisse toujours constater une émission à large bande, il n'est pas possible d'ajuster le spectre avec seulement deux fonctions pour rendre compte de l'allure de ce dernier. Étant donné l'épaisseur élevée de cet échantillon, nous avons effectué des spectres CL à différentes valeurs d'énergie du faisceau électronique afin d'étudier l'influence de la profondeur sur la réponse optique.

Sur la Figure IV-42 (a), nous avons représenté les différentes profondeurs atteintes à une énergie E_0=2 keV et E_0=10 keV telles qu'elles ont été simulées via CASINO. Il est possible d'observer que la profondeur atteinte avec une énergie égale à 10 keV correspond quasiment à toute l'épaisseur du film contrairement à l'utilisation d'une plus basse énergie.

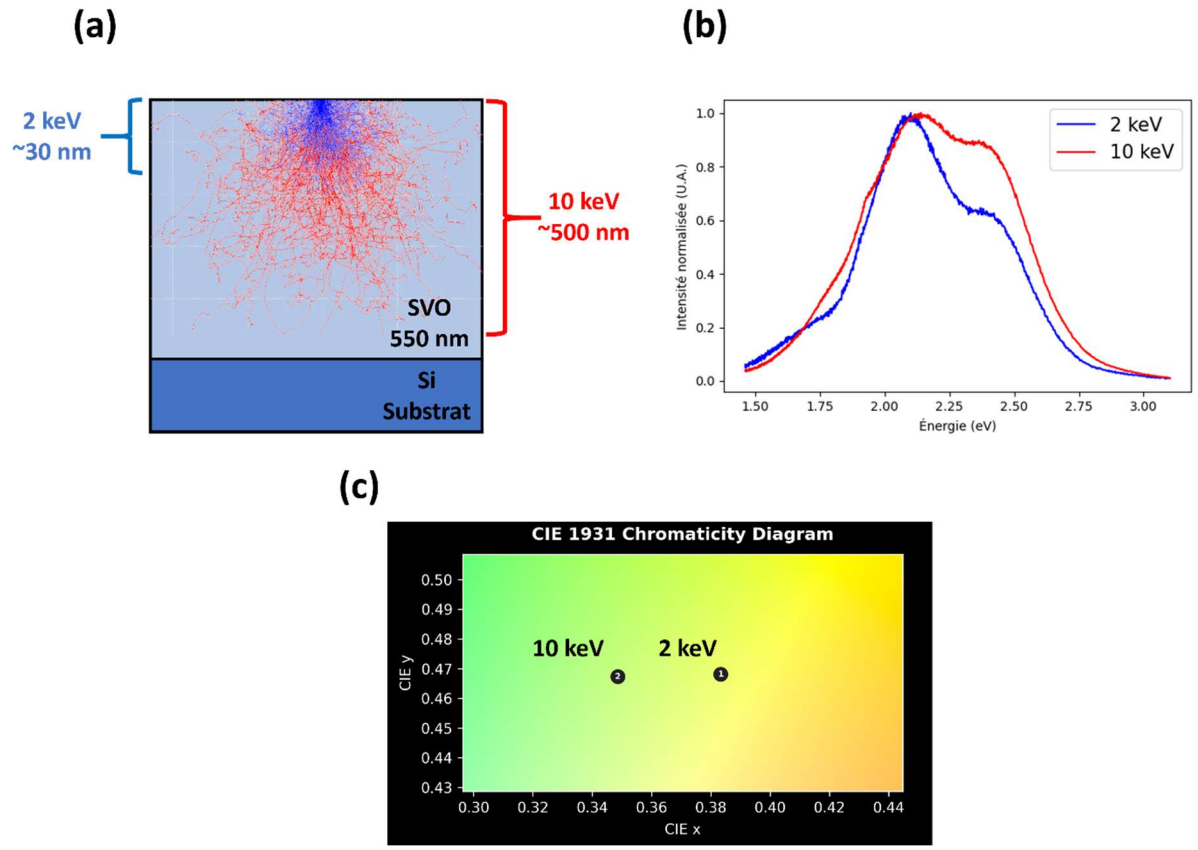

Figure IV-42 (a) Schéma représentant la profondeur de pénétration des électrons en fonction de l'énergie de ces derniers. (b) Spectres d'émission CL de l'échantillon D_{550} réalisés, respectivement, à 2 keV et 10 keV. (c) Position des spectres dans le système de coordonnées CIE 1931 montrant l'influence qu'a l'allure de ces émissions.

Or, au vu de la quantité de matière à cristalliser pour cette valeur d'épaisseur, il est donc possible que la cristallisation de ce film dans ces conditions de recuit soit hétérogène en fonction de la profondeur, ce qui pourrait grandement influencer sur l'émission résultante. Pour valider cette hypothèse, nous avons réalisé des spectres CL à ces mêmes valeurs d'énergie E_0 sur la Figure IV-42 (b). Nous avons décidé de normaliser les spectres étant donné que la matière sondée à 10 keV résulterait à une émission plus intense qui pourrait masquer les différences. Il est en effet remarquable que les deux spectres présentent des allures bien différentes, en particulier pour les hautes énergies. Nous avions déjà discuté de la forme du spectre présent à E_0=2 keV, consistant en une émission asymétrique avec une baisse d'intensité autour de 2,5 eV et un maximum autour de 2,1 eV. En revanche, à une énergie de 10 keV, signifiant des recombinaisons de paires électron-trou à plus grande profondeur, l'allure du spectre est différente, étant plus similaire à ce que nous avions identifié précédemment en termes d'émission à large bande.

Nous savons que cette émission est due aux transitions $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ et $^3T_2 \rightarrow {}^1A_2$ causées par l'existence d'un transfert de charge dans les sites tétraédriques $[VO_4]$. La

présence de la contribution à 2,5 eV pour des électrons de 10 keV indique une augmentation de la probabilité liée à la transition $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ dans la couche en profondeur contrairement à la surface atteinte pour une énergie de 2 keV. Cela pourrait suggérer que le vanadate de strontium déposé cristallise de manière différente à proximité du substrat ou en surface. L'interface avec la couche de SVO déposée et le substrat pouvant favoriser la cristallisation du film [Kelton et al., 2010]. La Figure IV-42 (c) met en évidence les différences de couleurs perçues en fonction de la tension utilisée, pouvant donc influencer sur la couleur globale de l'échantillon.

b) Analyse en mode cartographie

Dans le cas de l'échantillon D_{111}, une comparaison entre la micrographie MEB et la cartographie panchromatique CL est présentée en Figure IV-43 pour les deux zones de l'échantillon. Une différence majeure avec l'échantillon D_{30} est la présence d'inhomogénéités de luminescence sur la surface comme en témoigne les encadrés rouges tracés sur la figure. Ces particules non luminescentes rappellent les résultats obtenus sur les échantillons de la série A_{XXX} et B_{XXX}. Le taux de recouvrement en CL pour les zones 1 et 2 sont 70,4±2,0% (contre 77,2±2,0% en MEB) et 71,2% (contre 82,7±2,0% en MEB).

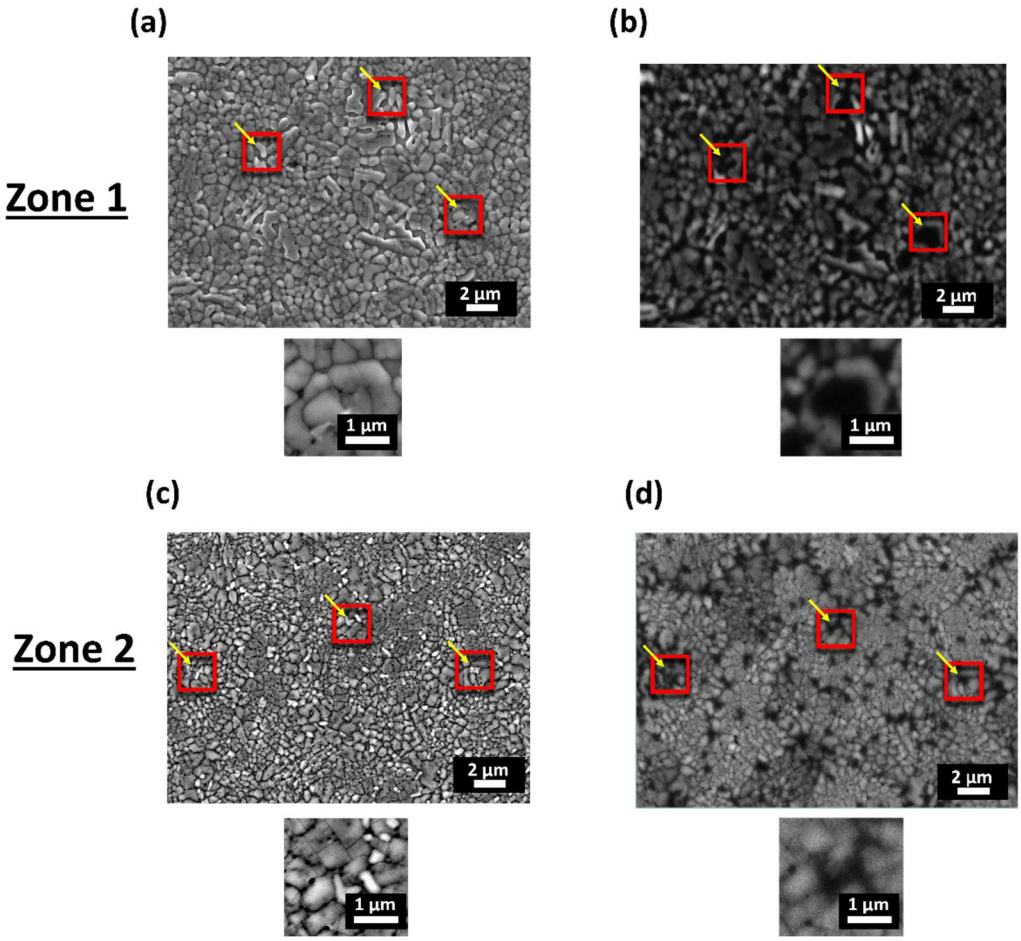

Figure IV-43 (a) Micrographie MEB de la zone 1 de l'échantillon D_{111}, (b) Cartographie CL panchromatique de la même zone. (c) Micrographie MEB de la zone 2, (d) Cartographie CL de cette zone.

Dans le cas de la zone 1, il est compliqué d'établir un lien entre la microstructure apparente et les zones de non luminescence. En revanche, pour la zone 2, nous pouvons observer que les particules au contraste plus clair en cliché MEB (encadrés en rouge) n'apparaissent jamais en cathodoluminescence, d'où nous pouvons supposer l'absence de sites tétraédriques [VO_4] adéquats à ces endroits de la couche mince.

En ce qui concerne l'échantillon D_{550} qui affichait une émission asymétrique particulière, nous avons choisi d'effectuer des cartographies hyper-spectrales afin de déterminer si l'allure inhabituelle du spectre pouvait être attribuée à des inhomogénéités locales en CL. Nous avons choisi une zone d'intérêt de la couche mince présentée en Figure IV-44 (a) et dont la cartographie hyperspectrale montrée en Figure IV-44 discrimine chaque spectre acquis en fonction de leur longueur d'onde dominante suivant l'espace des couleurs CIE 1931.

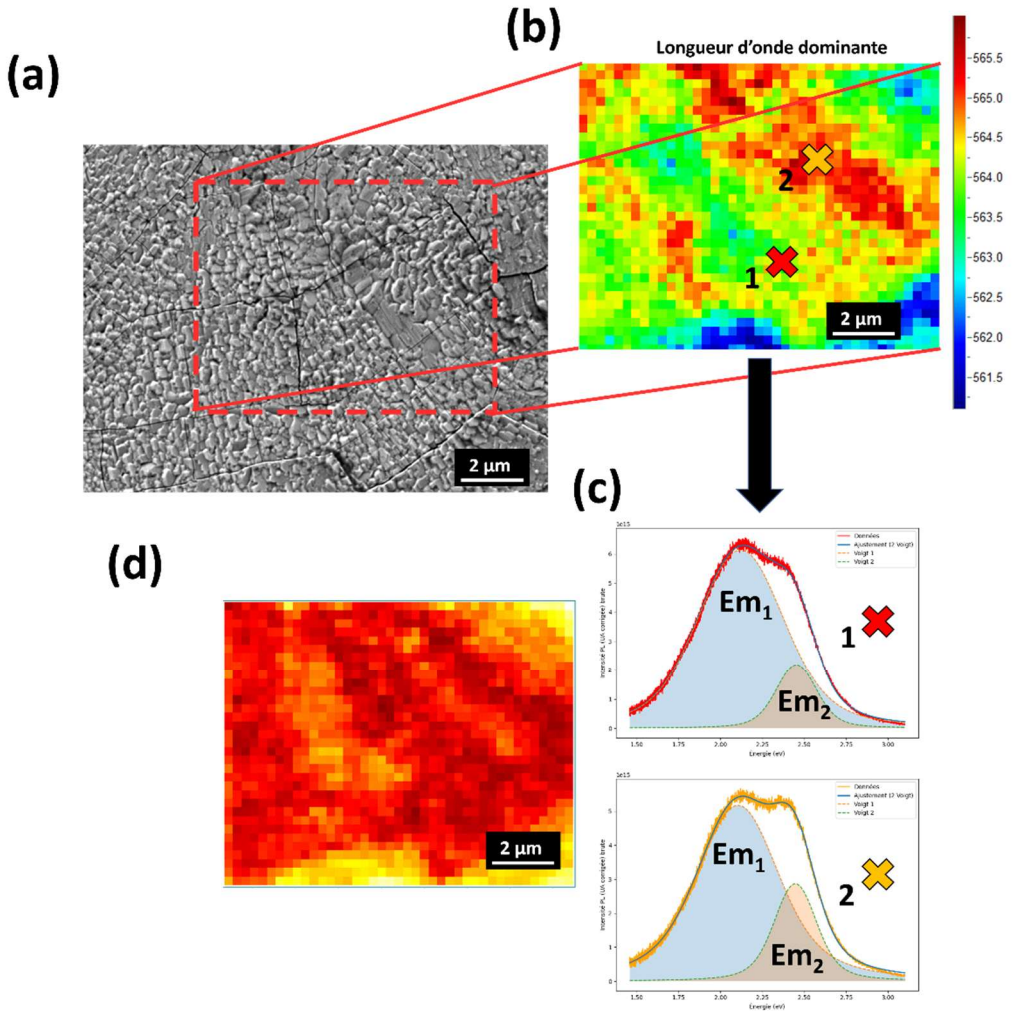

Figure IV-44 (a) Micrographie MEB de la zone considérée de l'échantillon D_{550}. (b) Cartographie hyperspectrales en fonction de la longueur d'onde dominante pour la zone encadrée en rouge sur l'échantillon D_{550}. Les croix sur la cartographie correspondent aux spectres de référence. (c) Spectres CL de référence correspondant aux croix. (d) Ajustement CLS en fonction de ces derniers. Les zones rouges représentent les endroits sur la surface où l'allure du spectre est plus proche de la référence (1), tandis qu'en jaune l'allure est plus proche du spectre (2).

Il est apparent que des variations de longueurs d'onde dominantes sont présentes sur toute la surface et pourraient donc justifier l'allure du spectre globale. Les croix présentes sur la cartographie correspondent aux deux spectres de référence 1 et 2 choisis et illustrés en Figure IV-44 (c). L'allure de ces deux spectres est bien différente et correspond à une variation de la proportion occupée par E2. Nous avons effectué un ajustement par méthode des moindres carrés (CLS) à partir de deux spectres références, illustré en Figure IV-44 (d). Cet ajustement illustre en rouge les endroits pour lesquels les spectres acquis sont le plus ajustables par le spectre de référence 1, tandis que les zones plus jaunes sont plutôt ajustées par le spectre 2. Cet ajustement confirme bien les différences de contribution à différents endroits sur la surface de la zone choisie, ce qui

donne lieu à un spectre global d'allure différente de ceux obtenus sur les échantillons D_{30} et D_{111}. L'émission issue de la transition $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ est beaucoup plus faible pour la croix 1 (rouge) ce qui pourrait être causé par du désordre dans la microstructure notamment vis-à-vis des tétraèdres [VO_4]. Etant donné que le spectre 1, qui correspond à la CL avec une réponse de E2 très minoritaire, est celui pour lequel les émissions de la surface sont majoritairement ajustés, on comprend pourquoi dans la réponse globale de l'échantillon montrée sur la Figure IV-40 le pic de plus basse énergie est prépondérant.

L'étude en fonction de l'épaisseur sur la réponse en luminescence de nos films montre que ce paramètre, influençant sur la microstructure, joue aussi un rôle dans la création de phases émettrices. En effet, nous avions observé dans le cas de film d'épaisseur de 30 nm que toutes les particules émettaient de la lumière à un stade final de démouillage, tandis qu'à des épaisseurs plus élevées de 111 nm, des inhomogénéités importantes sont remarquables, correspondant à des stades de démouillage intermédiaires.

A 550 nm, nous pouvons conclure que l'énergie apportée par le recuit ne permet pas d'initier le processus de démouillage. Les fissures visibles en MEB, corrélées aux variations de réponses en CL en profondeur et en surface mettent en évidence les disparités structurales créées dues aux contraintes relâchées du film épais. Bien que la couche possède une réponse en luminescence, les variations importantes du poids des deux contributions caractéristiques, à la fois en profondeur et à la surface, rend l'obtention d'une émission à large bande plus compliquée.

3.4. Influence de la cible lors du dépôt par pulvérisation magnétron en fonction de l'épaisseur

L'analyse comparative suivante portera sur l'influence de la cible en pulvérisation en fonction de l'épaisseur des films. Nous avions déjà comparé les échantillons D_{30} ($SrVO_3$) et F_{30} ($Sr_2V_2O_7$) et nous avions observés que le processus de démouillage atteignait un stade plus homogène pour un film élaboré avec une cible de $SrVO_3$ dans les mêmes conditions de recuit.

Une image récapitulative des différentes morphologies en fonction de l'épaisseur des films et des cibles choisies lors du dépôt est présentée en Figure IV-45. Les échantillons issus de la cible $SrVO_3$ pour 30 nm, 111 nm et 550 nm ont déjà été discutés en amont et servent avant tout de point de comparaison.

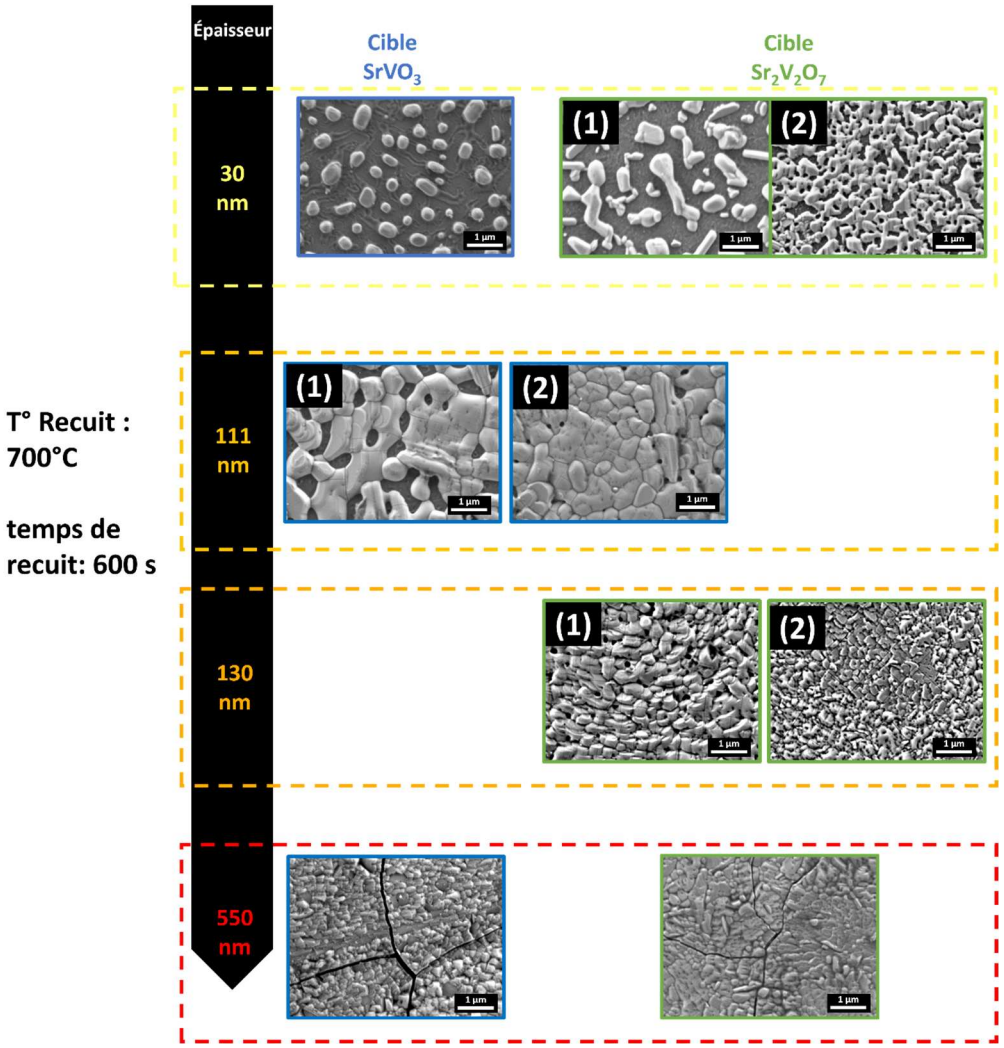

Figure IV-45 Comparaison des morphologies obtenues selon différentes épaisseurs en fonction de la cible pulvérisée lors de l'élaboration. La colonne de gauche correspond aux échantillons élaborés avec une cible de $SrVO_3$ (série Dxxx) tandis qu'à droite, cela concerne les échantillons élaborés avec une cible $Sr_2V_2O_7$ (série Fxxx). Les encadrés de couleurs indiquent l'épaisseur correspondante.

Nous avons calculé dans le Tableau IV-6 les différents taux de recouvrement associés à chacun des échantillons.

Tableau IV-6 Taux de recouvrement pour chacun des échantillons pour les cibles $SrVO_3$ et $Sr_2V_2O_7$

Cible	Épaisseur (nm)	Recouvrement (%)
$SrVO_3$ (D_{XXX})	30	25,1±2,0
	111 - 1	77,2±2,0
	111 - 2	82,7±2,0
	550	97,4±2,0
$Sr_2V_2O_7$ (F_{XXX})	30 - 1	51,4±2,0
	30 - 2	42,6±2,0
	130 - 1	97,5±2,0
	130 - 2	98,8±2,0
	550	98,8±2,0

Ce tableau montre que pour des épaisseurs similaires, les échantillons élaborés à partir de la cible de $SrVO_3$ montrent systématiquement un taux de recouvrement inférieur. Nous pouvons observer sur la Figure IV-45 des différences structurales importantes en fonction de la cible choisie que nous allons maintenant détailler.

Pour l'épaisseur intermédiaire, nous avons une différence de 19 nm entre les deux échantillons concernés : 111 nm pour la cible de $SrVO_3$ contre 130 nm pour $Sr_2V_2O_7$. Nous considérons que cette différence est suffisamment faible pour tout de même comparer ces résultats. Dans les deux cas, nous avons à la surface la formation de deux structures distinctes qui supposent donc une cinétique différente à plusieurs endroits de la surface pour ces deux échantillons. Peu importe la cible, ces deux échantillons ont pour point commun un recouvrement beaucoup plus élevé que dans le cas des échantillons de 30 nm. Nous pouvons aussi constater à la surface des couches minces utilisant une cible de $Sr_2V_2O_7$ la présence de rainures formant des trous à leur intersection, de manière très similaire à ce que nous avions déjà décrit en IV.3.3 pour l'échantillon D_{111} élaboré à partir d'une cible de $SrVO_3$. La différence majeure entre ces deux échantillons est la présence d'un stade plus avancé pour celui déposé avec une cible de $SrVO_3$ (la structure notée (1) sur la Figure IV-45). Ce stade avancé pourrait être attribué à l'épaisseur légèrement moins élevée de cet échantillon (111 nm contre 130 nm dans l'autre cas), et il semble aussi corroborer les observations faites pour les échantillons de 30 nm, à savoir que l'utilisation d'une cible de $SrVO_3$ permet une cinétique plus rapide de démouillage, caractérisée par un taux de recouvrement plus faible.

Enfin, les échantillons de 500 nm d'épaisseur présentent de fortes similitudes à large échelle : tous deux consistent en des surfaces non lisses parcourues par des rainures signifiant la relaxation des contraintes par fissuration.

Pour évaluer les différences, nous avons imagé ces deux échantillons à un grandissement x10 000 sur la Figure IV-46. L'échantillon en (a) réalisé avec une cible de $SrVO_3$ a déjà été décrit précédemment, nous allons principalement nous attarder sur son équivalent produit avec une cible de $Sr_2V_2O_7$. Nous pouvons constater que les structures formées à l'intérieur des zones délimitées par les rainures sont de morphologies différentes, présentant globalement moins de rugosité pour la couche mince élaborée avec une cible $Sr_2V_2O_7$.

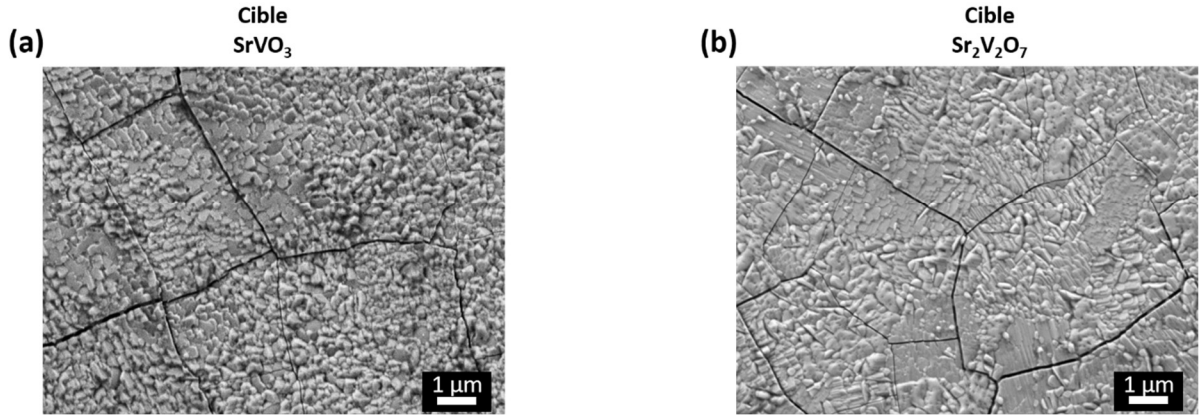

Figure IV-46 Micrographies MEB des échantillons d'épaisseur égale à 500 nm fabriquée avec une cible de (a) $SrVO_3$ et (b) $Sr_2V_2O_7$

Il est difficile de conclure sur les différences de morphologie qu'opposent ces deux échantillons. La présence de fissures parcourant la surface dans les deux cas suggère cependant un processus d'abaissement de l'énergie totale similaire à cette épaisseur.

Nous avions auparavant déjà comparé les spectres d'émission CL des échantillons F_{30} et D_{30}, ces derniers et les spectres correspondant aux épaisseurs plus élevées sont montrés sur la Figure IV-47. La figure (a) correspond aux échantillons D_{30} déjà discutés précédemment et sert de comparaison pour la série F_{30} dont les spectres figurent en (b). Nous avons choisi de normaliser les spectres afin de nous intéresser essentiellement aux différences d'allure liées aux différentes contributions.

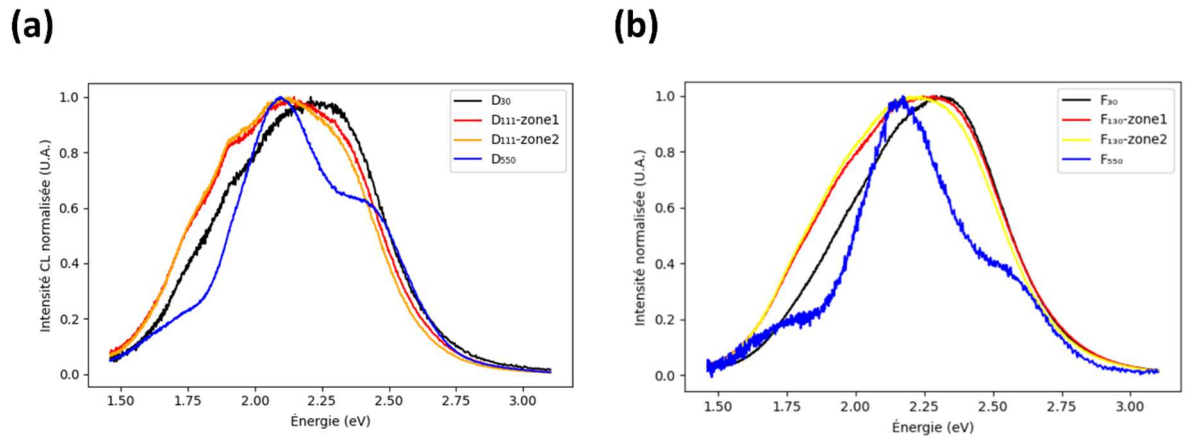

Figure IV-47 (a) Spectres d'émission CL des échantillons de la série Dxxx. (b) Spectres d'émission CL des échantillons de la série Fxxx.

Il est apparent qu'un comportement similaire est présent entre les deux séries. En effet, les spectres enregistrés par les couches de 30 nm ont un maximum d'intensité dans les plus hautes énergies peu importe la cible, tandis que les spectres des échantillons d'une centaine de nanomètres ont tous deux un signal plus large et identique peu importe la zone. De plus, nous pouvons remarquer la présence d'un épaulement autour de 1,8 eV pour celui obtenu à partir d'une cible $SrVO_3$, et qui n'est pas présent sur le spectre de l'échantillon F_{130}. Cette différence avait aussi été notée lorsque nous avions comparé les couches D_{30} et F_{30}, renforçant l'observation faite sur l'influence de la cible. Enfin, l'allure du spectre émis par l'échantillon F_{550} est similaire à celle de la couche D_{550}, à savoir une différence de proportion notable entre les transitions $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ et $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ contrairement aux autres épaisseurs, montrant là aussi l'effet important de l'épaisseur sur la cristallisation de tout le film en profondeur.

Nous pouvons mettre en évidence par cartographie CL les différences de recouvrement en cathodoluminescence pour les échantillons D_{111}/D_{550} et F_{130}/F_{550}. Nous avons illustré cette comparaison sur la Figure IV-48. Pour les échantillons d'une centaine de nanomètres, nous pouvons constater que ce que nous avions identifié comme étant la « zone 2 » pour les deux échantillons montre un comportement similaire qui consiste en une luminescence globale sur toute la surface avec quelques jonctions entre les différentes structures qui n'émettent pas de lumière. Ce comportement similaire peut suggérer que sur certains endroits de la couche mince, nous avons formé les mêmes structures tant avec une cible de $SrVO_3$ que de $Sr_2V_2O_7$.

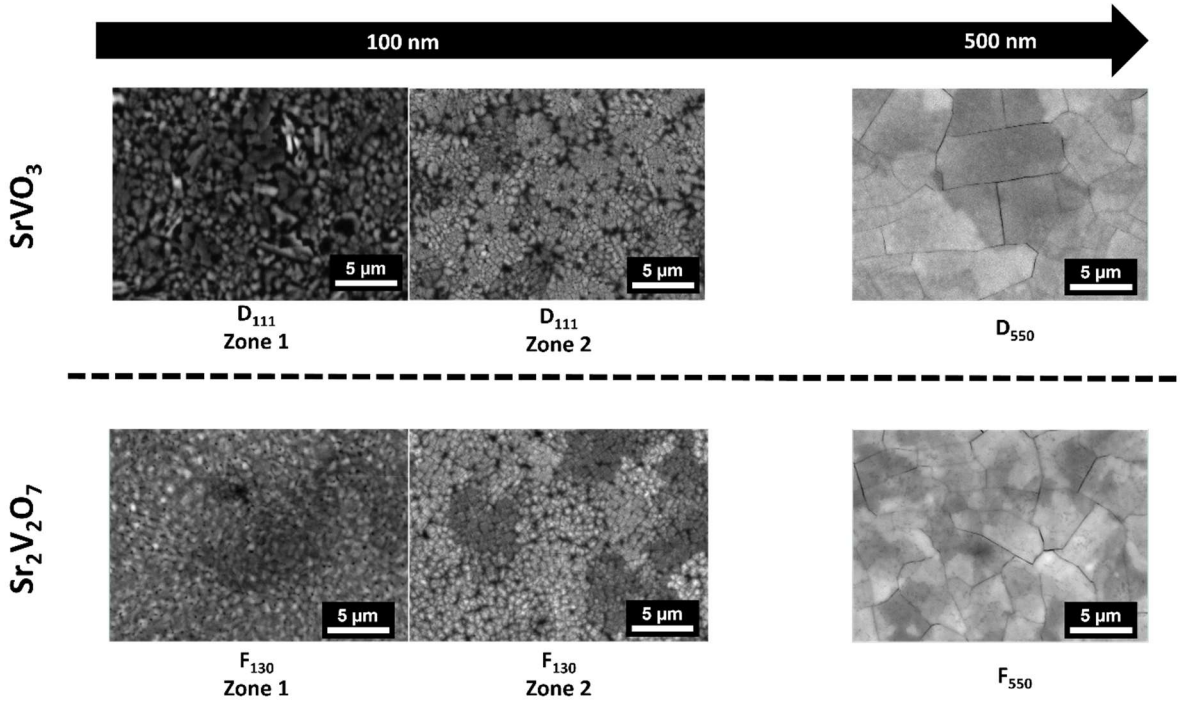

Figure IV-48 Comparaison par cartographie de cathodoluminescence des échantillons D_{111}/D_{550} (cible $SrVO_3$) et F_{130}/F_{550} (cible $Sr_2V_2O_7$)

Bien que moins avancée en termes de démouillage, la zone 1 de l'échantillon F_{130} présente une luminescence globale plus régulière. Ce résultat concorde avec les observations faites précédemment sur les couches F_{30} et D_{30} : L'utilisation d'une cible de $SrVO_3$ permet une cinétique de démouillage plus rapide contrairement à la cible de $Sr_2V_2O_7$, mais les échantillons produits avec cette dernière présentent une luminescence même à des stades préliminaires (identifiés par leur taux de recouvrement supérieur) de démouillage.

En conclusion, la cible utilisée lors de l'élaboration de nos couches minces a une influence sur les structures créées par démouillage, comme nous l'avions identifié en 2.1. Pour différentes valeurs d'épaisseur, l'estimation des différents taux de recouvrement révèle que les films produits avec une cible de $SrVO_3$ démouillent plus facilement lors de l'étape de recuit post-dépôt. Bien que les élaborations et recuits soient effectués sous atmosphère neutre, les films obtenus à partir de $SrVO_3$ affichent tous une réponse en cathodoluminescence impliquant la création de phases avec des ions vanadiums ayant un degré d'oxydation plus élevée. L'instabilité du $SrVO_3$, très sensible à la pression partielle d'oxygène [Hui et al., 2001], pourrait être la cause de ce démouillage plus rapide.

4. Rôle du substrat sur le démouillage et la luminescence des films de SVO

4.1. Mise en évidence de l'influence du substrat sur le démouillage

Jusqu'à présent, nous avons réalisé nos études sur des films déposés sur un substrat de silicium. Or, comme le prévoit la thermodynamique du démouillage à l'état solide, le substrat joue un rôle central sur l'évolution de la couche mince par le biais de la relation entre les différentes énergies de surface mises en jeu. De ce fait, nous avons élaboré différentes couches minces cette fois ci sur des substrats de SiO_2 et TiO_2 dans le but d'observer l'influence de ces derniers sur le mécanisme de démouillage du film mince et ses possibles influences sur la luminescence résultante.

Les différents échantillons obtenus figurent dans le Tableau IV-7 ci-dessous avec leurs conditions d'élaboration et de recuit respectifs.

Tableau IV-7 Tableau listant les différents échantillons obtenus par utilisation de substrats de SiO_2 et TiO_2.

Épaisseur (nm)	T° Recuit (°C)	Temps recuit (s)	Substrat	T° Élaboration (°C)	Cible
30	700	300	SiO_2	25	$SrVO_3$
30					
100			TiO_2		
100					

Nous avons représenté sur la Figure IV-49 les différentes micrographies de ces échantillons réalisées au MEB. En Figure IV-49 (a) et (b) sont montrées les surfaces des couches minces d'épaisseur de 30 et 100 nm déposées sur un substrat de SiO_2, tandis qu'en (c) et (d) ce sont celles obtenus en utilisant un substrat de TiO_2. Nous pouvons remarquer que chaque échantillon présente une morphologie différente mais une tendance se dessine en fonction du substrat. Les couches minces élaborées sur SiO_2 ont une structure beaucoup plus découverte que celles sur TiO_2. L'échantillon de 30 nm consistant en une multitude de particules sphériques possède d'ailleurs une ressemblance avec la couche D_{30} élaborée sur Si présentée en amont et élaborée dans les mêmes conditions. Pour une épaisseur de 100 nm, l'utilisation du SiO_2 résulte en des réseaux interconnectés laissant le substrat visible.

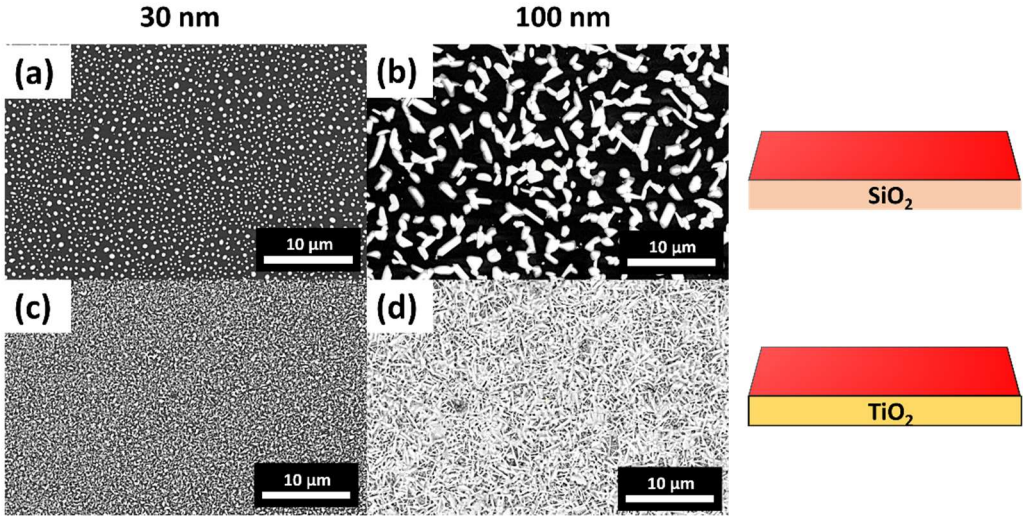

Figure IV-49 Micrographies MEB des différents échantillons élaborés en fonction du substrat et de l'épaisseur. (a) SiO_2 30nm. (b) SiO_2 100 nm. (c) TiO_2 30 nm. (d) TiO_2 100nm

Les couches élaborées sur TiO_2 montrent un comportement radicalement différent. Pour une épaisseur de 30 nm (c), nous avons la présence d'un réseau interconnecté qui semblent indiquer une initialisation du démouillage, de manière similaire à ce que nous avions observé pour les séries A_{XXX} et B_{XXX}. Enfin en (d), nous pouvons constater une morphologie encore jamais vue auparavant sur nos échantillons, consistant en la formation de structures en forme d'épines sur toute la surface.

Au vu de ces images, il apparait que le substrat a bien un effet sur la morphologie finale atteinte par nos couches. L'utilisation du SiO_2 semble permettre un démouillage assez similaire à ce que nous avions observé en utilisant un substrat de Si. Ce résultat pouvait être attendu étant donné qu'avec l'utilisation d'un substrat de Si, ce dernier possède toujours une couche d'oxyde natif de quelques nanomètres d'épaisseur rendant ces deux substrats relativement similaires. Etant donné les stades de démouillage avancés, nous avons choisi de mettre en évidence sur la Figure IV-50 les différences de taille et de circularité sur les couches minces de 30 nm déposées sur Si et SiO_2. Des images comparatives à plus fort grandissement sont montrées en Figure IV-50 (a) et (b). En Figure IV-50 (c), nous pouvons observer une distribution de taille assez similaire pouvant être assimilée à une gaussienne pour chacun des échantillons, avec une taille moyenne déjà mentionnée de 303±2 nm pour D_{30}, et 329±2 nm dans le cas de l'échantillon sur SiO_2, indiquant donc des particules de diamètre un peu plus élevée. Un changement intéressant s'opère lorsque l'on compare les distributions de circularité présentées sur la Figure IV-50 (d). En effet, les particules obtenues à partir d'un substrat de SiO_2

présentent une circularité légèrement plus importante (0,9) que celles de l'échantillon D_{30} (0,8). Cette différence provient de l'existence d'îlots plus allongés et moins circulaires dans l'échantillon D_{30} que nous avions identifiés en amont, et qui ne semblent pas être présents avec l'utilisation du substrat de SiO_2 comme en témoigne la Figure IV-50 (b).

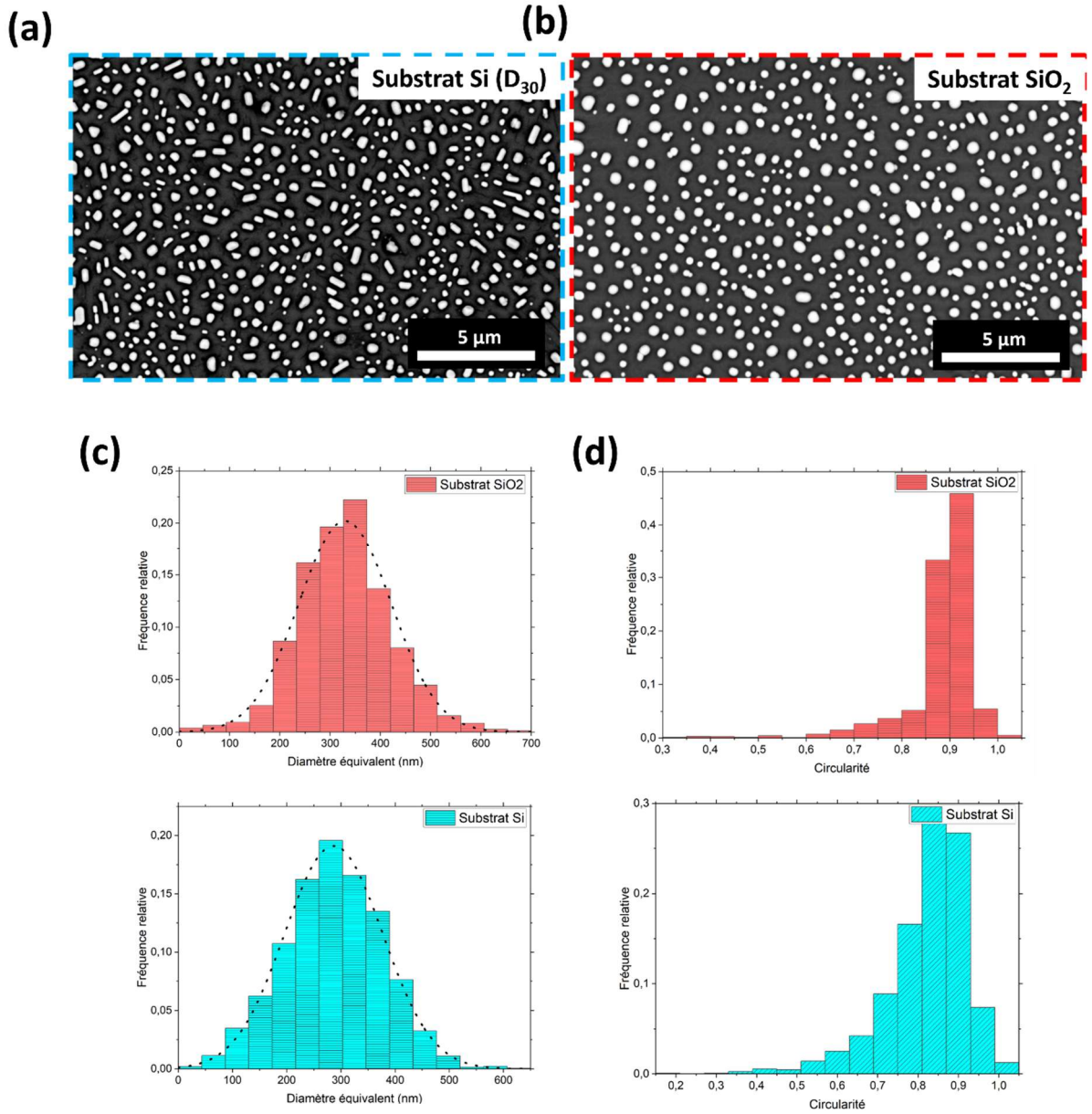

Figure IV-50 Micrographie MEB des échantillons (a) D_{30} sur substrat de silicium et (b) la couche mince élaborée sur silice. (c) Histogrammes comparant le diamètre équivalent des particules des deux échantillons. (d) Histogrammes comparant la circularité équivalent des deux échantillons.

L'utilisation d'un substrat de SiO_2 sur couche de 30 nm résulte donc en un réseau de particules plus circulaires et homogènes qu'avec un substrat de Si, provoquée par la différence des énergies de surface mises en jeu avec le changement de substrat. De plus, nous observons que les particules formées avec l'utilisation du substrat de SiO_2 sont légèrement plus larges que celles élaborées sur substrat de Si, ce qui corrobore les résultats

rapportés par [Tanyeli et al., 2013] et discutés au chapitre III : La conductivité thermique inférieure du SiO_2 (1,4 $Wm^{-1}K^{-1}$) comparée à celle du Si (130 $Wm^{-1}K^{-1}$) donnerait lieu à un gradient de température plus élevée, résultant en une énergie thermique plus importante à la surface favorisant la diffusion et la formation de particules de plus grande taille.

Une observation similaire peut être faite à une épaisseur de 100 nm, pour laquelle le recouvrement de la surface est plus faible que dans le cas de l'utilisation d'un substrat de Si. Les microstructures formées à certains endroits de la surface, comme présentées sur la Figure IV-51, montrent la présence de lignes et de trous, similaires à ce qui a été observé sur les échantillons D_{111}, qui pourraient donc indiquer que ces morphologies sont bien vouées à tendre vers la formation de particules discrètes.

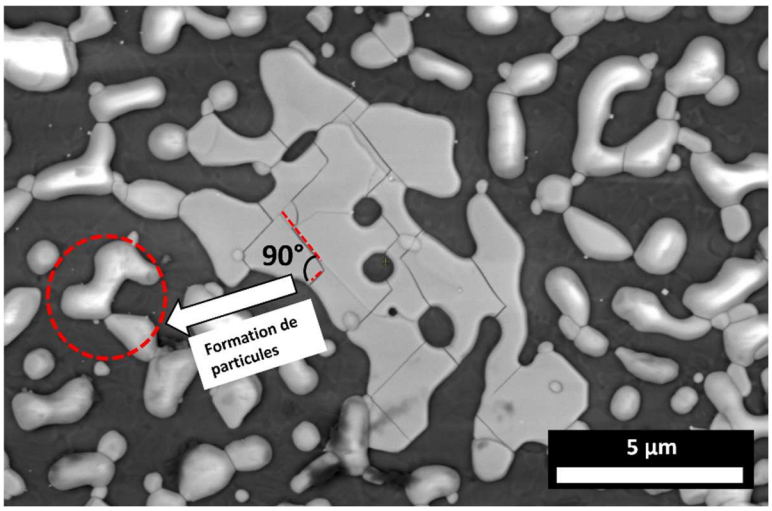

Figure IV-51 Morphologie observée au MEB pour un échantillon de 100 nm d'épaisseur déposé sur SiO_2. La présence de trous corrélée aux lignes présentes sur certains endroits de la surface semblent tendre vers la création de particules plus petites.

Enfin, avec l'utilisation de TiO_2 en tant que substrats, nous atteignons des morphologies particulières que nous n'avions jamais observées auparavant. Les formes d'équilibre pour une épaisseur de 100 nm s'apparentent cette fois ci à des objets très désordonnés en forme d'aiguille. Cela suggère une compétition d'énergie d'interface très différente de ce que nous avions observé pour les substrats de SiO_2. Il est possible que l'énergie d'interface $\gamma_{SVO/TiO2}$ soit plus faible que $\gamma_{SVO/Si}$ donnant lieu à un processus de démouillage plus lent. De plus, le TiO_2 en tant que substrat peut être considéré beaucoup moins inerte que le Si, donnant la possibilité de liaisons avec le Ti (V-O-Ti) menant à

des structures beaucoup moins circulaires engendrées par des phénomènes de cristallisation dans des directions préférentielles

4.2. Influence du substrat sur la luminescence investiguée par cathodoluminescence

La Figure IV-52 présente les spectres d'émission acquis par cathodoluminescence sur les divers échantillons présentés en amont en fonction de l'épaisseur et la nature du substrat. Les figures (a) et (b) concernent le substrat SiO_2 tandis que (c) et (d) celui de TiO_2. Il est intéressant de remarquer que selon le substrat utilisé, l'intensité de CL suit une tendance différente en fonction de l'épaisseur : avec l'utilisation du substrat SiO_2, le spectre le plus intense est obtenu pour une épaisseur de 100 nm, tandis que le contraire peut être observé pour le substrat de TiO_2, où l'échantillon de 100 nm d'épaisseur affiche un signal très faible. Cette différence pourrait être en lien avec les structures formées étant donné que l'utilisation du substrat de SiO_2 permet un démouillage plus régulier et pouvant donc être corrélé avec une cristallisation similaire à ce que nous avions observés avec le substrat de silicium sur les précédentes séries.

La différence la plus notable est la présence sur chacun de ces spectres de fines contributions additionnelles que nous n'observions pas avec un substrat de Si, et qui sont apparentes en plus de l'émission à large bande. Dans le cas du substrat de SiO_2, une transition apparait à 1,9 eV peu importe l'épaisseur, tandis qu'avec le substrat de TiO_2, deux contributions, l'une à 1,9 eV et l'autre à 2,1 eV sont visibles.

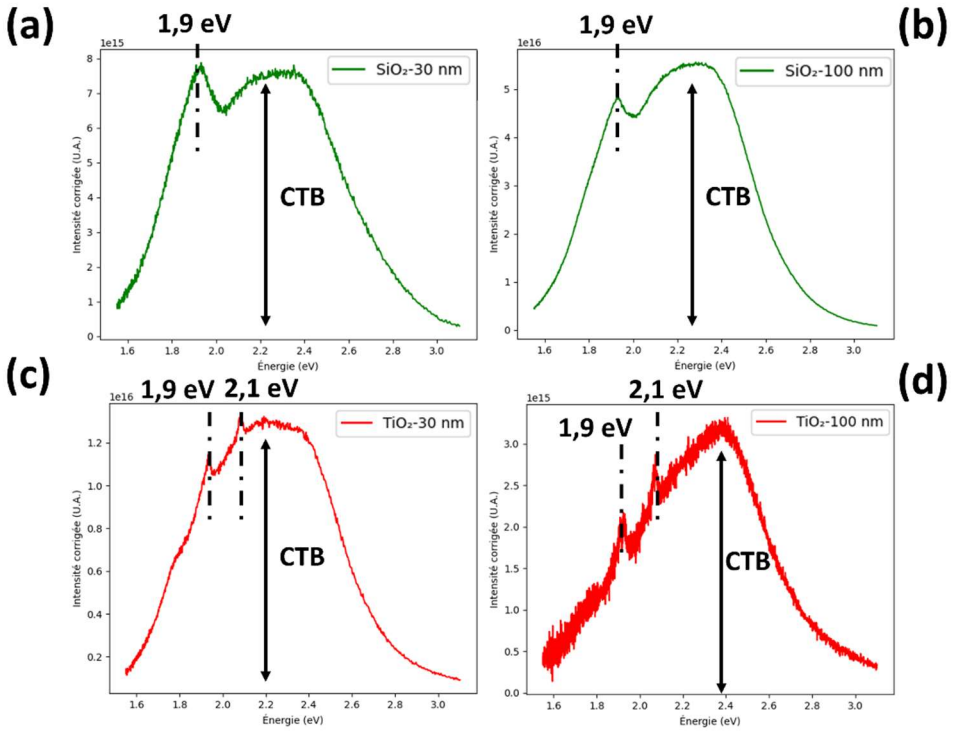

Figure IV-52 Spectres CL réalisés sur les différentes couches en fonction de la nature du substrat. (a) SiO_2 d'épaisseur 30 nm. (b) SiO_2 d'épaisseur 100 nm. (c) TiO2 d'épaisseur 30 nm. (d) TiO_2 d'épaisseur 100nm. La présence de contribution additionnelle est annotée en plus de l'émission à large bande due au transfert de charge.

Les raisons de l'existence de ces contributions additionnelles doivent être investiguées en profondeur, mais nous pouvons émettre l'hypothèse que le caractère isolant des substrats TiO_2 et SiO_2 favorisent les processus de recombinaisons extrinsèques par la création de défauts et la stabilisation des électrons dans ces derniers par effet de charge.

L'utilisation des substrats de TiO_2 et SiO_2 ont donc une influence importante à la fois sur la morphologie et la luminescence des couches minces résultantes. Le substrat de SiO_2 permet la formation d'un réseau de particules discrètes assez similaire à celles obtenues avec l'utilisation du substrat de Si, mais la cinétique de démouillage semble plus rapide comme en témoigne les couches de 100 nm. En revanche, avec l'utilisation du substrat de TiO_2, la morphologie finale est complètement différente, consistant en des cristaux en forme d'épine, ce qui suggère un mécanisme de démouillage très différent lié aux différences d'énergie de surface. De plus, la luminescence à large bande est bien observée sur ces films, mais avec la présence de transitions additionnelles visibles par des pics fins à basse énergie sur chacun des spectres de CL, pouvant provenir de la présence de défauts suite à l'utilisation de ces substrats.

5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons mis en évidence la luminescence à large bande dans plusieurs couches minces de vanadate de strontium. Nous avons tout d'abord établi qu'à partir d'une cible de $Sr_2V_2O_7$ en pulvérisation cathodique, une luminescence n'était observable qu'après certaines conditions de recuit, permettant la cristallisation du film dans les phases souhaitées mais s'accompagnant d'un phénomène de démouillage à l'état solide, consistant en la démouillage de la couche mince en particules dénombrables sur le substrat. Les différents stades de démouillage atteints en fonction de la température forment des morphologies particulières qui semblent directement corrélées à la luminescence de nos matériaux, amenant pour certaines couches à des hétérogénéités de zones lumineuses que nous pouvons observer en cathodoluminescence. Notamment, des températures trop basses, correspondant à un stade préliminaire de démouillage, ne permettent pas d'obtenir la luminescence souhaitée, de même que des températures trop hautes mènent à une instabilité dans le processus formant des structures irrégulières et non luminescentes. Ces observations nous ont permis de fixer la température de recuit optimale à 700°C.

En modifiant d'autres paramètres tels que la nature de la cible lors du dépôt, $SrVO_3$ ou $Sr_2V_2O_7$, l'impact sur les morphologies atteintes par démouillages est considérable. Malgré le caractère non luminescent du $SrVO_3$, nous avons montré qu'après recuit nous pouvions créer des structures émettrices avec la signature à large bande attendue, impliquant un changement de phase durant l'élaboration et/ou le démouillage. Nous montrons notamment que sur plusieurs gammes d'épaisseur, les échantillons obtenus à partir de cette cible présentaient une cinétique de démouillage plus rapide, permettant l'obtention de structure plus homogène avec des conditions de recuit identiques à celles utilisées avec une cible de $Sr_2V_2O_7$. Les morphologies accessibles en augmentant l'épaisseur entre 100 et 500 nm témoignent d'un processus de démouillage partiel créant des hétérogénéités importantes dans la luminescence des différentes couches minces.

Bien qu'à large bande, la luminescence obtenue possède généralement une teinte proche du vert. Il est connu pour ce type de matériau que les déformations structurales sur les tétraèdres $[VO_4]$ ont une influence sur les contributions et les énergies des transitions $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ et $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ illustrées en Figure IV-53 (a). Dans notre cas, nous avons mis en évidence que le changement de cible lors du dépôt et l'épaisseur des films

ont un impact sur l'allure des spectres mesurés, causés par des variations de proportion dans les différentes contributions ajustées. Cela est illustré par la Figure IV-53 (b) montrant les différents ratios calculés entre les proportions de E1 et E2 pour chacun des échantillons dont le spectre peut être déconvolué par deux fonctions de Voigt. Les couches D_{30} et D_{111}, élaborées à partir d'une cible de $SrVO_3$ ont un ratio bien supérieur à ceux des échantillons F_{30} et $F_{130,}$ dû à la présence de l'épaulement à basse énergie que nous avons observé.

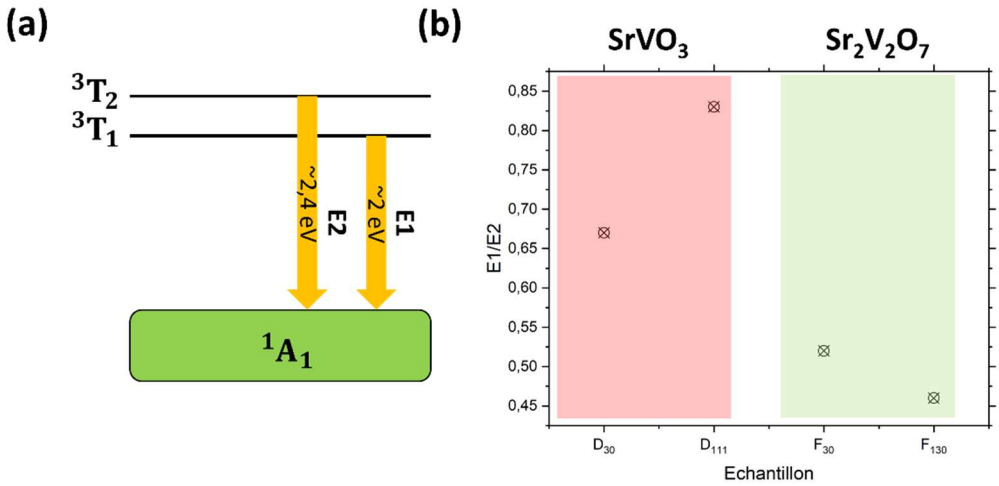

Figure IV-53 (a) Schéma des transitions menant à l'émission à large bande. (b) Ratio calculé entre les contributions E1 et E2 pour les spectres pouvant être déconvolués en deux contributions.

L'utilisation de différents substrats, ici le TiO_2 ou le SiO_2, montre aussi une influence importante sur les différents spectres d'émission, indiquant une possible piste à suivre. La compréhension du lien entre le démouillage et la cristallisation de ces films minces restent donc un enjeu important sur ce sujet afin de modifier la teinte résultante de la luminescence observée.

Chapitre V. Méthode d'optimisation d'élaboration de couches minces luminescentes par cycle de dépôt

Dans ce chapitre, nous mettons en œuvre une stratégie d'élaboration par cycle successif de dépôt et recuit afin d'optimiser la luminescence de nos couches minces. Nous avons précédemment mis en évidence la formation de particules luminescentes par démouillage suite à différents processus de recuit et la variation de différents paramètres initiaux. Nous avons cependant remarqué des inhomogénéités importantes en termes de luminescence étant liées aux structures formées suite à ces élaborations. Dans ce chapitre, nous allons passer en revue notre stratégie d'optimisation de la luminescence de différentes couches minces à l'aide de cycle de dépôt-recuit qui seront explicités plus tard dans ce manuscrit.

1. Stratégie d'élaboration

Les échantillons qui seront discutés dans ce chapitre ont été élaborés à partir d'une stratégie différente des précédentes couches minces mises en évidence dans le chapitre IV. Une couche initiale de SVO d'épaisseur 10nm a été élaborée par pulvérisation cathodique magnétron avec l'utilisation d'une cible de $SrVO_3$ sur substrat de silicium puis recuit dans un four RTA à 700°C durant 120s. Cette première étape constitue un cycle de dépôt/recuit. Le cycle sera répété un nombre de fois n afin de former une couche mince d'épaisseur 10xn nm.

En nous basant sur les résultats précédents, l'objectif est d'une part d'utiliser des valeurs d'épaisseur similaires aux échantillons étudiés en amont, et d'utiliser un cycle spécifique de dépôt et de recuit afin d'en étudier l'influence sur les propriétés structurales et optiques résultantes. De cette manière, nous essayons d'obtenir des films favorisant les structures luminescentes de SVO. Un schéma expliquant cette stratégie est montré en Figure V-1, où l'on peut apercevoir la première structure qui servira de base sur laquelle les dépôts et les recuits suivant seront appliqués.

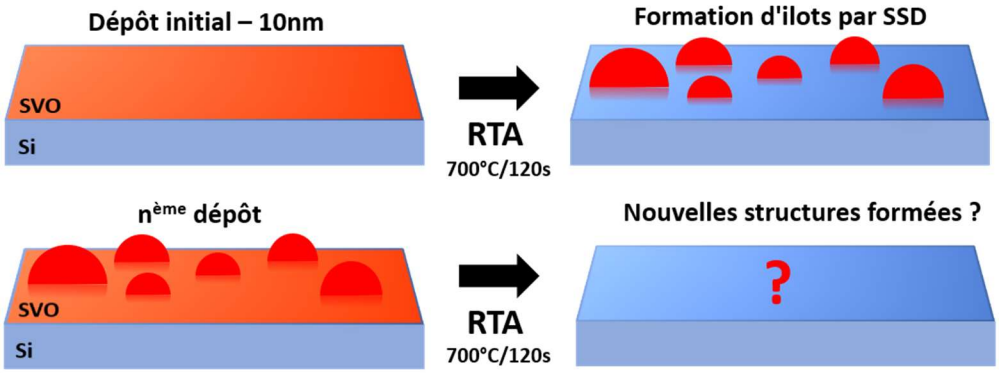

Figure V-1 Illustration de la formation de nano-îlots par cycle répété de dépôt-recuit de SVO sur substrat de silicium.

Avec cette méthode, nous avons élaboré trois échantillons, d'épaisseur 30nm (3x10nm), 60nm (6x10nm) et 90nm (9x10nm) respectivement, appelés C_3, C_6 et C_9. De la sorte, nous pourrons étudier cette stratégie après plusieurs cycles différents. De plus, nous pourront comparer ces échantillons avec certains autres précédemment étudiés dont les épaisseurs peuvent être considérées équivalentes. Les différentes caractéristiques de tous ces échantillons sont listées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V-1 Tableau récapitulatif des conditions de recuit et de dépôt des différentes couches minces.

	Substrat	Cible	Température	Durée	Épaisseur
C_3	Silicium	$SrVO_3$	700°C	3x 120s	3x10 nm
C_6				6x 120s	6x10 nm
C_9				9x 120s	9x10 nm
D_{30}				1x 600s	1x 30 nm
D_{111}				1x 600s	1x 111 nm

2. Propriétés optiques des films minces obtenus par cycle de dépôt-recuit

2.1. Analyse par photoluminescence des échantillons obtenus par cycle de dépôt-recuit

Afin d'estimer la réponse optique globale des trois échantillons de cette étude, des expériences de photoluminescence ont été effectuées au CIMAP sur ces derniers. Les spectres de PLE et de PL sont représentés Figure V-2 (a) et (b) respectivement.

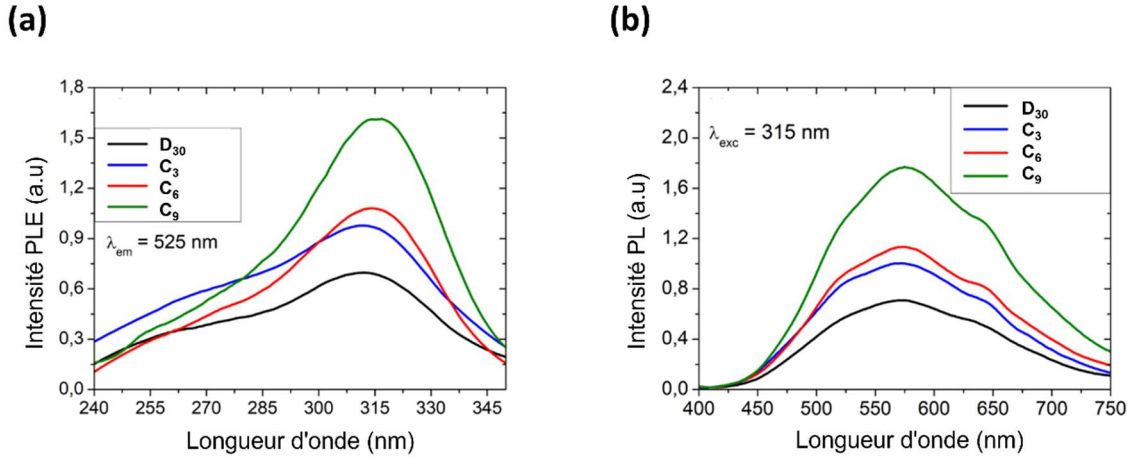

Figure V-2 (a) Spectres PLE obtenus à λ_{em}=525nm sur les échantillons C_3, C_6, C_9. L'échantillon D_{30} y est inclus en guise de comparaison. (b) Spectres PL de ces mêmes échantillons à λ_{exc}=315nm

Les spectre PLE ont été réalisés pour une acquisition à une longueur d'onde λ_{em}=525nm, correspondant au pic d'intensité caractéristique des échantillons de SVO déjà traités précédemment. Nous pouvons constater que pour tous les échantillons analysés, le spectre montre un pic d'excitation prépondérant centré sur 315nm,

correspondant à la transition $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1, {}^1T_2$ et déjà montré en amont. Nous retrouvons donc en première approche un mécanisme très similaire à celui mis en avant sur les couches minces par dépôt unique (cf chapitre IV). En revanche, l'allure de ces spectres semble dépendre du nombre de cycles et pourrait résulter d'une cristallisation différente suivant les échantillons. En effet, il est important de rappeler que les échantillons de cette série sont recuits entre chaque étape de dépôt, pouvant favoriser une cristallisation partielle ou totale, et plus rapide de la matière que lors du dépôt sans cycle. Nous pouvons notamment remarquer qu'à épaisseur équivalente de 30nm, l'intensité PLE de l'échantillon C_3, représentée par la courbe bleue, est plus élevée que l'échantillon D_{30} déposé sans cycle, tracée en noir, la forme de ces spectres étant par ailleurs identique. Par ailleurs, en augmentant l'épaisseur déposée (ou le nombre de cycles), nous constatons une augmentation significative du pic à 315 nm.

Les spectres de PL sous une excitation à 315 nm, présentés en Figure V-2 (b) mettent en évidence une émission à large bande similaire aux précédentes séries. L'intensité augmente avec le nombre de cycles mais de manière non proportionnelle. En effet, les échantillons C_3 et C_6, d'épaisseur égale respectivement à 30 nm et 60 nm, ont une intensité de PL très similaire, tandis que l'échantillon C_9 d'épaisseur égale à 90 nm possède un signal presque deux fois plus intense. Cette non linéarité dans les réponses obtenues en photoluminescence pourrait indiquer la formation de phases favorisant la luminescence selon les structures créées par ce mécanisme, plutôt qu'un simple apport de matière. De plus, en concordance avec le spectre PLE, l'échantillon d'épaisseur 3x10nm montre une réponse plus intense que son équivalent après un seul dépôt.

Le cyclage semble donc être une stratégie intéressante pour favoriser la luminescence de nos couches minces, comme en témoigne la différence d'intensité entre l'échantillon de 3x10 nm et 1x30 nm. Cela pourrait être dû à la procédure de recuit après chaque dépôt de 10 nm pour la couche C_3, correspondant à un processus thermique différent de l'échantillon D_{30}, et donc une cristallisation potentiellement différente.

2.2. Identification structurale par spectroscopie FTIR et Raman

Dans l'objectif d'identifier les structures présentes et la cristallisation de nos échantillons, des analyses complémentaires en spectroscopie infrarouge (FTIR) et Raman ont été effectuées sur cette série d'échantillon. Ces deux méthodes complémentaires permettent de mettre en évidence ou non la présence de groupe $[VO_4]$ dans nos

échantillons qui seraient à l'origine de la luminescence à large bande, et d'éventuellement d'obtenir des informations sur l'évolution de la structure en lien avec l'évolution non linéaire observée en PL.

Les expériences FTIR ont été réalisé au laboratoire CIMAP de Caen par nos collaborateurs.

a) Mesure en spectroscopie infrarouge

Les mesures FTIR ont été effectué dans la plage de valeur [700-950] cm^{-1}, les résultats de ces mesures sont montrés en Figure V-3. En plus des échantillons obtenus par cycle, nous avons décidé d'inclure le spectre réalisé sur l'échantillon D_{30} afin, une fois de plus, de comparer avec l'échantillon C_3 (épaisseur de 30 nm).

Dans un premier temps, il est possible de remarquer sur chacun des échantillons qu'une réponse optique est présente. Plusieurs groupes correspondant aux bandes d'absorption dues aux vibrations des liaisons V-O peuvent être confirmés, à savoir la bande ν_1 dans l'intervalle [950-900] cm^{-1}, ν_2 aux alentours de [865-800] cm^{-1} et ν_3 à [750-700] cm^{-1}. Il existe peu de littérature quand-à l'utilisation du FTIR sur des composés SVO, mais certains auteurs comme Sharma et ses collaborateurs ont indexé des bandes similaires aux vibrations présentes dans les sites tétraédriques [VO_4] [Sharma et al., 2018]. L'hypothèse la plus probable est que les bandes ν_1 et ν_2 soient une conséquence des vibrations dans les liaisons V-O, tandis que la bande ν_3 pourrait être assimilée aux liaisons V-O-V.

Dans les échantillons obtenus par cycle, les bandes sont toutes présentes de manière relativement similaires, pouvant indiquer une cristallographie proche, ou que le FTIR n'est pas suffisamment sensible pour discriminer les différents échantillons. En revanche, en comparant l'échantillon D_{30} (en noir) et C_3 (en bleu), quelques différences d'allure de spectre sont notables pour chacun des trois modes, et l'absorbance est plus élevée pour l'échantillon C_9. Visible sur la Figure V-3, le pic correspondant au mode ν_1 [950-900] cm^{-1} présente un épaulement différent entre les 2 échantillons. Ce résultat, mis en relation avec les différences observées en PL, peut indiquer des morphologies différentes à épaisseur équivalente.

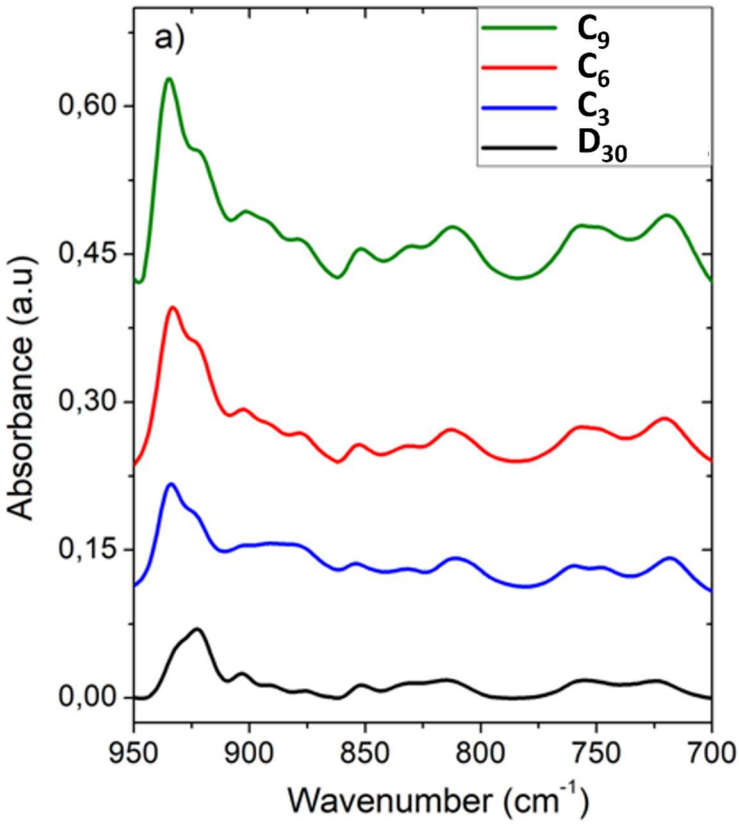

Figure V-3 Mesure FTIR effectuées sur les échantillons C_3, C_6 et C_9. L'échantillon D_{30} est inclus en guise de comparaison.

b) Mesures en spectroscopie Raman

Les acquisitions ont été faites avec un laser de longueur d'onde λ=638 nm, d'une puissance P=2,9 mW. Dans un premier temps, nous avons effectué une mesure exclusivement sur le substrat de silicium. L'objectif est de déterminer les modes de vibrations caractéristiques du substrat afin de bien les distinguer avec ceux du vanadate de strontium. Les résultats de cette mesure sont montrés sur la Figure V-4.

De cette mesure, il est possible d'identifier 3 contributions différentes, indiquées en pointillé sur la figure : un pic centré à 302.5 cm^{-1}, un autre à 520.4 cm^{-1} et un mode étalé sur la plage [940-985] cm^{-1}. Ces pics sont conformes à ce que l'on peut trouver dans la littérature dans le cas du silicium, et correspondent bien à des modes de vibrations d'atomes de Si dans le cristal [Lee et al., 2018], permettant donc de discriminer les réponses dues à ce dernier.

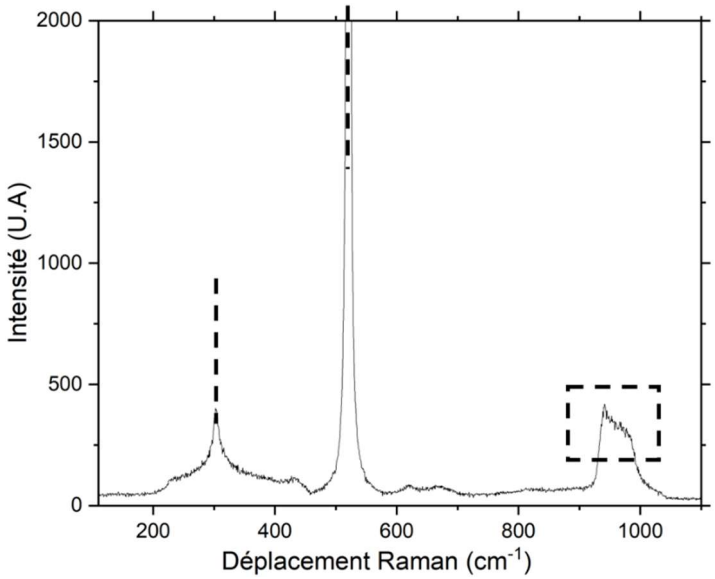

Figure V-4 Spectroscopie Raman effectuée sur le substrat de silicium en référence.

Les modes appartenant au silicium étant identifiés, nous pouvons nous concentrer sur les contributions observées pour chacun de nos 3 échantillons. Les spectres Raman ont été réalisés dans les mêmes conditions que le substrat étudié précédemment et sont observables sur la Figure V-5.

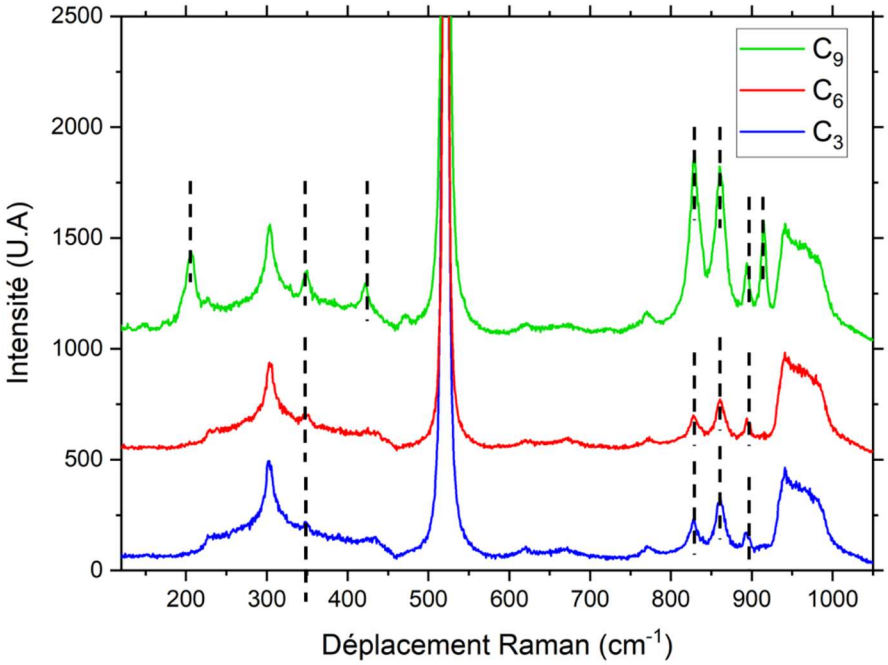

Figure V-5 Spectres Raman effectués sur les échantillons C_3 (bleu), C_6 (rouge) et C_9 (vert).

Sur l'allure générale de ces 3 spectres, nous pouvons tout d'abord remarquer la présence de pics additionnels en plus de ceux qui ont été précédemment indexés pour le silicium. La présence de ces pics confirme là encore la cristallisation des films minces comme les suggéraient les résultats obtenus en PL et en FTIR. Dans un premier temps,

la présence de contributions similaires est constatée dans les 3 échantillons. En effet, 3 pics compris entre 800 cm^{-1} et 900 cm^{-1} sont systématiquement observés. Les contributions dans cet intervalle correspondent aux élongations des liaisons V-O dans les sites tétraédriques [VO_4] comme il a été montré dans la littérature [Dong et al., 2024]. D'autres pics sont observables dans des valeurs plus basses de déplacement, notamment dans la plage de valeurs entre 200 cm^{-1} et 450 cm^{-1}. Ces derniers seraient des modes de vibration dus aux flexions des liaisons O-V-O elles aussi présentes dans les groupes [VO_4]. La présence de ces modes de vibration ayant été établi sur les 3 échantillons, nous pouvons observer des différences notables entre chacun de ces spectres, demandant donc une analyse individuelle de ces derniers. L'analyse en PL mettant en évidence la luminescence à large bande, nous proposons de comparer nos résultats à des matériaux différents pourvu qu'ils contiennent des groupes [VO_4].

Dans le cas de l'échantillon C_3, l'intervalle [800-900] cm^{-1} est composé de trois pics centrés respectivement aux valeurs 828 cm^{-1}, 860 cm^{-1} et 893 cm^{-1}. Comme mentionné précédemment dans le chapitre IV, ces modes de vibration correspondent aux liaisons V-O dans les sites tétraédriques. Ces correspondances permettent d'émettre l'hypothèse que les groupes [VO_4] responsables de la luminescence à large bande sont bien présents dans cette couche mince, bien que nous ne puissions pas encore confirmer la ou les phases présentes. Le pic présent à 348 cm^{-1} sur le spectre Raman de cet échantillon est de faible intensité, mais pourrait correspondre à des déformations de liaisons O-V-O notamment répertoriée dans le $Sr_3V_2O_8$ [Grzechnik et al., 1997]. Dans le cas de l'échantillon C_6, nous pouvons émettre les mêmes hypothèses étant donné que les contributions indiquées pour l'échantillon C_3 sont aux mêmes valeurs de déplacement Raman.

L'échantillon C_9 possède un certain nombre de différences dans les contributions visibles. Une comparaison entre ce dernier et les deux autres échantillons est montrée en Figure V-6. Tout d'abord, les groupes mis en évidence en amont, constitués de trois pics entre 800 cm^{-1} et 900 cm^{-1} sont aussi présents à des positions semblables, c'est-à-dire 828 cm^{-1}, 860 cm^{-1} et 893 cm^{-1}. Les intensités dans le cas de l'échantillon C_9 sont plus importantes pour les trois pics en question, ce qui peut être un effet de l'épaisseur bien que l'augmentation ne soit pas linéaire et puisse donc suggérer une modification dans la cristallisation. La différence la plus notable est la présence d'un pic à 914 cm^{-1} qui n'apparaissait pas dans les deux autres couches minces de cette étude. L'existence de ce

pic est difficilement indexable mais pourrait être encore lié aux groupes [VO_4] étant donné la plage de valeur.

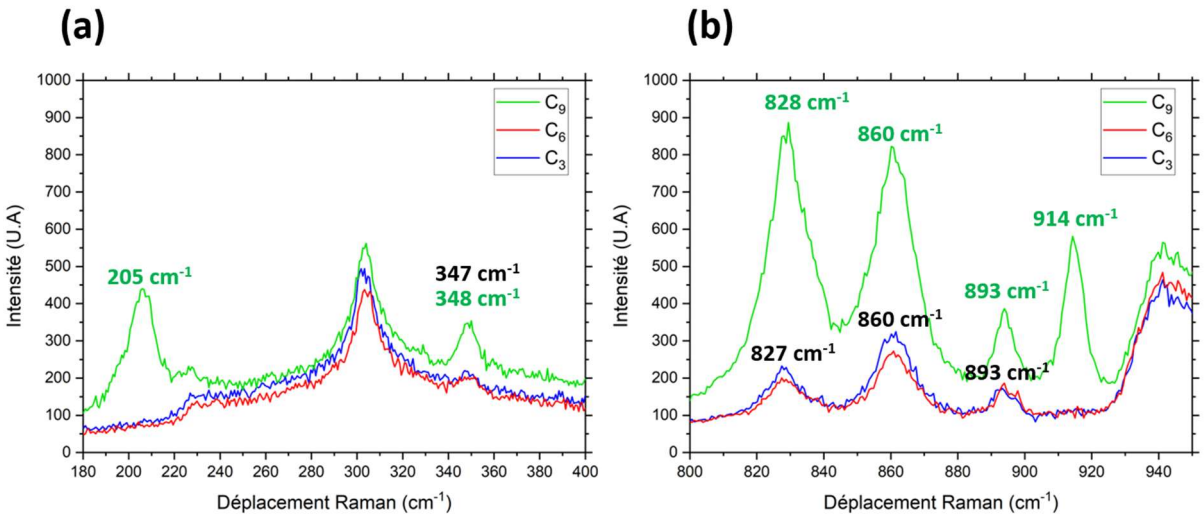

Figure V-6 Spectre Raman sur les échantillons C_3, C_6 et C_9 dans les plages (a) [300-400] et (b) [800-950]. Les positions des pics sont indiquées en noir pour les échantillons C_3 et C_6, et en vert pour l'échantillon C_9.

Sur la plage de [200-400] cm^{-1}, le pic adressé précédemment à 348 cm^{-1} est aussi présent sur cet échantillon, comme en témoigne la Figure V-6 (a). L'intensité de ce dernier est deux fois plus élevée que pour les échantillons C_3 et C_6, pouvant là aussi être dû à l'apport de matière plus important mais aussi possiblement être lié à une meilleure cristallinité étant donné que cette augmentation n'est pas proportionnelle. La différence la plus remarquable est la présence du pic additionnel à la valeur de 205 cm^{-1}. Ce mode de vibration est similaire à ceux observés dans des composés de $Sr_3V_2O_8$ et correspond à des flexions des liaisons O-V-O présentes dans les groupes tétraédriques [VO_4]. La raison de l'observation de ce pic uniquement dans l'échantillon C_9 n'a pas été déterminée avec certitude, mais il semble très probable que cela résulte de l'évolution de la structure avec la quantité de matière déposée et le bilan thermique plus avancé que les autres échantillons.

En liant ces résultats à ceux obtenus en photoluminescence, il est possible de s'apercevoir que les réponses optiques des 3 échantillons ne sont jamais proportionnelles à la quantité de matière ajoutée. Notamment, les couches minces C_3 et C_6 montrent des résultats assez similaires, autant en PL qu'en spectroscopie Raman, tandis que l'échantillon C_9 présente des différences notables d'intensité de photoluminescence et de modes de vibration activés en spectroscopie. Ces différences de résultats sont un indice sur les changements structuraux et cristallographiques possibles engendrés par le

démouillage par cycle, qui peut être investigué en microscopie électronique corrélée à la cathodoluminescence.

3. Morphologie structurale des films obtenus par cycle de dépôt-recuit

3.1. Étude par microscopie électronique à balayage des particules obtenues par cycle de dépôt-recuit

Au vu des résultats obtenus en PL et par spectroscopie UV/Raman, il est clair que le processus de cyclage a permis la cristallisation de nos films. Les différences observées entre nos différents échantillons, en particulier concernant la couche mince C_9, pourraient avoir un impact sur les microstructures en surface. Nous nous proposons donc d'abord d'étudier les morphologies des échantillons C_3, C_6 et C_9 obtenues.

Sur la Figure V-7, sont visibles les images obtenues au MEB de la surface des 3 échantillons, avec en (a) l'échantillon C_3, en (b) C_6 et en (c) C_9. Nous nous sommes assurés que les structures visibles sont homogènes sur toute la surface de ces 3 échantillons. Nous pouvons constater que les différentes couches minces sont décomposées et présentent là encore la présence d'îlots à leur surface. Les morphologies sont cependant différentes de celles observées lors de nos précédentes études à épaisseur équivalente montrées dans le Chapitre IV. Le taux de couverture pour chacun des 3 échantillons a été évalué respectivement à 46±4%, 50±3% et 57±2%.

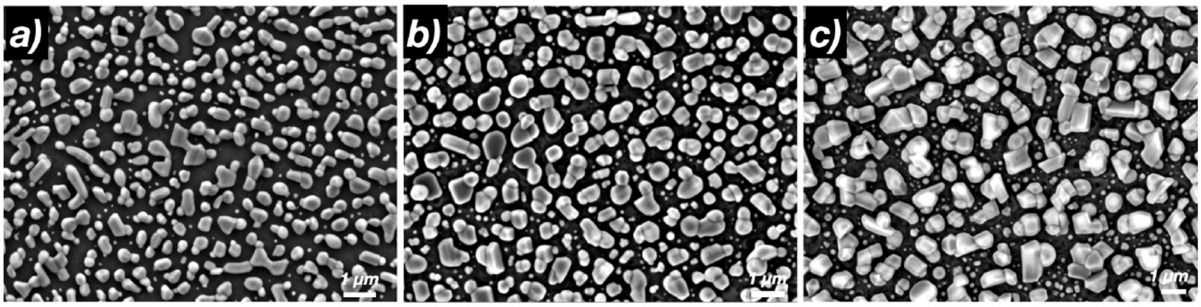

Figure V-7 Images SEM des échantillons (a) C_3 (3x10nm) (b) C_6 (6x10nm) et C_9 (9x10nm). Le grossissement est de x10 000.

Pour s'en rendre compte, nous avons comparé la morphologie des échantillons C_3 et C_9 avec les échantillons D_{30} et D_{111}, discutés dans le chapitre précédent, en raison de leur épaisseur similaire (3x10 nm contre 30nm et 9x10 nm contre 111 nm). Cette comparaison est visible sur la Figure V-8. Pour les échantillons de 30 nm ((a) et (b)), bien que les deux couches minces présentent une formation d'îlots à la surface, la

morphologie de ces deux dernières est différente malgré l'épaisseur similaire, suggérant un mécanisme différent. En effet, la taille des particules formées pour l'échantillon D_{30} tend à respecter une distribution gaussienne de taille moyenne d=334nm avec pour écart type σ=119 nm (Figure V-8 (a)) et a déjà été discuté dans le chapitre IV. Son taux de couverture de 25%±0,4 est relativement faible, indiquant un stade de démouillage plutôt avancé. En revanche, l'échantillon C_3 présente une distribution bimodale, avec une première population de particules de taille moyenne d_1=101nm avec σ_1=85 nm et une seconde population de taille d_2=352nm et σ_2=210 nm. Ces deux populations conduisent en un taux de couverture beaucoup plus élevé pour cet échantillon, avec une valeur déterminée à 46%±4. Les différences sont encore plus importantes entre les échantillons D_{111} et C_9. Dans le cas de l'échantillon déposé en une seule fois, les structures formées sont très compactes et irrégulières, formant des particules encore connectées entre elles pour la majorité, avec un taux de recouvrement évalué à 77±2%, tandis que l'échantillon C_9 présente de manière similaire à l'échantillon C_3 un réseau de particules discrètes avec une formation bimodale et un taux de recouvrement total égal à 57±2%, bien que ces îlots soient plus larges que ceux obtenus pour l'échantillon 3x10 nm. Ces différences flagrantes sont la marque d'un mécanisme de formation d'îlots différent suivant la stratégie utilisée.

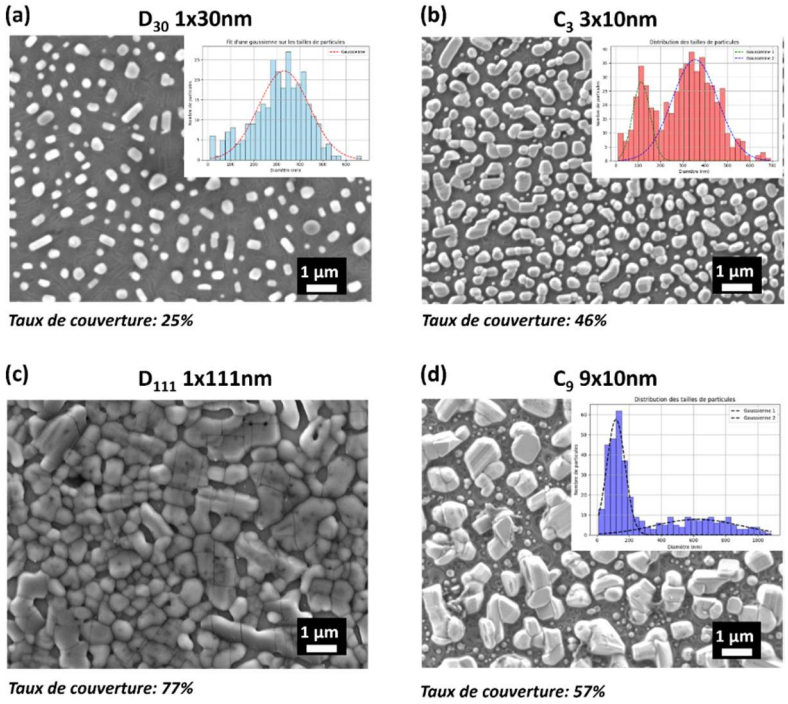

Figure V-8 Images MEB des échantillons (a) D_{30} et (b) C_3, (c) D_{111} et (d) C_9. La distribution de taille des particules et leur taux de recouvrement sont aussi indiqués.

Toujours en comparant ces deux séries entre elles, la particularité des échantillons réalisés par cycle de dépôt-recuit est la présence de particules jointes entre elles pour les plus gros îlots formés. C'est un phénomène qui a été systématiquement observé quel que soit le nombre de cycle. Ces structures, représentées en Figure V-9, sont une preuve supplémentaire d'un mécanisme de croissance différent pour cette méthode de dépôt spécifique, car elles n'avaient jamais été observées pour les échantillons étudiés dans le chapitre IV. Nous avons tracé sur la Figure V-9 des démarcations en rouge pointillé sur quelques particules pour mieux illustrer ce propos. Généralement, nous avons des particules jointes faites d'une partie facettée et relativement large d'une part, que l'on notera **α** et une partie plus arrondie et petite de l'autre, notée **β**. Une différence de cristallographie entre ces particules pourrait expliquer ces variations de morphologie et les réponses non linéaires en photoluminescence présentées en amont dans le chapitre. Afin d'isoler les morphologies **α et β**, elles ont été séparées manuellement sur le logiciel ImageJ à l'aide de l'outil « pinceau » dans les cas où le logiciel de traitement d'images ne les reconnaissait pas comme deux particules distinctes.

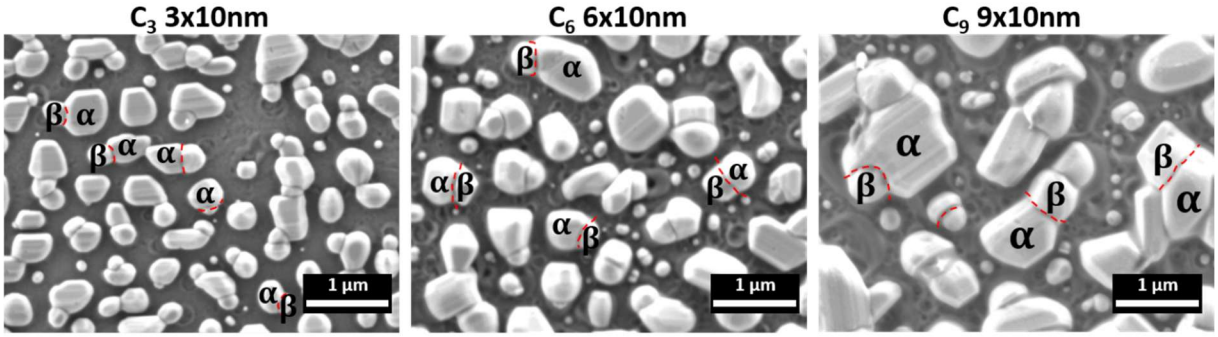

Figure V-9 Images à grandissement x25 000 des différentes morphologies obtenues sur les 3 échantillons. Les démarcations en rouge indiquent les endroits où semblent jointes deux particules distinctes, et les structures α/β y sont inscrites.

Suite à cette étape de séparation des particules jointes, nous avons représenté les histogrammes de tailles de particules pour les échantillons C_3, C_6, et C_9, sur la Figure V-10. Le comportement bimodal des distributions précédemment mentionné pour l'échantillon 3x10 nm est observé sur les 2 autres échantillons. Dans chaque cas, des ajustements gaussiens mettant en valeur ces comportements bimodaux ont été réalisés. Les résultats des différents ajustements des distributions de tailles sont indiqués dans le Tableau V-2.

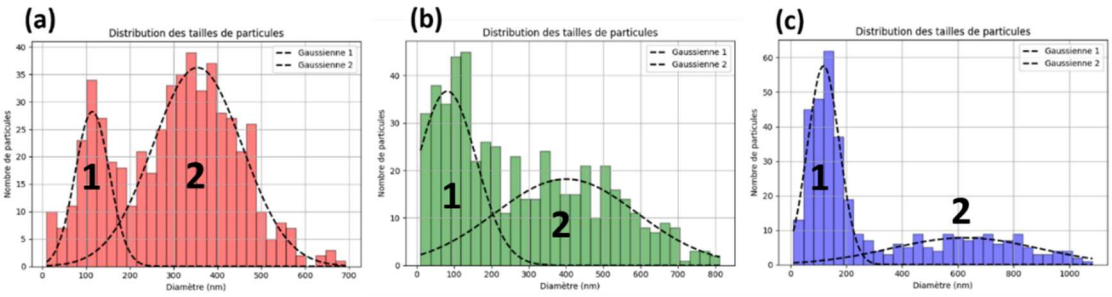

Figure V-10 Histogrammes des distributions de tailles des particules à la surface des échantillons (a) C3 (b) C6 (c) C9. Le comportement bimodal est mis en évidence à l'aide d'un ajustement gaussien.

Tableau V-2 Détails des paramètres caractérisant les gaussiennes ajustées sur la distribution de taille des particules à la surface des échantillons C_3, C_6 et C_9. Le paramètre d représente le diamètre moyen, σ l'écart-type et A l'amplitude relative des contributions.

Échantillon	d_1 (nm)	σ_1 (nm)	A_1 (%)	d_2 (nm)	σ_2(nm)	A_2 (%)
C_3	101	84	34	352	212	66
C_6	103	169	47	385	320	53
C_9	116	130	61	541	522	39

Il est possible de remarquer que la première population d'îlot, de plus petite taille, observée dans les trois échantillons conserve un diamètre semblable au cours des différents cycles, avec d_2=101nm, 103nm et 116nm pour les échantillons ayant subis respectivement 3, 6 et 9 cycles. On note en parallèle une augmentation de la contribution de ces petites particules, l'air de la gaussienne représentant la population 1 passant de 34% à 61%. En revanche, la deuxième population de particules, correspondant à celles de plus grand diamètre, présente une évolution significative de la taille en fonction du nombre de cycles. Après 3 cycles, d_2=352nm, tandis que d_2=385nm après 6 cycles et d_2=541nm après 9 cycles. Pour cette population, la contribution totale de ces particules diminue, passant de 66% à 39%.

Au vu de l'évolution à la fois de la taille et de la contribution totale de ces deux populations, il semble apparent que la population 1, constituée de petites particules, est réinitialisée après chaque cycle, comme en témoigne le diamètre constant. La population 2 elle, montre le comportement opposé (augmentation du diamètre). Nous pouvons à ce stade supposer que ce groupe de particules résulte d'un mécanisme qui permet d'augmenter la matière sur les îlots déjà présents lors du cycle initial de démouillage, ce dernier constituant un premier germe. Ainsi, ce processus de cyclage permettrait de contrôler la taille et la densité de nos particules pour des valeurs d'épaisseur au-delà de 30 nm, comme il est mis en évidence avec l'échantillon C_9, ce qui serait très intéressant

compte tenu des inhomogénéités de structure et de luminescence que nous avons étudié pour des échantillons produits sans cette stratégie.

Cette hypothèse est cohérente avec certains résultats théoriques et expérimentaux trouvés dans la littérature. En effet, des études menées par Ray et al sur des cycles de démouillage similaires appliqués à des couches minces d'or de 3nm, 5nm et 7.5nm déposées sur du silicium et recuites à 900°C pendant 30 minutes montrent là aussi des distributions bimodales après plusieurs cycles de dépôt-recuit, avec une première population de particules possédant à la fois une densité égale à celle du premier cycle et une augmentations de la taille de ces dernières, et une deuxième population de particules à la taille beaucoup plus petite, indiquant des nouveaux sites de nucléation [Ray et al., 2021]. Un exemple de ces résultats est montré en Figure V-11 ou des histogrammes de taille de particules pour des cycles réalisés sur des couches minces de 5nm mettent en évidence un comportement similaire à celui obtenu sur nos couches de SVO.

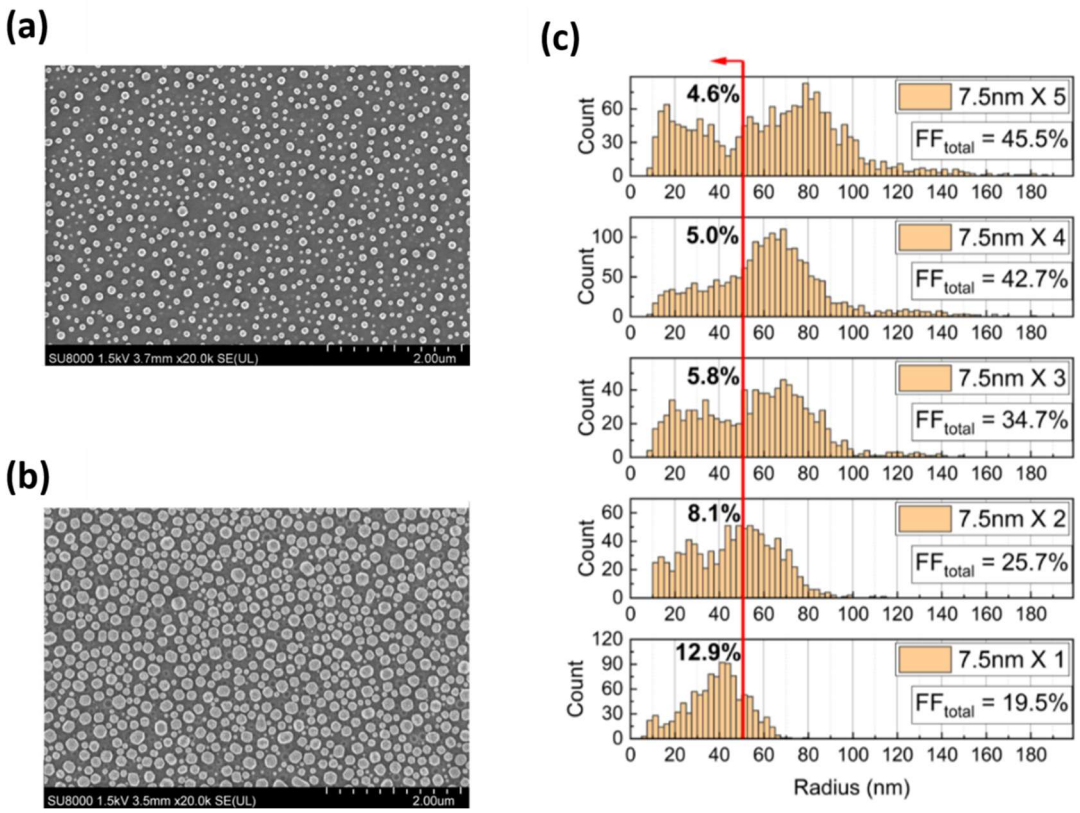

Figure V-11 (a) Cycle initial de nanoparticules d'or déposé formées à partir d'un film d'épaisseur 7,5 nm sur substrat de silicium. (b) Image du même film après 5 cycles de dépôt/recuit. (c) Histogrammes des tailles de particules obtenu par cycle de dépôt-recuit jusqu'à x5. Chaque recuit a été fait à 900°C pendant 30 minutes. Tiré de [Ray et al., 2021].

Cependant, dans l'étude de Ray et ses collaborateurs, une différence majeure peut être remarquée. En effet, si eux aussi montrent que deux populations d'ilots peuvent être

créées à l'aide de cette stratégie de dépôt-recuit, ils n'observent pas les variations morphologiques que nous pouvons constater sur nos échantillons avec les structures **α** et **β**. Afin d'illustrer cette évolution, nous avons représenté sur la Figure V-12 différentes proportions de particules suivant 3 intervalles distincts :

- L'intervalle contenant des particules de diamètre d < 200 nm, illustré en bleu. Ce dernier correspond à la population 1 de petites particules. Comme expliqué précédemment, la proportion de ces particules augmente après chaque cycle avec l'apport de matière effectué à chaque processus de démouillage.

- L'intervalle où le diamètre est compris entre 200 nm et 400 nm, représenté en vert. Ces particules, de tailles intermédiaires, sont les structures **β** de la population 2. Nous pouvons constater que la proportion de ces particules passe de 53% pour l'échantillons de 3x10 nm, à 33% pour 6x10 nm et seulement 13% à 9x10 nm. Les structures de types **β** faisant parti de la population 2 diminuent donc progressivement au fil des cycles.

- Enfin, l'intervalle dans lequel d > 400 nm dont les particules sont coloriées en rouge, correspond aux particules **α** de la population 2. De manière opposée aux particules **β,** la proportion de celles-ci passent de 13% pour l'échantillon C_3, à respectivement 20% et 26% pour les échantillons C_6 et C_9.

L'analyse de ces évolutions montre donc le caractère particulier de la population de grosses particules comparée à ce qui peut être trouvé dans la littérature pour des expériences similaires. La complexité de ce phénomène appliqué sur un matériau tel que le vanadate de strontium, pour lequel aucune expérience de démouillage n'est répertoriée, pourrait être la cause de ces divergences.

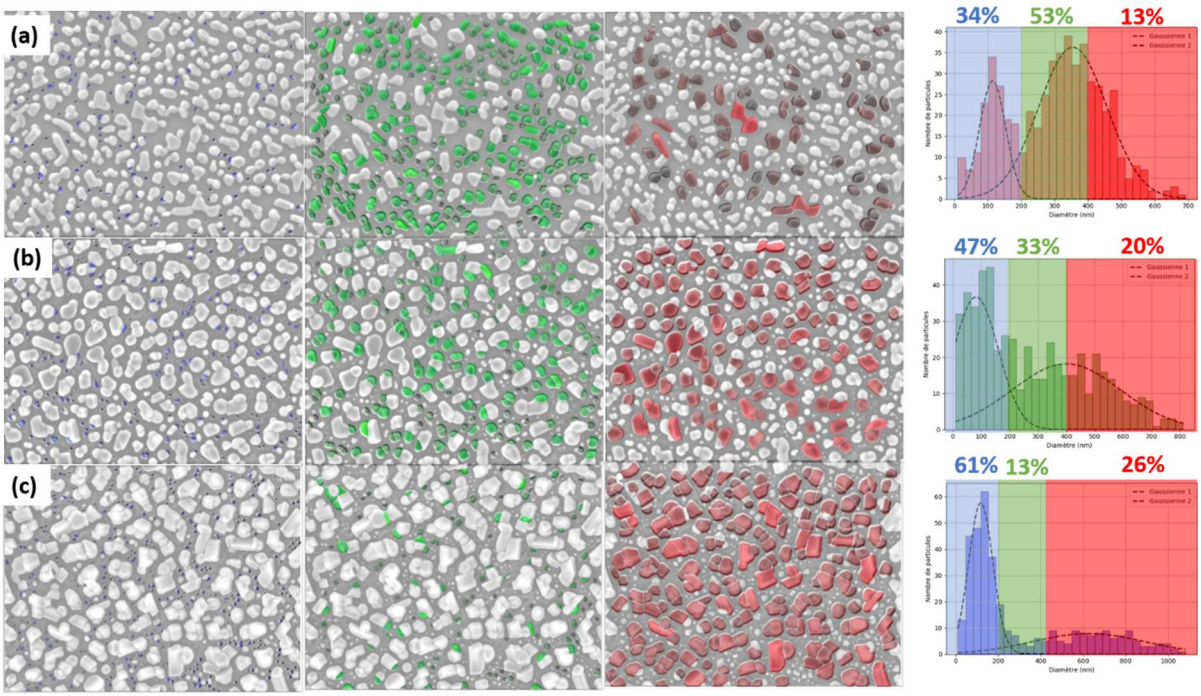

Figure V-12 Proportion d'îlots possédant un diamètre inférieur à 200nm (bleu), entre 200 et 400nm (vert) et supérieur à 400nm (rouge) pour les échantillons (a) C_3, (b) C_6 et (c) C_9.

L'évaluation de la densité de ces différentes populations de particules nous permet d'avoir des informations supplémentaires sur le mécanisme en jeu lors de ces processus de dépôt-recuit. Ces différentes valeurs sont représentées en Figure V-13 avec en plus l'évolution du taux de recouvrement. Les valeurs calculées sont dans le Tableau V-3.

Comme discuté au préalable, nous pouvons constater en (a) que le taux de couverture augmente au fil des différents cycles, ce qui semble cohérent avec l'apport de matière jusqu'à l'échantillon C_9. Si l'on s'intéresse aux densités, nous observons que celle des particules de population 1 (petites particules) augmente de l'échantillon C_3 à C_6, passant de 1,5±0,2 îlots.µm^{-2} à 3,5±0,6 îlots.µm^{-2}. Cette valeur se stabilise à l'échantillon C_9, étant égale à 3,6±0,6 îlots.µm^{-2}. Le comportement opposé est observable pour les ilots de la population 2 (grosses particules), dont les densités sont similaires pour les échantillons 3x10 nm et 6x10 nm, avec respectivement 2,8±0,5 îlots.µm^{-2} et 3,1±0,5 îlots.µm^{2} mais chute nettement à 9x10 nm, la densité de cette population étant égale à 1,4±0,6 îlots.µm^{2}. Globalement, la densité totale diminue pour l'échantillon ayant subi le plus de cycles, passant de 5,0±0,4 îlots.µm^{-2} pour l'échantillon C_3 à 3,9±0,4 îlots.µm^{-2} pour C_9.

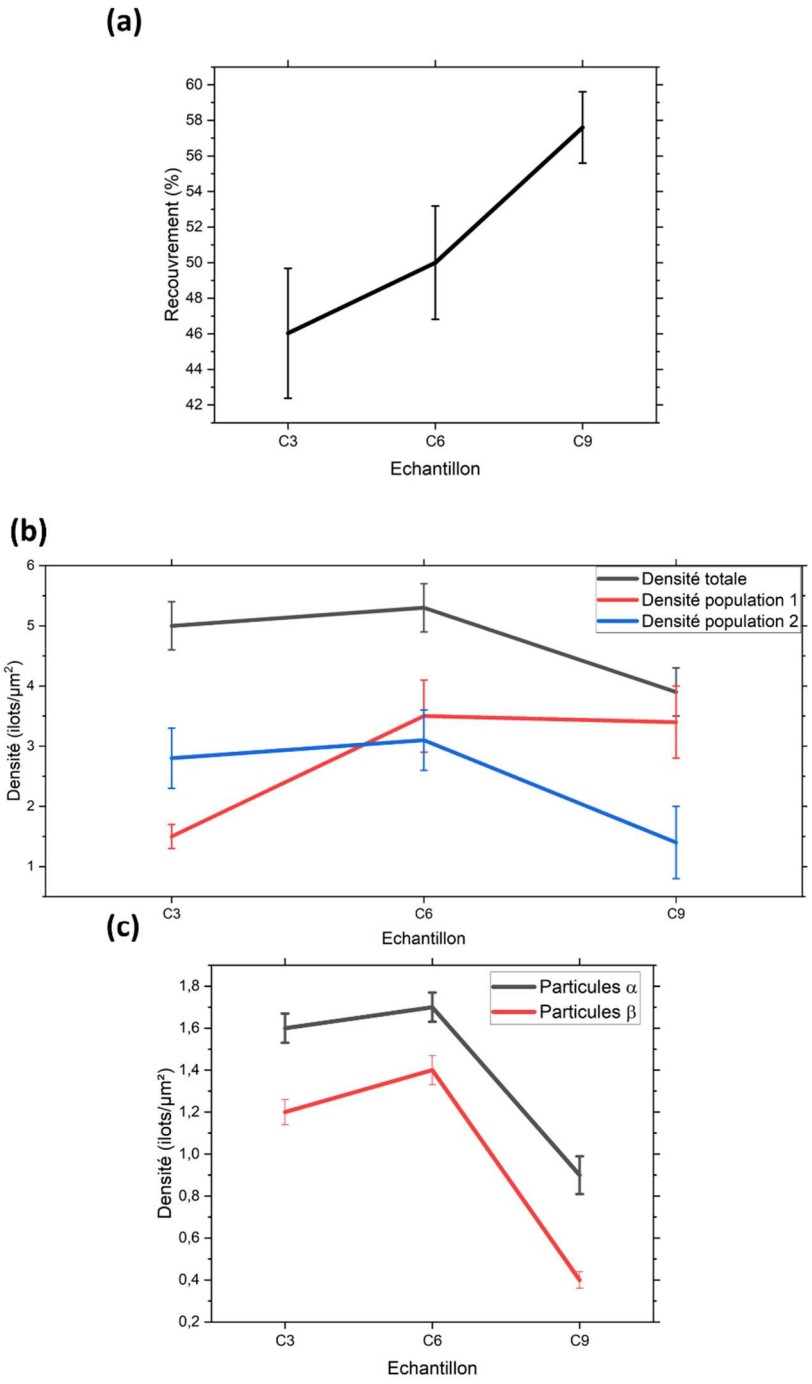

Figure V-13 (a) Taux de recouvrement total évalué pour les 3 échantillons. (b) Densités totale et de chaque type de population mesurées pour les 3 échantillons. (c) Densité des particules de type α et β en se limitant à la population 2 pour les 3 échantillons

Tableau V-3 Tableau répertoriant les valeurs de densité calculées pour chacun des échantillons.

Échantillon	Densité Population 1	Densité Population 2 (totale)	Densité Particules α	Densité Particules β	Densité totale
C_3	1,5±0,2	2,8±0,5	1,6±0,07	1,2±0,06	5,0±0,4
C_6	3,5±0,6	3,1±0,5	1,7±0,07	1,4±0,07	5,3±0,4
C_9	3,4±0,6	1,4±0,6	0,9±0,06	0,4±0,04	3,9±0,4

Ces différentes valeurs de densité et leur évolution nous permettent de formuler les hypothèses suivantes sur le mécanisme de SSD par cyclage. Ces hypothèses sont mises en forme sur la Figure V-14 :

- Les premiers cycles apportent de la matière, mais permettent principalement de créer de nouveaux îlots dans les espaces non occupés par les particules du premier germe. Cette observation est soutenue par l'augmentation de la densité des particules de la population 1 entre l'échantillon C_3 et C_6, (Figure V-13 (b)) et la faible augmentation de la taille des particules de population 2 entre ces mêmes couches minces (Figure V-10). L'augmentation, bien que faible, indique tout de même qu'une partie de la matière apportée a permis le grossissement des îlots déjà présents sur le substrat entre C_3 et C_6, mais l'augmentation de la densité de population 1 est plus flagrante. Ce phénomène est représenté schématiquement par la Figure V-14 (a).

- Les cycles suivants, après 6x10 nm, semblent d'avantage aider au grossissement des particules déjà présentes. En effet, la taille des grosses particules, déjà définies comme étant présentes dès les premiers germes, a augmenté drastiquement, atteignant 551 nm en moyenne, tandis que leur densité a diminué, valant 1,4±0,6 îlots.µm^{-2}. Cette augmentation de la taille avec la baisse de la densité suggère que la matière apportée couplée aux processus de recuit ont permis de faire grossir les particules directement, mais aussi possiblement par phénomène de murissement d'Ostwald permis par la création de plus gros îlots et de traitements thermiques répétés (montré en Figure V-14 (c)). Quant à la population 1, la densité et la taille reste très similaire entre les échantillons C_6 et C_9. Cela suggère qu'à ce stade, un plateau est atteint pour ce type d'îlots qui

peuvent se former sur des sites préférentiels où la diffusion vers les plus grosses particules est interrompue.

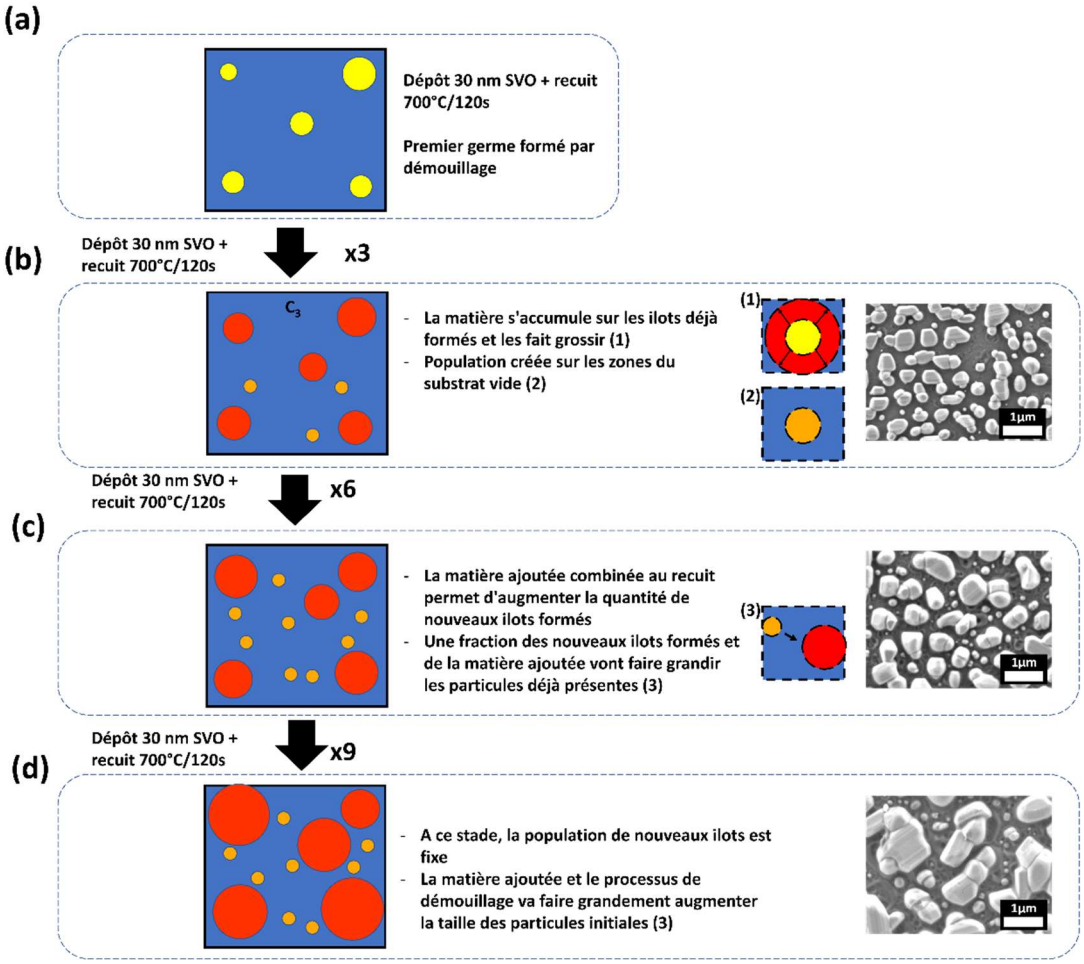

Figure V-14 Schéma récapitulatif illustrant le processus de démouillage par cycle. (a) Dépôt et recuit d'une couche de 10nm à 700°C durant 120s servant de germe initial (b) Processus répété 3 fois, donnant lieu à la création de deux populations de particules. (c) Particules obtenues après 6 cycles. L'ajout de matière crée davantage de nouveaux îlots tout en permettant le grossissement des précédents. (d) Processus répété 9 fois, la matière ajoutée permet d'augmenter considérablement la taille des îlots issus du premier germe, tandis que les petites particules augmentent peu en densité.

Comme cité précédemment, cette tendance a été observée dans certaines études comme celle de Rey et al, mais nous pouvons aussi citer Kang et al. ainsi que Kim et al. sur l'or [Kang et al., 2015; Ray et al., 2021]. Bien entendu, la différence majeure entre nos résultats et ceux obtenus dans la littérature où la simplification visible sur le schéma en Figure V-14, est la morphologie des îlots de la population 2, formée par la jonction de ce que nous avons appelé particules α et β. La morphologie différente de la population des grosses particules pour l'échantillon C_9 par rapport aux échantillons C_3 et C_6 pourrait aussi indiquer un degré de cristallinité différent qui serait corrélé au signal particulier en spectroscopie Raman. Malheureusement, très peu de travaux existent ayant employé

une stratégie similaire à la nôtre, et ceux cités concernent tous l'or. Il est donc compliqué de conclure sur le mécanisme qui a pu conduire à la formation de ces particules.

4. Étude par cathodoluminescence

4.1 Analyse en mode spectroscopie

Afin de mieux étudier l'influence des différentes structures créées, des expériences en cathodoluminescence ont été effectuées. Des spectres ont tout d'abord été réalisés dans les mêmes conditions pour les 3 échantillons, à savoir V=2kV et I=1,5Na, ces derniers sont visibles en Figure V-15 (a). En choisissant cette tension, nous avons essayé de limiter les effets dus aux épaisseurs différentes des trois échantillons afin de sonder un même volume équivalent. Une simulation du volume sondé effectuée sur CASINO est montrée en Figure V-15 (b) où l'on peut voir que toute l'énergie est déposée dans 30 nm, correspondant à l'épaisseur du plus petit échantillon.

Il est possible de remarquer que ces spectres respectent un comportement similaire à ceux observés en photoluminescence, c'est-à-dire une émission à large bande centrée autour de 550 nm, mais certaines différences sont aussi notables, en particulier sur l'allure de ces derniers. Ces différences sont certainement dues aux chemins d'excitation différents entre la PL et la CL. Une autre différence importante sont les rapports d'intensité qui ne sont pas cohérents par rapport aux épaisseurs et à ce que l'on observait en PL. En effet, l'intensité de signal en PL respectait la quantité de matière analysée, à savoir 90 nm > 60 nm > 30 nm, bien que ce n'était pas linéaire. En CL, l'échantillon C_6 semble moins intense que C_3 et C_9 d'intensité similaire. Là aussi, les inhomogénéités de surface peuvent biaiser le résultat sur une zone précise sondée en CL contrairement à la photoluminescence qui prend en compte toute l'épaisseur du matériau.

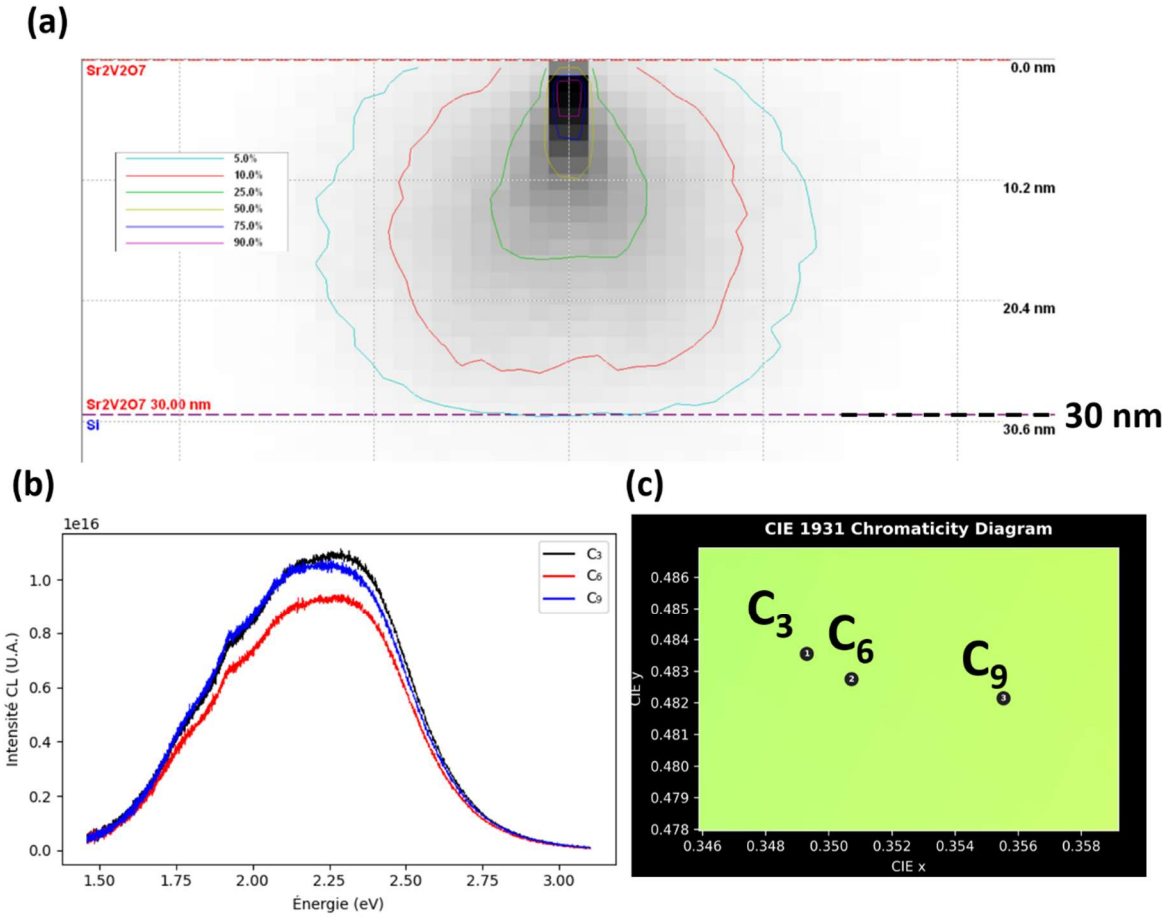

Figure V-15 (a) Simulation CASINO de l'énergie déposée à 2 keV (b) Spectres de cathodoluminescence effectués sur les échantillons C_3, C_6 et C_9 à un grossissement x10 000 (E_0=2 keV, I=1,5 nA). (c) Coordonnées CIE des trois échantillons.

Nous avons représenté en Figure V-15 (c) les coordonnées CIE pour chacun des échantillons. Il est possible d'observer qu'un léger décalage vers le jaune est présent au fil des cycles, en particulier pour l'échantillon C_9, ce qui pourrait être lié aux morphologies différentes que cet échantillon présente par rapport aux deux autres. Des ajustements par fonctions de Voigt ont été effectués sur les trois spectres d'émission CL afin de rendre compte de ces différences (Figure V-16). Les détails des ajustements sont reportés dans le Tableau V-4. Nous pouvons remarquer de légères différences sur le poids des deux contributions de chaque spectre, pouvant indiquer des différences de distorsions des groupes tétraédriques. Ces différences sont cependant minimes contrairement aux couches minces des séries D_{XXX} et F_{XXX} présentées dans le chapitre IV, mettant en évidence la consistance des résultats obtenus par cycle de dépôt.

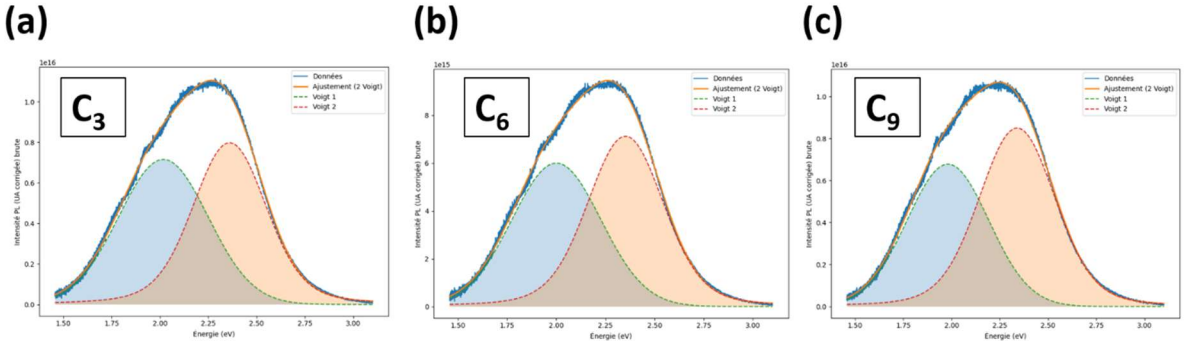

Figure V-16 Ajustement par fonction de Voigt des spectres d'émission CL pour les échantillons (a) C3, (b) C6 et (c) C9.

Tableau V-4 Récapitulatif des caractéristiques des émissions CL des échantillons C_3, C_6 et C_9.

	Energie maximale (eV)	FWHM (eV)	E1 (eV)	%E1	E2	%E2	CIE x	CIE y
C_3	2,3	0,715	2,0	49,6	2,4	50,4	0,349	0,484
C_6	2,3	0,723	2,0	47,3	2,4	52,7	0,351	0,483
C_9	2,2	0,729	2,0	44	2,3	56	0,356	0,482

Comme pour l'étude en PL, nous nous proposons de comparer les réponses optiques en CL des échantillons D_{30} et C_3, d'épaisseur équivalente à 30 nm. Cette comparaison est présentée en Figure V-17, et de la même manière qu'en PL, nous pouvons constater que l'échantillon ayant été traité par cycle a une réponse en CL beaucoup plus intense. Ce résultat met en valeur l'approche d'élaboration par cycle et justifie la formation de structures favorisant la luminescence.

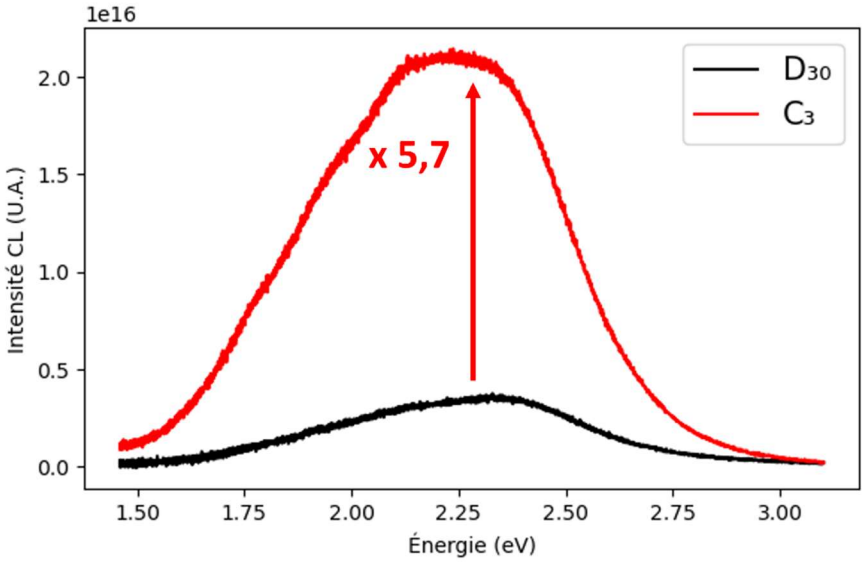

Figure V-17 Spectres CL des échantillons D_{30} et C_3. Le rapport d'intensité y est indiqué.

4.2 Analyse en mode cartographie

Les morphologies variées liées aux différences populations de particules créées et les réponses optiques différentes pour des valeurs d'épaisseur équivalentes, avec et sans cycle de dépôt-recuit, semblent indiquer la présence de phases différentes dans nos échantillons, ou à minima des agencements de groupes [VO_4] différents. Dans un premier temps, nous nous proposons d'étudier les variations de luminescence résolues en espace à l'aide de la cartographie par cathodoluminescence. Une comparaison entre des clichés MEB et une cartographie panchromatique pour les 3 différents échantillons est visible en Figure V-18. Il est possible d'observer que les îlots luminescents émettent tous à une intensité très similaire, ne présentant pas d'hétérogénéité contrairement à ce qu'il était possible de remarquer pour les échantillons de la série A_{XXX}. En revanche, les zones encadrées en rouge sur les images révèlent des particules qui n'émettent pas du tout de lumière, et cela est visible sur les trois échantillons présentés. La consistance de ce phénomène parmi les 3 échantillons différents est une preuve du lien avec la méthode de démouillage par cycle de dépôt/recuit sur la création de particules luminescentes ou non.

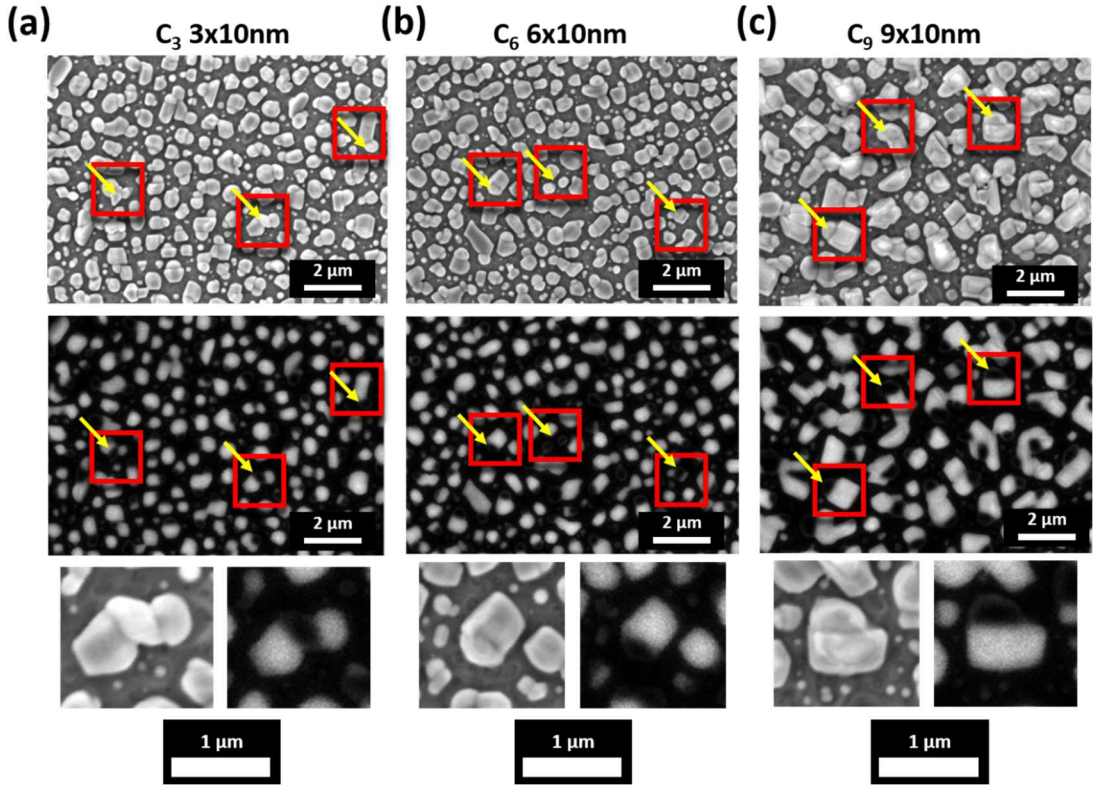

Figure V-18 Comparaison entre l'imagerie MEB et CL panchromatique pour les échantillons (a) C_3, (b) C_6 et c C_9. Sont encadrés en rouge quelques cas de particules n'émettant pas de lumière. En bas de chaque image est montré un exemple zoomé.

La Figure V-19 montre une superposition des images obtenues en MEB et en CL panchromatique pour les 3 échantillons. Les éléments apparaissant en gris sont issus du contraste en électrons secondaires, tandis que tout ce qui est en couleur représente l'intensité lumineuse obtenue en cathodoluminescence. De cette superposition, il est possible de dégager une tendance en lien avec la structure que nous avons énoncée plus haut. En effet, il semble que la majorité des particules n'émettant pas de lumière soient identifiables comme étant les particules β que nous avons décrites précédemment (plus petites et rondes), contrairement aux particules α plus grosses et facettées qui sont majoritairement responsable de la luminescence.

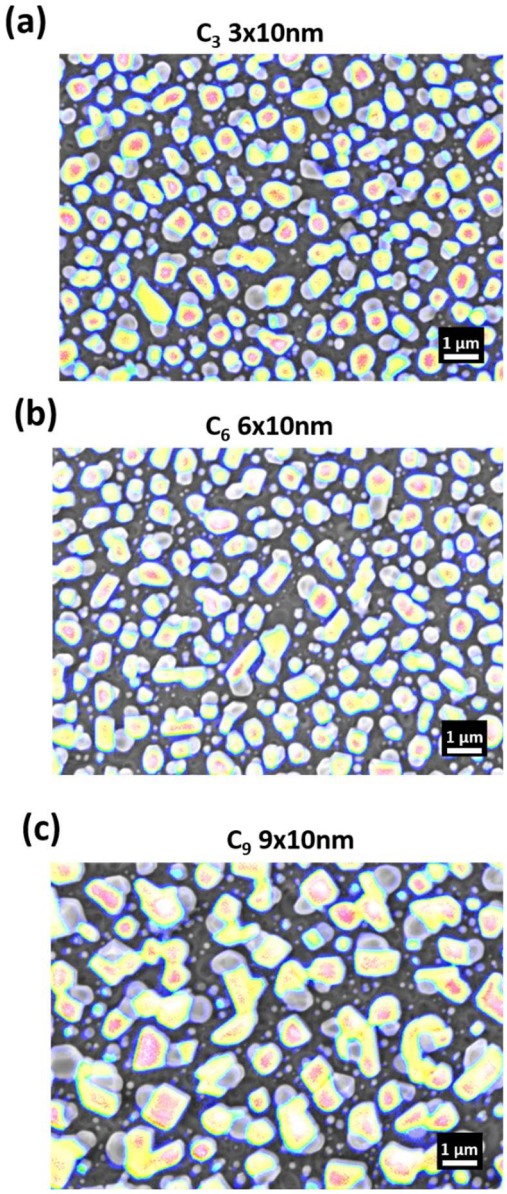

Figure V-19 Superposition de l'image obtenue en MEB (jaune) et en imagerie panchromatique CL (bleu) pour l'échantillon C_9.

Comme en témoigne la Figure V-19 et le Tableau V-5, les échantillons C_3 et C_6 possèdent un comportement similaire en cathodoluminescence. Cela peut s'expliquer par leur similitude en termes de microstructure que nous avons explicités précédemment. En effet, entre ces deux échantillons, la taille et la densité d'îlots de population 2 n'est pas très différente. Or, les particules de type α, responsable de la luminescence, font partis de cette population de gros îlots. De ce fait, les échantillons 3x10 nm et 6x10 nm ont un comportement similaire. Nous pouvons aussi noter que les petits ilots de population 1 émettent aussi de la lumière (visible sur la Figure V-19) mais que ce signal est négligeable comparé aux gros îlots. L'échantillon C_9 qui présentait déjà des différences de structure notables présente un aspect similaire en cathodoluminescence. Les cycles de dépôt-recuit

permettant d'augmenter considérablement la taille des particules issues du premier germe a aussi pour effet de former de grosses particules de type α comme il est possible de constater sur la Figure V-19 (c). Cela s'exprime par une augmentation du taux de recouvrement en cathodoluminescence, passant de 30±2% et 28±2% pour les deux premiers échantillons, à 36±2% pour celui de 9x10 nm.

Tableau V-5 Statistiques détaillées sur la population 1 étudiée en MEB et en CL.

Échantillon	Recouvrement MEB (%)	Recouvrement CL (%)
C_3	46±2	30±2
C_6	50±2	28±2
C_9	57±2	36±2

De par ces expériences, nous avons mis en évidence une stratégie de dépôt et de recuit successif permettant de contrôler la formation d'îlots pour des plus grandes épaisseurs. Cependant, ce processus mène à la formation de différentes populations de particules ayant des propriétés de luminescence différentes, dont certaines qui ne luminescent pas. Au bout de 9 cycles, nous formons une couche mince avec un réseau de particules moins denses mais plus épaisses, dont le taux de recouvrement en cathodoluminescence est plus élevé que pour les échantillons obtenus après 3 et 6 cycles.

5. Corrélation par microscopie électronique en transmission et cathodoluminescence pour la détermination des phases présentes de vanadate de strontium

Nous en avons mis en évidence précédemment la présence d'îlots présentant une intense luminescence proche du blanc et dont les caractéristiques sont corrélées au nombre de cycle d'élaboration. Cependant, la formation de structures jointes présente un cas particulier qui n'a pas été recensé à ce jour en littérature. De plus, ces dites structures montrent des propriétés de luminescence différentes (les ilots α sont luminescents tandis que les β non) encore inexpliquées. Nous avons donc entrepris des études par microscopie

électronique à transmission afin de tenter de déterminer la présence ou non de multiples phases présentes dans ces échantillons.

Des lames MET ont été réalisés sur l'échantillon C_6 avec l'objectif d'analyser ces deux types de particules jointes, distinctes par leur morphologie et leur luminescence. Les analyses ont été faites par diffraction électronique en tomographie (EDT) et complétées par de l'EDX. Les particules présentes sur la lame ont tout d'abord été analysées par EDT afin de reconstruire les réseaux réciproques dans plusieurs directions à l'aide de la tomographie. De cette manière, deux réseaux ont pu être déterminés et sont présentés sur la Figure V-20.

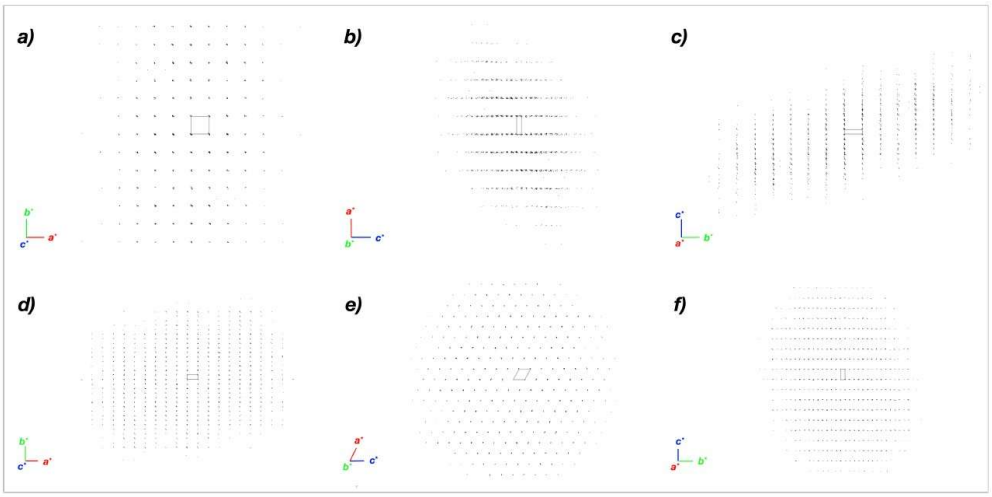

Figure V-20 Reconstruction par EDT des deux mailles présentes sur l'échantillon C_6. Maille triclinique dans les directions [001] (a), [010] (b), [100] (c) et maille monoclinique dans les directions [001] (d), [010] (e), [100] (f).

La première maille identifiée, montrée en Figure V-20 (a), (b) et (c) dans les directions [001], [010], [001], correspond à une maille triclinique de paramètre 7,1 x 7,1 x 26 $Å^3$, et d'angles α, β, γ=90°, tandis que la deuxième maille présente en (d), (e) et (f) dans les mêmes directions est identifiée comme une maille monoclinique de volume 7 x 16 x 7,1 $Å^3$ avec α, γ=90° et β=116°. Nous avons aussi remarqué pour le système tétragonal que suivant les particules, certaines présentaient des périodicités imparfaites selon l'axe c^*. Ce comportement pourrait être causé par une distorsion brisant les symétries du système.

Couplées à l'EDT, des analyses EDX sur les deux types de particules sont visibles en Figure V-21 dans le cas d'une particule triclinique en (a) et monoclinique en (b). Nous

pouvons tout d'abord remarquer dans le cas des deux particules qu'elles sont exclusivement composées d'atomes de Sr, V et O. Ces éléments sont distribués de manière homogène dans les îlots et aucune trace de diffusion dans le substrat de Si n'est remarquée. De plus, l'interface entre ces îlots et le substrat est nettement définie pour chaque élément, excluant donc la formation de phases secondaires à l'interface mettant en jeu le silicium.

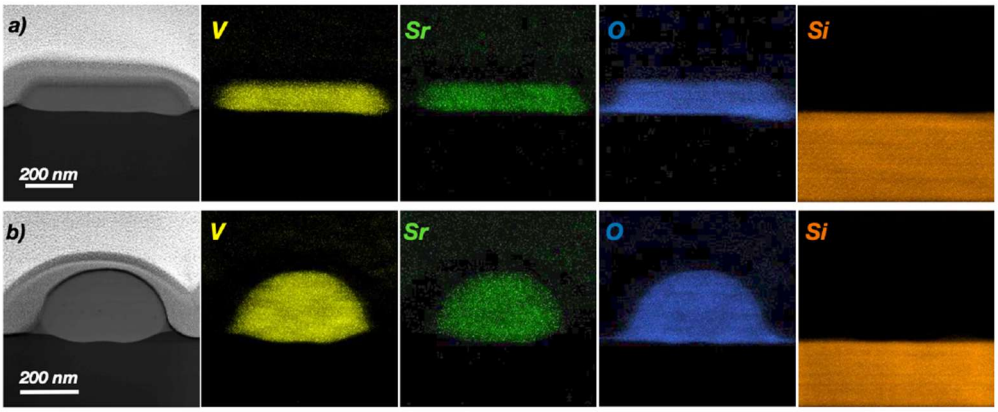

Figure V-21 Analyse MET-EDX des deux types de particules jointes dans la population 1 de l'échantillon C6. (a) Particule triclinique et (b) particule monoclinique

Tableau V-6 Quantification EDX des éléments Sr, V et O sur les particules a) et b)

	O (%)	V (%)	Sr (%)	Ratio Sr/V
Particule a (triclinique)	54,97	22,25	22,48	1,01
Particule b (monoclinique)	53,25	28.49	18,26	0,64

Les quantifications établies en EDX pour les deux particules se révèlent être différentes, comme en témoigne le Tableau V-6. En particulier, le ratio Sr/V est très proche de 1 pour la particule triclinique, et environ égal à 0,65 pour l'îlot monoclinique. Confronté aux phases connues dans la littérature sur les matériaux SVO, nous présumons dans un premier temps que la particule triclinique correspond à la phase α-$Sr_2V_2O_7$ (a=7.09 Å, b=7.04 Å, c=12.98 Å, α=93.8, β=90.8, γ=99.5) [Huang et al., 1992] tandis que la phase monoclinique serait du $Sr_2V_3O_9$ (a=7.555 Å, b=16.275 Å, c=6.948 Å, α= γ=90, β=119.78) [Mentré et al., 1999]. Ces hypothèses sont formulées à l'aide des correspondances possibles via les reconstructions EDT, mais nous ne pouvons à ce stade

rien affirmer d'autant plus que le pourcentage atomique trouvé pour l'oxygène est plus bas que ce que l'on pourrait attendre pour ces phases.

Des analyses quantitatives en EDX ont été menées sur d'autres séries de particules présentes sur des lames MET des échantillons C_3 et C_6. Une image représentant ces différentes particules est montrée en Figure V-22 (a) pour l'échantillon 3x10 nm et (b) pour le 6x10 nm. Chacune de ces particules sont numérotées et le Tableau V-7 correspondant ci-dessous montrent les différentes quantifications des éléments O, V et Sr pour chacune d'entre elles.

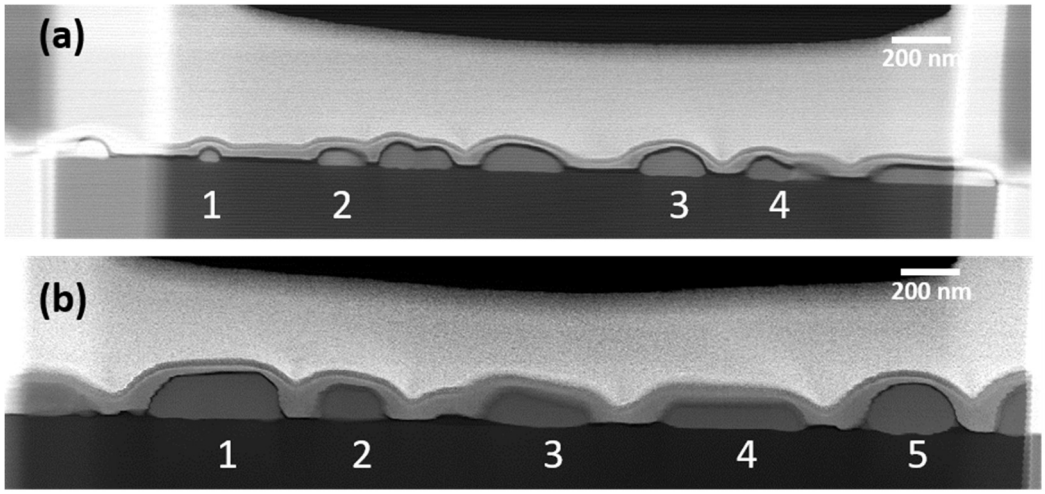

Figure V-22 Lames MET présentant les différentes particules analysées des échantillons (a) C3 et (b) C6. Les différentes particules sont numérotées.

Tableau V-7 Tableau présentant les différentes quantifications des éléments O, V et Sr obtenues sur chacune des particules dénombrées.

C_3	O (%)	V (%)	Sr (%)	Ratio Sr/V
Particule 1	27,64	39,17	33,19	0,84
Particule 2	47,88	25,44	26,68	1,04
Particule 3	52,72	29,27	18,01	0,61
Particule 4	58,11	21,31	20,59	0,96
C_6	O (%)	V (%)	Sr (%)	
Particule 1	49,24	25,22	25,55	1,01
Particule 2	55,96	22,4	21,64	0,96
Particule 3	56,76	22,83	20,41	0,89
Particule 4	54,97	22,55	22,48	1,01
Particule 5	53,25	28,49	18,26	0,64

Ces quantifications montrent donc systématiquement deux types de particules, celles dont le ratio Sr/V est très proche de 1, pouvant être indexées comme étant la signature de la phase α-$Sr_2V_2O_7$ (C_3 : particule 2 ; C_6 : particule 1, particule 2, particule 3 et particule 4), et celles dont le ratio proche de 0,65 correspondrait à la phase $Sr_2V_3O_9$ (C_3 : particule 3 ; C_6 : particule 5). Il est remarquable que les différences de composition obtenues en EDX soient systématiquement liées aux différentes morphologies observées (**α** : allongées et facettées, **β** : plus petites et rondes). Nous notons aussi certaines particules que nous n'avons pas réussies à indexer dans le cas de l'échantillon C_3. Bien que la statistique d'une seule lame soit faible, nous pouvons émettre l'hypothèse d'un processus de cristallisation incomplet dans le cas de cet échantillon, pouvant être dû à un temps de recuit insuffisant, rendant l'identification impossible. Ces résultats confirment donc la formation de différentes phases suite au processus de cycle de dépôt-recuit, pouvant être responsable pour les variations de cathodoluminescence observées.

Pour s'en rendre compte, les lames précédemment mentionnées ont été analysées en cathodoluminescence panchromatique afin de corréler les identifications de phases précédemment réalisées en TEM avec la présence de signal luminescent ou non. Sur la figure Figure V-23 ci-dessous, les identifications de phase sont notées par les lettres « M » pour monoclinique, « T » pour triclinique.

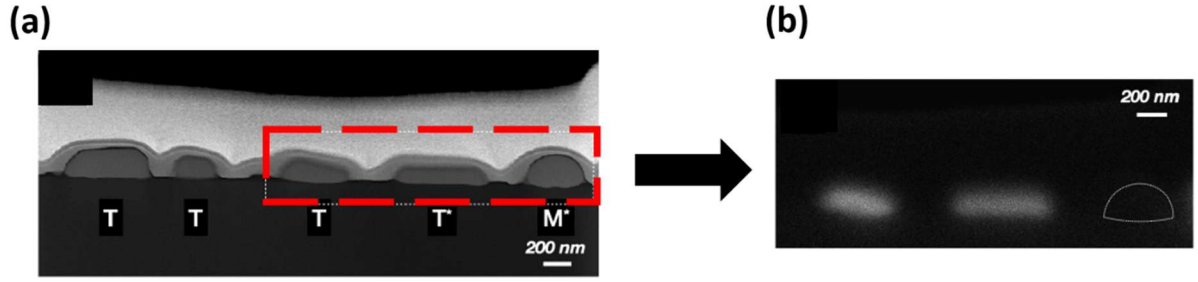

Figure V-23 (a) Image MEB de lame effectué dans l'échantillon C_6. Les particules sont identifiées avec les lettres M pour monoclinique et T pour triclinique. (b) Imagerie en cathodoluminescence panchromatique de la zone encadrée en rouge. Nous pouvons constater que la particule monoclinique n'émet pas de lumière.

Suivant cette identification, des imageries en électrons secondaires et panchromatiques en cathodoluminescence ont été effectuées sur une lame de l'échantillon C_6 et sont visibles sur la Figure V-23 (a) et (b). Nous pouvons observer que dans la zone délimitée par l'encadré rouge et cartographiée en CL, les particules que nous avons indexées comme étant de phase triclinique émettent de la lumière, tandis que la phase monoclinique est totalement absente sur le cliché CL. Les morphologies émettrices ou

non correspondent aux observations menées dans la section V.2.3. Nous nous permettons donc de généraliser ce comportement bien que des analyses futures sur plusieurs lames devront être conduites. Notamment, l'échantillons C_9 qui présentaient des morphologies différentes et des réponses particulières en spectroscopie Raman devra être analysé plus en détails.

6. Conclusion

Au cours de cette partie, nous avons mis en évidence une stratégie de dépôt-recuit mettant en jeu un processus particulier de démouillage à l'état solide. L'étude des morphologies formées a permis de comprendre l'influence de cette stratégie par rapport aux dépôts classiques étudiés et décrits dans le chapitre IV. Cette méthode de cyclage permet la formation de particules discrètes influencées par le tout premier dépôt faisant office de germe déterminant la densité et la taille au fil des cycles. La particularité sur nos échantillons de SVO est la création de deux types de particules morphologiquement distinctes, qui, analysées en cathodoluminescence, montrent des comportements différents avec un seul des deux types présentant la luminescence à large bande caractéristique. La présence de ces deux populations de particules indique un processus de cristallisation particulier, dont certaines pistes ont pu être élucidées par corrélation avec la microscopie électronique à transmission, qui nous a permis de confirmer la présence d'au moins deux phases en relation avec les différences de morphologie et de luminescente. Les particules aux structures facettées et rectangulaires semblent correspondre à la phase triclinique du $Sr_2V_2O_7$, tandis que la phase non luminescence présentant des particules plus arrondies pourrait correspondre à du $Sr_2V_3O_9$. Cependant, le faible nombre de travaux disponibles dans la littérature et notre statistique limitée nous empêche de conclure sur la certitude de ces phases et des processus mis en jeu. Il serait judicieux par la suite de conduire cette stratégie de cyclage avec différents paramètres, tels que la température de recuit ou l'épaisseur initiale, influençant sur le premier germe, ce qui pourrait nous permettre de mieux comprendre le mécanisme de démouillage.

Conclusion générale

Les études détaillées dans ce manuscrit ont pour objectif de mener à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans l'élaboration de couches minces de vanadate de strontium luminescentes via la pulvérisation cathodique. Ces recherches ont pour but la création de DEL blanches de nouvelle génération dans le cadre de l'ANR LEDVAN. Le vanadate de strontium est un matériau relativement peu étudié notamment dans le cadre de ses propriétés luminescentes dont la très grande majorité des recherches se sont faites dans les 15 dernières années. Cette observation est d'autant plus vraie dans le cadre d'échantillons réalisés par pulvérisation cathodique et recuits par la suite. Ces étapes d'élaboration ont été réalisées par nos collaborateurs au laboratoire CIMAP de Caen.

Nous avons eu recourt lors de notre étude à une campagne de caractérisation structurale et optique principalement par microscopie électronique et cathodoluminescence, ainsi que d'autres techniques annexes telles que les spectroscopie Raman, EDX et FTIR. Nous nous sommes dans un premier temps concentré sur des échantillons de 30 nm élaborées à partir d'une cible de $Sr_2V_2O_7$ sur substrat de silicium. Divers recuits ont été réalisés en fonction de la température et du temps. Il a été établi que des recuits entre 650°C et 700°C permettaient d'activer les centres luminescents de nos matériaux, et d'obtenir des couches minces avec une luminescence à large bande comme espérée. Cependant, cette luminescence s'accompagne systématiquement par la restructuration progressive de nos couches minces. Ce phénomène est assimilable à un processus de démouillage à l'état solide, survenant à l'aide de l'apport en énergie fourni par le recuit sur nos couches métastables après dépôt par pulvérisation. La compréhension de ce phénomène s'avère cependant très complexe dû au fait qu'il n'ait jamais été reporté sur ce type de matériau. Des analyses plus poussées, corrélant traitement d'images MEB par ImageJ et cathodoluminescence résolue dans l'espace ont permis d'identifier d'importantes inhomogénéités à la fois de luminescence et de structures formées par démouillage au sein d'un même échantillon.

Afin de mieux comprendre le lien entre ce processus et la luminescence résultante, nous avons décidé d'étudier d'autres paramètres pouvant influencer sur le démouillage et la cristallisation de nos films. Dans un premier temps, des études comparatives sur des

films de 30 nm d'épaisseur ont été réalisé avec une cible de $SrVO_3$. Nous avons mis en évidence que même avec cette cible, la luminescence à large bande caractéristique était visible, impliquant un changement de phase étant donné la nature du $SrVO_3$. De plus, des morphologies différentes sont observables avec l'utilisation de cette cible, qui consiste en un réseau de particules sphériques globalement homogènes sur toute la couche mince, contrairement aux films élaborés par cible de $Sr_2V_2O_7$. Ce résultat indique la formation de phases favorisant la luminescence avec cette cible, tout en permettant une cinétique de démouillage plus rapide accompagnée d'une luminescence plus homogène sur la surface. D'autres paramètres tels que faire varier l'épaisseur des films entre 30 et 500 nm avant recuit ont un fort impact sur le processus de démouillage, résultant en des morphologies différentes et assimilables à du démouillage partiel. Cela permet cependant la formation de phases luminescentes sur des structures plus compactes, mais le problème lié à l'hétérogénéité des réponses optiques persiste à plus grande épaisseur peu importe la cible.

Dans une tentative de pallier ce problème, nous avons mis en place une stratégie d'élaboration par cycle de dépôt de 10 nm et de recuit successif à 700°C et 300 secondes. De cette méthode, nous avons élaboré 3 couches minces d'épaisseur 3x10 nm, 6x10 nm et 9x10 nm. Les microstructures formées par ce biais sont inédites et consistent en des réseaux de particules divisibles en deux populations de taille différente. Ces formations peuvent s'expliquer par l'apport de matière sous forme de cycle, qui peut permettre d'une part la formation de nouveaux îlots par démouillage, et de l'autre un grossissement progressif des îlots déjà présents par diffusion sur la surface. Après investigation par cathodoluminescence, il s'avère que ce type d'élaboration permet une luminescence globale de l'échantillon très convaincante que nous avons pu vérifier en comparant l'échantillon D_{30} (1x30 nm) et C_3 (3x10 nm) dont le dernier était plus intense. Des analyses plus poussées par cartographies CL mettent en évidence un certain groupe de particules qui n'émettent pas de lumière. Dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu, nous avons effectué des études au microscope électronique à transmission afin d'avoir des informations sur la chimie et la cristallographie des particules émettrices et non-émettrices. Il en ressort une différence de cristallographie déterminée par diffraction et une chimie différente, observée par EDX et le ratio des atomes Sr et V en fonction du type de particules. Il semblerait suite à ces analyses que les particules luminescentes soient du $Sr_2V_2O_7$ triclinique, tandis que les non luminescentes sont plus compliquées à indexer mais pourraient être du $Sr_3V_2O_9$ monoclinique.

De nombreuses perspectives sont envisageables à la suite de ces travaux.

Nous pourrions tout d'abord poursuivre l'élaboration d'échantillons sous différents paramètres non étudiés dans le cadre de cette thèse. Des temps de recuit plus longs, notamment sur les échantillons qui présentent des hétérogénéités, pourraient permettre d'accéder à des stades finaux plus sables et homogènes. Des recuits sous oxygène pourraient aussi être envisagés notamment dans le cas des couches élaborées à partir d'une cible de $SrVO_3$ afin de favoriser l'oxydation vers les phases luminescentes.

L'utilisation de différents substrats pourrait aussi être une piste envisageable sur l'influence des structures résultantes. En effet, nous avons brièvement passé en revue l'utilisation du SiO_2 et TiO_2 à la place du Si dans le rôle du substrat. Ces résultats ont montré des conséquences importantes sur les morphologies créées et la luminescence des films due aux différentes énergies de surface et les possibles créations de défauts. Des expériences plus poussées pourraient permettre de mieux étudier la possibilité d'altérer la teinte de couleur perceptible par l'œil humain.

Les corrélations effectuées entre la CL et le MET dans le cadre des analyses correspondant à la série C_X devraient être élargies aux autres séries d'échantillon. En effet, nous avons dû nous limiter aux couches par cycle par manque de temps mais les résultats prometteurs sur l'identification des phases correspondantes aux différentes particules pourraient être menés sur d'autres couches présentant des hétérogénéités similaires. Les échantillons D_{500} et F_{500} notamment montraient des variations sur l'allure du spectre d'émission CL sur toute la surface, il serait donc pertinent d'en étudier le lien avec le possible désordre structural présent.

Enfin, le phénomène de démouillage étant constamment remarquable sur nos couches après recuit, il serait primordial d'atteindre une compréhension plus poussée sur ce processus. Des expériences de microscopie électronique in-situ permettraient de suivre l'évolution en temps réel du démouillage de nos films minces durant les différents recuits. Des méthodes de simulation pourraient aussi être considérées, notamment celles par champ de phase, étant généralement utilisées afin d'étudier l'évolution du système en fonction du temps.

Références

[Abduvalov, A., Kaikanov, M., and Tikhonov, A., 2023]. Solid-State Dewetting of Thin Silver Films into Spherical Nanoparticles under High-Current Pulsed Ion Beam Irradiation. *ACS Omega*, 2023, *8*(35), 31954–31961.

[Adam, S., Talapin, D. V., Borchert, H., Lobo, A., McGinley, C., de Castro, A. R. B., Haase, M., Weller, H., and Möller, T., 2005]. The effect of nanocrystal surface structure on the luminescence properties: photoemission study of HF-etched InP nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, *123*(8), 084706.

[Agrawal, D. C., Leff, H. S., and Menon, V. J., 1996]. Efficiency and efficacy of incandescent lamps. *American Journal of Physics*, 1996, *64*(5), 649–654.

[Alonso, E., Sherman, A. M., Wallington, T. J., Everson, M. P., Field, F. R., Roth, R., and Kirchain, R. E., 2012]. Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies. *Environmental Science & Technology*, 2012, *46*(6), 3406–3414.

[Anikeeva, P. O., Halpert, J. E., Bawendi, M. G., and Bulović, V., 2009]. Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum. *Nano Letters*, 2009, *9*(7), 2532–2536.

[Argirusis, N., Achilleos, A., Alizadeh, N., Argirusis, C., and Sourkouni, G., 2025]. IR Sensors, Related Materials, and Applications. *Sensors*, 2025, *25*(3), 673.

[Badán, J. A., Navarrete-Astorga, E., Henríquez, R., Jiménez, F. M., Ariosa, D., Ramos-Barrado, J. R., and Dalchiele, E. A., 2022]. Silver Nanoparticle Arrays onto Glass Substrates Obtained by Solid-State Thermal Dewetting: A Morphological, Structural and Surface Chemical Study. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 2022, *12*(4), 617.

[Baglio, J. A., and Dann, J. N., 1972]. The crystal structure of beta strontium pyrovanadate. *Journal of Solid State Chemistry*, 1972, *4*(1), 87–93.

[Balluffi, R., Allen, S., and Carter, W., 2005]. Kinetics of Materials. *Kinetics of Materials , by Robert W. Balluffi, Samuel M. Allen, W. Craig Carter, Pp. 672. ISBN 0-471-24689-1. Wiley-VCH , September 2005.*, 2005.

[Bao, W., Jiang, W., Srolovitz, D. J., and Wang, Y., 2016]. Stable Equilibria of Anisotropic Particles on Substrates: A Generalized Winterbottom Construction. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 2016, *77*.

[Barmparis, G. D., Lodziana, Z., Lopez, N., and Remediakis, I. N., 2015]. Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, *6*, 361–368.

[Bharat, L. K., Jeon, S.-K., Krishna, K. G., and Yu, J. S., 2017]. Rare-earth free self-luminescent Ca2KZn2(VO4)3 phosphors for intense white light-emitting diodes. *Scientific Reports*, 2017, *7*(1), 42348.

[Binnemans, K., 2015]. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, *295*, 1–45.

[Brown Jr., J. J., 1972]. Phase Equilibria in the System SrO-CdO-V2O5. *Journal of the American Ceramic Society*, 1972, *55*(10), 500–503.

[Carrillo-Cabrera, W., and Schnering, H. G. V., 1993]. Crystal structure refinement of strontium tetraoxo-vanadate(V), Sr_3 $(VO_4)_2$. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 1993, *205*(1–2), 271–278.

[Chang, Y., Wei, Y., Zhang, J., Xu, X., Zhang, L., and Zhao, Y., 2021]. Mitigating the greenhouse gas emissions from urban roadway lighting in China via energy-efficient luminaire adoption and renewable energy utilization. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, *164*, 105197.

[Chen, Z., Zhu, H., Qian, J., Li, Z., Hu, X., Guo, Y., Fu, Y., Zhu, H., Nai, W., Yang, Z., Li, D., and Zhou, L., 2023]. Rare Earth Ion Doped Luminescent Materials: A Review of Up/Down Conversion Luminescent Mechanism, Synthesis, and Anti-Counterfeiting Application. *Photonics*, 2023, *10*(9), 1014.

[David, A., and Whitehead, L. A., 2018]. LED-based white light. *Comptes Rendus Physique*, 2018, *19*(3), 169–181.

[de Monestrol, H., Schmirgeld-Mignot, L., Molinàs-Mata, P. J. A., Poissonnet, S., and Martin, G., 2001]. Kinetics and mechanisms of reactive solid state dewetting in the system Ag–Ni–O. *Acta Materialia*, 2001, *49*(9), 1655–1660.

[Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V., and Dudley, M., 2010]. Springer Handbook of Crystal Growth. In *Springer Handbook of Crystal Growth: , ISBN 978-3-540-74182-4. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010* (Vol. 39).

[Dong, J., Yu, W., Yu, Y., An, Z., Yao, Z., Zhang, L., Xu, Y., Liu, H., Shi, F., and Qi, Z.-M., 2024]. Effects of sintering temperatures on crystal structures, dielectric properties, and phonon characteristics of Sr2V2O7 microwave ceramics. *Ceramics International*, 2024, *50*(18, Part B), 34395–34402.

[Drouin, D., Hovington, P., and Gauvin, R., 1997]. CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interactions—part II: Tabulated values of the mott cross section. *Scanning*, 1997, *19*(1), 20–28.

[Drouin, D., Couture, A. R., Joly, D., Tastet, X., Aimez, V., and Gauvin, R., 2007]. CASINO V2.42: a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning*, 2007, *29*(3), 92–101.

[Dwivedi, A., Singh, A. K., and Singh, S. K., 2020]. Wide-bandgap lanthanide niobates: Optical properties and applications. *Materials Research Bulletin*, 2020, *131*, 110960.

[Egerton, R. F., 1976]. Measurement of inelastic/elastic scattering ratio for fast electrons and its use in the study of radiation damage. *Physica Status Solidi (a)*, 1976, *37*(2), 663–668.

[El Azzouzi, M., Khouchaf, L., and Achahbar, A., 2017]. Monte carlo study of the interaction volume changes by the beam skirt in Vp-Sem. *Acta Physica Polonica A*, 2017, *132*(4), 1393–1398.

[Ellmer, K., 2012]. Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 2012, *6*(12), 809–817.

[Everhart, T. E., 1960]. Simple Theory Concerning the Reflection of Electrons from Solids. *Journal of Applied Physics*, 1960, *31*(8), 1483–1490.

[Everhart, T. E., and Hoff, P. H., 1971]. Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials. *Journal of Applied Physics*, 1971, *42*(13), 5837–5846.

[Fan, D., Nakajima, N., and Kato, S., 2020]. Photoluminescence mechanism of self-activated titanate phosphors investigated by x-ray absorption spectroscopy under UV irradiation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020, *32*(35), 355503.

[Freund, L. B., and Suresh, S., 2004]. *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*.

[Gadkari, P. R., Warren, A. P., Todi, R. M., Petrova, R. V., and Coffey, K. R., 2005]. Comparison of the agglomeration behavior of thin metallic films on SiO2. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2005, *23*(4), 1152–1161.

[Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., and Joy, D. C., 2018]. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*.

[Grzechnik, A., and McMillan, P. F., 1997]. High Pressure Behavior of Sr3(VO4)2and Ba3(VO4)2. *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, *132*(1), 156–162.

[Gudmundsson, J. T., 2020]. Physics and technology of magnetron sputtering discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 2020, *29*(11), 113001.

[Heber, J., 2014]. Nobel Prize 2014: Akasaki, Amano & Nakamura. *Nature Physics*, 2014, *10*(11), 791–791.

[Huang, J., and Sleight, A. W., 1992]. Crystal structure of high temperature strontium pyrovanadate. *Materials Research Bulletin*, 1992, *27*(5), 581–590.

[Hui, S., and Petric, A., 2001]. Conductivity and stability of SrVO3 and mixed perovskites at low oxygen partial pressures. *Solid State Ionics*, 2001, *143*(3), 275–283.

[Jacquet, P., Podor, R., Ravaux, J., Teisseire, J., Gozhyk, I., Jupille, J., and Lazzari, R., 2016]. Grain growth: The key to understand solid-state dewetting of silver thin films. *Scripta Materialia*, 2016, *115*, 128–132.

[Jenkins, R., and Vries, J. L. de, 1970]. *Practical X-ray spectrometry* (2nd ed). London: Macmillan.

[Jiran, E., and Thompson, C. V., 1992]. Capillary instabilities in thin, continuous films. *Thin Solid Films*, 1992, *208*(1), 23–28.

[Joy, D. C., and Luo, S., 1989]. An empirical stopping power relationship for low-energy electrons. *Scanning*, 1989, *11*(4), 176–180.

[Ju, G., Hu, Y., Chen, L., Jin, Y., and Li, Y., 2017]. Persistent luminescence in the self-activated K2Zr(BO3)2. *RSC Advances*, 2017, *7*(7), 4190–4195.

[Juliá, F., 2022]. Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT) Photochemistry at 3d-Metal Complexes: An Emerging Tool for Sustainable Organic Synthesis. *ChemCatChem*, 2022, *14*(19), e202200916.

[Kaczorowska, N., Szczeszak, A., Nowicki, W., and Lis, S., 2022]. Synthesis and luminescence tunability studies in new upconverting Ba2V2O7: Yb, Ho phosphors. *Polyhedron*, 2022, *223*, 115940.

[Kanaya, K., and Okayama, S., 1972]. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1972, *5*(1), 43.

[Kang, M., Park, S.-G., and Jeong, K.-H., 2015]. Repeated Solid-state Dewetting of Thin Gold Films for Nanogap-rich Plasmonic Nanoislands. *Scientific Reports*, 2015, *5*(1), 14790.

[Kaur, P., and Khanna, A., 2021]. Structural, electrical and luminescence properties of M2V2O7 (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, *32*.

[Kelton, K. F., and Greer, A. L., 2010]. *Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology*.

[Kittel, C., 2018]. *Introduction to solid state physics* (Global edition, [9th edition]). Hoboken, NJ: Wiley.

[Kojima, Y., and Kato, T., 2008]. Nanoparticle formation in Au thin films by electron-beam-induced dewetting. *Nanotechnology*, 2008, *19*(25), 255605.

[Krames, M. R., Shchekin, O. B., Mueller-Mach, R., Mueller, G. O., Zhou, L., Harbers, G., and Craford, M. G., 2007]. Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting. *Journal of Display Technology*, 2007, *3*(2), 160–175.

[Kwon, J.-Y., Yoon, T.-S., Kim, K.-B., and Min, S.-H., 2003]. Comparison of the agglomeration behavior of Au and Cu films sputter deposited on silicon dioxide. *Journal of Applied Physics*, 2003, *93*(6), 3270–3278.

[Kwon, S.-H., Han, D.-H., Choe, H. J., and Lee, J.-J., 2011]. Synthesis of copper nanoparticles by solid-state plasma-induced dewetting. *Nanotechnology*, 2011, *22*(24), 245608.

[Landsberg, P. T., 2005]. SEMICONDUCTOR PHYSICS | Recombination Processes. In R. D. Guenther (Ed.), *Encyclopedia of Modern Optics* (pp. 21–29).

[Lee, W.-J., and Chang, Y.-H., 2018]. Growth without Postannealing of Monoclinic VO 2 Thin Film by Atomic Layer Deposition Using VCl 4 as Precursor. *Coatings*, 2018, *8*, 431.

[Leroy, F., Borowik, Ł., Cheynis, F., Almadori, Y., Curiotto, S., Trautmann, M., Barbé, J. C., and Müller, P., 2016]. How to control solid state dewetting: A short review. *Surface Science Reports*, 2016, *71*(2), 391–409.

[Lethy, K. J., Edwards, P. R., Liu, C., Shields, P. A., Allsopp, D. W. E., and Martin, R. W., 2012]. Cathodoluminescence studies of GaN coalesced from nanopyramids selectively grown by MOVPE. *Semiconductor Science and Technology*, 2012, *27*(8), 085010.

[Li, L., Wang, W., Pan, Y., Zhu, Y., Liu, X., Noh, H. M., Moon, B. K., Choi, B. C., and Jeong, J. H., 2018]. Preferential occupancy of Eu^{3+} and energy transfer in Eu^{3+} doped $Sr_2V_2O_7$, $Sr_9Gd(VO_4)_7$ and $Sr_2V_2O_7/Sr_9Gd(VO_4)_7$ phosphors. *RSC Advances*, 2018, *8*(3), 1191–1202.

[Lücke, K., and Detert, K., 1957]. A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities. *Acta Metallurgica*, 1957, *5*(11), 628–637.

[Marassi, R., and Nobili, F., 2009]. MEASUREMENT METHODS | Structural and Chemical Properties: Scanning Electron Microscopy. In J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 758–768).

[Marcus, P., Protopopoff, É., and Maurice, V., 2019]. 5 - Surface Chemistry and Passivation of Metals and Alloys. In C. Blanc and I. Aubert (Eds), *Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling* (pp. 91–120).

[Marie May, A., and L. Dempsey, J., 2024]. A new era of LMCT: leveraging ligand-to-metal charge transfer excited states for photochemical reactions. *Chemical Science*, 2024, *15*(18), 6661–6678.

[Matsushima, Y., Sato, A., Kitaura, M., Kominami, H., and Hara, K., 2019]. The determining factor of the luminescence energies of vanadate phosphors. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2019, *127*(9), 627–635.

[Mckittrick, J., and Shea-Rohwer, L., 2014]. Review: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, *97*.

[Mentré, O., Dhaussy, A. C., Abraham, F., Suard, E., and Steinfink, H., 1999]. Crystal Structure of Pb2V3O9: Rietveld Refinement and Electron Lone-Pair Localization. The Magnetic Susceptibility of Sr2+-Substituted Phases. *Chemistry of Materials*, 1999, *11*(9), 2408–2416.

[Mi, L., Huang, Y., Liu, X., Qin, L., and Seo, H. J., 2018]. Improvement of self-activated luminescence from introduced cation disorder in $Sr_6V_2O_{11}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, *101*(7), 2987–2995.

[Min, X., Huang, Z., Fang, M., Liu, Y., Tang, C., and Wu, X., 2016]. Luminescence Properties of Self-Activated Mm(VO4)2 (M = Mg, Ca, Sr, and Ba) Phosphors Synthesized by Solid-State Reaction Method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, *16*(4), 3684–3689.

[Minami, T., 2005]. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, *20*(4), S35.

[Mirjolet, M., Vasili, H. B., López-Conesa, Ll., Estradé, S., Peiró, F., Santiso, J., Sánchez, F., Machado, P., Gargiani, P., Valvidares, M., and Fontcuberta, J., 2019]. Independent Tuning of Optical Transparency Window and Electrical Properties

of Epitaxial SrVO3 Thin Films by Substrate Mismatch. *Advanced Functional Materials*, 2019, *29*(37), 1904238.

[Mizsei, J., 1993]. Activating technology of SnO2 layers by metal particles from ultrathin metal films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1993, *16*(1), 328–333.

[Moon, H., Lee, C., Lee, W., Kim, J., and Chae, H., 2019]. Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications. *Advanced Materials*, 2019, *31*(34), 1804294.

[Morgan Pattison, P., Hansen, M., and Tsao, J. Y., 2018]. LED lighting efficacy: Status and directions. *Comptes Rendus Physique*, 2018, *19*(3), 134–145.

[Mottier, P., 2010]. *LEDs for Lighting Applications*.

[Mottier, Patrick, 2009]. *LED for Lighting Applications* (1st edition). Hoboken, NJ: Wiley-ISTE.

[Müller, C. M., and Spolenak, R., 2013]. Determination of the Au/SiNx interfacial energy by AFM and FIB tomography. *Surface Science*, 2013, *617*, 94–105.

[Mullins, W. W., 1957]. Theory of Thermal Grooving. *Journal of Applied Physics*, 1957, *28*(3), 333–339.

[Nakajima, T., Isobe, M., Tsuchiya, T., Ueda, Y., and Manabe, T., 2010]. Correlation between Luminescence Quantum Efficiency and Structural Properties of Vanadate Phosphors with Chained, Dimerized, and Isolated VO_4 Tetrahedra. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, *114*(11), 5160–5167.

[Newbury, D., and Myklebust, R., 1982]. Monte Carlo Electron Trajectory Calculations of Electron Interactions in Samples with Special Geometries. *Scanning Electron Microscopy*, 1982, *1982*(1). Retrieved from https://digitalcommons.usu.edu/electron/vol1982/iss1/13

[Noh, M., Kim, T., Lee, H., Kim, C.-K., Joo, S.-W., and Lee, K., 2010]. Fluorescence quenching caused by aggregation of water-soluble CdSe quantum dots. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, *359*(1), 39–44.

[Nsimama, P. D., Herz, A., Wang, D., and Schaaf, P., 2016]. Influence of the substrate on the morphological evolution of gold thin films during solid-state dewetting. *Applied Surface Science*, 2016, *388*, 475–482.

[Paolini, T. B., 2021]. *SpectraChroma*.

[Pennebaker, W. B., 1969]. Hillock Growth and Stress Relief in Sputtered Au Films. *Journal of Applied Physics*, 1969, *40*(1), 394–400.

[Potter, R. M., and Galginaitis, S. V., 1970]. *United States Patent No. US3529200A*. Retrieved from https://patents.google.com/patent/US3529200A/en

[Presland, A. E. B., Price, G. L., and Trimm, D. L., 1972]. Kinetics of hillock and island formation during annealing of thin silver films. *Progress in Surface Science*, 1972, *3*, 63–96.

[Pu, Y., Huang, Y., Tsuboi, T., Huang, W., Chen, C., and Seo, H. J., 2015]. An efficient yellow-emitting vanadate Cs5V3O10 under UV light and X-ray excitation. *Materials Letters*, 2015, *149*, 89–91.

[Quan, J., Zhang, J., Qi, X., Li, J., Wang, N., and Zhu, Y., 2017]. A study on the correlation between the dewetting temperature of Ag film and SERS intensity. *Scientific Reports*, 2017, *7*(1), 14771.

[Rahm, J. M., and Erhart, P., 2020]. WulffPack: A Python package for Wulff constructions. *Journal of Open Source Software*, 2020, *5*(45), 1944.

[Raman, C. V., and Krishnan, K. S., 1928]. A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, 1928, *121*, 501–502.

[Randolph, S. J., Fowlkes, J. D., Melechko, A. V., Klein, K. L., Meyer, H. M., Simpson, M. L., and Rack, P. D., 2007]. Controlling thin film structure for the dewetting of catalyst nanoparticle arrays for subsequent carbon nanofiber growth. *Nanotechnology*, 2007, *18*(46), 465304.

[Rau, E. I., and Zaitsev, S. V., 2025]. Electron backscattering coefficient, material contrast and response function of BSE- detectors in scanning electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 2025, *276*, 114196.

[Ray, N. J., Yoo, J.-H., Baxamusa, S., Nguyen, H. T., Elhadj, S., and Feigenbaum, E., 2021]. Tuning Gold Nanoparticle Size with Fixed Interparticle Spacing in Large-Scale Arrays: Implications for Plasmonics and Nanoparticle Etching Masks. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, *4*(3).

[Reif, F., 2009]. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. Long Grove, Ill: Waveland Pr Inc.

[Rockett, A., 2008]. The Materials Science of Semiconductors. In *The Materials Science of Semiconductors*.

[Ronde, H., and Blasse, G., 1978]. The nature of the electronic transitions of the vanadate group. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1978, *40*(2), 215–219.

[Ronde, H., and Snijder, J. G., 1977]. The position of the VO3−4 charge-transfer transition as a function of the V O distance. *Chemical Physics Letters*, 1977, *50*(2), 282–283.

[Roorda, A., and Williams, D. R., 1999]. The arrangement of the three cone classes in the living human eye. *Nature*, 1999, *397*(6719), 520–522.

[Rosen, M. J., 2004]. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. John Wiley & Sons.

[Sato, M., 2011]. Properties of the imaging performance of an electron optical system for SEM. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, *645*(1), 74–78.

[Sawala, N. S., Bajaj, N. S., and Omanwar, S. K., 2016]. Near-infrared quantum cutting in Yb3+ ion doped strontium vanadate. *Infrared Physics & Technology*, 2016, *76*, 271–275.

[Sayer, M., 1970]. Luminescence in the alkali metavanadates. *Physica Status Solidi (a)*, 1970, *1*(2), 269–277.

[Schade, P., Ortner, H. M., and Smid, I., 2015]. Refractory metals revolutionizing the lighting technology: A historical review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, *50*, 23–30.

[Schneider, C. A., Rasband, W. S., and Eliceiri, K. W., 2012]. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 2012, *9*(7), 671–675.

[Seiler, H., 1983]. Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 1983, *54*(11), R1–R18.

[Sharma, A., Varshney, M., Chae, K.-H., and Won, S. O., 2018]. Electronic structure and luminescence assets in white-light emitting $Ca_2V_2O_7$, $Sr_2V_2O_7$ and $Ba_2V_2O_7$ pyro-vanadates: X-ray absorption spectroscopy investigations. *RSC Advances*, 2018, *8*(46), 26423–26431.

[Shi, F., 2018]. *Introductory Chapter: Basic Theory of Magnetron Sputtering*.

[Shih, H.-R., Liu, K.-T., Teoh, L.-G., Wei, L.-K., and Chang, Y.-S., 2015]. Synthesis and photoluminescence properties of (La, Pr) co-doped InVO4 phosphor. *Microelectronic Engineering*, 2015, *148*, 10–13.

[Shim, J.-I., and Shin, D.-S., 2018]. Measuring the internal quantum efficiency of light-emitting diodes: towards accurate and reliable room-temperature characterization. *Nanophotonics*, 2018, *7*(10), 1601–1615.

[Shimono, S., Izaki, T., Tanaka, N., Nanai, Y., Morimoto, T., Kishimura, H., and Aruga, A., 2021]. Crystal structure, luminescence, and thermal stability of CsAlSi2O6:Tb3+ phosphors with highly efficient green emission. *Materials Research Bulletin*, 2021, *143*, 111441.

[Soudackov, A. V., Tchougreeff, A. L., and Misurkin, I. A., 1992]. Electronic structure and optical spectra of transition metal complexes by the effective Hamiltonian method. *Theoretica Chimica Acta*, 1992, *83*(5), 389–416.

[Srolovitz, D. J., and Safran, S. A., 1986]. Capillary instabilities in thin films. I. Energetics. *Journal of Applied Physics*, 1986, *60*, 247–254.

[Stoneham, A. M., 1981]. Non-radiative transitions in semiconductors. *Reports on Progress in Physics*, 1981, *44*(12), 1251.

[Takagi, M., 1954]. Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1954, *9*(3), 359–363.

[Tanyeli, I., Nasser, H., Es, F., Bek, A., and Turan, R., 2013]. Effect of surface type on structural and optical properties of Ag nanoparticles formed by dewetting. *Optics Express*, 2013, *21*(105), A798–A807.

[Teixeira, M. M., Gouveia, A. F., de Sousa, A. G., da Silva, L. F., de Oliveira, R. C., San-Miguel, M. A., Li, M. S., and Longo, E., 2020]. Unraveling the Photoluminescence Properties of the $Sr_{10}V_6O_{25}$ Structure through Experimental and Theoretical Analyses. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, *124*(27), 14446–14458.

[Thompson, C. V., 2012]. Solid-State Dewetting of Thin Films. *Annual Review of Materials Research*, 2012, *42*(1), 399–434.

[Tolani, V. L., 2000]. *Microstructure and electron emission characterization of the initial stages of diamond growth on silicon(100).* , 2000.

[Torabi, A., Sullivan, J., Reich, C., Wunch, M. A., Garcia, J. A., Beck, C., Munshi, A. H., Shimpi, T., Roberts, M., Sampath, W., and Harvey, T. B., 2022]. Quantitative Cathodoluminescence Mapping: A CdMgSeTe Thin-Film Case Study. *ACS Omega*, 2022, *7*(41), 36873–36879.

[Van Tol, J., and and Van Der Waals, J. H., 1992]. The luminescent triplet state of VO3-4 in YPO4: II. Electron paramagnetic resonance and 51V electron nuclear double resonance. *Molecular Physics*, 1992, *76*(3), 567–590.

[Vedernikov, A., Velikodny, Y., Iiyukhin, V., and Trunov, V., 1982]. Crystal structure of strontium diorthovanadate Sr2V2O7. *Soviet Physics Doklady*, 1982.

[Wang, G., Yi, X., Zhan, T., and Huang, Y., 2019]. *The AlGaInP/AlGaAs Material System and Red/Yellow LED: Materials, Processes, Devices and Applications*.

[Wang, Q.-Q., Geng, C.-X., Wang, L., Zheng, T.-T., Jiang, Q.-H., Yang, T., Liu, Y.-Q., and Wang, Z., 2023]. Water Conservation and Ecological Water Requirement Prediction of Mining Area in Arid Region Based on RS-GIS and InVEST: A Case Study of Bayan Obo Mine in Baotou, China. *Sustainability*, 2023, *15*(5), 4238.

[White, S. T., Taylor, J. R., Chukhryaev, I., Bailey, S. M., Queen, J. M., McBride, J. R., and Haglund, R. F. Jr., 2025]. [a]. Solid-State Dewetting of Tungsten-Doped Vanadium Dioxide Nanoparticles: Implications for Thermochromic Coatings. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, *8*(19), 9972–9980.

[White, S. T., Taylor, J. R., Chukhryaev, I., Bailey, S. M., Queen, J. M., McBride, J. R., and Haglund, R. F. Jr., 2025]. [b]. Solid-State Dewetting of Tungsten-Doped Vanadium Dioxide Nanoparticles: Implications for Thermochromic Coatings. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, *8*(19), 9972–9980.

[Wittry, D. B., and Kyser, D. F., 1967]. Measurement of Diffusion Lengths in Direct-Gap Semiconductors by Electron-Beam Excitation. *Journal of Applied Physics*, 1967, *38*(1), 375–382.

[Woźny, P., Soler-Carracedo, K., Stopikowska, N., Martín, I. R., and Runowski, M., 2023]. Structure-dependent luminescence of Eu3+-doped strontium vanadates synthesized with different V : Sr ratios – application in WLEDs and ultra-sensitive optical thermometry. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, *11*(14), 4792–4807.

[Wright, W., 2002]. A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colors. *Transactions of the Optical Society*, 2002, *30*, 141.

[Wu, Q., Cao, F., Yu, W., Wang, S., Hou, W., Lu, Z., Cao, W., Zhang, J., Zhang, X., Yang, Y., Jia, G., Zhang, J., and Yang, X., 2025]. Homogeneous ZnSeTeS quantum dots for efficient and stable pure-blue LEDs. *Nature*, 2025, *639*(8055), 633–638.

[Wulff, G., 1901]. XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachsthums und der Auflösung der Krystallflächen. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 1901, *34*(1–6), 449–530.

[Xing-An, C., and Yong-E, C., 2008]. Lung cancer mortality among the miners in a rare-earth iron mine. *Radioprotection*, 2008, *43*(3), 439–448.

[Yacobi, B. G., and Holt, D. B., 1986]. Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 1986, *59*(4), R1–R24.

[Yaghini, E., Turner, H., Pilling, A., Naasani, I., and MacRobert, A. J., 2018]. In vivo biodistribution and toxicology studies of cadmium-free indium-based quantum dot nanoparticles in a rat model. *Nanomedicine*, 2018, *14*(8), 2644–2655.

[Yang, W.-Q., Liu, H.-G., Gao, M., Bai, Y., Zhao, J.-T., Xu, X.-D., Wu, B., Zheng, W.-C., Liu, G.-K., and Lin, Y., 2013]. Dual-luminescence-center single-component white-light Sr2V2O7:Eu3+ phosphors for white LEDs. *Acta Materialia*, 2013, *61*(13), 5096–5104.

[Zeng, W., Lai, H., Chen, T., Lu, Y., Liang, Z., Shi, T., Chen, K., Liu, P., Xie, F., Chen, J., Xu, J., Chen, Q., and Xie, W., 2019]. Size and crystallinity control of dispersed VO2 particles for modulation of metal–insulator transition temperature and hysteresis. *CrystEngComm*, 2019, *21*(38), 5749–5756.

[Zhang, J., Song, Z., Cai, P., and Wang, X., 2023]. Structures, photoluminescence, and principles of self-activated phosphors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, *25*(3), 1565–1587.

[Zhang, L., Zhou, Y., Guo, L., Zhao, W., Barnes, A., Zhang, H.-T., Eaton, C., Zheng, Y., Brahlek, M., Haneef, H. F., Podraza, N. J., Chan, M. H. W., Gopalan, V., Rabe, K. M., and Engel-Herbert, R., 2016]. Correlated metals as transparent conductors. *Nature Materials*, 2016, *15*(2), 204–210.

[Zhou, B., Li, Z., and Chen, C., 2017]. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals*, 2017, *7*(11), 203.

[Ziegler, T., Rauk, A., and Baerends, E. J., 1976]. The electronic structures of tetrahedral oxo-complexes. The nature of the “charge transfer” transitions. *Chemical Physics*, 1976, *16*(2), 209–217.

[Zucker, R. V., Kim, G. H., Craig Carter, W., and Thompson, C. V., 2013]. A model for solid-state dewetting of a fully-faceted thin film. *Comptes Rendus Physique*, 2013, *14*(7), 564–577.

JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope | Products | JEOL Ltd. [n.d.]. Retrieved 7 February 2025, from JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope | Products | JEOL Ltd. website: https://www.jeol.com/

Etude des propriétés structurales et optiques de vanadate de strontium pour des applications optiques

La réalisation de diodes électroluminescentes (DELs) émettant une lumière blanche constitue un enjeu majeur dans le domaine de l'éclairage, en raison des limites des technologies actuelles, notamment un indice de rendu des couleurs parfois insuffisant et l'utilisation de matériaux critiques soumis à des contraintes d'approvisionnement. Dans ce contexte, les recherches se tournent vers des luminophores à large bande couvrant une grande partie du spectre visible. Parmi eux, le vanadate de strontium présente des propriétés d'émission prometteuses, liées à un transfert de charge entre les états 2p de l'oxygène et les états 3d du vanadium au sein des groupes [VO_4]. Cette thèse porte sur l'étude des propriétés luminescentes de couches minces de vanadate de strontium élaborées par pulvérisation cathodique magnétron. Après recuit, une luminescence à large bande apparaît, accompagnée d'une restructuration des films en îlots discrets par démouillage à l'état solide. L'influence des paramètres d'élaboration (épaisseur, nature de la cible, conditions de recuit) sur la morphologie et les propriétés optiques a été étudiée par photoluminescence, cathodoluminescence et spectroscopie Raman, confirmant le rôle des groupes [VO_4] dans l'émission lumineuse. Une stratégie multicouche alternant dépôts et recuits successifs conduit à la formation de nanoparticules à distribution bimodale. Des analyses corrélatives en microscopie électronique en transmission et cathodoluminescence révèlent que seules certaines particules, correspondant à la phase α-$Sr_2V_2O_7$, sont luminescentes.

Mots-clés : DELs, cathodoluminescence, pulvérisation magnétron, démouillage à l'état solide, luminophore sans terres rares, vanadate de strontium

Investigation of the Structural and Optical Properties of Strontium Vanadate for Optical Applications

The development of white light-emitting diodes (LEDs) remains a major challenge in lighting technology due to current limitations, including insufficient color rendering and reliance on critical raw materials with supply constraints. In this context, research has focused on broadband phosphors covering a large portion of the visible spectrum. Among them, strontium vanadate exhibits promising emission properties arising from charge transfer between oxygen 2p states and vanadium 3d states within [VO4] tetrahedral groups. This thesis investigates the luminescent properties of strontium vanadate thin films deposited by magnetron sputtering. After annealing, broadband luminescence is observed together with film restructuring into discrete islands through solid-state dewetting. The influence of deposition parameters (film thickness, target composition, annealing conditions) on morphology and optical properties was studied using photoluminescence, cathodoluminescence, and Raman spectroscopy, confirming the key role of [VO4] groups in light emission. A multilayer strategy combining successive deposition and annealing cycles leads to nanoparticles with a bimodal size distribution. Correlative transmission electron microscopy and cathodoluminescence analyses reveal that only certain particles, corresponding to the α-$Sr_2V_2O_7$ phase, are luminescent.

Keywords : LEDs, cathodoluminescence, magnetron sputtering, solid-state dewetting, rare-earth-free phosphor, strontium vanadate