

N° d'ordre

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Structure de Recherche : Laboratoire de la Matière Condensée et des Sciences Interdisciplinaires (LaMCScI)

Discipline : Physique

Spécialité : Sciences des matériaux

En Cotutelle avec l'Université du Littoral Côte d'Opale, France

Présentée et soutenue le 23/05/2023 par :

Soukaina CHAHIB

Etude et élaboration de matériaux pérovskites pour le photovoltaïque, corrélation entre des techniques ab-initio et des résultats expérimentaux

JURY

Abdelillah EL HDIY	Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Président / Rapporteur
Xavier CASTEL	Professeur, Université de Rennes	Rapporteur
Abdelmajid AINANE	PES, Faculté des Sciences, Université Moulay Ismail de Meknès	Rapporteur
Denis REMIENS	Professeur, Université Polytechniques Hauts de France	Examineur
Mohammed BENAÏSSA	PES, Faculté des Sciences, Mohammed V de Rabat	Examineur
Gérard LEROY	Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale	Co-Directeur de Thèse
Didier FASQUELLE	Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale	Co-Directeur de Thèse
Hamid EZ-ZAHRAOUI	PES, Faculté des Sciences, Mohammed V de Rabat	Directeur de Thèse

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'un projet de cotutelle entre l'Université Mohammed V (UM5) de Rabat, Faculté des sciences, Laboratoire de la matière condensée et sciences interdisciplinaires (LaMCScI) et l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM).

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Xavier Castel, Professeur à l'Université de Rennes, Monsieur Abdelmajid Ainane, Professeur à l'Université Moulay Ismail Meknès, et Monsieur Abdelillah El Hdiy, Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, d'avoir accepté de relire ma thèse et d'en être les rapporteurs.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur Denis Remiens, Professeur à l'Université Polytechnique Hauts de France, et Monsieur Mohammed Benaissa, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat, pour avoir accepté d'examiner mes travaux.

Je tiens à remercier profondément mes directeurs de thèse, Monsieur Didier Fasquelle, Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale de l'ULCO, Monsieur Gérard Leroy, Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale de l'ULCO, et Monsieur Hamid Ez-zahrouy, Professeur à l'Université Mohammed V de Rabat, pour leur soutien, leur encouragement, et les conseils qu'ils m'ont apportés durant ma thèse, ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordée et les corrections qu'ils ont apportées à ce manuscrit.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Benoît DUPONCHEL, Ingénieur de recherche à l'Université du Littoral Côte d'Opale, UDSMM, Dunkerque, pour les caractérisations MEB et AFM.

Je tiens à remercier profondément Monsieur Christophe POUPIN, Maître de conférences à l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), UCEIV, Dunkerque, France, pour les caractérisations DRX des céramiques.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Claire LE PAVEN, Maître de conférences à l'IUT de Saint-Brieuc, IETR, pour les caractérisations optiques.

Je tiens à remercier Madame Stéphanie DEPUTIER, Maître de conférences à l'Université de Rennes 1, ISCR, pour les caractérisations DRX des films minces.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ancien directeur du laboratoire UDSMM, Monsieur Abdelhak Hadj-Sahraoui, de m'avoir chaleureusement accueilli, ainsi qu'au directeur actuel, Abdelylah Daoudi, pour ses conseils.

Un grand merci à Madame Corinne Ait Said, la secrétaire du Laboratoire UDSMM, pour son aide. Je remercie également tous les membres du laboratoire UDSMM : Rédouane Douali, Patrick Ropa, Christian Legrand, Dharmendra Singh et Freddy Krasinski.

Je remercie aussi tous les thésards et ex-thésards des deux laboratoires pour leur aide et leur soutien : Sarra, Parthiban, Imen, Hassan, Asmita, Younes et Hajar. Je remercie également les stagiaires et les anciens stagiaires : Djénéba, Nicolas et Simon.

À mon père, à ma mère, à mes frères, à ma famille, "mon tout", je ne leur adresse pas seulement des remerciements, mais toute ma reconnaissance pour tout ce qu'ils m'ont apporté et pour leur soutien, malgré la distance.

Résumé

Dans les présents travaux, nous avons étudié l'effet du dopage par des métaux de transition sur les propriétés physiques de couches minces de BaSnO_3 . La fabrication de nos couches a été faite par le procédé sol-gel avec la méthode spin-coating. Les acétates d'étain, de baryum, de cobalt et le protoxyde de zirconium (IV) ont été utilisés comme précurseurs pour préparer nos couches. Ces couches ont été déposées sur des substrats MgO . Afin d'étudier les propriétés physiques des couches minces, plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées : la diffraction des rayons X (DRX) avec la méthode d'affinement Rietveld pour déterminer les paramètres structuraux, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) pour étudier la morphologie de la surface et la spectroscopie UV-Visible pour mesurer la transmittance. De plus, les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $\text{BaSn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_3$ (TM= Co et Zr) avec différentes concentrations ($x = 0 \%$, 12.5% , 25% , 37.5% et 50%) ont été étudiés dans le cadre de calculs de premier principe en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implantée dans le logiciel WIEN2K. Ces différentes études ont montré que le dopage aux métaux de transition (TM= Co et Zr) peut améliorer les propriétés physiques de BaSnO_3 . D'une part, le dopage au cobalt améliore l'absorption optique du BaSnO_3 dans la région UV-visible du spectre solaire, dans un rapport allant jusqu'à 7,5 pour le dopage à 37,5 % de Co. De plus, le dopage au cobalt permet de faire passer la valeur du gap optique sous la barre de 2 eV (démonstration expérimentale). Ce matériau pourrait donc être un candidat prometteur pour les couches absorbantes dédiées aux cellules photovoltaïques. D'autre part, le dopage au zirconium améliore la transparence optique du BaSnO_3 avec une variation de + 16 % pour le dopage à 50 %. Ce matériau pourrait être utilisé comme oxyde transparent dans les applications photovoltaïques. Nous avons obtenu des valeurs de gap d'énergie (3 à 4 eV) plus grandes que celles de l'ITO (3 à 3,5 eV en film mince), qui est une référence pour les oxydes transparents à conductivité électrique élevée.

Mots-clefs: BaSnO_3 , Elaboration, Sol-gel, Spin-coating, DRX, AFM, MEB, DFT

Abstract

In the present work, we studied the effect of transition metal doping on the physical properties of BaSnO₃ thin films. The fabrication of our layers was done by the sol-gel process with the spin-coating method. Tin, barium, cobalt acetates and zirconium (IV) protoxide were used as precursors to prepare our films. These films were deposited on MgO substrates. In order to study the physical properties of the thin films, several characterization techniques were used: X-ray diffraction (XRD) with the Rietveld refinement method to determine the structural parameters, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) to study the surface morphology and UV-Visible spectroscopy to measure the transmittance. Moreover, the structural, electronic and optical properties of BaSn_{1-x}TM_xO₃ (TM= Co and Zr) compounds with different concentrations (x = 0%, 12.5%, 25%, 37.5% and 50%) were studied in first-principles calculations using the FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) method based on the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2K software. These different studies have shown that doping with transition metals (TM= Co and Zr) can improve the physical properties of BaSnO₃. On the one hand, cobalt doping improves the optical absorption of BaSnO₃ in the UV-visible region of the solar spectrum, in a ratio of up to 7.5 for the 37.5% Co doping. Moreover, the cobalt doping allows the optical gap value to fall below 2 eV (experimental demonstration). This material could be a promising candidate for absorbing layers dedicated to photovoltaic cells. On the other hand, zirconium doping improves the optical transparency of BaSnO₃ with a variation of +16% for 50% doping. This material could be used as transparent oxide in photovoltaic applications. We obtained energy gap values (3 to 4 eV) larger than ITO (3 to 3.5 eV in thin film), which is a reference for transparent oxides with high electrical conductivity.

Key Words: BaSnO₃, Spin-coating, XRD, SEM, DFT

Table des matières

Liste des tableaux	6
Liste des figures	7
Introduction générale	12
Chapitre I : Etat de l'art	18
Chapitre I : Etat de l'art	21
1. Introduction	21
2. Couches minces	21
2.1. Définition	21
2.2. Mécanismes de croissance des couches minces	22
2.3. Modes de croissance des couches minces	22
3. Semiconducteurs	23
3.1. Définition	23
3.2. Types de semi-conducteurs	24
4. Les oxydes pérovskites	25
4.1. Stabilité des oxydes	26
4.1.1. Facteur de tolérance	27
4.1.2. Ionicté de liaisons anions-cations	27
4.2. Stannates de baryum, BaSnO_3	27
4.2.1. Propriétés de BaSnO_3	28
4.2.1.1. Propriétés cristallographiques	28
4.2.1.2. Propriétés opto-électroniques	29
4.2.1.3. Propriétés optiques	29
4.2.2. Applications de BaSnO_3	29
5. Méthodes expérimentales	31
5.1. Techniques d'élaboration	31
5.1.1. Méthode sol-gel (Solution-gélification)	31
5.1.1.1. Principe	31
5.1.1.2. Les principales étapes de procédé sol-gel	31
5.1.2. Enduction centrifuge (« spin coating »)	33
5.2. Techniques de caractérisation	34
5.2.1. Caractérisations structurales et microstructurales	34

5.2.1.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	34
5.2.1.2.	Affinement Rietveld.....	36
5.2.1.3.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
5.2.1.4.	Microscopie à force atomique (AFM)	37
5.2.2.	Caractérisations diélectriques Permittivité complexe ϵ^* et conductivité complexe σ^*	38
5.2.3.	Spectroscopie UV-Visible	40
6.	Méthodes théoriques	42
6.1.	Equation de Schrödinger	42
6.2.	Approximation de Born-Oppenheimer	43
6.3.	Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	44
6.3.1.	Principe	44
6.3.2.	Approche Kohn et Sham.....	45
6.3.3.	Fonctionnelle d'échange-corrélation	46
6.3.3.1.	Approximation de la densité locale (LDA).....	46
6.3.3.2.	Approximation du gardien généralisé (GGA).....	47
6.3.3.3.	Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	48
6.3.4.	Résolution des équations de Kohn-Sham	49
6.3.4.1.	La méthode FP-LAPW	49
6.3.5.	Le logiciel de calcul WIEN2k	50
6.3.5.1.	Propriétés structurales	52
6.3.5.2.	Structure de bandes	52
6.3.5.3.	Densité d'états.....	53
6.3.5.4.	Fonction diélectrique	54
7.	Conclusion :.....	55
	Références:	56
Chapitre II : Étude des propriétés structurales, morphologiques et diélectriques des céramiques et des films minces de BaSnO ₃ issus de la voie sol-gel		65
Chapitre II : Étude des propriétés structurales, morphologiques et diélectriques des céramiques et des films minces de BaSnO ₃ issus de la voie sol-gel		67
1.	Introduction	67
2.	Matériels et méthodes.....	68
2.1.	Préparation des céramiques et des films minces	68
2.2.	Caractérisations des céramiques et des films minces	69

3. Résultats et discussions	70
3.1. Propriétés structurales	70
3.2. Propriétés morphologiques et compositionnelles.....	73
3.3. Propriétés diélectriques des céramiques et des films minces de BaSnO ₃	80
3.4. Propriétés diélectriques en fonction de la température	83
4. Conclusion.....	90
Références	92
Chapitre III : Fabrication et caractérisations des couches minces de BaSnO ₃ dopées par le cobalt	
96	
Chapitre III : Fabrication et caractérisations des couches minces de BaSnO ₃ dopées par le cobalt	
98	
1. Introduction	98
2. Protocole de synthèse	99
2.1. Préparation de solutions de BaSn _{1-x} Co _x O ₃	99
2.2. Dépôt des couches minces de BaSn _{1-x} Co _x O ₃	99
2.3. Caractérisations des couches minces	100
3. Résultats et discussions	101
3.1. Caractérisations structurales : DRX.....	101
3.2. Caractérisations morphologiques	103
3.2.1. MEB.....	103
3.2.2. AFM.....	104
3.2.3. EDX	107
3.3. Caractérisations optiques	109
3.3.1. Transmission optique.....	109
3.3.2. Coefficient d'absorption	110
3.3.3. Calcul de la bande optique.....	111
4. Conclusion.....	112
Chapitre IV : Étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du BaSnO ₃ dopé au cobalt.....	
116	
Chapitre IV : Étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du BaSnO ₃ dopé au cobalt.....	
118	
1. Introduction	118
2. Détail du calcul.....	118
3. Résultats et discussions	120

3.1. Propriétés structurales	120
3.2. Propriétés électroniques	122
3.2.1. Structures de bandes	123
3.2.2. Densités des états électroniques	126
3.2.3. Densité de charge électronique	128
3.3. Propriétés optiques	130
3.3.1. Transmission optique	130
3.3.2. Coefficient d'absorption	131
3.3.3. Réflectance	132
3.3.4. Calcul du gap optique des composés $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	133
4. Conclusion	134
Chapitre V : Couches minces de BaSnO_3 dopées au Zr pour des performances photovoltaïques améliorées : études expérimentales et DFT	
	139
Chapitre V : Couches minces de BaSnO_3 dopées au Zr pour des performances photovoltaïques améliorées : études expérimentales et DFT	
	141
1. Introduction	141
2. Détails expérimentaux et de simulation	142
2.1. Préparation et fabrication des couches minces de BSZO	142
2.2. Détails du calcul	143
3. Résultats et discussion	145
3.1. Résultats expérimentaux	145
3.1.1. Propriétés structurales : diffraction des rayons X	145
3.1.2. Propriétés morphologiques	147
3.1.2.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	147
3.1.2.2. Microscope à Force Atomique (AFM)	148
3.1.3. Propriétés optiques	151
3.1.3.1. Transmittance optique	151
3.1.3.2. Coefficient d'absorption	152
3.1.3.3. Calcul de la bande interdite optique	153
3.2. Résultats théoriques	154
3.2.1. Propriétés structurales	154
3.2.2. Propriétés électroniques	156
3.2.2.1. Structures de bandes	156
3.2.2.2. Densités des états électroniques	157

3.2.2.3. Densité de charge électronique	159
3.2.3. Propriétés optiques	160
3.2.3.1. Coefficient d'absorption	160
3.2.3.2. Transmittance optique.....	160
3.2.3.3. Calcul de la bande interdite optique.....	161
4. Conclusion.....	162
Références	163
VI. Conclusion générale	166
Publications et communications.....	171

Liste des tableaux

<i>Tableau I. 1: Déformations de la structure cristallographique pérovskite en fonction de la valeur du facteur de tolérance, t</i>	<i>27</i>
<i>Tableau I. 2 : Différentes études effectuées sur les films minces de BaSnO₃.....</i>	<i>29</i>
<i>Tableau II. 1: Paramètres structuraux de des céramiques et des films minces de BaSnO₃....</i>	<i>73</i>
<i>Tableau II. 2: Valeur de la constante diélectrique mesurée dans ce travail, comparée à la littérature.....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau III. 1: Les paramètres structuraux des films minces de BaSn_{1-x}Co_xO₃ (0<x<0.5).....</i>	<i>102</i>
<i>Tableau III.2: Les valeurs théoriques et expérimentales des concentrations de cobalt dans les films minces de BaSn_{1-x}Co_xO₃</i>	<i>109</i>
<i>Tableau IV. 1: Paramètres de réseaux théoriques et expérimentaux de BaSnO₃ non dopé et dopé au Co.</i>	<i>122</i>
<i>Tableau V. 1: Paramètres structuraux des films minces de BaSn_{1-x}Zr_xO₃ (0<x<0.5).....</i>	<i>146</i>
<i>Tableau V. 2: Paramètres de maille théoriques de BaSnO₃ non dopé et dopé au Zr.</i>	<i>155</i>
<i>Tableau VI. 1: Principaux résultats expérimentaux et théoriques du BaSnO₃ dopé au Co... ..</i>	<i>168</i>
<i>Tableau VI. 2: Principaux résultats expérimentaux et théoriques du BaSnO₃ dopé au Zr....</i>	<i>169</i>

Liste des figures

Figure 1: Comparaison du mix énergétique mondial entre 2010 et 2020 [2].	13
Figure 2: Capacité installée au Maroc[4]	13
Figure 3: La capacité mondiale cumulée d'électricité renouvelable en 2019 [5].	14
Figure I. 2: Trois modes de croissance [3].	23
Figure I. 3: Diagramme de bandes a) dans le cas d'un gap direct, b) dans le cas d'un gap indirect [4].	24
Figure I. 4 : Bandes d'énergie dans les semi-conducteurs intrinsèques, de type p et de type n [5].	25
Figure I. 5: Eléments de la classification périodique pouvant occuper les sites A et B d'une structure pérovskite simple [6].	26
Figure I. 6: Structure cubique idéale des oxydes pérovskites ABO_3	26
Figure I. 7: Structure cristallographique du $BaSnO_3$ déterminée par le logiciel VESTA.	28
Figure I. 8 : Représentation schématisée de l'enduction centrifuge (spin coating) [64].	33
Figure I. 9 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.	36
Figure I. 10 : (a) Cellule à vide, (b) cellule remplie, (c) schéma équivalent à la cellule remplie. (d) Représentation de Fresnel.	39
Figure I. 11: Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II [89].	50
Figure I. 12: Organigramme du code WIEN2K [89].	51
Figure I. 13: Diagrammes de structure de bande simple pour un solide périodique a) zone unidimensionnelle et b) zone répétée.	53
Figure II. 1: Étapes de la préparation a) des céramiques et b) des films minces.	69
Figure II. 2: Configuration métal-isolant-métal (MIM) a) céramique et b) film mince.	70
Figure II. 3: Diagrammes DRX des céramiques $BaSnO_3$ frittées à trois températures différentes (1100 °C, 1200 °C et 1300 °C) pendant 6 heures.	71
Figure II. 4: Schéma DRX de films minces de $BaSnO_3$ déposés à 750 °C pendant 1 h.	72
Figure II. 5: Micro-images MEB des céramiques frittées à 1100 °C (a), 1200 °C (b), et 1300 °C (c) obtenues sous grossissement $\times 500$ (échelle 10 μm). Leurs images respectives sous grossissement $\times 5000$ (échelle de 1 μm) (d, e, et f).	74

Figure II. 6: Micrographies de la section transversale des céramiques frittées à 1100 °C (a), 1200 °C (b), et 1300 °C (c) obtenues sous grossissement x1000 (échelle 10 µm). Leurs images respectives sous grossissement x3000 (échelle de 1 µm) (d, e, et f).	75
Figure II. 7: Distributions de la taille des grains des céramiques frittées à 1100 °C (a), 1200 °C (b), et 1300 °C (c).	76
Figure II. 8: Images MEB a) la surface et b) la section transversale des couches minces de BaSnO ₃	77
Figure II. 9: Images AFM 3D et 2D de films minces de BaSnO ₃ déposés à 750 °C pendant 1 h.	77
Figure II. 10: Diagrammes EDX des céramiques BaSnO ₃ frittées à a) 1100°C, b) 1200°C et c) 1300°C et du d) film mince.....	80
Figure II. 11: Evolution de a) la constante diélectrique et b) pertes diélectriques en fonction de la fréquence de céramique et du film mince de BaSnO ₃ , à la température ambiante.	82
Figure II. 12: Evolution de la conductivité AC en fonction de la fréquence de la céramique BaSnO ₃ et du film mince à température ambiante.	83
Figure II. 13: Variation de la constante diélectrique de BaSnO ₃ en fonction de la température pour a). Les céramiques et b). Les films minces à quelques fréquences sélectionnées (0,5 kHz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz).	84
Figure II. 14: Evolution des pertes diélectriques de BaSnO ₃ en fonction de la température a). Céramique brute et b). Film mince, à certaines fréquences sélectionnées (0,5 kHz, 1 kHz, 10 kHz et 1 MHz).....	85
Figure II. 15: Diagrammes DRX des poudres de BaSnO ₃ en fonction de la température.....	86
Figure II. 16: Diagramme d'Arrhenius de la conductivité AC de BaSnO ₃ a). Céramique et b). Film mince à 1 kHz.....	88
Figure II. 17: Partie réelle du module électrique dépendant de la fréquence de BaSnO ₃ a). Céramique et b). Film mince à quelques températures sélectionnées.	89
Figure II. 18: Partie imaginaire du module électrique dépendant de la fréquence de BaSnO ₃ a). Céramiques et b). Films minces à quelques températures sélectionnées.	89
Figure II. 19: Graphiques Cole-Cole du module électrique complexe pour BaSnO ₃ a). Céramiques et b). Films minces à différentes températures et leurs régions agrandies respectives sont indiquées dans l'encart.	90
Figure III. 1 : Protocole de synthèse de solutions de BaSn _{1-x} CoxO ₃ (x = 0, 12.5, 25, 37.5 et 50%).	99

Figure III. 2: Photos des films minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ déposés avec différentes concentrations de dopage au cobalt : a) 0%, b) 12,5%, c) 25%, d) 37,5% et e) 50%.	100
Figure III. 3: Diffractogrammes de RX des couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12,5, 25, 37,5$ et 50%) déposées sur des substrats de MgO	102
Figure III. 4: Figure 4 : Micro-images MEB de films minces BSCO déposés sur des substrats de MgO a) $x=0\%$, b) $x=12,5\%$, c) $x=25\%$, d) $x=37,5\%$ et e) $x=50\%$ obtenues sous un grossissement $\times 25000$ (échelle $2\ \mu\text{m}$).	104
Figure III. 5: 2D et 3D images AFM des films minces de BSCO déposés sur des substrats de MgO a,b) $x=0\%$, c,d) $x=12,5\%$, e,f) $x=25\%$, g,h) $x=37,5\%$ et i,j) $x=50\%$	106
Figure III. 6: Distributions de la taille des particules observées à partir des mesures AFM a) $x=0\%$, b) $x=12,5\%$, c) $x=25\%$, d) $x=37,5\%$ et e) $x=50\%$	107
Figure III. 7 : Spectres EDS effectués sur les couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ déposées sur MgO a) $x = 0\%$, b) 12,5%, c) 25%, d) 37,5% et e) 50 %).	108
Figure III. 8: Spectres de transmittance optique des couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12,5, 25, 37,5$ et 50%).	110
Figure III. 9: Spectres de coefficient d'absorption du BSCO déposé sur des substrats de MgO avec différentes concentrations de cobalt.	111
Figure III. 10: Bande interdite optique du BSCO déposé sur des substrats de MgO avec différentes concentrations de cobalt.	112
Figure IV.1: Structures cristallines des supercellules $2\times 2\times 2$ pour différentes compositions de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	119
Figure IV.2: Energies totales calculées en fonction des volumes cellulaires pour le BaSnO_3 dopé au Co, a) pure, b) 12.5 %, c) 25 %, d) 37.5 % et e) 50 % en utilisant l'approximation GGA, f) évolution du paramètre de maille du BaSnO_3 en fonction de la concentration en Co.	121
Figure IV.3: (a) Structure de bande et (b) densités d'états totales et partielles du BaSnO_3 pur.	124
Figure IV.4: Structure de bande de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pour différents taux de dopage en Co : (a) 12.5 %, (b) 25 %, (c) 37.5 % et (d) 50 %.	125
Figure IV.5: Evolution de la bande interdite électronique, E_g en fonction de la concentration en Co.	125
Figure IV.6: Densités totale et partielle de BaSnO_3 dopé au Co avec différents taux de dopage au Co : (a) 12.5 %, (b) 25 %, (c) 37.5 % et (d) 50 % en utilisant l'approximation TB-mBJ.	127

Figure IV.7: Distribution de la densité de charge électronique de BaSnO ₃ dopé au Co avec différents taux de dopage au Co : (a) 0 %, (b) 12.5 %, (c) 25 %, (d) 37.5 % et (e) 50 % ; en utilisant l'approximation TB-mBJ.	129
Figure IV.8: Spectres de transmittance de BaSn _{1-x} Co _x O ₃ (x = 0, 12.5, 25, 37.5 et 50 %).	131
Figure IV.9: Spectres de coefficient d'absorption de BaSn _{1-x} Co _x O ₃ (x=0, 12.5, 25, 37.5 et 50 %).	132
Figure IV.10: Spectres de réflectivité de BaSn _{1-x} Co _x O ₃ (x = 0, 12.5, 25, 37.5 et 50 %).	133
Figure IV.11: Bande interdite optique de BaSn _{1-x} Co _x O ₃ en fonction des différentes concentrations de codage en utilisant la correction mBJ.	134
Figure V. 1: Protocole de synthèse de solutions de BaSn _{1-x} Zr _x O ₃ (x=0, 0.125, 0.25, 0.375 et 0.50).	142
Figure V. 2: Structures cristallines des supercellules 2×2×2 pour différentes compositions de BaSn _{1-x} Zr _x O ₃ a) x=0%, b) x=12.5%, c) x=25%, d) x=37.5% et e) x= 50%.	144
Figure V. 3: Diffractogrammes de RX des couches minces de BaSn _{1-x} Zr _x O ₃ (x = 0, 12.5, 25, 37.5 et 50 %) déposées sur des substrats de MgO.	146
Figure V. 4: Micro-images MEB de films minces BSZO déposés sur des substrats de MgO a) x=0%, b) x=12.5%, c) x=25%, d) x=37.5% et e) x=50% obtenues sous un grossissement ×25000 (échelle 2 µm).	147
Figure V. 5: 2D et 3D images AFM des films minces de BSZO déposés sur des substrats de MgO a,b) x=0%, c,d) x=12.5%, e,f) x=25%, g,h) x=37.5% et i,j) x =50%.	150
Figure V. 6: Distributions de la taille des particules observées à partir des mesures AFM a) x=0%, b) x=12.5%, c) x=25%, d) x=37.5% et e) x =50%.	151
Figure V. 7: Spectres de transmittance optique des couches minces de BaSn _{1-x} Zr _x O ₃ (x = 0, 12.5, 25, 37.5 et 50 %).	152
Figure V. 8: Spectres de coefficient d'absorption des couches minces de BaSn _{1-x} Zr _x O ₃ (x = 0, 12.5, 25, 37.5 et 50 %).	153
Figure V. 9: Bande interdite optique du BSZO déposé sur des substrats de MgO avec différentes concentrations de zirconium.	154
Figure V. 10: Structures cristallines des supercellules 2×2×2 pour différentes compositions de BaSn _{1-x} Zr _x O ₃ (x = 0, 12.5, 25, 37.5 et 50 %).	155
Figure V. 11: Structures de bandes de BaSn _{1-x} Zr _x O ₃ a) x=12.5%, b) x=25%, c) x=37.5% et d) x= 50%.	156

<i>Figure V. 12 : Densités totale et partielle de BaSnO₃ dopé au Zr avec différents taux de dopage au Zr : (a) 12.5 %, (b) 25 %, (c) 37.5 % et (d) 50 % ; en utilisant l'approximation TB-mBJ.</i>	158
<i>Figure V. 13 : Distribution de la densité de charge électronique de BaSnO₃ dopé au Zr avec différents taux de dopage au Zr : (a) 12,5 %, (b) 25 %, (c) 37,5 % et (d) 50 % ; en utilisant l'approximation TB-mBJ.</i>	159
<i>Figure V. 14: Spectres de coefficient d'absorption de BaSn_{1-x}Zr_xO₃ (x=0, 12.5, 25, 37.5 et 50 %).</i>	160
<i>Figure V. 15: Spectres de transmittance de BaSn_{1-x}Zr_xO₃ (x = 0, 12.5, 25, 37.5 et 50 %).</i>	161
<i>Figure V. 16: Bande interdite optique de BaSn_{1-x}Zr_xO₃ en fonction des différentes concentrations de codage en utilisant la correction mBJ.</i>	162

Introduction générale

La demande en énergie est en constante augmentation étant donné l'accroissement de nos besoins quotidiens. A l'heure actuelle, la demande est principalement satisfaite par l'utilisation de combustibles fossiles tels que le pétrole, le charbon et le gaz, tout en sachant que ces derniers ne sont pas illimités dans le temps puisqu'ils sont non renouvelables. La situation géopolitique de certains pays renforce également ce constat car elle peut contribuer à des formes de pénurie ou restriction à l'échelle mondiale. L'exemple du conflit russo-ukrainien qui sévit en ce moment influe sur le cours des matières premières et ses distributions. Notons également que les combustibles fossiles ont un impact négatif sur l'environnement [1]. En effet, les activités humaines sont réellement pointées du doigt ; i) augmentation et rejet de déchets polluants dans la plupart des cas dans l'eau des rivières et des fleuves, et donc in fine dans les océans, ii) marées noires provoquées par des accidents pétroliers de plus en plus fréquents, iii) épuisement des ressources, iv) utilisation excessive des pesticides, des insecticides et des engrais, etc. Apporter des solutions à l'évolution climatique et revoir nos modes consommation apparaissent alors comme les défis à relever à l'aube du XXIème siècle. Cela doit impliquer une réelle prise de conscience et surtout des transformations profondes à l'échelle mondiale.

Dans ce contexte, les énergies renouvelables suscitent un intérêt croissant, notamment pour la production d'énergie. Cela concerne principalement l'hydroélectricité, l'énergie solaire, géothermique et l'énergie éolienne. Ces nouvelles sources d'énergies « vertes » sont au cœur de la transition écologique et contribuent à un système énergétique moins carboné et plus durable. Au niveau mondial, plus de 80 % de la demande énergétique a été satisfaite par les combustibles fossiles au cours des dix dernières années, comme le montre la figure 1. Entre 2010 et 2020, il y a eu une légère réduction de l'utilisation des combustibles fossiles et du nucléaire, suite à l'augmentation de l'exploitation des sources d'énergie renouvelables. La production d'énergie solaire mondiale a connu une croissance très rapide et devrait encore s'accroître durant les années à venir.

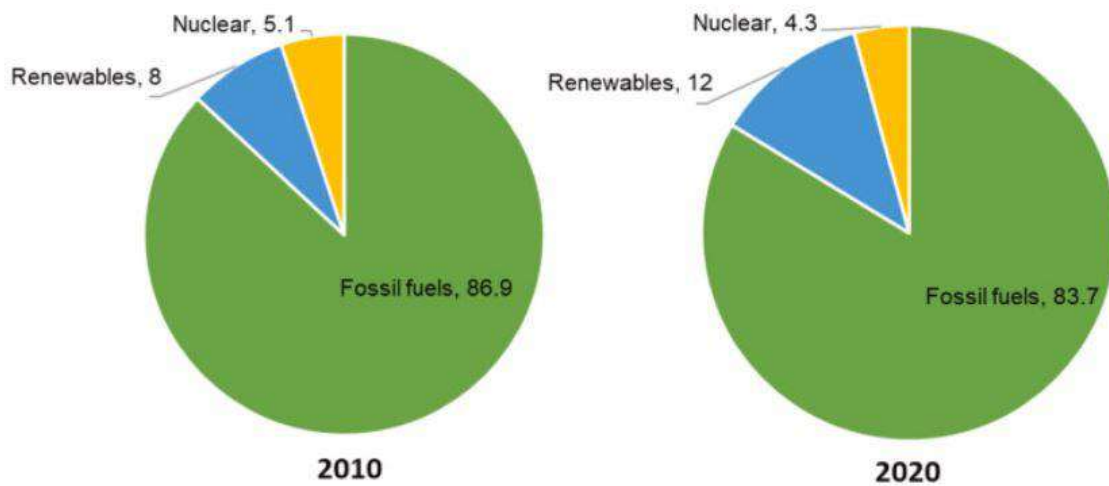


Figure 1: Comparaison du mix énergétique mondial entre 2010 et 2020 [2].

Le Royaume du Maroc est un acteur majeur dans le domaine des énergies renouvelables. D'ici 2030, le pays a pour ambition d'investir 40 milliards de dollars [3] dans le domaine du secteur énergétique. Il faut dire que le Royaume du Maroc possède un véritable potentiel pour le développement des énergies renouvelables qui reposent sur l'énergie hydraulique, l'énergie éolienne, ainsi que l'énergie solaire qui représente la plus grande part. En effet, le Maroc dispose en moyenne de 8,8 heures d'ensoleillement par jour contre 4,6 heures par jour en Allemagne par exemple. La figure 2 montre les principales sources d'énergie au Maroc en 2015 et des objectifs ont été fixés pour augmenter le pourcentage de capacité de production d'électricité à partir d'énergies renouvelables (42% en 2020 et 52% d'ici 2030).

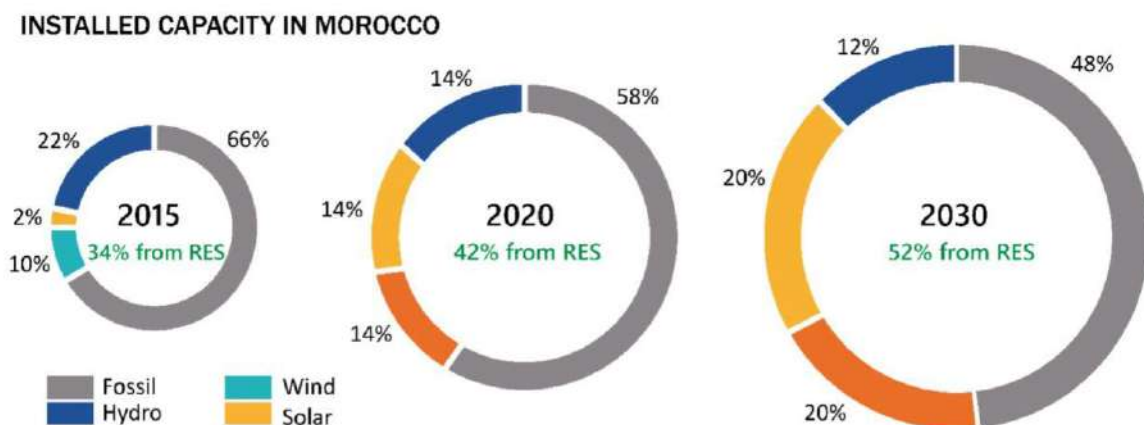


Figure 2: Capacité installée au Maroc[4]

Focalisons-nous maintenant sur l'exploitation de l'énergie solaire. Cette dernière est l'une des plus prometteuses sources d'énergie car elle est inépuisable et gratuite. Notons qu'en 2019 [5], l'énergie solaire représentait 22 % de la capacité mondiale de l'énergie électrique produite par les énergies renouvelables (figure 3).

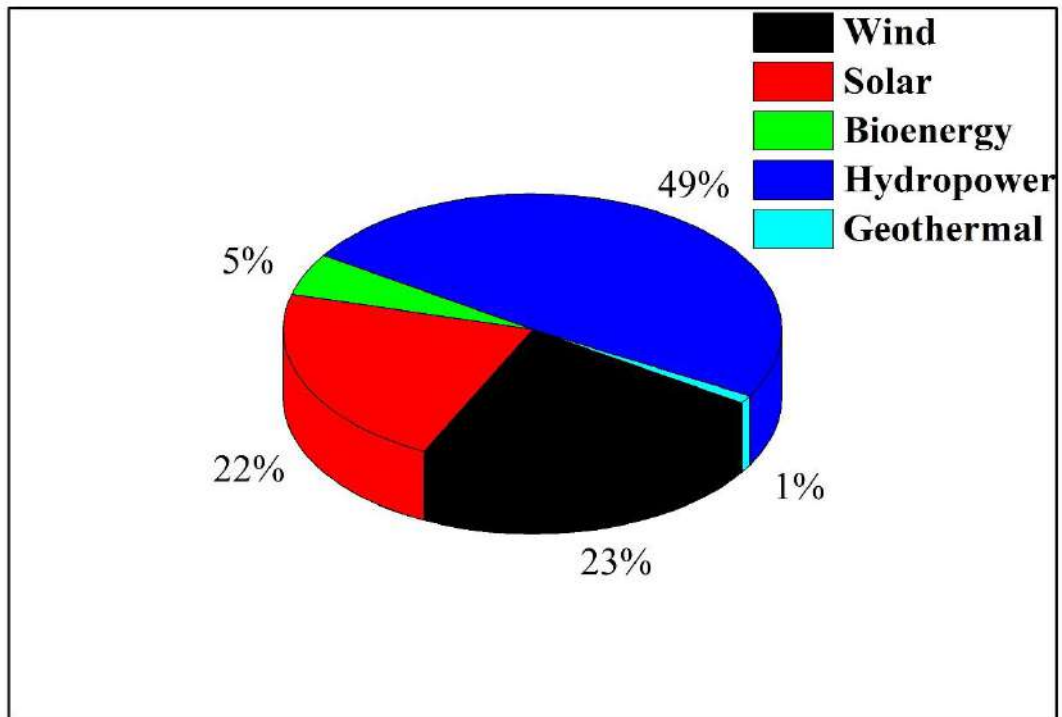


Figure 3: La capacité mondiale cumulée d'électricité renouvelable en 2019 [5].

Les principaux axes de l'exploitation de l'énergie solaire sont :

- L'énergie solaire passive qui est basée sur l'absorption directe du rayonnement solaire à travers les fenêtres de maisons,
- L'énergie solaire thermique qui consiste à transformer le rayonnement solaire en énergie calorifique,
- L'énergie solaire photovoltaïque qui permet de convertir l'énergie solaire en énergie électrique.

C'est dans le cadre de ce dernier axe que s'inscrit ce travail de thèse. Ce type de conversion est basé sur le principe d'absorption des photons du soleil et leur conversion en électricité à l'aide des technologies photovoltaïques. Parmi les technologies photovoltaïques émergentes et prometteuses figurent les cellules solaires à base de matériaux cristallins à structure Pérovskite.

Actuellement, nous constatons que les recherches se concentrent principalement sur le développement de nouveaux matériaux qui ont un faible coût et qui peuvent être utilisés dans les cellules solaires. Par ailleurs, et depuis peu, les oxydes pérovskites de structure ABO_3 sont en plein essor, notamment en raison de leurs propriétés physiques qui sont potentiellement intéressantes dans plusieurs domaines de la physique des matériaux. Parmi les nombreux

matériaux à structure pérovskite, le stannate de baryum, BaSnO_3 est utilisé dans les cellules photovoltaïques comme une électrode transparent. Récemment, il a été rapporté que les cellules solaires à base de BaSnO_3 présentent des durées de vie beaucoup plus longues en pleine lumière, y compris sous UV contrairement aux cellules solaires à base de TiO_2 . Donc, afin d'étudier et développer ces matériaux, les chercheurs se base généralement sur deux approches qui sont l'approche théorique et l'approche expérimentale. L'approche théorique est élaborée à partir de l'étude des phénomènes naturels dans le but d'expliquer une variété beaucoup plus grande d'effets ou de phénomènes se produisant dans les expériences, la technologie et l'industrie. Dans ce contexte, la manifestation de la théorie quantique a été la clé du passage de l'objet macroscopique à la particule microscopique, où elle ouvre la voie vers la description des objets à l'échelle atomique en utilisant certaines méthodes semi-empiriques ou par des calculs *ab initio* [6]. Les méthodes semi-empiriques et *ab initio* sont toutes deux basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, ces méthodes pratiques montrent certaines limites avec l'évolution de la taille du système. Dans ce contexte, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été proposée car elle permet de simuler de grands systèmes à des coûts de calcul modestes [7]. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) exprime l'énergie en termes de densité, elle permet de prédire avec succès les propriétés des atomes, des molécules et des solides. La DFT sera la principale méthode utilisée dans cette thèse dans la partie théorique.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés physiques et électriques de nouveaux oxydes de structure $\text{BaSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ dopés par des métaux de transition ($\text{M} = \text{Co}$ ou Zr) avec différentes concentrations ($x = 0 \%$, 12.5% , 25% , 37.5% et 50%) qui peuvent être utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques. Notre étude consiste à corréler une étude expérimentale, basée sur la fabrication et la caractérisation de couches minces dopées, à des calculs dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche théorique nous permet d'analyser et comprendre en détails les propriétés physiques importantes pour une application photovoltaïque, telles que les propriétés structurales, électroniques et optiques.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur les couches minces et les semi-conducteurs et comprend une étude bibliographique sur les oxydes pérovskites et en particulier l'oxyde de stannates du baryum (BaSnO_3) et ses principales propriétés et applications. Ensuite, que nous allons utiliser dans nos recherches. En fin, nous concluons par une description générale de la théorie de la fonctionnelle de la densité et de sa

mise en œuvre. Dans ce but, nous présentons l'équation de Schrödinger qui est l'équation de base pour toutes les études théoriques des propriétés quantiques des matériaux ainsi que l'approximation utilisée pour simplifier cette équation et nous décrivons également du code WIEN2K qui a été utilisé dans l'investigation des résultats théoriques de recherche de cette thèse.

Le deuxième chapitre est relatif à une étude expérimentale qui permet de mieux comprendre le comportement de BaSnO_3 sous forme de céramique et de couches minces. En effet, suivant la disponibilité du matériel au laboratoire, nous avons commencé par des études préliminaires et comparatives de l'oxyde BaSnO_3 . Ces études présentent la synthèse de BaSnO_3 sous forme de céramiques et de couches minces par sol-gel et spin-coating, respectivement, ainsi que leurs caractérisations structurales, morphologiques et diélectriques.

Le troisième chapitre est consacré à la fabrication et la caractérisation de couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12.5\%, 25\%, 37.5\%$ et 50%). Ces couches minces ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). Les propriétés optiques ont été étudiées en fonction des différentes concentrations du cobalt, sur une gamme de longueurs d'onde (200 nm- 1000 nm).

Le quatrième chapitre porte sur l'étude théorique de l'effet du cobalt sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du BaSnO_3 dont l'objectif est de confirmer et valider les résultats expérimentaux déjà obtenus et décrits dans le chapitre 3.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude de l'effet de zirconium sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12.5\%, 25\%, 37.5\%$ et 50%). Ces couches ont été fabriquées par la méthode spin-coating. Puis, ces films déposés ont été caractérisés par différentes techniques, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), et le spectrophotomètre ultraviolet-visible dans la gamme de longueurs d'onde 200 -1000 nm. Ensuite, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été adoptée afin d'étudier théoriquement l'influence de l'incorporation des ions de Zr^{4+} dans le composé BaSnO_3 .

En conclusion, nous présentons une synthèse globale des résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur les couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_3$ dopés par des métaux de transition (TM= Co et Zr) avec différentes concentrations ($x= 0 \%, 12.5 \%, 25 \%, 37.5 \%$ et 50%) et ainsi des perspectives débouchant sur l'accès à de nouvelles études.

Références

- [1] ‘Rapports du GIEC’. <https://citoyenspourleclimat.org/rapportsdugiec/> (accessed Aug. 23, 2022).
- [2] F. Razi and I. Dincer, ‘Renewable energy development and hydrogen economy in MENA region: A review’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 168, p. 112763, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112763.
- [3] ‘Les énergies renouvelables au Maroc’, MIDEAST | Law, Mar. 03, 2022. <https://mideastlaw.de/fr/actualites/les-energies-renouvelables-au-maroc/> (accessed Aug. 23, 2022).
- [4] M. Boulakhbar et al., ‘Towards a large-scale integration of renewable energies in Morocco’, *Journal of Energy Storage*, vol. 32, p. 101806, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101806.
- [5] S. Ding, R. Li, and Z. Tao, ‘A novel adaptive discrete grey model with time-varying parameters for long-term photovoltaic power generation forecasting’, *Energy Conversion and Management*, vol. 227, p. 113644, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113644.
- [6] P.-O. Löwdin, ‘Connection between semi-empirical and ab initio methods in the quantum theory of molecular electronic spectra’, *Int. J. Quant. Chem.*, vol. 72, no. 4, pp. 379–391, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-461X(1999)72:4<379::AID-QUA22>3.0.CO;2-U.
- [7] S. Kurth, M. A. L. Marques, and E. K. U. Gross, ‘Electronic Structure: Density Functional Theory’.

Chapitre I : Etat de l’art

Table des matières

Chapitre I : Etat de l'art.....	21
1. Introduction	21
2. Couches minces.....	21
2.1. Définition	21
2.2. Mécanismes de croissance des couches minces.....	22
2.3. Modes de croissance des couches minces.....	22
3. Semiconducteurs	23
3.1. Définition	23
3.2. Types de semi-conducteurs.....	24
4. Les oxydes pérovskites.....	25
4.1. Stabilité des oxydes.....	26
4.1.1. Facteur de tolérance.....	27
4.1.2. Ionicté de liaisons anions-cations.....	27
4.2. Stannates de baryum, BaSnO_3	27
4.2.1. Propriétés de BaSnO_3	28
4.2.1.1. Propriétés cristallographiques	28
4.2.1.2. Propriétés opto-électroniques.....	29
4.2.1.3. Propriétés optiques.....	29
4.2.2. Applications de BaSnO_3	29
5. Méthodes expérimentales.....	31
5.1. Techniques d'élaboration.....	31
5.1.1. Méthode sol-gel (Solution-gélification)	31
5.1.1.1. Principe	31
5.1.1.2. Les principales étapes de procédé sol-gel	31
5.1.2. Enduction centrifuge (« spin coating »)	33
5.2. Techniques de caractérisation	34
5.2.1. Caractérisations structurales et microstructurales	34
5.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	34
5.2.1.2. Affinement Rietveld.....	36
5.2.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	37
5.2.1.4. Microscopie à force atomique (AFM)	37
5.2.2. Caractérisations diélectriques Permittivité complexe ϵ^* et conductivité complexe σ^*	38

5.2.3. Spectroscopie UV-Visible	40
6. Méthodes théoriques	42
6.1. Equation de Schrödinger	42
6.2. Approximation de Born-Oppenheimer	43
6.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	44
6.3.1. Principe	44
6.3.2. Approche Kohn et Sham	45
6.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation	46
6.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)	46
6.3.3.2. Approximation du gardien généralisé (GGA)	47
6.3.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	48
6.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	49
6.3.4.1. La méthode FP-LAPW	49
6.3.5. Le logiciel de calcul WIEN2k	50
6.3.5.1. Propriétés structurales	52
6.3.5.2. Structure de bandes	52
6.3.5.3. Densité d'états	53
6.3.5.4. Fonction diélectrique	54
7. Conclusion :	55
Références:	56

Chapitre I : Etat de l'art

1. Introduction

Les couches minces sont beaucoup utilisées pour améliorer les propriétés de surface des solides. La transmission, la réflexion, l'absorption, la dureté, la résistance à l'abrasion, la corrosion, la perméation et le comportement électrique ne sont que quelques-unes des propriétés de la surface d'un matériau en forme massive qui peuvent être améliorées en utilisant un film mince. Dans le domaine de l'optique, voici quelques exemples d'application : modification de la réflexion ou adaptation de la transmission des corps en verre ; la micro-, la nano- et l'optoélectronique sont basées sur la technologie des couches minces.

Ce chapitre sera divisé en trois sections. Dans la première, la technologie des couches minces et des semi-conducteurs est d'abord abordée puis une étude bibliographique sur les oxydes pérovskites et en particulier l'oxyde des stannates de baryum (BaSnO_3) est présentée. Dans la deuxième section, nous présentons les techniques sol-gel et spin-coating utilisées pour la préparation de nos matériaux puis nous décrivons les principes des techniques de caractérisations utilisées. Enfin, dans la troisième section, nous présentons par une approche théorique, la description d'un système particulier en mécanique quantique qui peut être établi à travers l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation s'avère difficile pour les grands systèmes à N variables. Donc dans cette section, nous commençons par une définition de l'équation de Schrödinger ainsi que l'approximation utilisée pour simplifier cette équation. Puis, nous présentons l'équation de Kohn-Sham simplifiée qui résout l'équation de Schrödinger pour chaque hamiltonien à un électron séparément. Nous concluons par une description du code WIEN2k qui a été utilisé dans l'étude des résultats de la recherche ainsi que les définitions de la structure de bande, de la densité d'état, de la réponse diélectrique.

2. Couches minces

2.1. Définition

On appelle couche mince, un matériau dont l'épaisseur est très petite devant les deux autres dimensions (largeur et longueur). En pratique, une couche est considérée mince lorsque son épaisseur est comprise entre 100 nm et 15 μm . Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne des modifications des propriétés physiques selon cette dimension [1]. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physico-

chimiques acquises par le matériau selon cette direction. C'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie.

Il est évident que plus l'épaisseur est mince, plus l'effet bidimensionnel est important. Inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse un certain seuil, l'effet d'épaisseur diminue et le matériau retrouve ses propriétés intrinsèques.

2.2. Mécanismes de croissance des couches minces

Les procédés de fabrication des couches minces peuvent être divisés en trois étapes :

- Production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées,
- Transport de ces espèces sur le substrat,
- Condensation sur le même substrat qui se fait soit directement, soit au moyen d'une réaction chimique ou électrochimique, afin de former le dépôt solide. Cette dernière étape se fait en trois phases [2] :
 - La nucléation, au cours de laquelle de petits noyaux sont formés et statistiquement répartis sur la surface du substrat,
 - Croissance des noyaux et formation d'îlots plus grands, qui ont souvent la forme de petits cristaux (cristallites),
 - Coalescence des îlots (cristallites) et formation d'un réseau plus ou moins connecté pouvant contenir des canaux vides.

2.3. Modes de croissance des couches minces

La croissance des films minces sur un substrat est classée en trois modes (voir figure I.1) :

❖ Croissance en couches (mode Frank-van der Merwe)

Lorsque l'interaction atomes-substrat est très forte, la croissance de type Frank-van der Merwe (FM), également connue sous le nom de mode de croissance "couche par couche", se produit. Les premiers atomes qui arrivent à la surface du substrat se condensent et forment une monocouche qui couvre toute la surface, « une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis croître couche par couche. »

❖ Croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

Le mode de croissance de type Volmer-Weber (VW) se produit lorsque des atomes ou des molécules arrivent sur la surface du substrat et ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le

substrat. Un cas typique de cette croissance est celui des films métalliques sur des substrats isolants.

❖ Croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Le mode de croissance de type Stranski-Krastanov (SK) est un cas intermédiaire entre FM et VW. La croissance est initialement 2D pour former les premières couches. Cependant, lorsque l'énergie d'interaction entre les atomes et le substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots 3D.

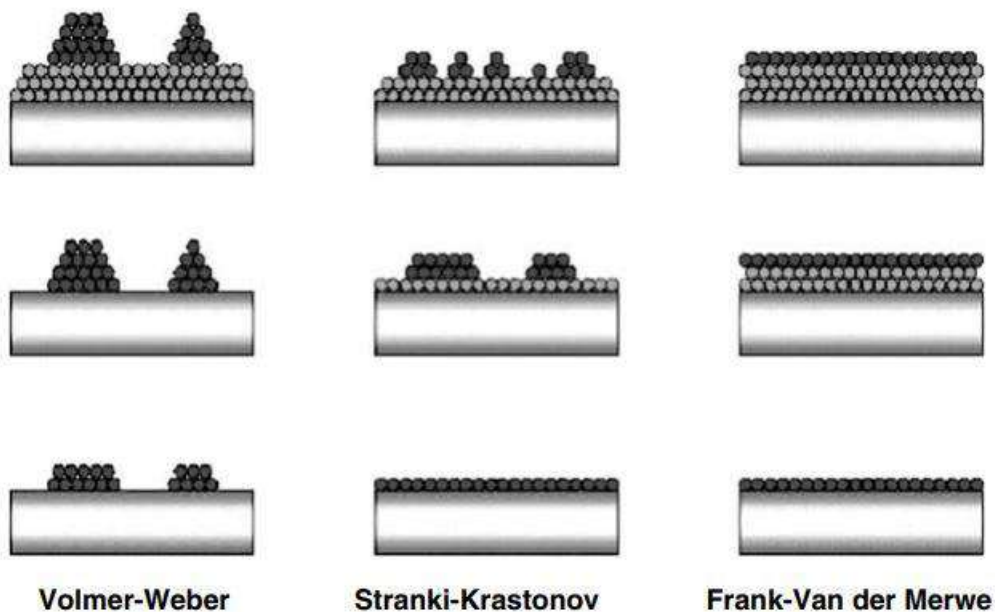


Figure I. 1: Trois modes de croissance [3].

3. Semiconducteurs

3.1. Définition

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont la propriété de conduction électrique est déterminée par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant des électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces *deux bandes sont séparées par un gap ou une bande interdite que les électrons ne peuvent traverser que grâce à une excitation externe telle que l'absorption d'un photon. Selon la nature du gap, les semiconducteurs peuvent être classés en deux catégories (voir figure I.2) :

- Semiconducteur à gap direct : le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction correspondent au même vecteur d'onde $\vec{k}$.
- Semiconducteur à gap indirect : le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à des vecteurs d'onde $\vec{k}$ différents.

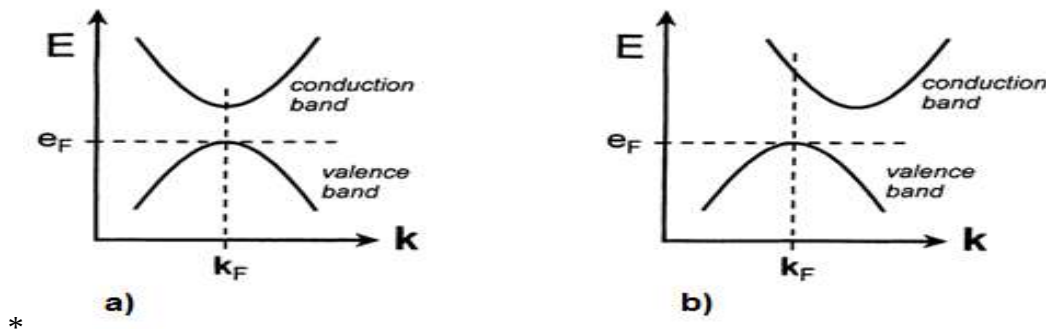


Figure I. 2: Diagramme de bandes a) dans le cas d'un gap direct, b) dans le cas d'un gap indirect [4].

3.2. Types de semi-conducteurs

❖ Semi-conducteur intrinsèque

Un matériau semi-conducteur intrinsèque est chimiquement très pur et ne contient aucune espèce de dopant significative présente. Il possède une faible conductivité et transporte le même nombre de porteurs de charge négatifs et positifs. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence (voir figure I.4). Sous l'influence de l'agitation thermique ou par photo excitation, les électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction. Dans ce cas, il y aura création d'électrons libres dans la bande de conduction et de trous dans la bande de valence qui permettent d'augmenter la conduction électrique du matériau. Dans ce type de semi-conducteur intrinsèque, les concentrations d'électrons (n) et de trous (p) sont égales et le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite.

❖ Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur extrinsèque est un matériau semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc....) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc....). Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques (voir figure I.4) :

- Le premier (type n) est formé par l'introduction d'impuretés où les atomes dopants (appelés atomes donneurs) fournissent un électron à la bande de conduction.

- Le second (type p) est formé par l'introduction d'impuretés trivalentes où les atomes dopants (appelés atomes accepteurs) ont un manque d'électrons par rapport à la matrice et capturent un électron de la bande de valence, ce qui leur permet d'augmenter le nombre de trous dans la bande de valence.

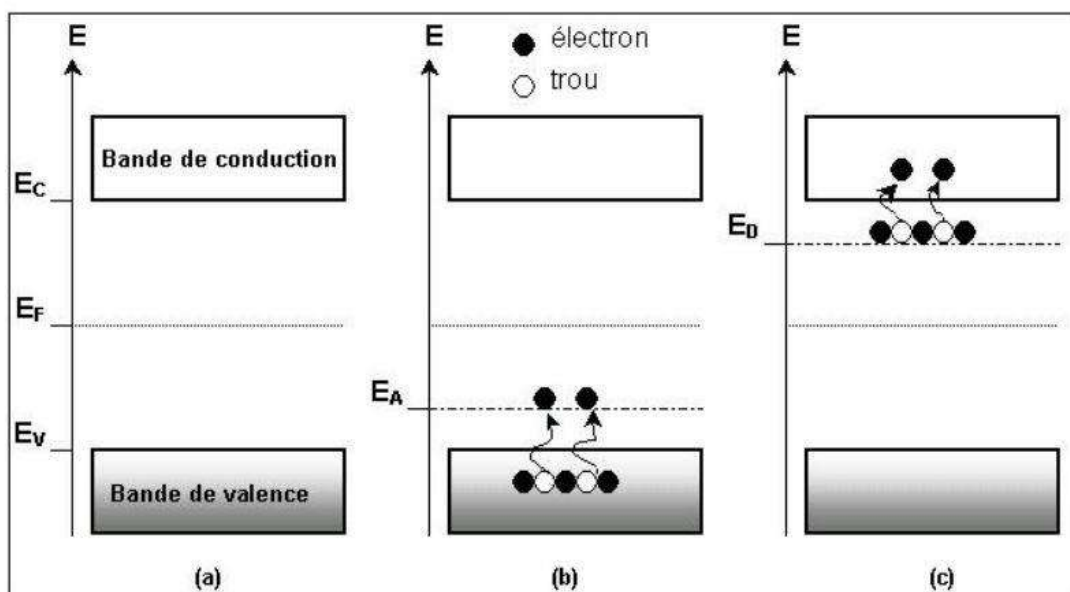


Figure I. 3 : Bandes d'énergie dans les semi-conducteurs intrinsèques, de type p et de type n [5].

4. Les oxydes pérovskites

Le géologue allemand Gustav Rose a découvert pour la première fois le minéral CaTiO_3 en 1839. Il lui donna le nom de pérovskite, en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. Depuis, ce terme pérovskite désigne tous les matériaux possédant la formule cristalline ABO_3 , dont la structure est similaire à CaTiO_3 , où A est un cation de grand rayon ionique et de valence variant entre +1 et +3 et B est un cation de plus petite taille et de valence variant entre +3 et +6.

Il existe une grande variété de structures pérovskites selon la nature des éléments A et B. La figure présente tableau des éléments chimiques qui peuvent adopter ce type de structure et leurs préférences d'occupation aux sites A et B. On peut voir que la stabilité structurale dépend non seulement de la charge et de la taille mais aussi des propriétés des atomes A et B. Par exemple, la plupart des métaux de transition et des métaux post-transition ne peuvent être placés que sur le site B, tandis que les métaux légers et les terres rares préfèrent le site A (voir figure I.4).

Figure I. 4: Eléments de la classification périodique pouvant occuper les sites A et B d'une structure pérovskite simple [6].

La structure cristalline idéale pour ce genre d'oxydes est la structure cubique, dans laquelle le cation A de grand rayon atomique occupe les sites de coordination 12 à chaque sommet du cube, le cation B de plus petit rayon est localisé au centre du cube en site de coordination 6, et les oxygènes O sont situés au centre des faces du cube (voir Figure I.5a).

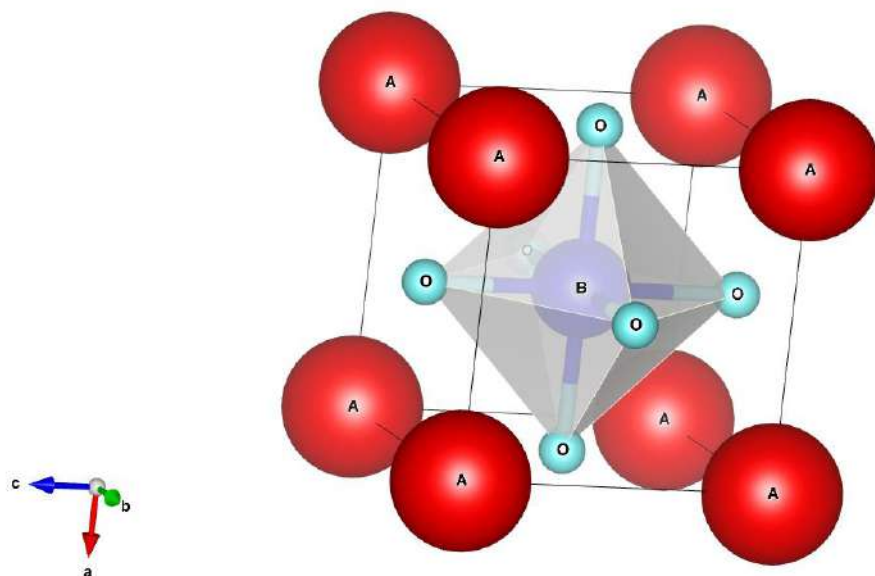


Figure I. 5: Structure cubique idéale des oxydes pérovskites ABO_3

4.1. Stabilité des oxydes

La stabilité des matériaux pérovskites est caractérisée par deux paramètres importants : le facteur de tolérance et le facteur d'ionicté de liaisons anions-cations.

4.1.1. Facteur de tolérance

Goldschmidt [7] a défini un paramètre qui prend en compte la taille des ions afin de déterminer les structures dérivées de la structure pérovskite. Ce paramètre nommé le facteur de tolérance, t peut être calculé à partir de la relation 1 :

$$t = \frac{R(A)+R(O)}{\sqrt{2} (R(B)+R(O))} \quad (1)$$

Où : $R(A)$ est le rayon ionique de cation A, $R(B)$ le rayon ionique de cation B et $R(O)$ le rayon ionique d'oxygène. Dans la structure cubique idéale, le facteur t est égale 1. Les différentes structures pérovskites peuvent être distinguées selon la valeur du facteur de Goldschmidt. Le tableau I.1 présente les déformations de la structure cristallographique pérovskite en fonction de la valeur du facteur de tolérance, t .

Tableau I. 1: Déformations de la structure cristallographique pérovskite en fonction de la valeur du facteur de tolérance, t

Facteur de tolérance	$t < 0.75$	$0.75 < t < 0.96$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	$t > 1.06$
Structure cristallographique	Ilménite	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	Hexagonale

4.1.2. Ionicité de liaisons anions-cations

Le caractère ionique, δ est un paramètre qui influence sur la stabilité de la structure pérovskite. Celui-ci peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité entre les ions qui existent dans la structure ABO_3 , d'après l'échelle de Pauling [8] :

$$\delta = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (2)$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} représentent les différences d'électronégativité entre A et O, B et O, respectivement. La structure pérovskite est d'autant plus stable thermiquement que les liaisons utilisées ont un fort caractère ionique.

4.2. Stannates de baryum, $BaSnO_3$

Au cours des quatre dernières décennies, les oxydes pérovskites ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés uniques et de leurs structures simples. Ces propriétés les conduisent à être utilisés dans de nombreuses applications, notamment les cellules solaires [9], les piles à combustible [10]–[12], les supercondensateurs [13] et la séparation de l'eau [14]–[16]. Les stannates alcalino-terreux $ASnO_3$ ($A = Ba, Sr$ ou Ca) constituent une gamme

intéressante d'oxydes qui ont été étudiés théoriquement et expérimentalement en raison de leur grande transparence et de leurs propriétés électriques uniques, présentant ainsi une alternative considérable par rapport aux oxydes conducteurs transparents conventionnels tels que ZnO, TiO₂ et In₂O₃. Tous ces aspects ont encouragé les scientifiques à intégrer ces oxydes dans de nombreuses applications telles que par exemple les matériaux d'électrode dans les cellules solaires à colorant [17]–[20]. Ces types d'oxydes sont également considérés comme des matériaux importants dans la technologie des céramiques en tant que composants de matériaux diélectriques [21] et dans les applications de détection de gaz [22] et la photocatalyse [23], [24]. Parmi les stannates alcalino-terreux mentionnés, le BaSnO₃ est particulièrement intéressant en raison de sa structure cubique et sa bande interdite. Il a attiré une grande attention en raison de ses propriétés prometteuses dans des applications telles que les capteurs de gaz [25], le photovoltaïque [26], [27] et la photocatalyse [28].

4.2.1. Propriétés de BaSnO₃

4.2.1.1. Propriétés cristallographiques

BaSnO₃ se cristallise dans une structure cubique à la température ambiante avec un groupe d'espace pm-3m et un paramètre de maille $a = 4.12 \text{ \AA}$ [29]–[31], dans laquelle les ions d'étain sont au centre des sites octaédriques formés par les ions d'oxygène. La figure I.6 montre la structure cubique du BaSnO₃ obtenue par le logiciel de visualisation de structure cristalline VESTA[32].

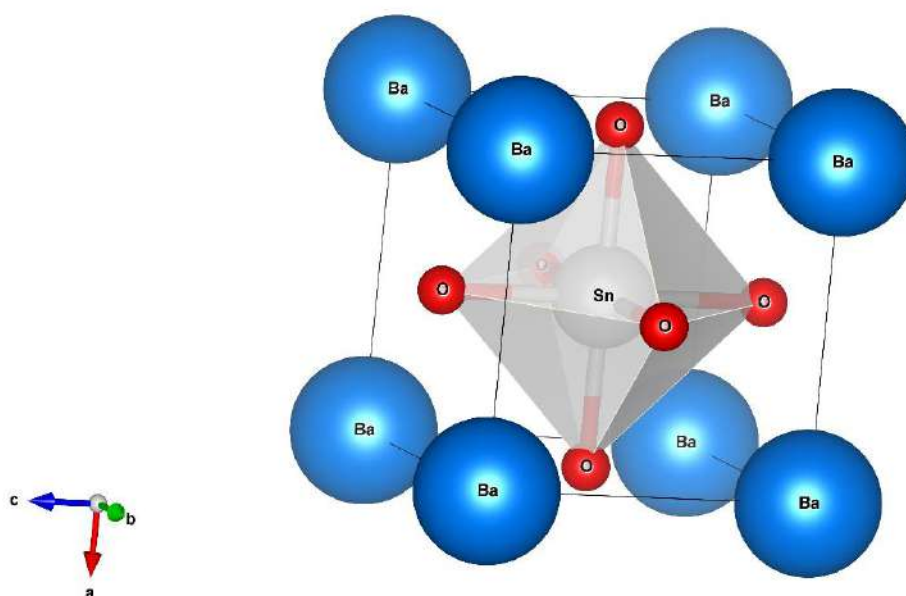


Figure I. 6: Structure cristallographique du BaSnO₃ déterminée par le logiciel VESTA.

4.2.1.2. Propriétés opto-électroniques

D'après la littérature, BaSnO_3 est considéré comme un semiconducteur de type n à gap indirect. BaSnO_3 possède une large bande interdite qui de l'ordre de 3.1 eV [33], une grande stabilité thermique jusqu'à 1000 °C [34] et une grande mobilité des porteurs de l'ordre de $320 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas du massif à la température ambiante [35] et d'ordre de $70 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas du film mince [36].

BaSnO_3 fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO) comme ZnO , TiO_2 et SnO_2 . Un oxyde transparent conducteur est un matériau qui présente à la fois une transparence élevée dans le domaine du visible ($\lambda = 400\text{--}800 \text{ nm}$) et une conductivité électrique importante. BaSnO_3 possède une transparence élevée $> 80\%$ dans le domaine du visible et une conductivité électrique élevée. Grâce à ces propriétés, il a servi à la fabrication de dispositifs photo-électroniques tels que des transistors et des cellules solaires [37]–[39].

4.2.1.3. Propriétés optiques

4.2.2. Applications de BaSnO_3

➤ Cellules solaires

BaSnO_3 a été largement utilisé dans les cellules solaires grâce à ses propriétés électriques et optiques. Une cellule solaire est un système composé de matériaux semi-conducteurs qui ont la capacité de convertir l'énergie solaire en électricité. La conversion est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé, qui permet de capter l'énergie photonique reçue et libère des porteurs de la bande de valence vers la bande de conduction. Il a été largement intégré dans les cellules solaires comme oxyde transparent conducteur (TCO). Ce dernier est un matériau remarquable puisqu'il présente à la fois une transmission élevée de la lumière visible et une conductivité électrique importante. En outre, afin d'améliorer l'efficacité de BaSnO_3 dans les cellules solaires, le dopage est l'une des stratégies les plus fiables. Ainsi, à titre d'exemples, de nombreux travaux ont été rapportés en mentionnant l'utilisation du dopage avec certains éléments tels que La [40], Sb [41], Gd [42], Nb [43], Nd [44], Ta [45] et Sm [46] afin d'améliorer ses propriétés opto-électroniques pour les dispositifs transparents à base d'oxyde conducteur. Jusqu'à présent, le dopage au lanthane confère une plus grande mobilité et des meilleures propriétés optiques [47]–[50]. Le tableau 2 résume les différentes valeurs des propriétés optoélectroniques trouvées dans ces études.

Tableau I. 2 : Différentes études effectuées sur les films minces de BaSnO_3 .

Film mince	Méthode de dépôt	Energie du gap (eV)	Transmittance T (%)	Résistivité (mΩ.cm)	Mobilité des électrons (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Réf
Ba _{1-x} La _x SnO ₃	Ablation laser	4.0	90	1.22	103	[40]
BaSn _{1-x} Sb _x O ₃	Ablation laser	4.0	80	2.43	1.75	[41]
Ba _{1-x} Gd _x SnO ₃	Ablation laser	3.86	>80	6.18	11,35	[42]
BaSn _{1-x} Nb _x O ₃	Ablation laser	4.11	80	0.481	19.65	[43]
Ba _{1-x} Nd _x SnO ₃	Ablation laser	-	> 80	0.5	24.9	[44]
BaSn _{1-x} Ta _x O ₃	Ablation laser	4.23	> 80	2.525	4.921	[45]
Ba _{1-x} Sm _x SnO ₃	Ablation laser	-	80	7.84	1.639	[46]

➤ Capteurs de gaz

BaSnO₃ a attiré une attention particulière pour la fabrication de capteurs de gaz car ses propriétés électriques telles que la conductivité, la résistance et l'impédance dépendent de la pression partielle. Grâce à ses propriétés, de nombreux dispositifs de détection de gaz fabriqués à partir de poudre de BaSnO₃ ont été développés. Les capteurs basés sur BaSnO₃ sont sensibles à une grande variété de gaz tels que O₂ [51], CO₂ [52], CO[53], SO₂[54], CH₄ [55] et à l'humidité [56]. Ils présentent une sensibilité maximale au CO dans la gamme de température de 600-700°C [53], au NO dans la gamme de 450-550°C [57]. Notons que les meilleures sensibilités ont été obtenues à des températures inférieures à 700°C [58], [59]. Chu et al. ont fabriqué un capteur BaSnO₃ qui présente une sensibilité élevée et une bonne sélectivité au gaz CH₃S [60]. Les propriétés de détection de gaz de BaSnO₃ sont considérées comme un processus de réaction de surface [53].

➤ Photocatalyse

BaSnO₃ est utilisé dans le domaine de la photocatalyse en raison de sa configuration électronique et de sa bande interdite qui est proche de celles des photo-catalyseurs classiques. Un groupe de recherche [61] a préparé des nanoparticules de BaSnO₃ et a étudié leur activité photo-catalytique de production d'hydrogène à partir d'une solution d'éthanol sous lumière UV. D'autres chercheurs [62] ont étudié les activités photo-catalytiques pour de BaSnO₃ avec des réactifs sacrificiels sous lumière UV.

5. Méthodes expérimentales

5.1. Techniques d'élaboration

5.1.1. Méthode sol-gel (Solution-gélification)

En 1845, Eblemer a réalisé la première polymérisation sol-gel pour solidification-gélification. Ce n'est qu'en 1930 que Schott fut le premier à fabriquer des récipients en verre selon le procédé sol-gel.

5.1.1.1. Principe

Le procédé sol-gel [63] est à priori très simple. Il s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère (la polymérisation). Cette polymérisation se base sur la transformation en phase solide d'une solution liquide à base de précurseurs. Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction : c'est souvent un alcoolate (alcoxyde de formule M(OR)_n : où M est un métal et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ou bien un sel métallique.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie n'est pas très coûteuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques,
- Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement chère mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. La réaction Sol-Gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ».

5.1.1.2. Les principales étapes de procédé sol-gel

❖ Synthèse du « sol » (hydrolyse)

Un « sol » est défini comme une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait par addition d'eau à une solution organique acide ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse.

La réaction d'hydrolyse est :

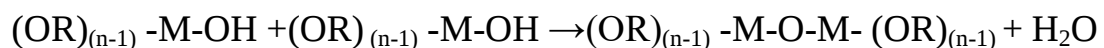


Par la suite, on peut faire évoluer ce "sol" par des réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé "gel".

❖ Formation du gel

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est de l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool, on parle d'alcogel.

Réaction de condensation-polymérisation est :



❖ Séchage

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner une réduction du volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. Dans ce type de séchage, le gel donne un xérogel (application subséquente pour former des verres et des céramiques denses).
- Séchage dans des conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans ce cas du séchage supercritique, le gel donne un aérogel, structure très ouverte avec une grande macroporosité.

❖ Recuit (traitement thermique)

Cette phase est essentielle dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales :

- Elimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ (groupes organiques de type Alkyl (-OR-))
- Cristallisation et la densification du matériau. C'est seulement après ce recuit que le matériau souhaité peut être obtenu.

5.1.2. Enduction centrifuge (« spin coating »)

La technique du "spin-coating" consiste à réaliser une fine couche à partir d'une solution déposée en excès sur le substrat par centrifugation. La préparation de la couche subit donc quatre étapes critiques.

- Dépôt de la solution sur le substrat,
- Accélération : C'est le début de la rotation. Pendant cette phase, le liquide s'écoule vers l'extérieur du substrat,
- Rotation uniforme (éjection) : à ce stade, l'excès de sol peut être évacué sous forme de gouttes et l'épaisseur du film est contrôlée de manière uniforme,
- Evaporation : Dans cette étape, le substrat tourne à vitesse constante et l'évaporation du solvant le plus volatil domine, réduisant l'épaisseur du film déposé.

Ces quatre étapes de dépôt de couches minces sont représentées sur la Figure I.7.

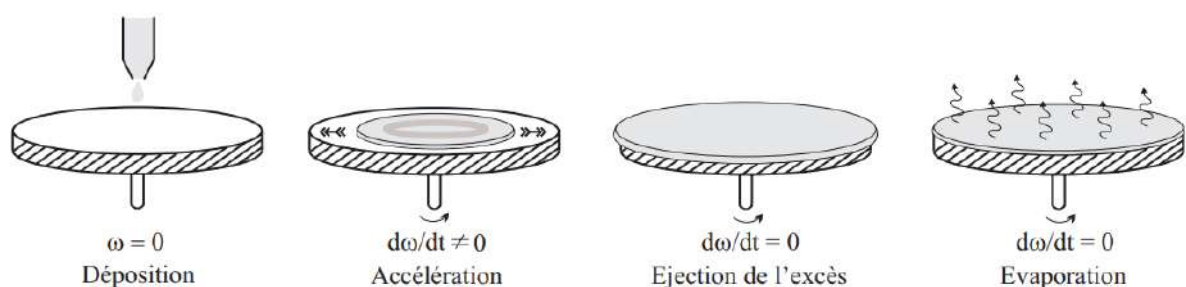


Figure I. 7 : Représentation schématique de l'enduction centrifuge (spin coating)) [64].

Cette technique a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. Elle permet de réaliser des couches d'excellente qualité sur des substrats plans de l'ordre de quelques cm². Comme le montre la relation empirique 3 [65], l'épaisseur déposée dépend de divers paramètres.

$$h = A \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (3)$$

avec :

h : épaisseur déposée,

A : constante sans unit,

η : viscosité de la solution en $Kg.m^{-1}.s^{-1}$,

ω : vitesse de rotation du substrat en $rad.s^{-1}$,

ρ : masse volumique en $Kg.m^{-3}$,

e : taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, e est proportionnel la racine carrée de la vitesse de rotation.

Cette relation montre que pour une viscosité donnée, l'épaisseur de couche peut être ajustée en fixant la vitesse de rotation.

5.2. Techniques de caractérisation

5.2.1. Caractérisations structurales et microstructurales

5.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive qui permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau. Elle porte sur le principe d'interaction d'un faisceau des rayons X de longueur d'onde λ avec la matière (Figure I.9). Grâce à cette technique, on peut obtenir les informations suivantes :

- Paramètres de maille,
- Symétrie cristalline,
- Distribution des atomes au sein de la maille élémentaire,
- Taille de cristallites.

La diffraction des rayons X a lieu seulement lorsque la relation de Bragg [66] est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (4)$$

avec :

d_{hkl} : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans de la famille (hkl).

θ_{hkl} : angle d'inclinaison des rayons X par rapport à la surface du matériau étudié.

n : entier qui représente l'ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

La taille des cristallites est déterminée en utilisant la formule de Scherrer [67]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

avec :

λ : longueur d'onde des rayons X.

θ : position angulaire du pic de diffraction considéré

β : largeur à mi-hauteur (FWHM) exprimée en radian

La densité de dislocation, δ est décrite comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume, a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6)$$

La microdéformation, ε est définie comme la déformation d'un objet divisée par sa longueur idéale et a été estimée en utilisant la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (7)$$

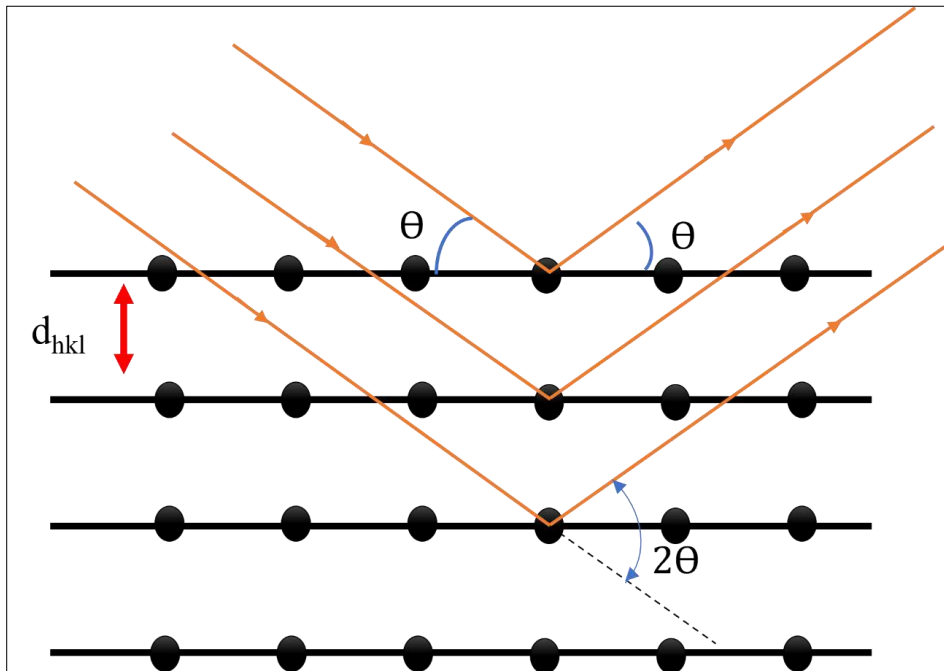


Figure I. 8 : : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

5.2.1.2. Affinement Rietveld

La méthode de Rietveld [68] est la plus couramment utilisée pour affiner les structures cristallines. Cette approche consiste à décrire complètement le diagramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux. On procède par affinement progressif des paramètres des modèles par technique de moindres carrés jusqu'à obtenir un accord aussi bon que possible entre les diagrammes observé et calculé avec les modèles. Elle nécessite la connaissance des phases en présence et de leur structure (y compris le type structural ou les positions atomiques). Cette méthode est la plus précise pour déterminer des paramètres de maille et pour la quantification des structures.

Donc afin d'évaluer l'affinement, plusieurs paramètres ont été introduits, permettant de connaître l'accord entre le modèle calculé et le modèle observé. Les facteurs les plus couramment utilisés sont [69] : R-pattern, R-weighted profile, Goodness-of-fit (χ^2) ces facteurs sont calculés par les formules suivantes:

$$R_p = \frac{\sum_{i=0}^n |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_{i=0}^n y_{iobs}} \quad (8)$$

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_{i=0}^n w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_{i=0}^n w_i (y_{iobs})^2} \right)^{1/2} \quad (9)$$

avec, y_{iobs} : intensité expérimentale observée pour un point i, y_{ical} : intensité calculée en un point i et W_i : est le poids attribué au point i

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sum_{i=0}^n w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad (10)$$

$$\text{R-expected: } R_{exp} = \left(\frac{m-n+c}{\sum_{i=0}^n w_i (y_{iobs})^2} \right)^{1/2} \quad (11)$$

La valeur de R_{exp} est jugée en fonction du nombre de paramètres, de constantes, de données d'entrée.

avec

m : nombre de points du diagramme, n: nombre de paramètres affinés et c: nombre de contraintes.

Pour un affinement idéal, le paramètre χ^2 devrait tendre vers 1. Il peut être compris entre 1 et 5 en fonction de la résolution des données DRX pour une qualité d'ajustement acceptable. Dans cette thèse, les affinements Rietveld ont été calculés via le logiciel GSAS (General Structure Analysis System) avec son interface graphique EXPGUI [70].

5.2.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage consiste à analyser la surface d'un échantillon. Cette technique permet de produire des images de l'échantillon. Elle est basée sur le principe de balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons. Lorsque l'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons, des électrons secondaires de faible énergie sont émis par la surface de l'échantillon. Afin de produire une topographie de la surface, les électrons secondaires sont collectés par un détecteur, ce qui permet de produire une image de la surface. A l'aide de ce microscope, on peut aussi visualiser la tranche des échantillons, ce qui permet de mesurer l'épaisseur dans le cas des couches minces et regarder l'empilement des grains dans le cas du massif.

5.2.1.4. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique de caractérisation qui permet d'étudier la morphologie de la surface d'un échantillon au moyen d'un balayage à l'aide d'une sonde. Cette dernière est constituée d'une pointe très fine, positionnée à l'extrémité d'un levier flexible. Cette technique est basée sur le principe de mesure l'interaction (attractive ou répulsive) entre les atomes constituant la pointe et les atomes constituant la surface d'un échantillon. Cette analyse peut être effectuée selon trois modes principaux :

Mode contact : la pointe et la surface de l'échantillon restent en contact pendant le balayage. Lorsque la pointe appuie sur la surface. Elle subit des forces de répulsion résultant du principe d'exclusion de Pauli [71], et donc le levier est dévié. Donc afin d'obtenir des informations sur la hauteur de l'échantillon, il faut mesurer la déviation du levier.

Le signal de rétroaction permet de rendre le levier à sa position initiale.

Mode sans-contact : Dans ce mode, la pointe reste loin de la surface pendant le balayage, ce qui permet de produire des forces d'attraction entre la pointe et la surface de l'échantillon, résultant principalement de l'interaction de van der Waals [72] avec l'échantillon, ce qui permet de vibrer le levier avec une grande amplitude.

Mode contact intermittent (tapping mode) : consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence avec une amplitude comprise entre 20 et 100 nm [73]. Au cours de cette vibration, la pointe vient frapper la surface de l'échantillon de façon très ponctuelle, ce qui entraîne une diminution de l'amplitude d'oscillation. Donc, la mesure de cette différence d'amplitude permet d'avoir des informations sur les propriétés de l'échantillon analysé. C'est le mode le plus utilisé parce qu'il permet d'obtenir des meilleures résolutions tout en éliminant les effets de contact.

5.2.2. Caractérisations diélectriques Permittivité complexe ε^* et conductivité complexe σ^*

Cette partie rappelle les paramètres qui peuvent être obtenus à partir des mesures diélectriques. Puis, nous introduisons brièvement les dispositifs de mesure utilisés pour cette étude.

L'expression suivante nous permet de calculer la capacité électrique d'un condensateur plan constitué de deux plaques métalliques parallèles séparées par le vide :

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{l} \quad (12)$$

(S : surface des 2 plaques en regard et l : distance entre les 2 plaques)

Lorsqu'une tension alternative $V = V_0 e^{j\omega t}$ est appliquée aux bornes du condensateur, il apparaît une quantité de charge $Q = C_0 V$. Le courant dans le circuit est égal à la dérivée de Q par rapport au temps :

$$I_C = \frac{dQ}{dt} = j\omega C_0 V \quad (13)$$

On voit ci-dessus que le courant est déphasé de 90° par rapport à la tension.

Si on remplit ce condensateur avec un diélectrique isolant et non polaire, sa capacité va devenir $C = KC_0$. Ce facteur $K (>1)$ est appelé la permittivité relative du diélectrique, noté plus généralement ε_r . Dans ce cas, le courant devient :

$$I'_C = \frac{dQ'}{dt} = j\omega KC_0 V = KI_C \quad (14)$$

Le courant est K fois plus grand qu'avant, mais le déphasage par rapport à la tension est encore de 90° .

Dans le cas d'un condensateur non idéal présentant des pertes, le courant obtenu est dû également au courant de conduction : $I_R = V/R = V \cdot G$ où $G = 1/R$ est la conductance [S]. Dans

ce cas, le déphasage entre le courant noté I^* et la tension V est légèrement inférieur à 90° . Cette situation est illustrée à la Figure I.10 ci-dessous.

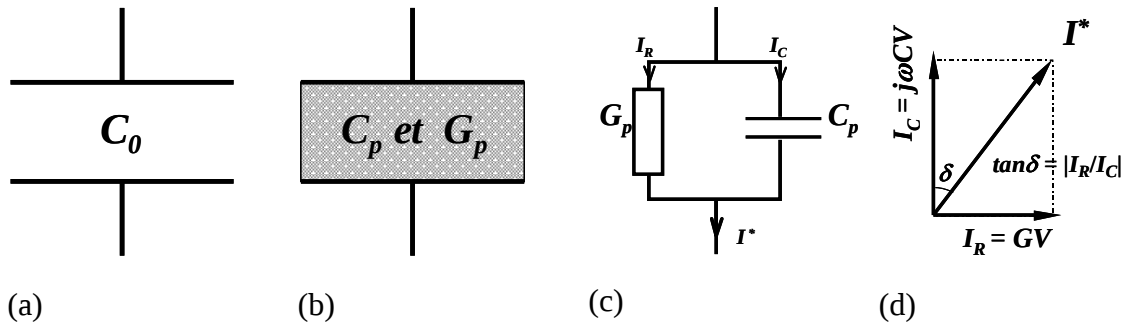


Figure I. 9 : (a) Cellule à vide, (b) cellule remplie, (c) schéma équivalent à la cellule remplie.
(d) Représentation de Fresnel.

La somme des deux courants donne $I^* = (j\omega C + G)V$. Si la conductivité est seulement due aux charges libres, $G = \sigma S/l$. Comme on a aussi la capacité $C = \varepsilon S/l$, la densité de courant J peut s'écrire :

$$J = (j\omega\varepsilon + \sigma)E \quad (15)$$

Dans ce cas, on peut introduire :

- Soit la conductivité complexe σ^* définie par $J = \sigma^* E$:

$$\sigma^* = \sigma + j\omega\varepsilon \quad (16)$$

- Soit la permittivité complexe ε^* définie par $J = j\omega\varepsilon^* E$:

$$\varepsilon^* = \varepsilon - j\frac{\sigma}{\omega} \quad (17)$$

La conductivité complexe et la permittivité complexe sont donc liées par la relation :

$$\sigma^* = j\omega\varepsilon^* = j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'') = \sigma' + j\omega\sigma'' \quad \text{d'où } \sigma' = \omega\varepsilon'' \text{ et } \sigma'' = \omega\varepsilon' \quad (18)$$

D'une manière générale, lorsque le matériau est plutôt conducteur, on le caractérise par la conductivité complexe $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$, et lorsque le matériau est plutôt isolant, on le caractérise par la permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, où la partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ est liée à la capacité de stockage d'énergie du condensateur (effet d'un condensateur parfait),

et la partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ exprime les pertes diélectriques dues au mouvement des charges libres et des charges liées (effet résistif).

L'angle de pertes δ (cf. Figure I.10 (d)) caractérise le facteur de dissipation diélectrique, $\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$, il décrit le rapport de la perte d'énergie sur l'énergie emmagasinée dans le diélectrique.

La conductivité électrique, σ_{AC} est liée à la partie imaginaire, ε'' de la permittivité diélectrique par la formule suivante :

$$\sigma_{AC} = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (19)$$

Le module électrique M^* est défini par les équations suivantes :

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - i\varepsilon''} \quad (20)$$

$$M^* = M' + iM'' \quad (21)$$

Où : M' représente la partie réelle du module électrique et M'' représente la partie imaginaire du module électrique.

$$M' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}, \quad M'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (22)$$

5.2.3. Spectroscopie UV-Visible

Les techniques de spectroscopie sont basées sur l'interaction du rayonnement lumineux avec la matière dans le domaine du proche ultraviolet au très proche infrarouge, appelé UV-Vis, en utilisant des longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 1800 nm. Cependant, en appliquant la loi de Beer-Lambert [74], l'absorbance des substances dans le proche ultraviolet et la lumière visible est largement utilisée dans l'analyse quantitative. Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 20 (résolution 2 nm) sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 1100 nm.

L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux. Les photons générés par le rayonnement transfèrent de l'énergie au composé analysé, excitant ainsi les molécules, atomes ou ions qui se croisent. Par conséquent, une partie du rayonnement incident est absorbée. L'étude du rayonnement traversant une substance analysée fournit des informations sur ses propriétés. Le spectre électronique est une fonction qui relie l'intensité de la lumière absorbée

par l'échantillon analysé à la longueur d'onde. Les spectres sont généralement exprimés en fonction de l'absorbance par rapport à la longueur d'onde.

- **Les propriétés optiques**

- ❖ **Transmittance**

La transmittance (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise I au travers de l'échantillon à l'intensité lumineuse incidente I_0 . Le spectre de transmission représente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. En exploitant ce spectre, on peut calculer les caractéristiques optiques du matériau : coefficient d'absorption ou absorbance et indice de réfraction [4,5], le coefficient d'extinction, l'énergie de la bande interdite, etc.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (23)$$

- ❖ **Coefficient d'absorption**

Le coefficient d'absorption (α) peut être déterminé à partir des données de transmittance à l'aide de la formule suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (24)$$

Où : T est la transmittance optique et d est l'épaisseur du film.

- ❖ **Détermination du gap optique**

La bande interdite optique (E_g) a été déterminée en utilisant l'équation de Tauc [75]

$$\alpha h\nu = A_0(h\nu - E_g)^n \quad (25)$$

Dans l'équation ci-dessus, A_0 est une constante, α est le coefficient d'absorption, h est la constante de Planck et ν est la fréquence des photons.

n : exposant qui peut avoir les valeurs selon la nature de la transition électronique responsable de l'absorption.

On a : $n = 1/2$ pour une transition directe autorisée

Et $n = 2$ pour une transition indirecte

La valeur ($n = 1/2$) a été trouvée la mieux appropriée pour les couches minces de BaSnO_3 car elle donne la meilleure courbe linéaire à la région du bord d'absorption maximale.

Nous traçons la courbe représentative de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ et on extrapole la partie linéaire de la courbe (située vers les énergies les plus élevées) jusqu'à l'axe des abscisses, l'intersection avec cet axe permet d'obtenir la valeur de E_g .

6. Méthodes théoriques

L'étude et la compréhension des propriétés physiques théoriques des matériaux est l'une des difficultés majeures de la physique de la matière condensée et la science des matériaux. Puisque tous les électrons sont régis par les lois de la mécanique quantique, toutes les méthodes théoriques sont basées sur l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation s'avère difficile pour les grands systèmes à N variables. Donc, nous présentons une définition de l'équation de Schrödinger ainsi que l'approximation utilisée pour simplifier cette équation. Nous concluons par une équation de Kohn-Sham simplifiée qui résout l'équation de Schrödinger pour chaque hamiltonien à un électron séparément.

6.1. Equation de Schrödinger

Afin de décrire et comprendre la structure électronique des matériaux, il faut résoudre l'équation de Schrödinger [76].

Soit un solide constitué de Na noyaux autour desquels gravitent N électrons, l'équation de Schrödinger s'écrit comme suit :

$$H\Psi = E\Psi \quad (26)$$

où H est l'Hamiltonien du système, E l'énergie totale du système et Ψ la fonction d'onde du système.

L'hamiltonien du système est défini par :

$$H = T_n + V_{n-n} + T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (27)$$

Avec T_n : L'opérateur d'énergie cinétique des noyaux

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k^{Na} \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 \quad (28)$$

T_e : L'opérateur d'énergie cinétique des électrons

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (29)$$

V_{n-n} : Le potentiel d'interaction noyau-noyau

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_k^{Na} \sum_l^{Na} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (30)$$

V_{e-e} : Le potentiel d'interaction électron-électron

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (31)$$

V_{n-e} : Le potentiel d'interaction électron-noyau

$$V_{n-e} = \sum_i^N \sum_{i \neq k}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (32)$$

avec :

- e est la charge de l'électron,
- M, m sont les masses de noyau et d'électron, respectivement.
- Na, N sont les nombres des noyaux et des électrons dans le solide, respectivement.
- r_i et r_j sont les positions des électrons i et j , respectivement,
- R_k et R_l sont les positions des noyaux k et l , respectivement,
- r_{ij} la distance entre l'électron i et l'électron j ,
- R_{kl} la distance entre le noyau k le noyau l
- Z_k et Z_l sont les nombres atomiques des noyaux k et l , respectivement.

La fonction d'onde du système est définie comme suit :

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_{Na}) \quad (33)$$

Pour un système constitué de Na atomes et N électrons, alors l'équation de Schrödinger dépend de $(3Na + 3N)$ variables en interaction. Ceci rend la résolution de l'équation possible que pour des systèmes très simples comme l'atome d'hydrogène par exemple. Donc pour les systèmes les plus complexes, nous sommes obligés de faire des approximations.

6.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [77] représente la première étape pour simplifier l'équation de Schrödinger (cf. Equation 26). Dans cette approximation, les noyaux sont considérés fixes en raison de leur masse qui est plus grande que celle des électrons. Donc l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et le terme d'interaction entre noyaux est considéré comme une constante. Cette approximation permet d'éliminer des termes de l'équation de Schrödinger. L'Hamiltonien est devenu relatif juste aux électrons :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (34)$$

L'équation 26 s'écrit alors :

$$H_e \Psi_e(r) = E_e \Psi_e(r) \quad (35)$$

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer simplifie l'équation de Schrödinger par rapport à l'équation de base, la solution analytique de cette équation reste toujours impossible car nous sommes toujours devant un problème à N corps.

6.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

6.3.1. Principe

D'autres méthodes ont été aussi développées pour aller au-delà de l'approximation de Hartree-Fock et prendre en compte les effets des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : Density Functional Theory) est l'une de ces méthodes. Cette méthode a été introduite en 1964 par Pierre Hohenberg et Walter Kohn [78]. Donc, Hohenberg et Kohn ont démontré par cette théorie que la fonction d'onde compliquée à plusieurs corps peut être remplacée par une densité beaucoup plus simple. La théorie de la fonctionnelle de densité fournit une fonction simple de 3 coordonnées spatiales (x, y et z) au lieu de la fonction d'onde qui dépend de N variables, où N est le nombre total d'électrons dans le système.

Dans ce contexte, Hohenberg-Kohn ont prouvé deux théorèmes mathématiques fondamentaux. Le premier énonce que : L'énergie de l'état fondamental issue de l'équation de Schrödinger est une fonction unique de la densité électronique. Ce théorème introduit la fonction d'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ qui relie la densité électronique $\rho(r)$ à l'énergie totale du système, qui est exprimée comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{n-e}[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + E_{n-e}[\rho(\vec{r})] \quad (36)$$

Où la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ contient les informations sur les énergies cinétiques et les interactions électron-électron. L'interaction coulombienne entre l'électron et les noyaux est traitée comme un potentiel externe $\hat{V}_{ext}$. La fonctionnelle d'énergie totale peut s'écrire :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (37)$$

où

$$E_{n-e}[\rho(\vec{r})] = \int \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (38)$$

Le deuxième théorème de Hohenberg -Kohn définit une propriété importante de la fonction. Il stipule que : la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs électrons possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules à l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (39)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn sont extrêmement puissants car ils accordent une densité d'état fondamental qui contient toutes les informations possibles sur le système. Par conséquent, ils ne fournissent pas un moyen de calculer la densité de l'état fondamental du système en raison du manque de connaissance de la forme fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$. Environ un an après la publication de la méthode de DFT par Hohenberg-Kohn , Kohn-Sham [79] ont pu mettre en place les équations mathématiques nécessaires aux calculs DFT.

6.3.2. Approche Kohn et Sham

Kohn et Sham (KS) [79] ont proposé une approche qui consiste à remplacer le système de N électrons interagissant entre eux ; impossible à résoudre analytiquement, par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. Cette approche appelée KS a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules.

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle de l'énergie totale de Kohn-Sham comme suit :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + v_{xc}(r) \right) \phi'_i = \varepsilon \phi_i \quad (40)$$

Où ϕ sont les orbitales de Kohn-Sham et la densité électronique est exprimée par :

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (41)$$

Les termes du côté gauche de l'équation (40) sont l'énergie cinétique du système de référence sans interaction, le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, respectivement. ε est l'énergie de l'orbitale de Kohn-Sham. En outre, le potentiel d'échange-corrélation est donné par :

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} \quad (42)$$

où $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation qui sera discutée plus tard. De plus, nous pouvons définir un potentiel effectif (v_{eff}) qui est :

$$v_{eff} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (43)$$

Cela permet de réécrire l'équation (40) sous une la forme suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}\right)\phi_i = \varepsilon\phi_i \quad (44)$$

Avec ε : est l'énergie de l'orbitale de Kohn-Sham.

Il s'agit clairement d'une équation à particule unique de type Hartree-Fock qui doit être résolue de manière itérative. Enfin, l'énergie totale peut être déterminée à partir de la densité résultante en utilisant la relation suivante :

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(r)\rho(r)dr \quad (45)$$

La méthode de Kohn-Sham est une approche puissante pour obtenir une densité précise de l'état fondamental. Par conséquent, définir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ rappelle le plus grand défi de la DFT de Kohn-Sham. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation est relativement basé sur un certain nombre d'approximations qui peuvent donner des résultats assez précis comme les approximations LDA (Approximation de la densité locale) et GGA (Approximation du gradient généralisé). Nous allons décrire quelques approximations utilisées pour déterminer ce potentiel.

6.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Dans un premier temps, pour simplifier, l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite comme la somme de deux parties : le terme d'échange pur et le terme de corrélation pur :

$$E_{xc}(n) = E_x(r) + E_c(n) \quad (46)$$

La meilleure compréhension de la fonctionnelle de corrélation d'échange exacte peut être obtenue par la meilleure approximation. Les deux approximations populaires de densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) seront discutées ici.

6.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale [80], notée $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est une simple approximation pour déterminer l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. Elle repose sur le principe de

considérer la densité d'électrons comme une quantité localement uniforme en un point (r), variant lentement en fonction de r . Autrement dit, cette approximation traite un système non homogène comme étant localement homogène.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (47)$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ décrit l'énergie d'échange-corrélation pour une particule dans un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$. Le terme d'énergie d'échange peut être calculé exactement pour l'approximation LDA par la formule [80]:

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (48)$$

Tandis que l'énergie de corrélation est calculée à l'aide de simulations Monte Carlo de gaz d'électrons uniformes [81]. Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir du LDA fonctionne bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme ou varie lentement. Cependant, l'approximation LDA est insuffisante dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques fortement variables et pour les métaux de transition.

6.3.3.2. Approximation du gardien généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [82], notée $E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ est une amélioration de l'approximation de la densité locale (LDA). Elle consiste à prendre en compte que la densité électronique n'est pas réellement homogène. Elle permet d'inclure la densité électronique, $\rho(\vec{r})$ et son gradient, $\nabla\rho(\vec{r})$ dans les calculs afin de déterminer des quantités plus réelles et plus exactes de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit donc comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (49)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]\rho(\vec{r})$ décrit l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'approximation GGA donne de meilleurs résultats que l'approximation LDA pour les énergies totales d'un système. Il existe une grande variété de fonctionnelles GGA telles que PBE[83] qui fournit plusieurs améliorations pour les systèmes périodiques, et est généralement utilisée pour les solides, et PBE-sol [84] qui est conçue pour améliorer les propriétés d'équilibre et les énergies de surface. D'autre part, les fonctionnelles GGA ne sont

pas considérées comme des méthodes non-locales puisqu'elles ne dépendent que de la densité en un point donné r . Ainsi, en raison du caractère local, l'approximation GGA ne parvient pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions liées à des corrélations d'électrons à longue distance et surestime parfois l'énergie de la bande interdite. D'autres améliorations de cette fonctionnelle de corrélation peuvent être apportées en utilisant l'approximation TB-mBJ, (en anglais TB-mBJ : Tran-Blaha modified Becke-Johnson).

6.3.3.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Dans les calculs, nous utilisons souvent la méthode DFT avec GGA et LDA pour étudier les structures électroniques des matériaux. Mais ces deux approximations sous-estiment la bande interdite des semi-conducteurs et des isolants. Pour cette raison, Becke et Johnson [85] ont proposé une nouvelle version du potentiel d'échange (BJ) qui permet d'améliorer les résultats de l'énergie de la bande interdite.

En 2009, Tran et Blaha [86] ont modifié et publié le potentiel de Becke et Johnson et il est devenu le potentiel de Becke et Johnson modifié (TB-mBJ). Cette modification qui permet de calculer les énergies du gap avec une grande précision et plus proche des résultats expérimentaux. Le potentiel de Becke et Johnson modifié proposé par Tran et Blaha (TB-mBJ) est :

$$U_{\chi,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{\chi,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (50)$$

où : $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité électronique, $t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r)$, est l'énergie cinétique de la densité électronique et $U_{\chi,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR)[87] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange, $U_{\chi,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right)$, l'indice σ est la notation de spin. Le terme x_{σ} a été déterminé à partir de $\rho(r), \nabla \rho_{\sigma}(r), \nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$, tandis que le terme b_{σ} a été déterminé au moyen de la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{\chi_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right] \quad (51)$$

où c : est calculée par l'équation suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{\nabla \rho(r)}{\rho(r)} d^3r \right)^{1/2} \quad (52)$$

où α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ et V_{cell} est le volume de la maille élémentaire.

L'approximation mBJ s'est avérée reproduire des valeurs précises de la bande interdite des semi-conducteurs en bon accord avec les mesures expérimentales pour de nombreux semi-conducteurs et isolants.

6.3.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, numériquement, il est nécessaire de calculer les éléments de la matrice de l'opérateur de Hamilton pour un ensemble de bases donné. Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre ces équations. Les calculs dans ce travail, ils sont basés sur la méthode FP-LAPW (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen[88].

6.3.4.1. La méthode FP-LAPW

La méthode « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) » développée par Andersen [88] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I : correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas, de rayon R_{mt} ($mt = \text{muffin tin}$), ou on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires.

La région II : est la région interstitielle entre les sphères. Elle est décrite par une expansion d'ondes planes. Les deux types de région, représentées schématiquement sur la Figure I.10. La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} \times K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes. Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (FP = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

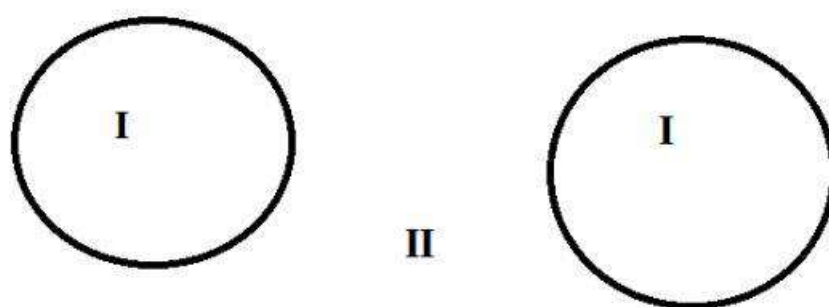


Figure I. 10: Partition de la maille unitaire en sphères atomiques I et en région interstitielle II [89].

Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k, développé par Blaha et Schwarz depuis 1990 à l'Institut de Chimie des Matériaux de Vienne.

6.3.5. Le logiciel de calcul WIEN2k

Le code WIEN2k [89] basé sur la méthode FP-LAPW est utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham pour le présent travail. Sa première version publique a été publiée par P. Blaha et K. Schwarz en 1990. Il est en cours de développement jusqu'à présent. Il y a deux parties principales du code WIEN2k pour effectuer des calculs sur un solide cristallin particulier comme indiqué dans la figure ci-dessous. Ce sont l'initialisation et le cycle de champ auto-consistant (SCF). Chacune de ces parties comporte de nombreux programmes indépendants reliés par des « scripts shells » (un script shell est un programme informatique développé pour fonctionner dans un shell Unix, un interpréteur de commandes). Il existe plusieurs autres outils analytiques permettant de déterminer un grand nombre de propriétés physiques, par exemple la densité de charge, la structure de bande, les propriétés élastiques, etc.

La première section initialise le calcul en générant le fichier de structure et en calculant les distances de plus proche voisinage. Elle vérifie également si les sphères en fer blanc se chevauchent. Ensuite, un nouveau fichier de structure est généré en supportant le groupe spatial donné. Ensuite, les opérations de symétrie sont effectuées et le maillage k est obtenu dans la zone de Brillouin complète. Enfin, il estime la densité d'essai d'entrée pour les itérations. Le deuxième cycle SCF construit le potentiel à partir de la densité d'essai d'entrée pour les équations de Kohn-Sham. Il donne les vecteurs propres et les valeurs propres après un cycle complet. Les dernières densités de charge de valence et de noyau sont calculées par intégration sur tous les états de valence et de noyau respectivement. Elles sont ensuite

additionnées pour donner une nouvelle densité de charge électronique. Elle est ensuite comparée à l'ancienne densité de charge précédente. Si les deux sont identiques, le cycle SCF converge avec succès. Sinon, le même cycle est répété avec la nouvelle densité électronique comme paramètre d'entrée jusqu'à ce que le cycle SCF soit convergé. Après la convergence du cycle SCF, on peut calculer les propriétés physiques souhaitées. Toutes les étapes de calcul sont résumées dans la figure I.11.

Les résultats obtenus avec WIEN2k sont considérés comme les plus précis, bien qu'ils soient les plus coûteux en termes de calcul. Pour les systèmes avec un petit nombre d'atomes, il se comporte très bien. Cependant, pour les supercellules avec un grand nombre d'atomes, il prend beaucoup de temps.

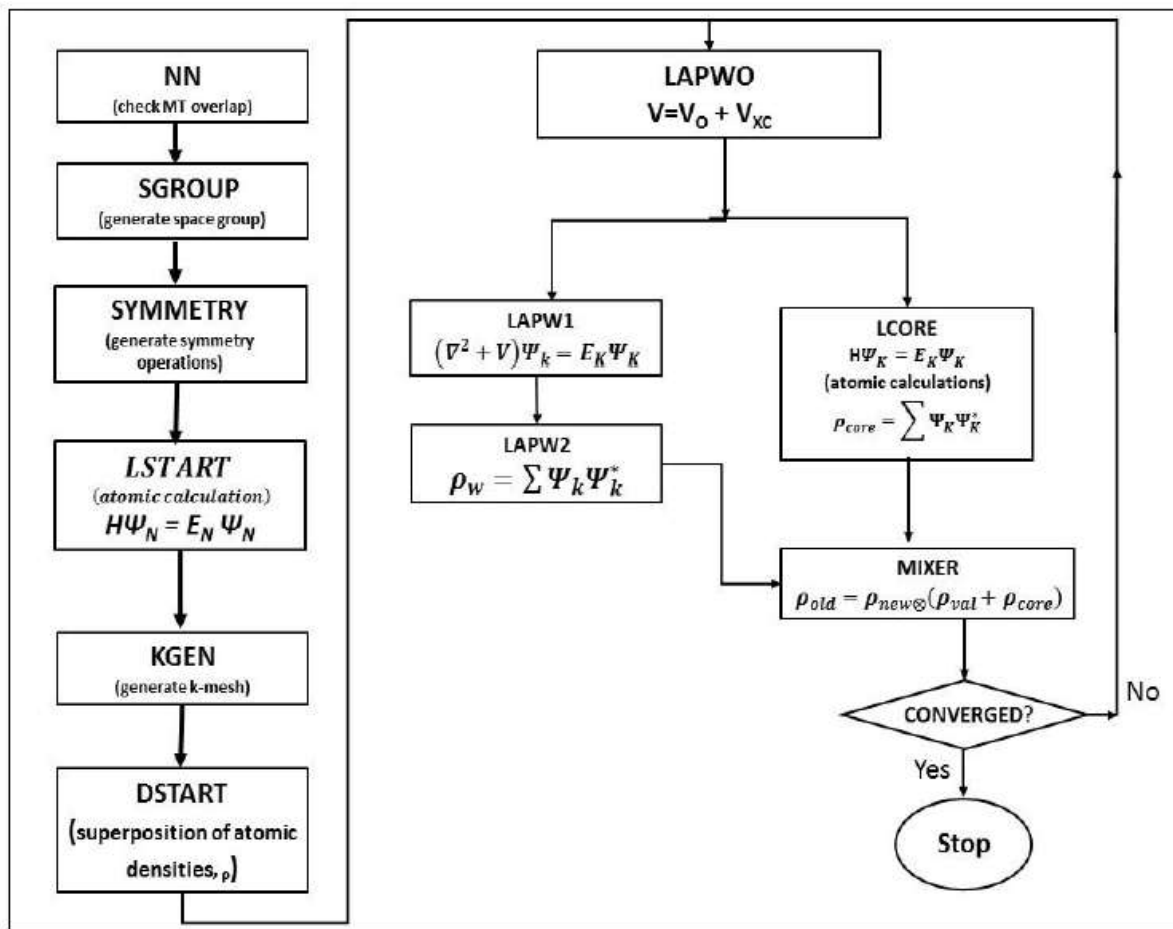


Figure I. 11: Organigramme du code WIEN2K [89].

Une fois le calcul est terminé, on peut calculer les propriétés physiques suivantes :

6.3.5.1. Propriétés structurales

L'influence du dopage sur le paramètre de maille a été ajustée avec l'équation (6) des états de Murnaghan pour obtenir les meilleurs paramètres optimaux du réseau [90]. L'équation est donnée ci-dessous :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (53)$$

où E_0 , et V_0 sont respectivement l'énergie totale à l'équilibre et le volume du système, B_0 , et B'_0 sont respectivement le module de masse et sa dérivée à pression nulle.

6.3.5.2. Structure de bandes

Comme nous l'avons vu précédemment, la description des propriétés de l'électron est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (54)$$

Sous un potentiel périodique et en tenant compte de la périodicité du réseau, cette équation peut être réécrite comme suit [91]:

$$H\psi = H\psi_{k+G} = E(k)\psi_{k+G} \quad (55)$$

où le vecteur d'onde G est décrit par $G = hg_1 + kg_2 + lg_3$, les g_i sont les vecteurs de base et h, k et l sont les indices de Miller. $E(k)$ représente la dispersion d'un électron libre qui décrit comment l'énergie d'un électron varie en fonction du vecteur d'onde du cristal. En considérant l'invariance par translation dans l'espace réciproque, la relation de dispersion électronique peut être définie comme suit :

$$E_k = \frac{\hbar^2 |k|^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G|^2 \quad (56)$$

L'ensemble des courbes $E(k)$ constitue les courbes de dispersion des électrons dans le cristal et aussi nommée structure de bandes.

Ainsi, en raison de la périodicité de $E(k)$, il suffit de décrire $E(k)$ dans la première zone de Brillouin pour le décrire dans tout le réseau périodique. La surface d'énergie $E(k)$ est représentée sur la figure II. 12 qui fait référence à la structure de bande. La structure de bande donne des informations sur la valeur et la nature (directe ou indirecte) de la bande interdite fondamentale.

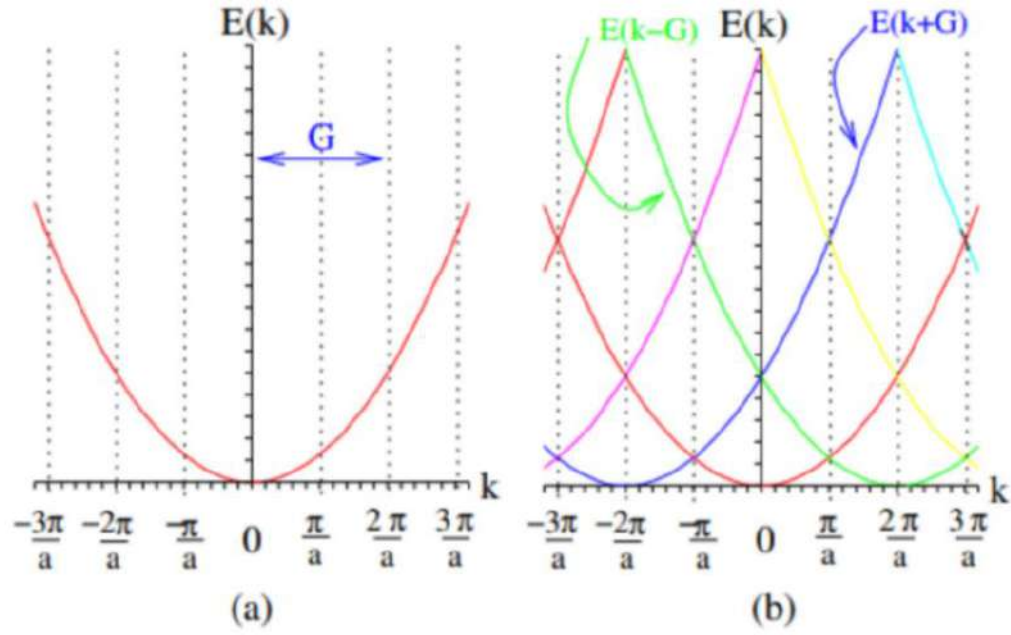


Figure I. 12: Diagrammes de structure de bande simple pour un solide périodique a) zone unidimensionnelle et b) zone répétée.

6.3.5.3. Densité d'états

La densité d'états (DOS : Density of states) mesure le nombre d'états électroniques différents à un niveau d'énergie particulier que les électrons sont autorisés à occuper (le nombre d'états électroniques par unité de volume par unité d'énergie) [92]. Le nombre d'états atteint par un système quantique est le nombre possible d'états disponibles. En tenant compte de la dégénérescence du spin, le nombre total (N) d'états peut être écrit comme suit :

$$N = \frac{V_{system}}{V_{single-state}} \times 2 \quad (57)$$

Où V_{system} est le volume du système, $V_{single-state}$ est le volume d'un état unique de ce système, un facteur de 2 est ajouté pour tenir compte des deux spins électroniques possibles. À un niveau d'énergie spécifique, un DOS élevé démontre qu'il existe de nombreux états électroniques disponibles pour l'occupation, alors que dans un niveau d'énergie où aucun état ne peut être occupé, le DOS est égal à zéro. Le DOS est réalisé par l'intégration de la surface d'énergie $E(k)$ sur la première zone de Brillouin (BZ) comme :

$$Dos(E) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \delta(E - E(K_i)) \quad (58)$$

$E(k)$ décrit les niveaux d'énergie accessibles que les électrons peuvent occuper en chaque point k de la zone de Brillouin (BZ) électronique.

Ainsi, la densité d'états par unité de volume et par unité d'énergie s'exprime comme suit :

□ Pour la bande de valence :

$$Dos(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_v - E} \quad (59)$$

□ Pour la bande de conduction :

$$Dos(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_c} \quad (60)$$

La contribution d'un atome et d'une orbitale particulière à la DOS totale peut être vue par le tracé de la densité partielle d'états (PDOS). Dans l'étude expérimentale, la DOS de la bande de conduction peut être étudiée par EELS à haute résolution énergétique, tandis que la DOS de la bande de valence est obtenue par spectroscopie d'émission de rayons X (XES).

6.3.5.4. Fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau sont définies comme l'interaction entre un solide et le rayonnement électromagnétique. Cette réponse peut être détaillée par la fonction diélectrique complexe, $\varepsilon(\omega)$ suivante [93]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (61)$$

où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, respectivement.

$\varepsilon_1(\omega)$ représente l'énergie stockée d'un milieu ou d'un matériau qui est disponible pour être cédée, $\varepsilon_2(\omega)$ exprime la capacité d'absorption de ce composé. Cette dernière correspond à des transitions entre les états d'énergies inoccupés et occupés selon l'équation suivante :

$$\text{Im } \varepsilon(\omega) = \varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{ij} \int \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (62)$$

où M est la matrice dipolaire, e et m sont la charge et la masse de l'électron, respectivement, ω est la fréquence du photon incident, f_i est la fonction de distribution de Fermi de l'état i , E_i est l'énergie électronique de l'état i .

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être exprimée en fonction de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig [93] :

$$\text{Re } \varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (63)$$

Où P est la valeur principale de l'intégrale de Cauchy.

A partir des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, nous pouvons déterminer d'autres propriétés optiques, comme la réflectance, $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption, $\alpha(\omega)$ en utilisant les relations suivantes [93] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega(\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega))^{\frac{1}{2}} \quad (64)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (65)$$

7. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu général sur les couches minces, les semi-conducteurs et une étude bibliographique a été faite sur les oxydes pérovskites, et en particulier sur les BaSnO₃. Nous avons aussi décrit les différentes méthodes expérimentales et théoriques que nous avons utilisées dans nos recherches. Dans la partie expérimentale, nous avons présenté les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de nos couches minces. Dans la partie théorique, nous avons présenté la théorie fonctionnelle de la densité qui est principalement basée sur l'équation de Schrödinger. Une définition des différents modèles utilisés pour résoudre l'équation de Schrödinger a été présentée, en terminant par l'équation de Kohn-sham, une équation de Schrödinger sans interaction pour un électron. La théorie fonctionnelle de la densité est basée sur cette équation et les deux théorèmes donnés par Hohenberg et Kohn. Ainsi, la DFT est mise en œuvre dans différents codes utilisés pour les propriétés théoriques destinées à l'étude des matériaux et des densités de charge et une description du code WIEN2K utilisé dans cette thèse a été aussi expliquée.

Références:

- [1] Metal Based Thin Films for Electronics. Accessed: Jan. 09, 2023. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Metal_Based_Thin_Films_for_Electronics.html?id=Fy7WwGARYIEC
- [2] S. Abdullahi, 'RF Sputtered Zinc Oxide (ZnO) Thin Films: A Review', vol. 2, 2019.
- [3] S. L. Brantley, J. D. Kubicki, and A. F. White, Eds., Kinetics of Water-Rock Interaction. New York, NY: Springer New York, 2008. doi: 10.1007/978-0-387-73563-4.
- [4] D.-K. Seo and R. Hoffmann, 'Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials', Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta), vol. 102, no. 1–6, pp. 23–32, Jun. 1999, doi: 10.1007/s002140050469.
- [5] J. Amri, 'Étude de l'influence des états de surface industriels des aciers inoxydables sur les propriétés semi-conductrices des films passifs', 2006, doi: 10.13140/RG.2.1.2084.0085.
- [6] T. Ishihara, 'Inorganic Perovskite Oxides', in Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, S. Kasap and P. Capper, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 1–1. doi: 10.1007/978-3-319-48933-9_59.
- [7] V. M. Goldschmidt, 'Die Gesetze der Krystallochemie', Naturwissenschaften, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, May 1926, doi: 10.1007/BF01507527.
- [8] 'L. Pauling, The chemical bond, , 1967. - Google Scholar'. https://scholar.google.com/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=L.+Pauling%2C+The+chemical+bond%2C+%2C+1967.&btnG= (accessed Jul. 23, 2021).
- [9] V.-H. Nguyen et al., 'Perovskite oxide-based photocatalysts for solar-driven hydrogen production: Progress and perspectives', Solar Energy, vol. 211, pp. 584–599, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.09.078.
- [10] N. A. Baharuddin, A. Muchtar, and M. R. Somalu, 'Short review on cobalt-free cathodes for solid oxide fuel cells', International Journal of Hydrogen Energy, vol. 42, no. 14, pp. 9149–9155, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.097.
- [11] S. Afroze, A. Karim, Q. Cheok, S. Eriksson, and A. K. Azad, 'Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review', Front. Energy, vol. 13, no. 4, pp. 770–797, Dec. 2019, doi: 10.1007/s11708-019-0651-x.

- [12] A. Jun, J. Kim, J. Shin, and G. Kim, 'Perovskite as a Cathode Material: A Review of its Role in Solid-Oxide Fuel Cell Technology', *ChemElectroChem*, vol. 3, no. 4, pp. 511–530, Apr. 2016, doi: 10.1002/celec.201500382.
- [13] H. Nan, X. Hu, and H. Tian, 'Recent advances in perovskite oxides for anion-intercalation supercapacitor: A review', *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 94, pp. 35–50, May 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2019.01.033.
- [14] H. P. Duong et al., 'Z-scheme water splitting by microspherical Rh-doped SrTiO₃ photocatalysts prepared by a spray drying method', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 252, pp. 222–229, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.04.009.
- [15] R. Han, M. A. Melo, Z. Zhao, Z. Wu, and F. E. Osterloh, 'Light Intensity Dependence of Photochemical Charge Separation in the BiVO₄/Ru-SrTiO₃:Rh Direct Contact Tandem Photocatalyst for Overall Water Splitting', *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 18, pp. 9724–9733, May 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c00772.
- [16] L. An, M. Kitta, A. Iwase, A. Kudo, N. Ichikuni, and H. Onishi, 'Photoexcited Electrons Driven by Doping Concentration Gradient: Flux-Prepared NaTaO₃ Photocatalysts Doped with Strontium Cations', *ACS Catal.*, vol. 8, no. 10, pp. 9334–9341, Oct. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02437.
- [17] S. S. Shin et al., 'Improved Quantum Efficiency of Highly Efficient Perovskite BaSnO₃-Based Dye-Sensitized Solar Cells', *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1027–1035, Feb. 2013, doi: 10.1021/nn305341x.
- [18] A. A. Kumar, A. Kumar, and J. K. Quamara, 'Cetyltrimethyl ammonium bromide stabilized lanthanum doped SrSnO₃ nanoparticle photoanode for dye sensitized solar cell application', *Solid State Communications*, vol. 269, pp. 6–10, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ssc.2017.10.007.
- [19] A. A. Kumar, A. Kumar, and J. K. Quamara, 'Cetyltrimethyl ammonium bromide stabilized lanthanum doped SrSnO₃ nanoparticle photoanode for dye sensitized solar cell application', *Solid State Communications*, vol. 269, pp. 6–10, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ssc.2017.10.007.
- [20] Y. Li, H. Zhang, B. Guo, and M. Wei, 'Enhanced efficiency dye-sensitized SrSnO₃ solar cells prepared using chemical bath deposition', *Electrochimica Acta*, vol. 70, pp. 313–317, May 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.078.
- [21] G. Liu et al., 'Structure evolution, ferroelectric properties, and energy storage performance of CaSnO₃ modified BaTiO₃-based Pb-free ceramics', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 826, p. 154160, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154160.

- [22] Y. H. Ochoa-Muñoz, R. Mejía de Gutiérrez, J. E. Rodríguez-Páez, I. Gràcia, and S. Vallejos, ‘Gas Sensors Based on Porous Ceramic Bodies of MSnO_3 Perovskites ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Zn}$): Formation and Sensing Properties towards Ethanol, Acetone, and Toluene Vapours’, *Molecules*, vol. 27, no. 9, p. 2889, Apr. 2022, doi: 10.3390/molecules27092889.
- [23] F. Zhong, H. Zhuang, Q. Gu, and J. Long, ‘Structural evolution of alkaline earth metal stannates MSnO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) photocatalysts for hydrogen production’, *RSC Adv.*, vol. 6, no. 48, pp. 42474–42481, 2016, doi: 10.1039/C6RA05614H.
- [24] C. Gómez-Solís et al., ‘Efficient photocatalytic activity of MSnO_3 ($\text{M}: \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) stannates for photoreduction of 4-nitrophenol and hydrogen production under UV light irradiation’, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 371, pp. 365–373, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.11.039.
- [25] J. Cerdà, J. Arbiol, G. Dezanneau, R. Díaz, and J. R. Morante, ‘Perovskite-type BaSnO_3 powders for high temperature gas sensor applications’, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 84, no. 1, pp. 21–25, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0925-4005(02)00005-9.
- [26] A. Roy, P. P. Das, P. Selvaraj, S. Sundaram, and P. S. Devi, ‘Perforated BaSnO_3 Nanorods Exhibiting Enhanced Efficiency in Dye Sensitized Solar Cells’, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 3299–3310, Mar. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03479.
- [27] N. Purushothamreddy, M. Kovendhan, R. K. Dileep, G. Veerappan, K. S. Kumar, and D. P. Joseph, ‘Synthesis and characterization of nanostructured La-doped BaSnO_3 for dye-sensitized solar cell application’, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 250, p. 123137, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123137.
- [28] F. Zhong, H. Zhuang, Q. Gu, and J. Long, ‘Structural evolution of alkaline earth metal stannates MSnO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) photocatalysts for hydrogen production’, *RSC Adv.*, vol. 6, no. 48, pp. 42474–42481, 2016, doi: 10.1039/C6RA05614H.
- [29] G. Larramona, C. Gutiérrez, I. Pereira, M. R. Nunes, and F. M. A. da Costa, ‘Characterization of the mixed perovskite $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ by electrolyte electroreflectance, diffuse reflectance, and X-ray photoelectron spectroscopy’, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 85, no. 4, p. 907, 1989, doi: 10.1039/f19898500907.
- [30] H. Mizoguchi, H. W. Eng, and P. M. Woodward, ‘Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn^{4+} or Sb^{5+} ’, *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 5, pp. 1667–1680, Mar. 2004, doi: 10.1021/ic034551c.

- [31] H. Mizoguchi, P. M. Woodward, C.-H. Park, and D. A. Keszler, ‘Strong Near-Infrared Luminescence in BaSnO₃’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 31, pp. 9796–9800, Aug. 2004, doi: 10.1021/ja048866i.
- [32] K. Momma and F. Izumi, ‘VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data’, *J Appl Crystallogr*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec. 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [33] H. Mizoguchi, H. W. Eng, and P. M. Woodward, ‘Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺’, *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 5, pp. 1667–1680, Mar. 2004, doi: 10.1021/ic034551c.
- [34] W.-J. Lee et al., ‘Transparent Perovskite Barium Stannate with High Electron Mobility and Thermal Stability’, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 47, no. 1, pp. 391–423, Jul. 2017, doi: 10.1146/annurev-matsci-070616-124109.
- [35] H. J. Kim et al., ‘High Mobility in a Stable Transparent Perovskite Oxide’, *Appl. Phys. Express*, vol. 5, no. 6, p. 061102, May 2012, doi: 10.1143/APEX.5.061102.
- [36] H. J. Kim et al., ‘Physical properties of transparent perovskite oxides (Ba,La)SnO₃ with high electrical mobility at room temperature’, *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 16, p. 165205, Oct. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.165205.
- [37] K. Krishnaswamy, L. Bjaalie, B. Himmetoglu, A. Janotti, L. Gordon, and C. G. Van de Walle, ‘BaSnO₃ as a channel material in perovskite oxide heterostructures’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 8, p. 083501, Feb. 2016, doi: 10.1063/1.4942366.
- [38] K. Fujiwara, K. Nishihara, J. Shiogai, and A. Tsukazaki, ‘Enhanced electron mobility at the two-dimensional metallic surface of BaSnO₃ electric-double-layer transistor at low temperatures’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 20, p. 203503, May 2017, doi: 10.1063/1.4983611.
- [39] J. Yue, A. Prakash, M. C. Robbins, S. J. Koester, and B. Jalan, ‘Depletion Mode MOSFET Using La-Doped BaSnO₃ as a Channel Material’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 25, pp. 21061–21065, Jun. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b05229.
- [40] Q. Liu et al., ‘Composition dependent metal-semiconductor transition in transparent and conductive La-doped BaSnO₃ epitaxial films’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 24, p. 241901, Dec. 2012, doi: 10.1063/1.4770299.
- [41] Q. Liu, J. Dai, Z. Liu, X. Zhang, G. Zhu, and G. Ding, ‘Electrical and optical properties of Sb-doped BaSnO₃ epitaxial films grown by pulsed laser deposition’, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, no. 45, p. 455401, Nov. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/45/455401.

- [42] Q. Liu et al., 'Optical and transport properties of Gd doped BaSnO₃ epitaxial films', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 647, pp. 959–964, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.014.
- [43] B. Li, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Liu, and L. Geng, 'Highly conductive Nb doped BaSnO₃ thin films on MgO substrates by pulsed laser deposition', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 680, pp. 343–349, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.157.
- [44] F.-Y. Fan et al., 'Excellent structural, optical, and electrical properties of Nd-doped BaSnO₃ transparent thin films', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 113, no. 20, p. 202102, Nov. 2018, doi: 10.1063/1.5063538.
- [45] Q. Liu, F. Jin, G. Gao, B. Li, Y. Zhang, and Q. Liu, 'Transparent and conductive Ta doped BaSnO₃ films epitaxially grown on MgO substrate', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 684, pp. 125–131, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.157.
- [46] B. Li, Y. Zhang, Z. Liu, and L. Geng, 'Structural, electrical, and optical properties of Ba_{1-x}Sm_xSnO₃ epitaxial thin films on MgO substrates by pulsed laser deposition', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 708, pp. 1117–1123, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.03.116.
- [47] K. K. James, P. S. Krishnaprasad, K. Hasna, and M. K. Jayaraj, 'Structural and optical properties of La-doped BaSnO₃ thin films grown by PLD', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 76, pp. 64–69, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jpcs.2014.07.024.
- [48] L. Zhu et al., 'Performance enhancement of perovskite solar cells using a La-doped BaSnO₃ electron transport layer', *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 7, pp. 3675–3682, 2017, doi: 10.1039/C6TA09689A.
- [49] A. V. Sanchela et al., 'Buffer layer-less fabrication of a high-mobility transparent oxide semiconductor, La-doped BaSnO₃', *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 19, pp. 5797–5802, 2019, doi: 10.1039/C8TC06177G.
- [50] Z. Wang, H. Paik, Z. Chen, D. A. Muller, and D. G. Schlom, 'Epitaxial integration of high-mobility La-doped BaSnO₃ thin films with silicon', *APL Materials*, vol. 7, no. 2, p. 022520, Feb. 2019, doi: 10.1063/1.5054810.
- [51] I. A. Alagdal and A. R. West, 'Oxygen stoichiometry, conductivity and gas sensing properties of BaSnO₃', *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 21, pp. 4770–4777, 2016, doi: 10.1039/C6TC01007E.
- [52] L. M. Cavanagh, P. Smith, and R. Binions, 'BaSnO₃ Thick Film as a Carbon Dioxide Sensor', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 3, pp. J67–J71, 2012, doi: 10.1149/2.050203jes.

- [53] U. Lampe, J. Gerblinger, and H. Meixner, 'Carbon-monoxide sensors based on thin films of BaSnO₃', *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 25, no. 1–3, pp. 657–660, Apr. 1995, doi: 10.1016/0925-4005(95)85145-3.
- [54] A. Marikutsa, M. Rumyantseva, A. Baranchikov, and A. Gaskov, 'Nanocrystalline BaSnO₃ as an Alternative Gas Sensor Material: Surface Reactivity and High Sensitivity to SO₂', *Materials*, vol. 8, no. 9, pp. 6437–6454, Sep. 2015, doi: 10.3390/ma8095311.
- [55] B. B. N. Anchal, P. Singh, and R. Pyare, 'Fabrication of Single Phase Barium Stannate (BaSnO₃) Thin Film for Methane Sensing', *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, pp. 1310–1316, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.594.
- [56] S. Upadhyay and P. Kavitha, 'Lanthanum doped barium stannate for humidity sensor', *Materials Letters*, vol. 61, no. 8–9, pp. 1912–1915, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.154.
- [57] U. Lampe, J. Gerblinger, and H. Meixner, 'Nitrogen oxide sensors based on thin films of BaSnO₃', *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 26, no. 1–3, pp. 97–98, Jan. 1995, doi: 10.1016/0925-4005(94)01565-Y.
- [58] B. Ostrick, M. Fleischer, U. Lampe, and H. Meixner, 'Preparation of stoichiometric barium stannate thin films: Hall measurements and gas sensitivities', *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 44, no. 1–3, pp. 601–606, Oct. 1997, doi: 10.1016/S0925-4005(97)00141-X.
- [59] J. Cerdà, J. Arbiol, G. Dezanneau, R. Díaz, and J. R. Morante, 'Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications', *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 84, no. 1, pp. 21–25, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0925-4005(02)00005-9.
- [60] X. Chu, 'Dilute CH₃SH-sensing characteristics of BaSnO₃ thick film sensor', *Materials Science and Engineering: B*, vol. 106, no. 3, pp. 305–307, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.mseb.2003.10.001.
- [61] F. Zhong, H. Zhuang, Q. Gu, and J. Long, 'Structural evolution of alkaline earth metal stannates MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts for hydrogen production', *RSC Adv.*, vol. 6, no. 48, pp. 42474–42481, 2016, doi: 10.1039/C6RA05614H.
- [62] W. Zhang, J. Tang, and J. Ye, 'Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts', *J. Mater. Res.*, vol. 22, no. 7, pp. 1859–1871, Jul. 2007, doi: 10.1557/jmr.2007.0259.
- [63] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, and S. Doeuff, 'The chemistry of the sol-gel process', *Solid State Ionics*, vol. 32–33, pp. 633–638, Feb. 1989, doi: 10.1016/0167-2738(89)90338-X.

- [64] F. Choueikani, 'Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés', phdthesis, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2008. Accessed: Apr. 25, 2022. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00382361>
- [65] S. F. Kistler and P. M. Schweizer, Eds., *Liquid Film Coating*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. doi: 10.1007/978-94-011-5342-3.
- [66] C. G. Pope, 'X-Ray Diffraction and the Bragg Equation', *J. Chem. Educ.*, vol. 74, no. 1, p. 129, Jan. 1997, doi: 10.1021/ed074p129.
- [67] P. Scherrer, 'Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen', in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912, pp. 387–409. doi: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- [68] H. M. Rietveld, 'Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement', *Acta Cryst*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, Jan. 1967, doi: 10.1107/S0365110X67000234.
- [69] R. A. Young and D. B. Wiles, 'Profile shape functions in Rietveld refinements', *J Appl Crystallogr*, vol. 15, no. 4, pp. 430–438, Aug. 1982, doi: 10.1107/S002188988201231X.
- [70] B. H. Toby, 'EXPGUI , a graphical user interface for GSAS', *J Appl Crystallogr*, vol. 34, no. 2, pp. 210–213, Apr. 2001, doi: 10.1107/S0021889801002242.
- [71] G. Garnow, 'THE EXCLUSION PRINCIPLE', *SCIENTIFIC AMERICAN*, p. 18, 1959.
- [72] B. R. Holstein, 'The van der Waals interaction', *American Journal of Physics*, vol. 69, no. 4, pp. 441–449, Apr. 2001, doi: 10.1119/1.1341251.
- [73] B. Poyet, 'Conception d'un microscope à force atomique métrologique', p. 265.
- [74] D. F. Swinehart, 'The Beer-Lambert Law', *J. Chem. Educ.*, vol. 39, no. 7, p. 333, Jul. 1962, doi: 10.1021/ed039p333.
- [75] J. Tauc, 'Band tails in amorphous semiconductors', *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 97–98, pp. 149–154, Dec. 1987, doi: 10.1016/0022-3093(87)90035-4.
- [76] E. Schrödinger, 'Quantisierung als Eigenwertproblem', *Ann. Phys.*, vol. 385, no. 13, pp. 437–490, 1926, doi: 10.1002/andp.19263851302.
- [77] M. Born, J. R. Oppenheimer, and A. Physik, 'On the Quantum Theory of Molecules', p. 32.
- [78] P. Hohenberg and W. Kohn, 'Inhomogeneous Electron Gas', *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.

- [79] W. Kohn and L. J. Sham, ‘Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects’, *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [80] K. Fukui and B. Pullman, Eds., *Horizons of Quantum Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1980. doi: 10.1007/978-94-009-9027-2.
- [81] D. M. Ceperley and B. J. Alder, ‘Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, Aug. 1980, doi: 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [82] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, ‘Generalized Gradient Approximation Made Simple’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [83] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, ‘Generalized Gradient Approximation Made Simple’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [84] J. P. Perdew et al., ‘Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 13, p. 136406, Apr. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
- [85] A. D. Becke and E. R. Johnson, ‘A simple effective potential for exchange’, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 22, p. 221101, Jun. 2006, doi: 10.1063/1.2213970.
- [86] F. Tran and P. Blaha, ‘Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, Jun. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [87] A. D. Becke and M. R. Roussel, ‘Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model’, *Phys. Rev. A*, vol. 39, no. 8, pp. 3761–3767, Apr. 1989, doi: 10.1103/PhysRevA.39.3761.
- [88] O. K. Andersen, ‘Linear methods in band theory’, *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 8, pp. 3060–3083, Oct. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.12.3060.
- [89] D. K. Schwarz, ‘An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties’.
- [90] V. G. Tyuterev and N. Vast, ‘Murnaghan’s equation of state for the electronic ground state energy’, *Computational Materials Science*, vol. 38, no. 2, pp. 350–353, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.commatsci.2005.08.012.
- [91] M. S. Dresselhaus, ‘SOLID STATE PHYSICS PART I’.

- [92] H. J. Goldsmid, ‘Solid State Theory’, Phys. Bull., vol. 14, no. 12, pp. 336–336, Dec. 1963, doi: 10.1088/0031-9112/14/12/006.
- [93] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, ‘Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method’, Computer Physics Communications, vol. 175, no. 1, pp. 1–14, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.cpc.2006.03.005.

Chapitre II : Étude des propriétés structurales, morphologiques et diélectriques des céramiques et des films minces de BaSnO₃ issus de la voie sol-gel

Table des matières

Chapitre II : Étude des propriétés structurales, morphologiques et diélectriques des céramiques et des films minces de BaSnO ₃ issus de la voie sol-gel	67
1. Introduction	67
2. Matériels et méthodes.....	68
2.1. Préparation des céramiques et des films minces	68
2.2. Caractérisations des céramiques et des films minces	69
3. Résultats et discussions	70
3.1. Propriétés structurales	70
3.2. Propriétés morphologiques et compositionnelles.....	73
3.3. Propriétés diélectriques des céramiques et des films minces de BaSnO ₃	80
3.4. Propriétés diélectriques en fonction de la température	83
4. Conclusion.....	90
Références	92

Chapitre II : Étude des propriétés structurales, morphologiques et diélectriques des céramiques et des films minces de BaSnO₃ issus de la voie sol-gel

1. Introduction

Les oxydes de structure pérovskite ABO₃ ont été largement étudiés en raison de leurs excellentes propriétés. Ils ont attiré un grand intérêt dans diverses applications et pour la fabrication de divers composants optoélectroniques [1]–[4]. À cet égard, le matériau stannate de baryum (BaSnO₃) s'est révélé être un composé remarquable parmi les autres oxydes pérovskites en raison de sa grande transparence, qui est plutôt une caractéristique des isolants, et de sa haute conductivité électrique, qui est généralement une caractéristique des métaux. Ce composé a été largement étudié pour des applications telles que le photovoltaïque [5] et la photocatalyse [6] en raison de ses propriétés uniques. En outre, la propriété de mobilité élevée des électrons en fait une couche semi-conductrice dans les transistors à couche mince (TFT) [7], [8]. BaSnO₃ a également été utilisé dans la fabrication d'autres dispositifs photoélectroniques [9]–[11]. À température ambiante, BaSnO₃ est un matériau para-électrique avec une structure cubique de groupe spatial Pm3m qui est stable jusqu'à 1273 K [12], [13]. Peu de rapports sont disponibles concernant les propriétés diélectriques dépendantes de la fréquence et de la température des céramiques polycristallines BaSnO₃ préparées par réaction à l'état solide. À température ambiante, elles présentent une constante diélectrique de 60-85 à 100 Hz et de 24 à 10 kHz [14]–[16]. La plupart de ces études ont été réalisées à une fréquence particulière, à l'exception d'une étude rapportée par Mushen et al [17]. Ils ont étudié les propriétés diélectriques à température ambiante dans une gamme de fréquences allant de 100 Hz à 100 kHz et ont montré que la valeur de la constante diélectrique diminuait de 60 à 100 Hz à 15 à 100 kHz. La valeur de ϵ' obtenue expérimentalement a été vérifiée avec la valeur calculée en utilisant les charges effectives et la méthode du tenseur diélectrique optique (GGA et LDA), en donnant une valeur de 22. Dans une autre étude, la valeur de ϵ' est restée assez constante, autour de 45, dans la plage de température de 0 à 300 K, puis est devenue instable au-dessus de 300 K [18].

De même, il existe très peu d'études sous forme de film mince de BaSnO₃. Par exemple, très récemment, Nunn et al. [19] ont rapporté le comportement diélectrique de films de BaSnO₃

déposés sur des substrats de SrTiO_3 (001) dopés au Nb en utilisant une approche hybride d'épitaxie par faisceau moléculaire. Il est intéressant de noter que la constante diélectrique obtenue pour des films $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ est restée proche de 15-17, et était indépendante de la fréquence (gamme jusqu'à 1 MHz). Une valeur de tangente de perte de $\sim 1 \times 10^{-3}$ de 1 kHz à 100 kHz a été obtenue. Cette étude a révélé qu'une bonne stabilité de la constante diélectrique de BaSnO_3 en fonction de fréquence peut être obtenue en film mince.

Il ressort clairement de cette brève étude de la littérature que les études sur les propriétés diélectriques de la céramique BaSnO_3 sont limitées aux basses et moyennes fréquences, et que la plupart de ces céramiques ont été préparées par réaction solide-solide. Il est bien connu que la réaction à l'état solide présente certains inconvénients en ce qui concerne la taille et l'uniformité des grains, qui influencent grandement le comportement diélectrique des céramiques [20]–[22]. En dehors des réactions à l'état solide, d'autres méthodes telles que l'hydrothermie [23]–[25] et le sol-gel [26]–[28] ont été rapportées. Cependant, ces deux méthodes ont produit des céramiques qui n'ont pas été soumises à des mesures diélectriques. A notre connaissance, il n'y a pas d'études disponibles sur les formes de BaSnO_3 en céramiques et en couche mince préparées par la méthode sol-gel et sur les études des propriétés diélectriques dépendantes de la fréquence et de la température qui en découlent. Par conséquent, ce travail se propose d'aller dans cette direction car la méthode sol-gel est efficace pour synthétiser des matériaux d'oxyde de pérovskite en céramiques et en couches minces. Les céramiques et les films minces préparés ont été caractérisés au niveau structural, morphologique et diélectrique. Les propriétés structurales et morphologiques des films massifs et minces de BaSnO_3 sont caractérisées par DRX, MEB et AFM, respectivement. Les propriétés diélectriques ont été étudiées en fonction de la fréquence (20 Hz - 1 MHz) et de la température (30 °C- 300 °C).

2. Matériels et méthodes

2.1. Préparation des céramiques et des films minces

Les acétates de baryum et d'étain ont été utilisés comme des précurseurs pour préparer la solution de BaSnO_3 par la méthode sol-gel. Ils ont été mélangés en proportions stoechiométriques dans de l'acide acétique glacial et agités à 120 °C pendant 3 h. Lorsque tous les précurseurs ont été complètement dissous, l'éthylène glycol a été ajouté à la solution pour ajuster la concentration finale de la solution à 0,6 mol/l. L'ajout d'éthylène glycol aide à créer un système stable de complexes chélatants et de polymérisation, ce qui améliore l'homogénéisation des ions métalliques. Tous les ions métalliques sont solidement attachés à

leurs structures ; les précipitations dans la solution sont évitées. La solution finale a été agitée à 80 °C pendant 2 h pour obtenir une solution transparente et stable. La solution résultante a été lentement évaporée à 80 °C pendant 24 heures, et le gel obtenu a été séché à 120 °C pendant une nuit. Le xérogel obtenu a été broyé dans un mortier d'agate et calciné à 900 °C pendant 6 h. Puis la poudre calcinée a été pressée en pastilles en forme de disque d'environ 5 mm de diamètre. Les pastilles de BaSnO₃ ont été frittées à trois températures différentes (1100 °C, 1200 °C et 1300 °C) dans l'air pendant 6 heures pour optimiser la température de frittage. Les étapes sont présentées dans la figure II. 1a.

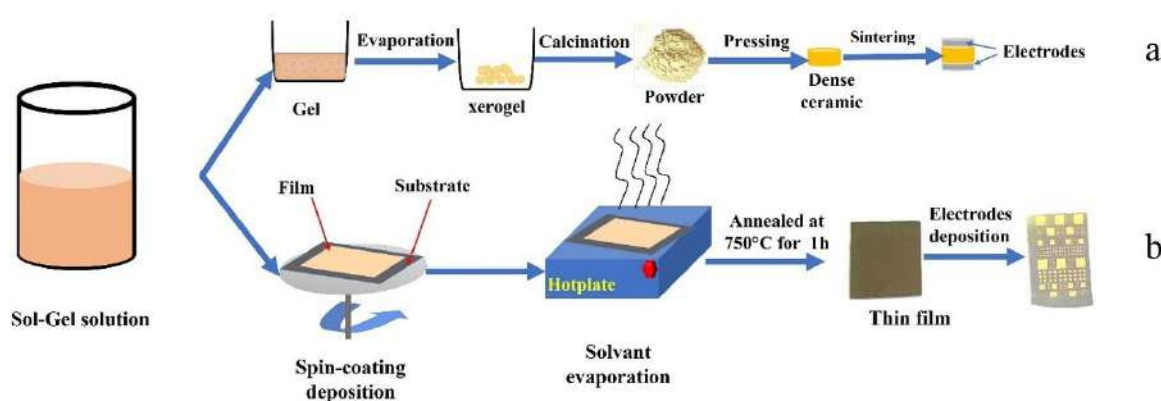


Figure II. 1: Étapes de la préparation a) des céramiques et b) des films minces.

Pour préparer le BaSnO₃ sous forme de film mince, la même solution préparée par la méthode sol-gel a été diluée en ajoutant du propanol et de l'acétylacétone pour atteindre une valeur de concentration de 0,3 mol/l et la solution a été agitée à 60 °C pendant 1 h. La solution finale a été utilisée pour fabriquer des films minces de BaSnO₃. Tout d'abord, le substrat commercial Pt/Ti/SiO₂/Si a été nettoyé dans un bain d'acétone. Ensuite, la solution de BaSnO₃ a été déposée sur le substrat Pt/Ti/SiO₂/Si par la méthode spin-coating à 3000 rpm pendant 40 s. Les films minces de BaSnO₃ ont été développés par des cycles répétés de dépôt. Après chaque couche de revêtement, les films ont été séchés à 120 °C pendant 5 min pour évaporer les solvants. Les films minces obtenus ont finalement été recuits à 750 °C pendant 1 h dans un four tubulaire. Les étapes sont présentées dans la figure II. 1b.

2.2. Caractérisations des céramiques et des films minces

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a été réalisée par un diffractomètre Brüker D8 Advance équipé d'une anode en cuivre émettant un rayonnement Cu K α ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$) dans une plage angulaire de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ avec un pas de $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$. La morphologie de la surface a été observée par microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM, JEOL JSM-7100F). La composition chimique de surface des céramiques

et des films minces a été analysée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). L'analyse topographique a été réalisée au moyen d'un microscope à force atomique (AFM) multimode de Brüker (ex-Veeco), équipé d'un contrôleur électronique Nanoscope IIIa.

Pour les céramiques (voir figure II. 2a), les pastilles ont été métallisées sur les deux faces avec une pâte d'argent. Les pastilles ont ensuite été chauffées à 750 °C pendant 15 minutes pour densifier les électrodes déposées. Pour les films minces (voir figure II. 2b), les électrodes d'or ont été évaporées à travers un masque d'ombre par évaporation thermique. Les propriétés diélectriques ont été étudiées dans la configuration métal-isolant-métal (MIM) sur une gamme de fréquences (20 Hz- 1 MHz) et une gamme de températures (30 °C- 300 °C) via un pont d'impédance Hewlett Packard HP4284A.

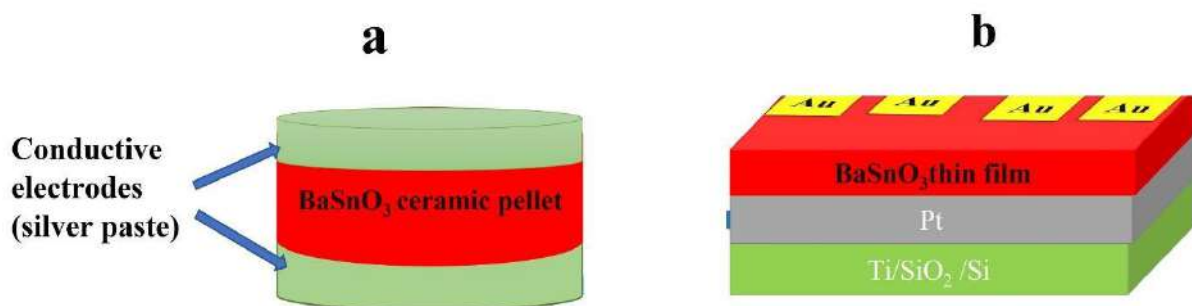


Figure II. 2: Configuration métal-isolant-métal (MIM) a) céramique et b) film mince.

3. Résultats et discussions

3.1. Propriétés structurales

La température de frittage a été optimisée afin d'obtenir des céramiques de BaSnO₃ denses en utilisant 3 températures différentes : 1100 °C, 1200 °C et 1300 °C pendant 6 h. La figure II.3 représente les diagrammes DRX des céramiques de BaSnO₃. Toutes les températures de frittage ont donné lieu à la phase pure de BaSnO₃ avec une structure cubique (JCPDS : 96-152-5466). Les pics DRX deviennent plus nets et plus forts en augmentant la température de frittage de 1100°C à 1300°C, ce qui signifie une meilleure cristallinité (voir tableau II.1).

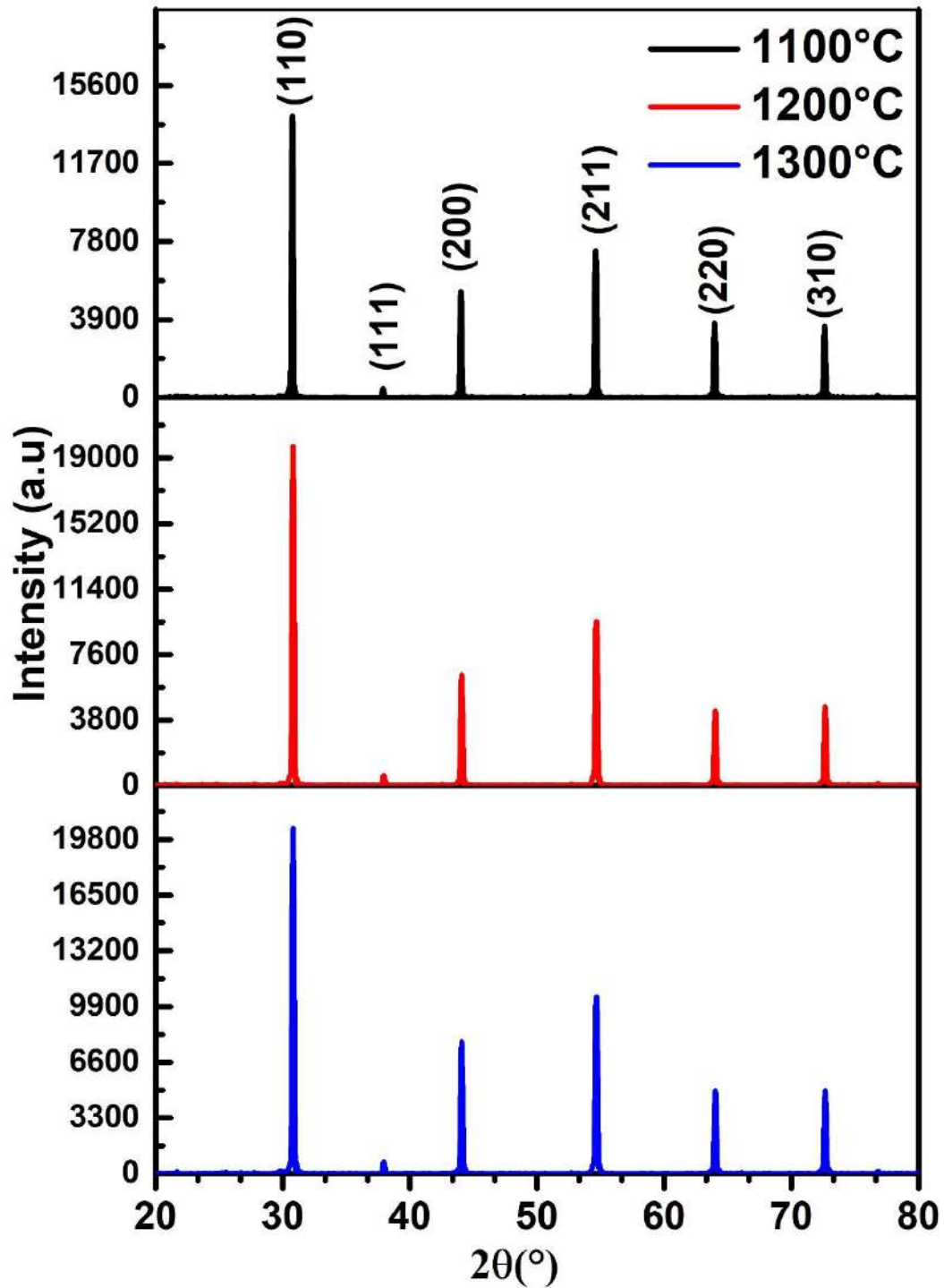


Figure II. 3: Diagrammes DRX des céramiques BaSnO_3 frittées à trois températures différentes (1100 °C, 1200 °C et 1300 °C) pendant 6 heures.

La figure II. 4 représente les diagrammes DRX des films minces de BaSnO_3 déposés sur un substrat Pt/Ti/SiO₂/Si. Les pics de Bragg indexés comme (110), (111), (200), (211), (220), et (310) correspondent à la phase cubique de BaSnO_3 (JCPDS : 96-152-5466). Les autres pics correspondent au substrat Pt/Ti/SiO₂/Si. De plus, les paramètres structuraux tels que la taille

cristalline, la densité de dislocation et la microdéformation ont été calculés à l'aide des diagrammes DRX afin de comprendre l'effet de la température de frittage sur ces paramètres. De même, ces paramètres ont également été calculés pour les films minces afin d'assurer la qualité cristalline.

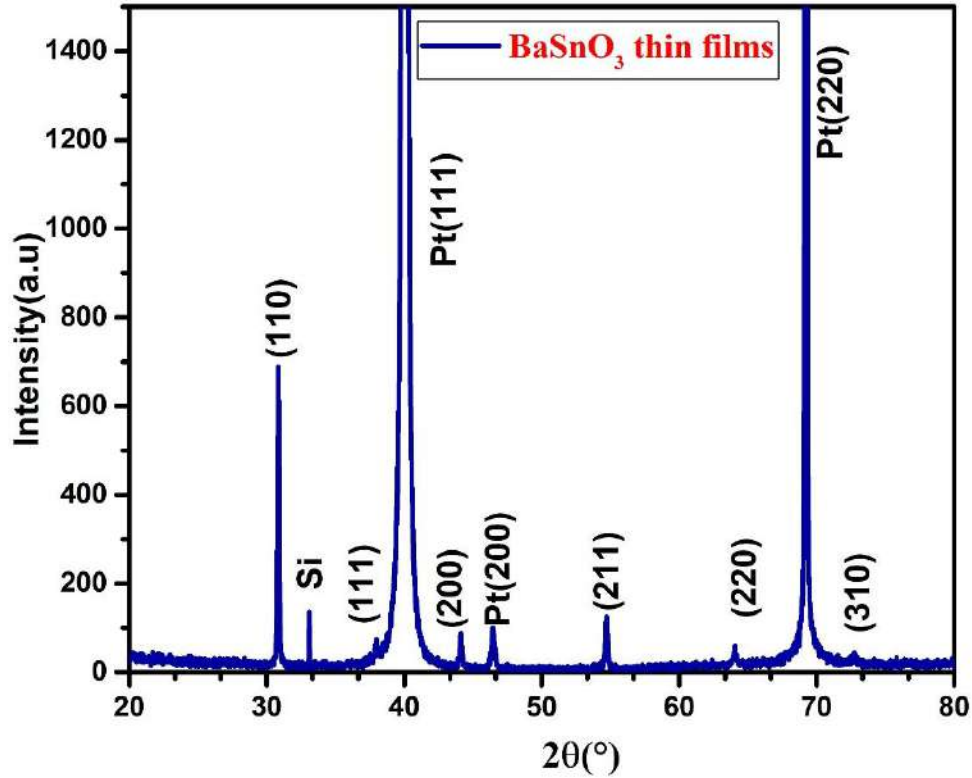


Figure II. 4: Schéma DRX de films minces de BaSnO_3 déposés à 750°C pendant 1 h.

La taille des cristallites a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer [29]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

La densité de dislocation, δ est décrite comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume, a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

La micro-déformation, ε , est définie comme la déformation d'un objet divisée par sa longueur idéale et a été estimée en utilisant la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (3)$$

Le tableau II.1 résume D , δ et ε des céramiques et des films minces. Pour les céramiques, la taille des cristallites augmente légèrement de 60 à 64 nm alors que δ et ε diminuent

légèrement lorsque la température de frittage augmente de 1100°C à 1300°C. Cette diminution de δ de 2.73×10^{-4} à $2.43 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ et de ε de 5.73×10^{-4} à 5.41×10^{-4} indique l'élimination des défauts de densité, lors de l'amélioration de la densification des grains. Pour les films minces, la taille des cristallites est d'environ 74 nm, avec δ et ε de $1.82 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ et 4.67×10^{-4} , respectivement. D'après l'analyse DRX, on peut déduire que 1300°C est la température de frittage optimisée pour obtenir une bonne qualité de céramique. Cette affirmation est confirmée dans la section suivante : analyse microstructurale par MEB.

Tableau II. 1: Paramètres structuraux de des céramiques et des films minces de BaSnO₃.

Échantillon	D(nm)	$\delta \text{ (nm}^{-2}\text{)}$	ε
Céramique frittée à 1100°C	60.44	2.73×10^{-4}	5.73×10^{-4}
Céramique frittée à 1200°C	60.73	2.71×10^{-4}	5.71×10^{-4}
Céramique frittée à 1300°C	64.07	2.43×10^{-4}	5.41×10^{-4}
Couches minces de BaSnO ₃	74.07	1.82×10^{-4}	4.67×10^{-4}

3.2. Propriétés morphologiques et compositionnelles

La figure II. 5 (a, b, et c) montre des images des céramiques frittées à 1100 °C (a), 1200 °C (b), et 1300 °C (c) obtenues sous un grossissement $\times 500$ (échelle de 10 μm). Leurs images respectives sous grossissement $\times 5000$ (échelle de 1 μm) sont présentées dans la figure II. 5 (d, e et f). Une croissance des grains avec une mauvaise densification a été observée pour les céramiques frittées à 1100 °C pendant 6 h. Lorsque la température de frittage est augmentée à 1200 °C, les grains commencent à se lier entre eux et donc la taille des grains augmente et les pores se réduisent à la surface par rapport à la céramique frittée à 1100 °C. Une augmentation supplémentaire de la température de frittage à 1300 °C a permis d'améliorer la compacité de la céramique avec une densification de grains et de limites bien définies. La porosité de surface a été ensuite examinée en profondeur par l'analyse de la section transversale de céramiques.

La figure II. 6 (a, b, et c) montre des micro-images de la section transversale des céramiques frittées à 1100 °C (a), 1200 °C (b), et 1300 °C (c) obtenues sous un grossissement $\times 1000$ (échelle 10 μm). Leurs images respectives sous grossissement $\times 3000$ (échelle de 1 μm) sont présentées dans la figure II. 6 (d, e et f). Les images en coupe transversale ont révélé une tendance similaire de la porosité de surface en fonction de la température de frittage.

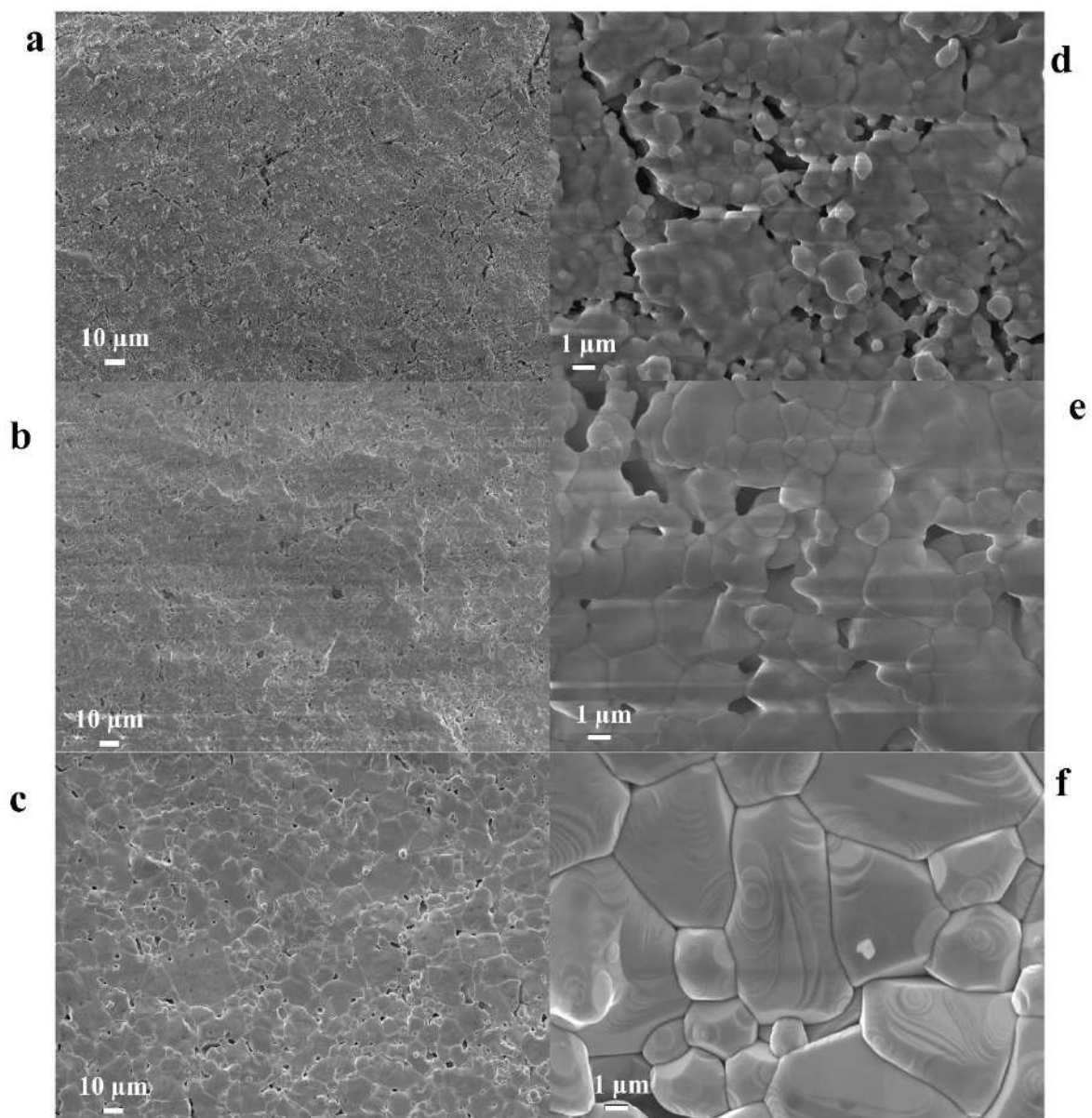


Figure II. 5: Micro-images MEB des céramiques frittées à 1100 °C (a), 1200 °C (b), et 1300 °C (c) obtenues sous grossissement $\times 500$ (échelle 10 μm). Leurs images respectives sous grossissement $\times 5000$ (échelle de 1 μm) (d, e, et f).

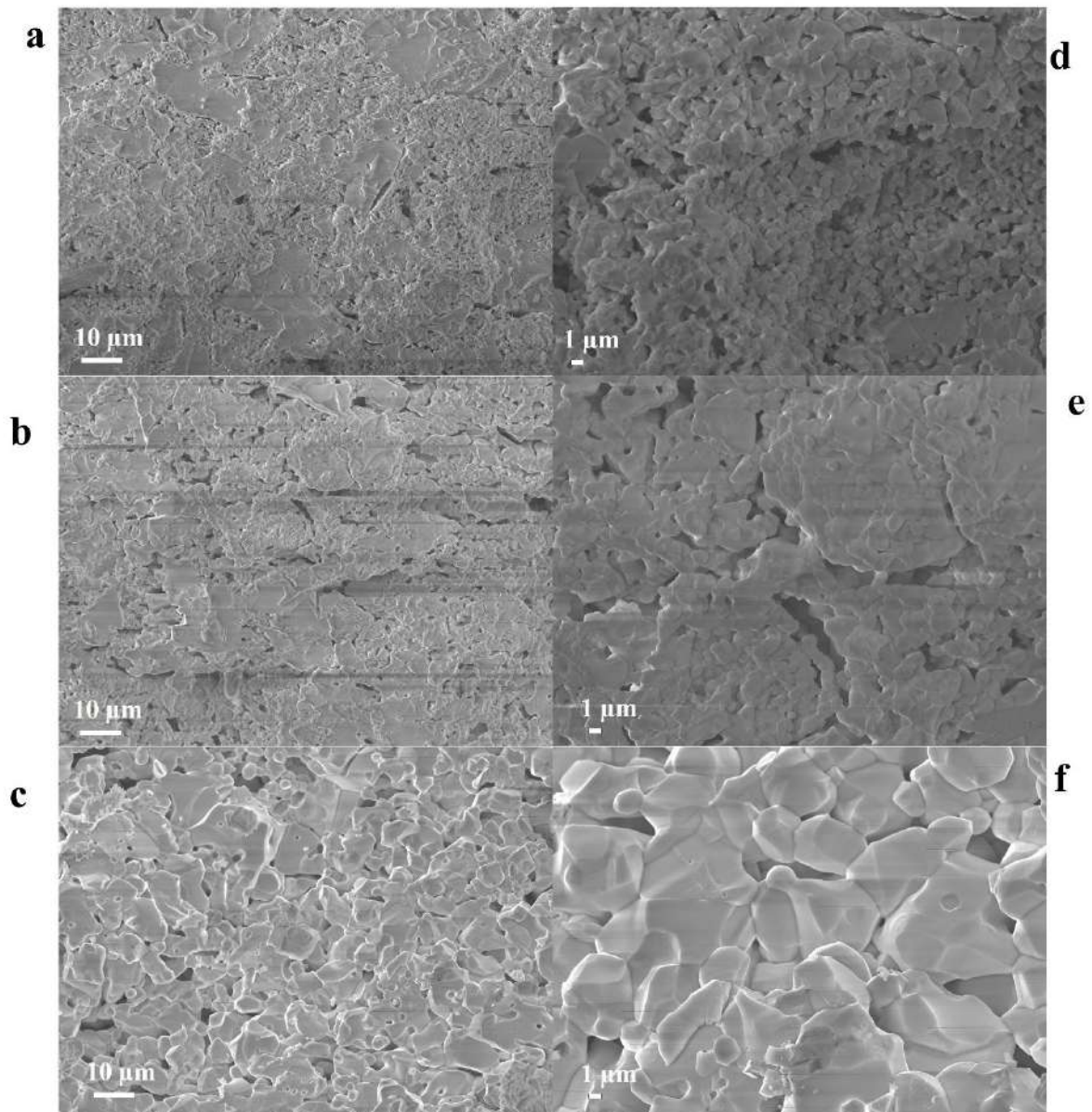


Figure II. 6: Micrographies de la section transversale des céramiques frittées à 1100 °C (a), 1200 °C (b), et 1300 °C (c) obtenues sous grossissement $\times 1000$ (échelle 10 μm). Leurs images respectives sous grossissement $\times 3000$ (échelle de 1 μm) (d, e, et f).

La distribution de la taille des grains à différentes températures de frittage est dérivée des micrographies MEB à l'aide du logiciel ImageJ et est présentée dans la figure II.7 à 1100 °C (a), 1200 °C (b), et 1300 °C (c). Il est évident que la température de frittage a un effet notable sur la taille des grains des céramiques. La distribution de la taille des grains et la taille des grains augmentent progressivement avec l'augmentation de la température de frittage. Elle se situe entre 0.5 μm et 3 μm , 1 μm et 3.5 μm et 2 μm et 10 μm pour les céramiques frittées à 1100 °C, 1200 °C et 1300 °C, respectivement. La taille moyenne des grains est de 1.25 μm , 2 μm et 6 μm pour les céramiques frittées à 1100 °C, 1200 °C et 1300 °C, respectivement.

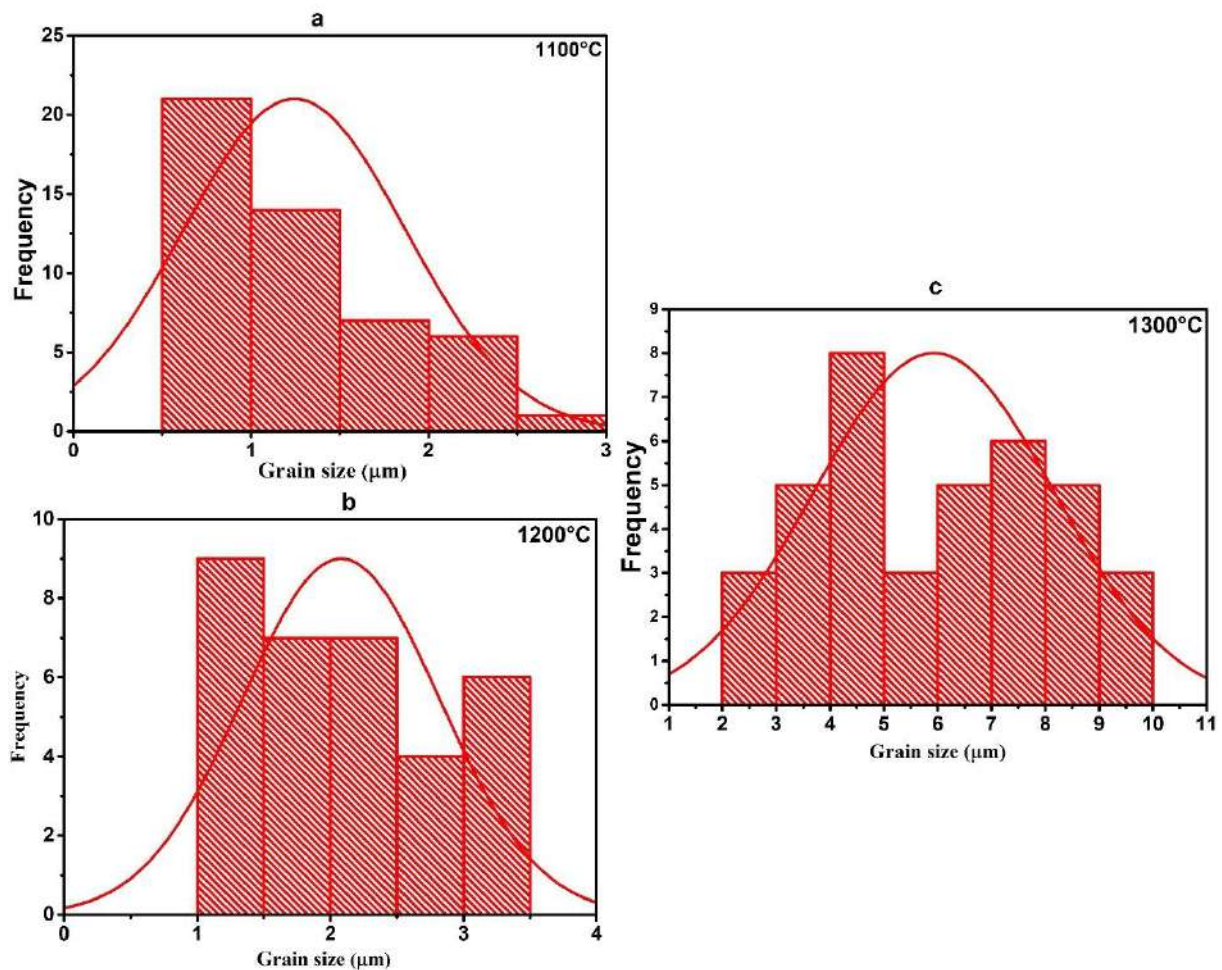


Figure II. 7: Distributions de la taille des grains des céramiques frittées à 1100 °C (a), 1200 °C (b), et 1300 °C (c).

Par conséquent, 1300 °C pendant 6 h s'est avéré être la température de frittage optimisée pour obtenir des grains compacts avec des céramiques BaSnO_3 denses dans cette étude basée sur les analyses DRX et MEB. Habituellement, les céramiques BaSnO_3 synthétisées par réaction à l'état solide nécessitent une durée de frittage prolongée (12 h) [15]–[17]. Cependant, dans cette méthode sol-gel, le temps de frittage a été considérablement réduit à 6 heures.

La figure II. 8 montre les micrographies MEB de surface et de section transversale des films minces de BaSnO_3 . Les images ont révélé de petits grains dont la taille varie entre 65 nm et 76 nm. La taille des grains mesurée est en bon accord avec la taille des cristallites extraite de l'analyse DRX. L'image de section transversale a été utilisée pour mesurer l'épaisseur des films minces préparés, indiquant une épaisseur d'environ 620 nm.

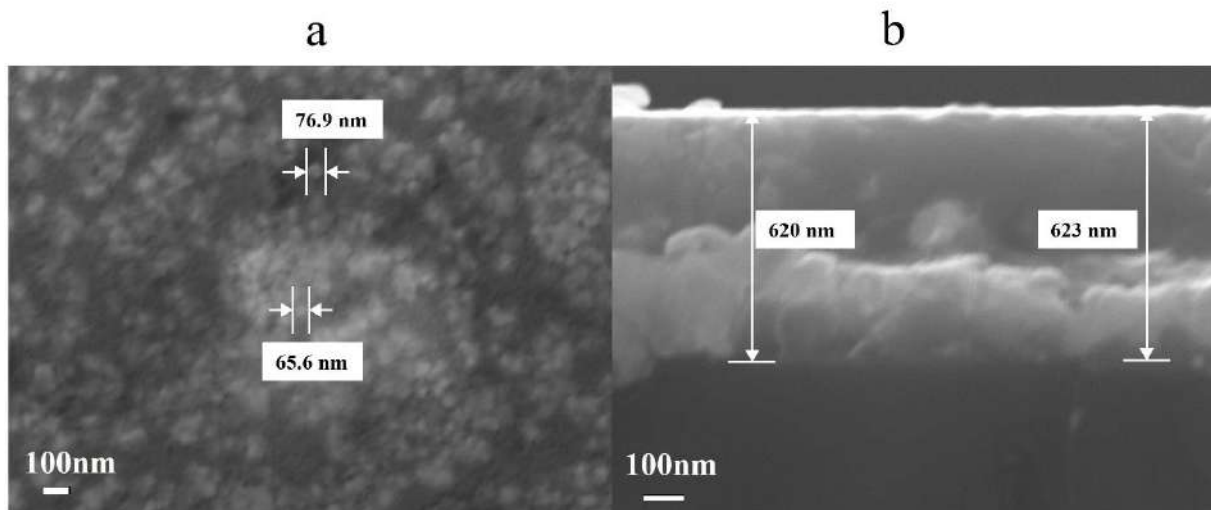


Figure II. 8: Images MEB a) la surface et b) la section transversale des couches minces de BaSnO_3 .

La qualité de la surface des films minces préparés a été examinée plus en détail à l'aide de la technique AFM. La figure II. 9 illustre les images AFM 3D et 2D des films minces de BaSnO_3 collectées sur une zone de balayage de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. La rugosité quadratique moyenne (Rms) et la rugosité moyenne (Ra) sont généralement mesurées pour analyser la qualité de la surface du film. Les valeurs de Rms et Ra ont été trouvées à 1,781 nm et 1,388 nm, respectivement, ce qui implique que la surface du film est très lisse et uniforme. D'après les images MEB et AFM, nous pouvons conclure que les films minces de BaSnO_3 ont une bonne qualité de surface.

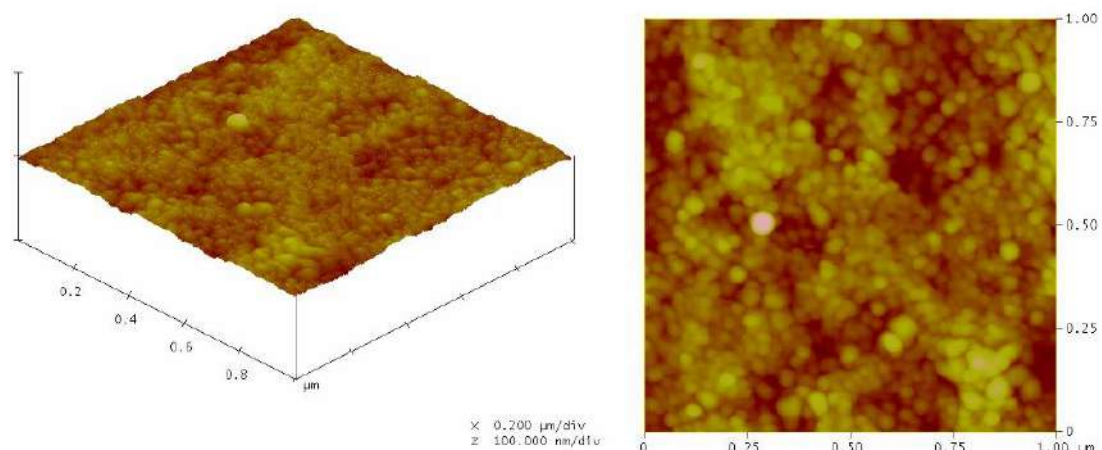
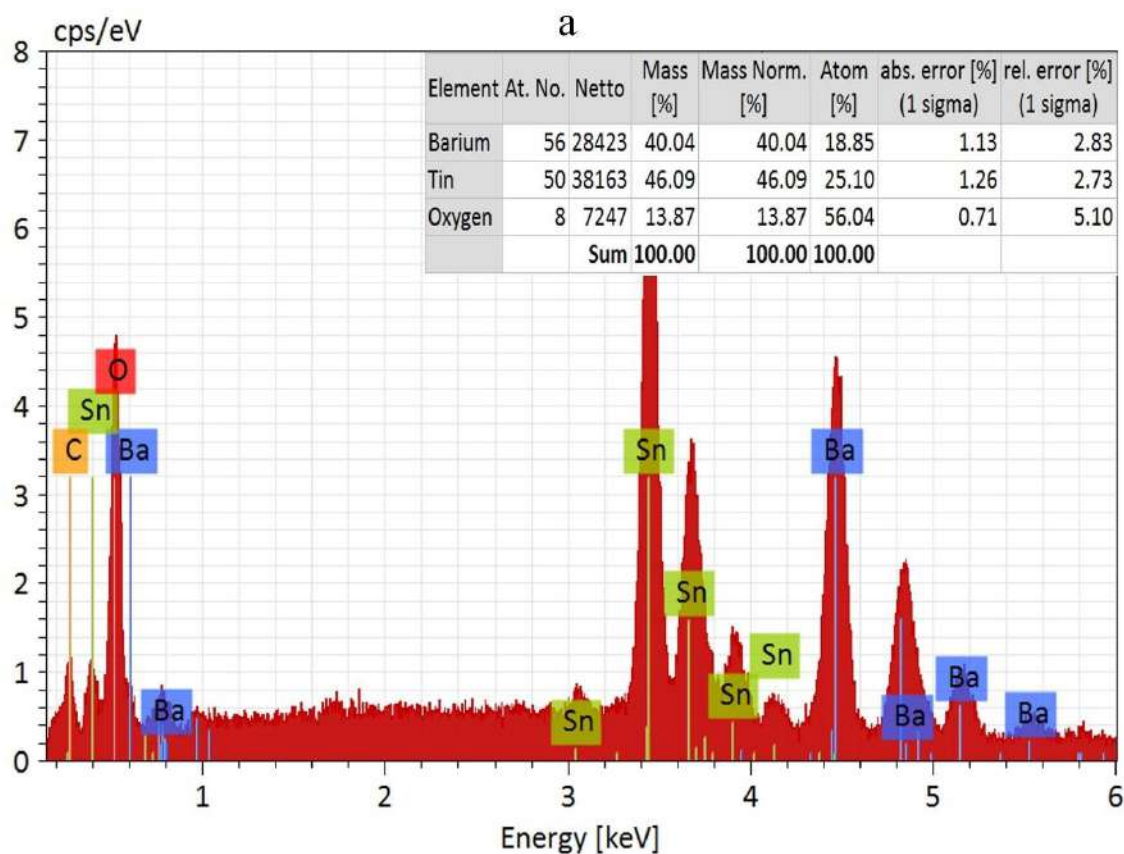


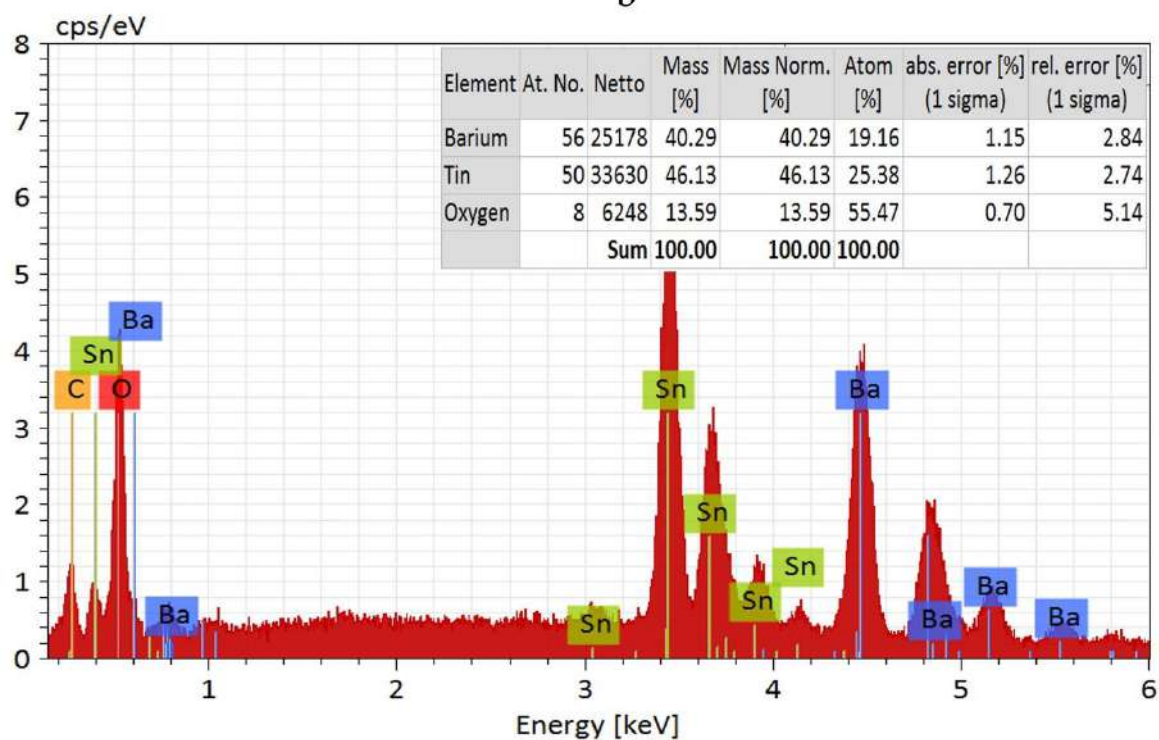
Figure II. 9: Images AFM 3D et 2D de films minces de BaSnO_3 déposés à 750°C pendant 1 h.

Les spectres EDX des céramiques de BaSnO_3 frittées à 3 températures différentes et des films minces sont présentés dans la figure II. 10. Les compositions chimiques respectives sont indiquées dans leurs encarts. Le pourcentage atomique obtenu est en corrélation avec la

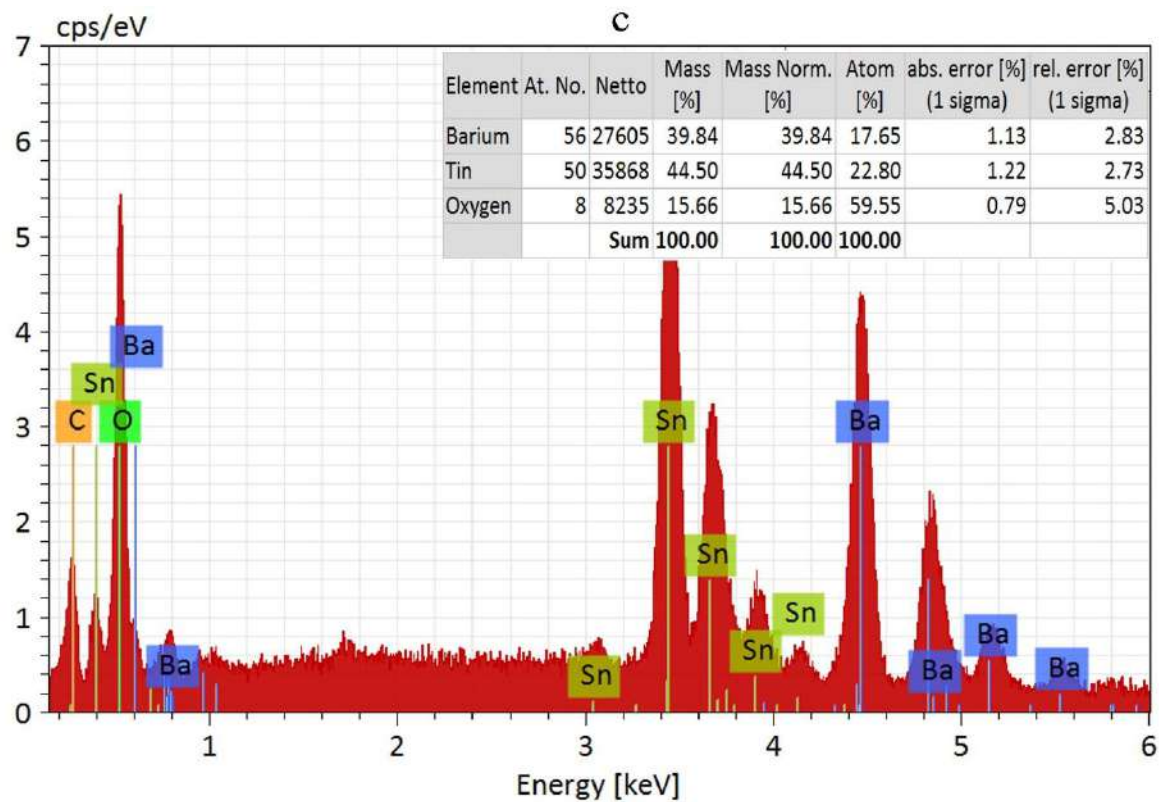
stœchiométrie ABO_3 de BaSnO_3 . Les spectres EDX indiquent la présence des éléments Ba, Sn, et O et aucun autre élément n'a été détecté, ce qui confirme la pureté de phase des céramiques préparées comme observé dans l'analyse DRX. De même, les films minces de BaSnO_3 ont révélé la présence des éléments Ba, Sn, et O. En outre, des pics appartiennent au Pt, qui provient du substrat.



b



c



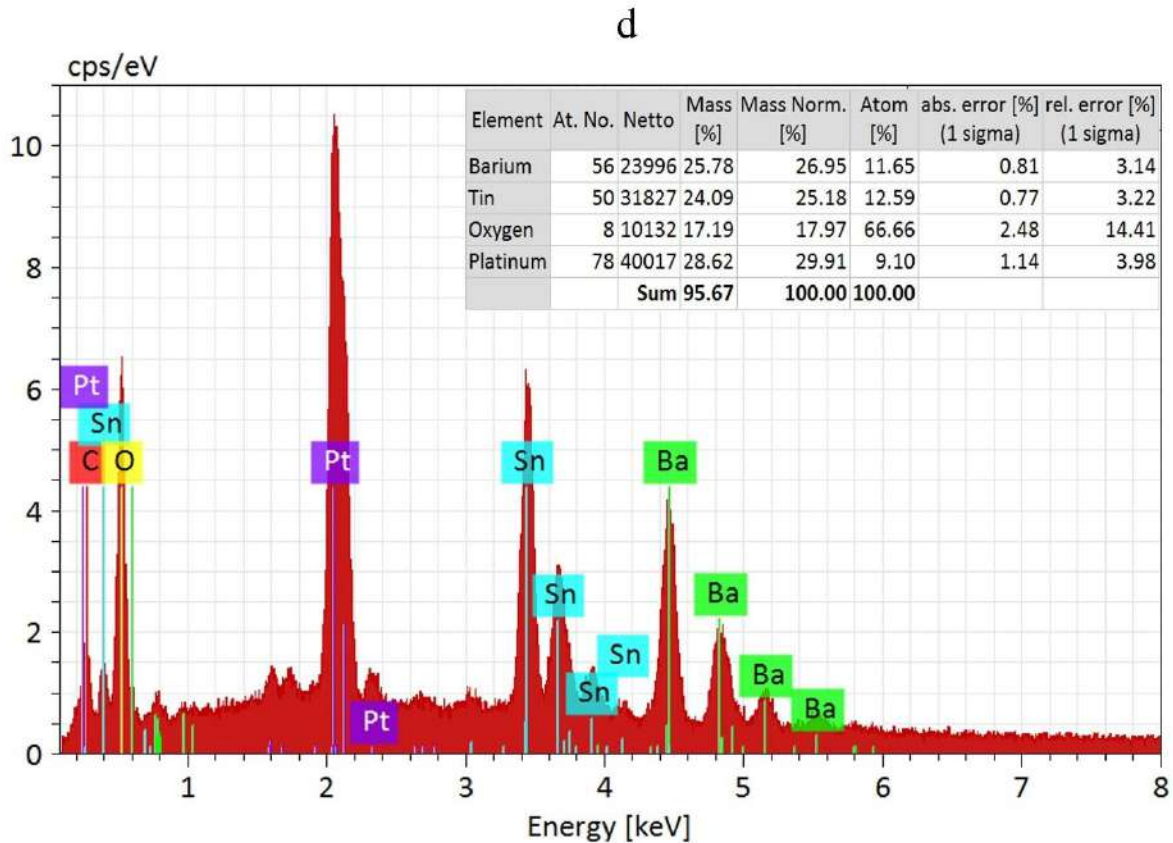


Figure II. 10: Diagrammes EDX des céramiques BaSnO_3 frittées à a) 1100°C , b) 1200°C et c) 1300°C et du d) film mince.

3.3. Propriétés diélectriques des céramiques et des films minces de BaSnO_3

Afin de comprendre le comportement diélectrique du BaSnO_3 sous ses deux formes, céramique et film mince, nous avons d'abord mesuré la constante diélectrique et les pertes diélectriques dans la gamme de fréquence 20 Hz - 1 MHz à la température ambiante. La constante diélectrique en fonction de la fréquence des céramiques et des films minces est présentée dans la figure II. 11a. La pastille frittée à 1300°C pendant 6h a été utilisée pour toutes les caractérisations diélectriques. La constante diélectrique a diminué de 30 à 300 Hz à 17 à 1 MHz et de 30 à 300 Hz à 13 à 1 MHz pour les céramiques et couches minces, respectivement. La valeur de la constante diélectrique est relativement élevée à basse fréquence, en dessous de 10 kHz, pour le matériau BaSnO_3 . Ceci peut être expliqué par l'effet prédominant des charges d'espace à basse fréquence, et donc par un modèle de polarisation interfaciale, généralement appelé modèle de Maxwell-Wagner-Sillars. Selon ce modèle, le matériau peut être composé de grains séparés par des joints de grains, et de défauts macroscopiques tels que des fissures, des trous et différents types de porosité. Tous les

défauts macroscopiques sont responsables des effets de charge d'espace, qui induisent de grandes variations des propriétés diélectriques à basse fréquence. Sous l'application d'un champ électrique, l'effet des différentes contributions, c'est-à-dire les défauts, les joints de grains, les grains, peut être observé de la basse à la haute fréquence. Néanmoins, nos résultats sont en bon accord avec les études précédemment rapportées [14], [16]–[18]. Le tableau II. 2 résume certains résultats publiés sur les propriétés diélectriques des céramiques BaSnO₃.

Tableau II. 2: Valeur de la constante diélectrique mesurée dans ce travail, comparée à la littérature.

	Méthode de synthèse	Température de frittage (°C)	Durée de frittage (h)	Fréquence (kHz)	Constante diélectrique	Réf.
BaSnO ₃	Coprécipitation	1200	-	-	14	[14]
BaSnO ₃	Solid-state	1200	12	1	30	[16]
BaSnO ₃	Solid-state	1350	12	1	25	[18]
BaSnO ₃	Solid-state	1450	-	1	27	[17]
BaSnO ₃	Sol-Gel	1300	6	1	25	Ce travail

La figure II. 11b représente la variation de la tangente de perte diélectrique de BaSnO₃ sous les deux formes, céramique et film mince. La valeur de la tangente de perte diminue en fonction de la fréquence. Cette valeur est relativement faible, c'est-à-dire environ 0,0125 et 0,038 à 1 MHz à température ambiante pour la céramique et les films minces, respectivement. A basse fréquence, en dessous de 10 kHz, la valeur de la tangente de perte est supérieure à 0,1. Ces valeurs élevées sont dues aux mécanismes de conduction dans le matériau à basse fréquence. En effet, le déplacement des différents types de porteurs de charges électriques est fonction de la fréquence, et s'explique par des mouvements de saut [30], [31].

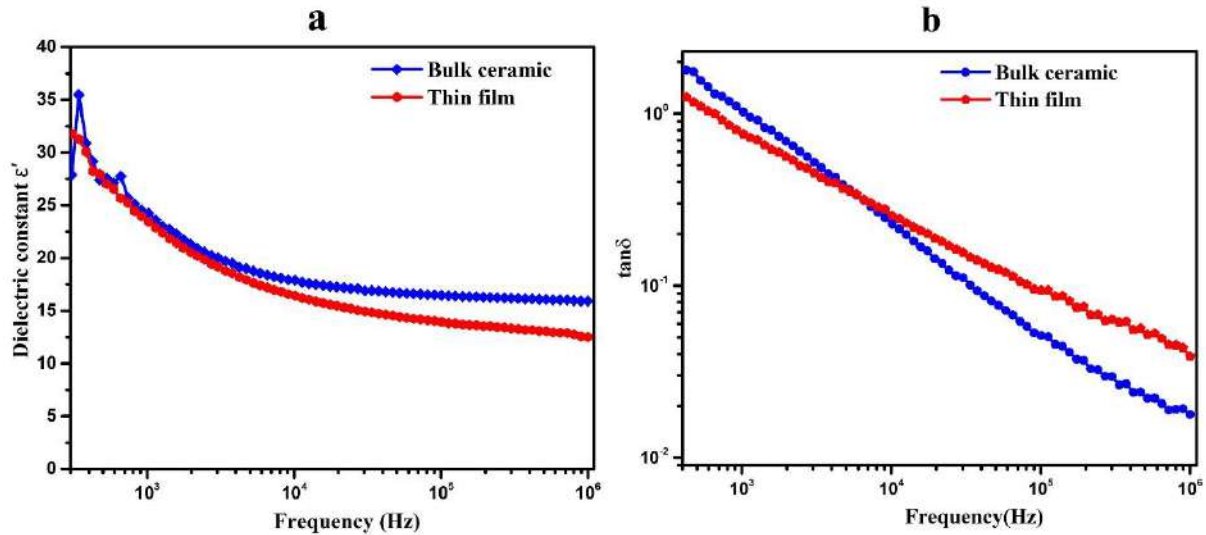


Figure II. 11: Evolution de a) la constante diélectrique et b) pertes diélectriques en fonction de la fréquence de céramique et du film mince de BaSnO₃, à la température ambiante.

La variation de la conductivité électrique a.c. en fonction de la fréquence de la céramique et du film mince de BaSnO₃ à la température ambiante est présentée dans la figure II. 12. La valeur de la conductivité passe de 10^{-6} S/m (100 Hz) à 10^{-5} S/m (1 MHz) pour la céramique et de 6×10^{-6} S/m (100 Hz) à 3×10^{-5} S/m (1 MHz) pour le film mince. La conductivité électrique est une conséquence du mouvement des porteurs de charge à travers le matériau. Ainsi, l'application d'un champ électrique alternatif excite les porteurs de charge et facilite leur déplacement, ce qui explique l'augmentation de la conductivité électrique en fonction de la fréquence. Les évolutions de la conductivité ont été largement étudiées et bien décrites par A. K. Jonscher [30]–[32]. Il est intéressant de noter qu'il n'y a qu'une très faible différence entre les propriétés diélectriques, c'est-à-dire la constante diélectrique, la tangente de perte diélectrique et la conductivité a.c., de la céramique BaSnO₃ par rapport à celles des films minces. Cela implique que les propriétés diélectriques de la céramique BaSnO₃ pourraient effectivement être reproduites sur le film mince. Il s'agit d'une caractéristique très intéressante pour les applications à petite échelle, et donc pour les applications électroniques.

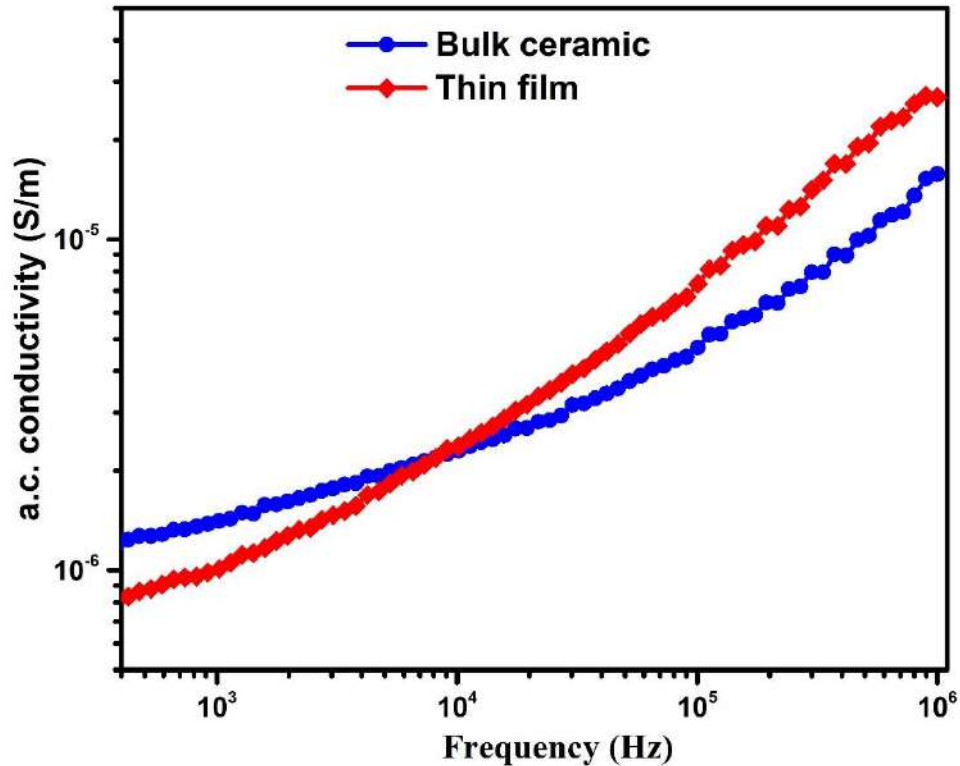


Figure II. 12: Evolution de la conductivité AC en fonction de la fréquence de la céramique BaSnO_3 et du film mince à température ambiante.

3.4. Propriétés diélectriques en fonction de la température

De plus, les propriétés diélectriques des céramiques et des films minces de BaSnO_3 ont également été étudiées dans une large gamme de températures allant de 30 °C à 300 °C. La figure II. 13 (a, b) illustre la dépendance à la température de la constante diélectrique pour la céramique (a) et le film mince (b) à cinq fréquences différentes (0,5 kHz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz). Dans le cas de la céramique, la constante diélectrique augmente avec la température jusqu'à 230 °C. La valeur maximale de la constante diélectrique a été mesurée à 230 °C quelle que soit la fréquence. Ce comportement implique que le matériau ne se comporte pas comme un matériau relaxeur, et il est donc bien lié à la structure cubique du BaSnO_3 au-dessus de la température ambiante. Ce comportement particulier, c'est-à-dire l'augmentation de la valeur de la constante diélectrique dans l'état para-électrique, est donc en relation avec les mécanismes diélectriques tels que l'effet de charge d'espace qui peut augmenter artificiellement la capacité de l'échantillon. Au-dessus de 230 °C, la constante diélectrique diminue avec la température. Dans le cas de films minces, la constante diélectrique augmente avec la température jusqu'à 220 °C. La valeur maximale de la constante diélectrique a été trouvée à 220 °C quelle que soit la fréquence. De plus, en augmentant la

température de 220°C à 300°C, la valeur de la constante diélectrique du film mince de BaSnO₃ diminue continuellement. Ce comportement est en bon accord avec les résultats rapportés par Muhsen et al [17]. Il est intéressant de noter que des pics diélectriques géants ont également été observés à une température assez similaire. Il a été rapporté que ce type de comportement est associé à l'effet combiné de l'effet Maxwell-Wagner et des mouvements de lacunes d'oxygène. Muhsen et al [17] ont ajouté que les lacunes d'oxygène étaient induites par le mécanisme redox Sn²⁺/Sn⁴⁺. Et effectivement, les céramiques peuvent perdre de l'oxygène à très haute température pendant le frittage.

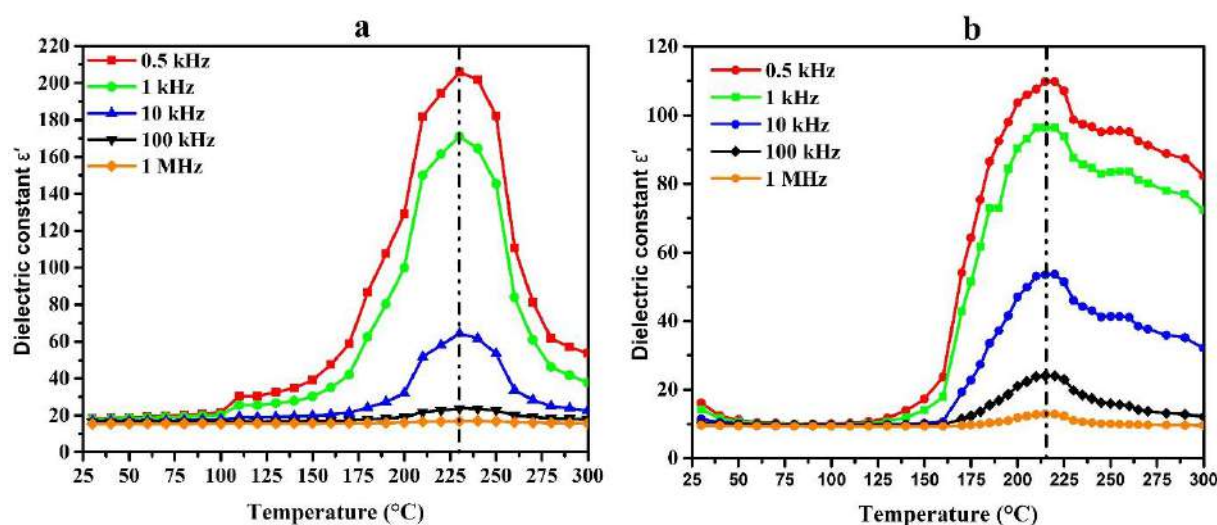


Figure II. 13: Variation de la constante diélectrique de BaSnO₃ en fonction de la température pour a). Les céramiques et b). Les films minces à quelques fréquences sélectionnées (0,5 kHz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz et 1 MHz).

Les évolutions des pertes diélectriques en fonction de la température pour la céramique et le film mince à différentes fréquences (0.5 kHz, 1 kHz, 10 kHz, et 1 MHz), sont présentées dans la figure II. 14 (a, b). Pour toutes les fréquences, les pertes diélectriques globales augmentent avec la température. Les pertes sont donc activées thermiquement. Cela signifie que le mécanisme de conduction est également activé thermiquement, quelle que soit la fréquence. Les vacances d'oxygène peuvent effectivement être responsables de ce comportement, mais d'autres types de porteurs électriques peuvent également être impliqués. Comme on peut le voir sur la figure II.14a, l'évolution des pertes présente un épaulement autour de 100 °C, mais augmente continuellement jusqu'au maximum à 230 °C, pour les céramiques. Pour obtenir la preuve d'un phénomène non structural, nous avons effectué une analyse DRX à différentes températures, de RT à 300 °C. Ces résultats supplémentaires sont présentés dans la figure II.15. Toutes les données ont été analysées par le logiciel High Score. Aucun changement n'a

été observé dans tous les diffractogrammes. Ceci est la preuve que la structure cristalline, c'est-à-dire la structure cubique, est stable de la température ambiante à 300°C. Cela implique également que les propriétés structurales du BaSnO₃ ne sont certainement pas responsables de l'évolution de la constante diélectrique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transition de phase au-dessus de la température ambiante. Le film révèle un autre comportement (figure II.14b) dans la première partie des pertes, ici entre RT et 100 °C. En fait, les valeurs de pertes diminuent. Ce comportement anormal, par rapport à la céramique, peut être lié à un effet d'interface. Cette interface particulière, située entre le film mince d'oxyde et l'électrode inférieure (Pt) recouvrant le substrat, apparaît lorsque le profil de haute température est requis pour le recuit du film. Cette interface supplémentaire peut définir un circuit (R_i, C_i) en série avec les autres parties du circuit équivalent total, c'est-à-dire (R_{gb}, C_{gb}) et (R_g, C_g).

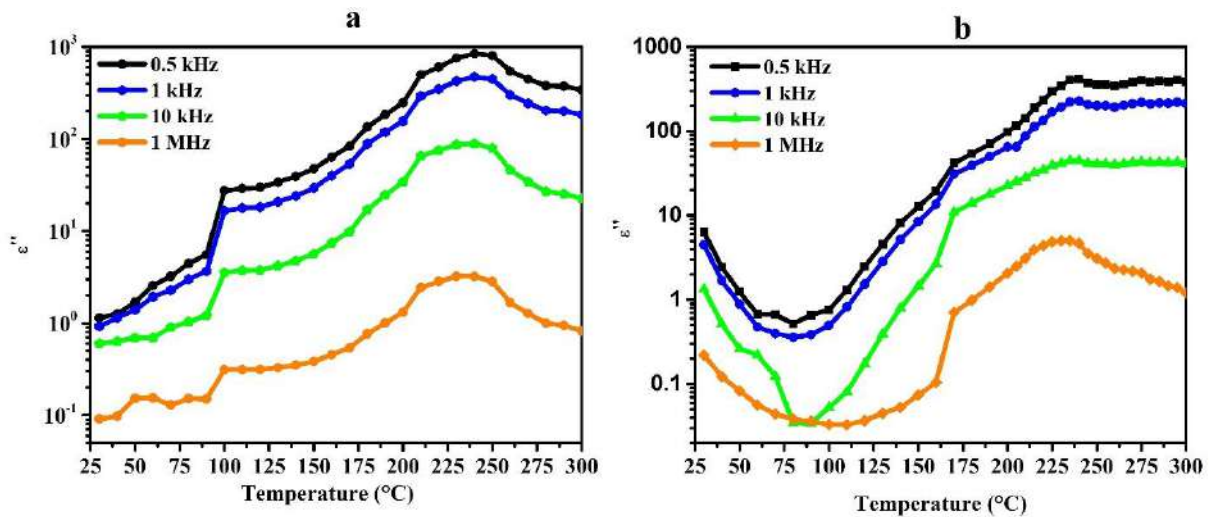


Figure II. 14: Evolution des pertes diélectriques de BaSnO₃ en fonction de la température a). Céramique brute et b). Film mince, à certaines fréquences sélectionnées (0,5 kHz, 1 kHz, 10 kHz et 1 MHz).

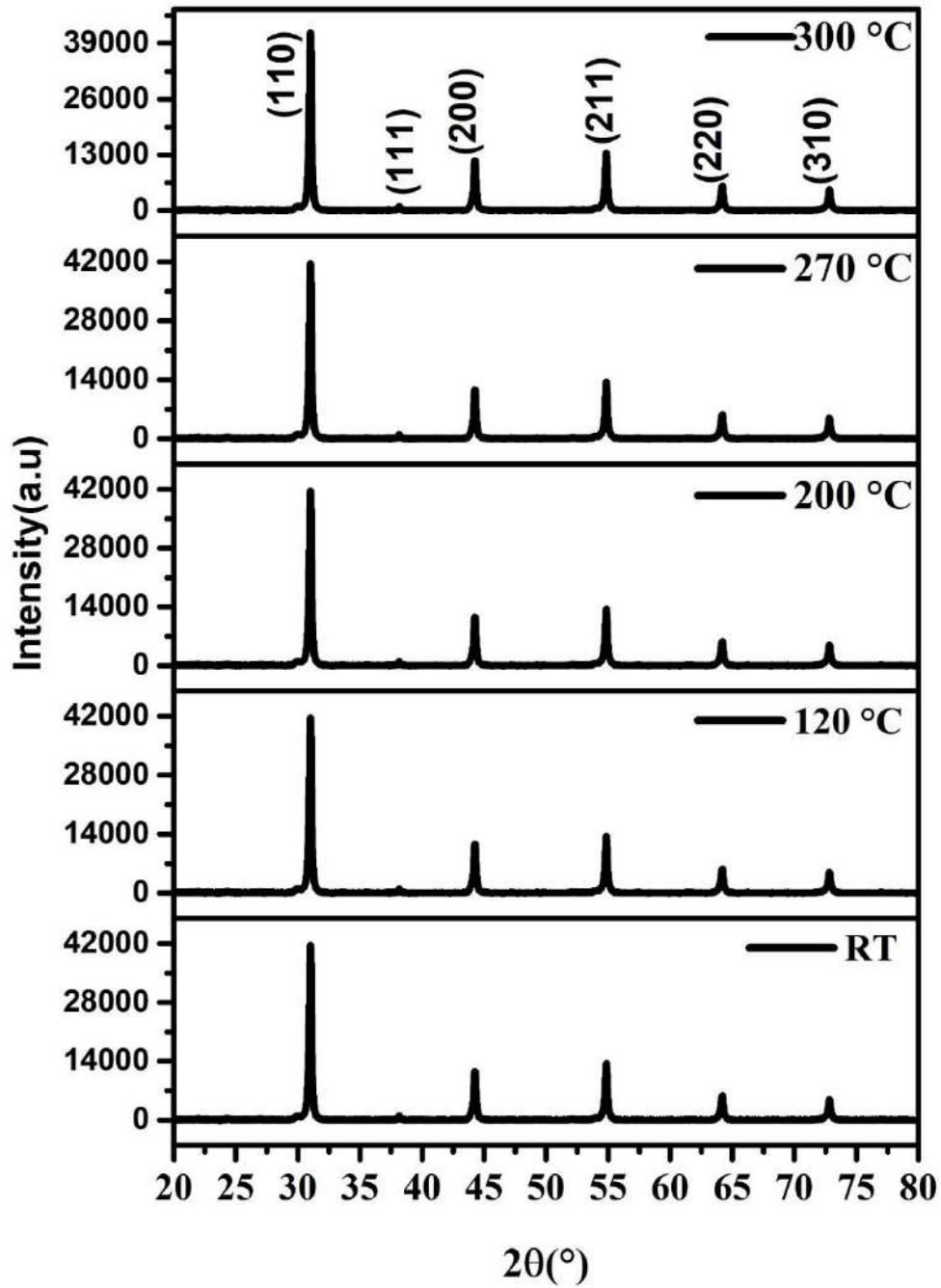


Figure II. 15: Diagrammes DRX des poudres de BaSnO_3 en fonction de la température.

Pour aller plus loin dans l'explication des évolutions diélectriques au-dessus de la température ambiante, nous avons tracé l'évolution de la conductivité ac en fonction de l'inverse de la température réciproque, à $f = 1$ kHz, donnée dans la figure II. 16. Les valeurs d'énergie d'activation liées aux différents mécanismes de conduction ont été extraites. En effet, la valeur de l'énergie d'activation est un outil utile pour prédire l'influence de certains porteurs électriques, tels que les électrons, les polarons, les vacances d'oxygène ou les ions. L'énergie

d'activation a été déterminée à partir de la pente de la courbe d'Arrhenius, comme on peut le voir sur la figure 16, en utilisant l'équation d'Arrhenius :

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (4)$$

Où E_a est l'énergie d'activation, σ_0 est le facteur pré-exponentiel et k_B est la constante de Boltzmann.

Les différentes valeurs de l'énergie d'activation (E_a) se situent entre 0,11 eV et 0,28 eV et 0,32 eV pour la céramique brute et le film mince de BaSnO_3 , respectivement. Comme les valeurs E_a sont très inférieures à 1 eV, nous pouvons rejeter l'influence des vacances d'oxygène dans nos échantillons, pour la gamme de température considérée. Les valeurs obtenues de l'énergie d'activation montrent que le mécanisme de conduction est lié au déplacement des porteurs électroniques. Ainsi, ici, le mécanisme de conduction peut être principalement dépendant des sauts d'électrons entre les valences mixtes de Sn.

Nous avons précédemment discuté des mécanismes de conduction dans la céramique brute et le film mince de BaSnO_3 . Et nous avons effectivement montré que le déplacement des porteurs électroniques est responsable des processus thermiquement activés observés. Nous avons également démontré que l'évolution des propriétés diélectriques en fonction de la température ne peut être liée à un changement structural, c'est-à-dire à des transitions de phase. Ainsi, l'évolution observée des propriétés diélectriques de la basse fréquence à 1 MHz, en fonction de la température, peut être associée à différents phénomènes : Les domaines de relaxation Maxwell-Wagner-Sillars opèrent à basse fréquence où les effets interfaciaux et de charge d'espace ont un effet important ; puis les joints de grains et les grains jouent un rôle important principalement au-dessus de 10 kHz. En effet, l'accumulation de porteurs électroniques aux joints de grains peut être à l'origine des grandes variations de la permittivité diélectrique.

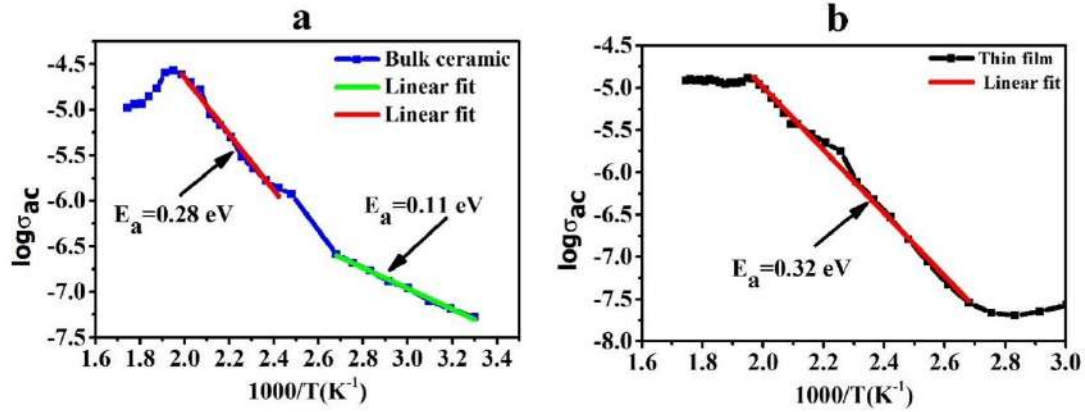


Figure II. 16: Diagramme d'Arrhenius de la conductivité AC de BaSnO₃ a). Céramique et b). Film mince à 1 kHz.

Dans la littérature, les relaxations diélectriques sont couramment étudiées en utilisant le formalisme du module électrique [33]. Il est également souvent utilisé pour séparer les contributions des grains et des joints de grains dans les matériaux inorganiques tels que les céramiques et les films d'oxydes. Nous avons donc tracé les évolutions de M' et M'' en fonction de la fréquence, dans les figures II. 17 et II. 18, respectivement. La représentation du module est très utile lorsque l'effet de la conductivité doit être supprimé pour mieux révéler l'existence de relaxations diélectriques. L'approche du module électrique a débuté lorsque la permittivité complexe réciproque a été considérée comme un analogue électrique du module de cisaillement mécanique [34]. Par conséquent, le module diélectrique représente le processus réel de relaxation diélectrique [35]. La représentation de M'' montre clairement les pics qui sont activés thermiquement. Tant pour la céramique que pour le film, tous les pics ont un maximum à une fréquence supérieure à 1 kHz. Pour les représentations M' et M'' , un autre effet activé thermiquement est clairement visible à basse fréquence, ici en dessous de quelques kHz. Ainsi, les représentations du module confirment l'existence de domaines MWS à basse fréquence et de relaxations diélectriques au-dessus de quelques kHz. En raison de la gamme de température limitée, la contribution des grains ne peut être clairement distinguée. En effet, dans les tracés Cole-Cole du module électrique complexe présentés à la figure II. 19, seul un arc de cercle peut être formellement identifié. Une gamme de température plus étendue pourrait permettre de valider le circuit électrique équivalent complet, car la contribution des grains est souvent observée à des températures supérieures à 300 °C sur les céramiques [36].

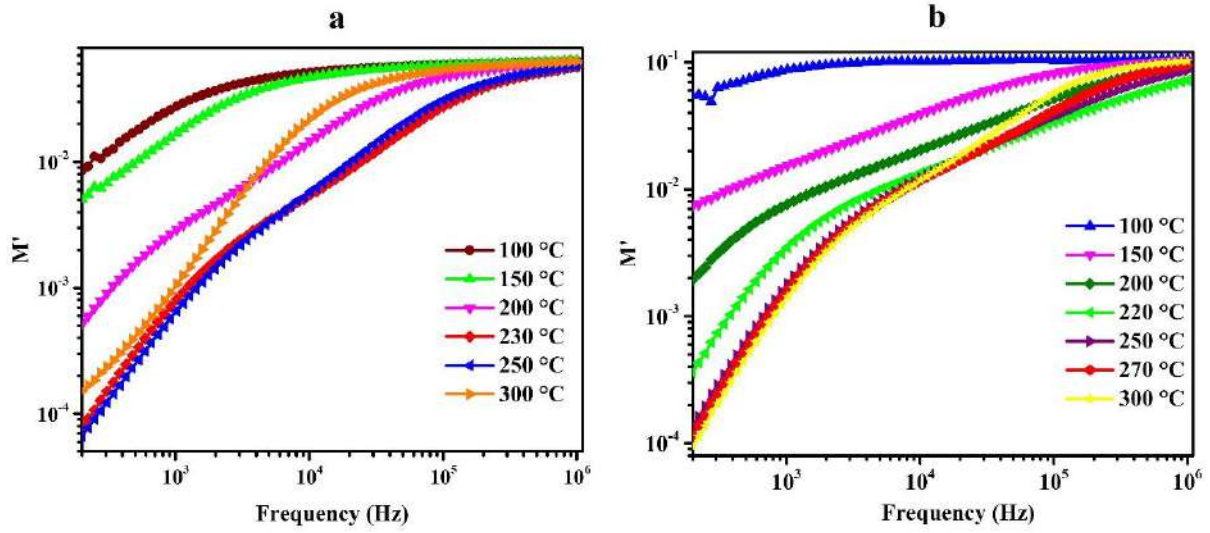


Figure II. 17: Partie réelle du module électrique dépendant de la fréquence de BaSnO_3 a). Céramique et b). Film mince à quelques températures sélectionnées.

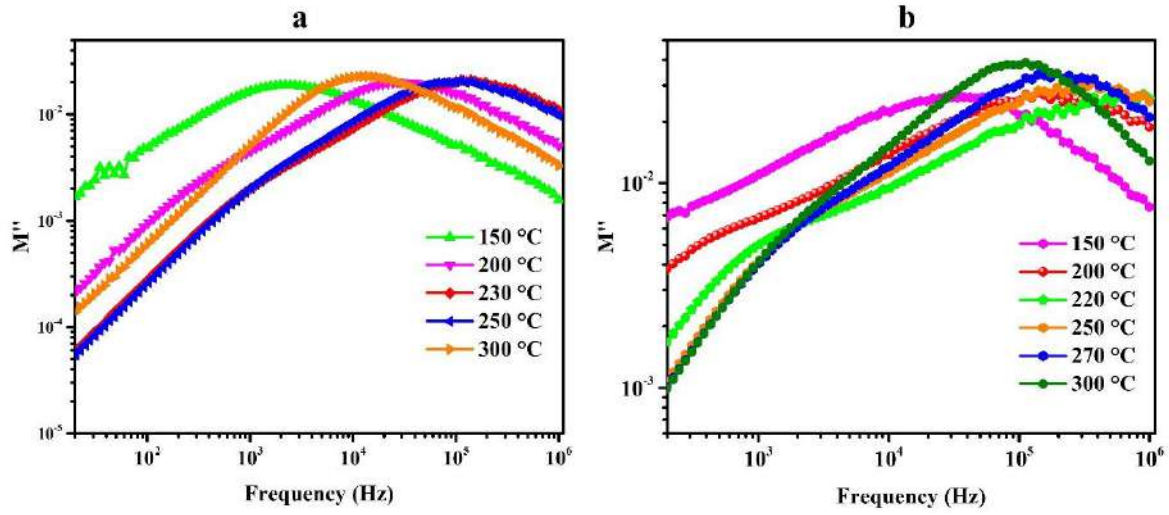


Figure II. 18: Partie imaginaire du module électrique dépendant de la fréquence de BaSnO_3 a). Céramiques et b). Films minces à quelques températures sélectionnées.

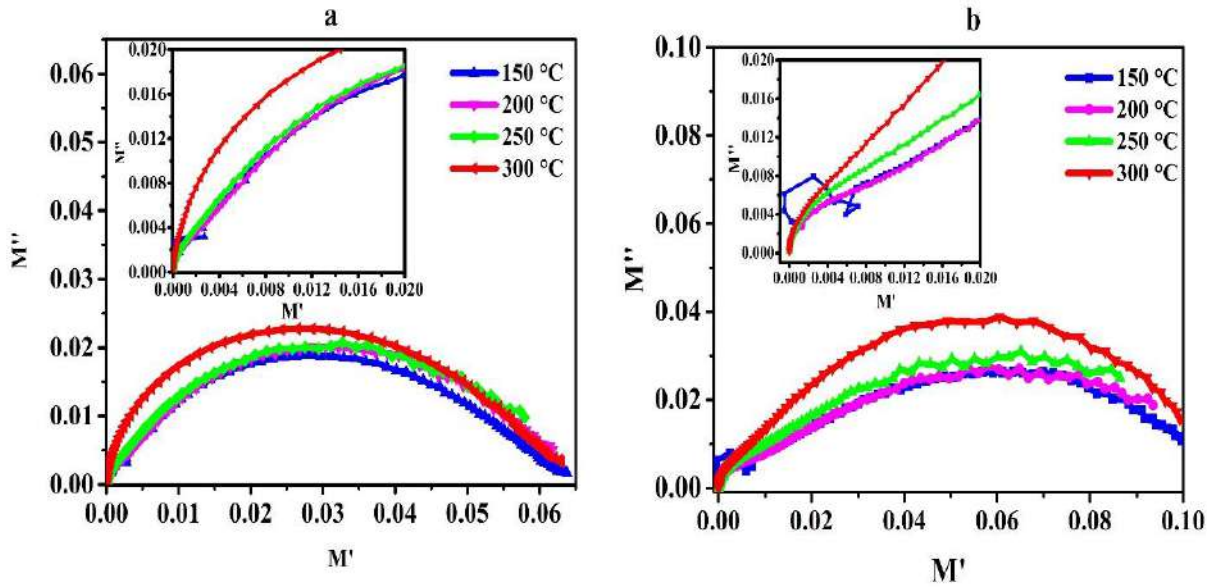


Figure II. 19: Graphiques Cole-Cole du module électrique complexe pour BaSnO₃ a). Céramiques et b). Films minces à différentes températures et leurs régions agrandies respectives sont indiquées dans l'encart.

4. Conclusion

Dans la présente étude, la phase pure BaSnO₃ dans les formes de céramique et de film mince a été préparée avec succès en utilisant la même solution dérivée de la méthode sol-gel. Les diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques et des films minces ont montré une phase pure de BaSnO₃ avec une structure cubique. Les films minces ont été développés avec une orientation préférentielle (110). Le MEB a montré que la taille des grains pour les céramiques est comprise entre 2 μm et 10 μm alors que la surface des films minces est composée de particules d'une taille comprise entre 65 nm et 76 nm. Les images AFM ont montré que les films minces de BaSnO₃ ont une bonne qualité de surface. La spectroscopie EDX a confirmé la présence des éléments Ba, Sn, et O et les pourcentages obtenus de ces éléments correspondent à la stœchiométrie ABO₃ de BaSnO₃ pour les céramiques. La constante diélectrique de la céramique et du film mince s'est avérée stable au-dessus de 10 kHz, tandis que la tangente de perte était comprise entre 0,1 et 0,02 à température ambiante. Des pics de constante diélectrique, d'origine extrinsèque, ont été observés à 230 °C et 220 °C pour la céramique et le film mince, respectivement. Ces pics étaient liés au déplacement des porteurs de charge électrique, et aux effets de charge d'espace. L'énergie d'activation de la conductivité a.c. est d'environ 0,3 eV, ce qui indique que les électrons ou les polarons sont responsables du processus de conduction dans la céramique et les films minces BaSnO₃. Le

présent travail démontre que le film mince a effectivement reproduit les caractéristiques diélectriques de la céramique BaSnO₃.

➤ Les travaux dans ce chapitre ont été déjà publiés.

Référence de la publication:

S. Chahib, G. Leroy, B. Duponchel, C. Poupin, H. Ez-zahraouy, and D. Fasquelle, 'Investigation of structural, morphological, and dielectric properties of BaSnO₃ ceramics and thin films prepared by sol-gel method', *Ceramics International*, p. S027288422300408X, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.02.121.

Références

- [1] A. B. A. Rahman, M. S. Sarjadi, A. Alias, and M. A. Ibrahim, ‘Fabrication of Stannate Perovskite Structure as Optoelectronics Material: An Overview’, *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1358, no. 1, p. 012043, Nov. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1358/1/012043.
- [2] L. Liu, N. Qin, and D. Bao, ‘Structural, photoluminescent, and dielectric properties of Eu³⁺-doped Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ thin films’, *Current Applied Physics*, vol. 15, no. 6, pp. 748–752, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.cap.2015.03.025.
- [3] S. Li et al., ‘Enhanced energy storage properties in lead-free NaNbO₃–Sr_{0.7}Bi_{0.2}TiO₃–BaSnO₃ ternary ceramic’, *J Mater Sci*, vol. 56, no. 20, pp. 11922–11931, Jul. 2021, doi: 10.1007/s10853-021-06075-x.
- [4] M. I. Hussain, R. M. A. Khalil, F. Hussain, and A. M. Rana, ‘Ab initio prediction of the structural, electronic and optical behavior of novel combinations of ternary perovskite oxides ATiO₃ (A = Rb, Cs, Fr) using the Hubbard “U” correction for optoelectronic devices’, *J Comput Electron*, vol. 19, no. 4, pp. 1380–1388, Dec. 2020, doi: 10.1007/s10825-020-01571-w.
- [5] A. Roy, P. Selvaraj, P. Sujatha Devi, and S. Sundaram, ‘Morphology tuned BaSnO₃ active layer for ambient perovskite solar cells’, *Materials Letters*, vol. 219, pp. 166–169, May 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.02.055.
- [6] Y. Yuan et al., ‘Large impact of strontium substitution on photocatalytic water splitting activity of BaSnO₃’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 9, p. 094107, Aug. 2007, doi: 10.1063/1.2778631.
- [7] J. Shin, Y. M. Kim, Y. Kim, C. Park, and K. Char, ‘High mobility BaSnO₃ films and field effect transistors on non-perovskite MgO substrate’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 26, p. 262102, Dec. 2016, doi: 10.1063/1.4973205.
- [8] Y. M. Kim, C. Park, U. Kim, C. Ju, and K. Char, ‘High-mobility BaSnO₃ thin-film transistor with HfO₂ gate insulator’, *Appl. Phys. Express*, vol. 9, no. 1, p. 011201, Jan. 2016, doi: 10.7567/APEX.9.011201.
- [9] K. Krishnaswamy, L. Bjaalie, B. Himmetoglu, A. Janotti, L. Gordon, and C. G. Van de Walle, ‘BaSnO₃ as a channel material in perovskite oxide heterostructures’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 8, p. 083501, Feb. 2016, doi: 10.1063/1.4942366.

- [10] K. Fujiwara, K. Nishihara, J. Shiogai, and A. Tsukazaki, 'Enhanced electron mobility at the two-dimensional metallic surface of BaSnO₃ electric-double-layer transistor at low temperatures', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 20, p. 203503, May 2017, doi: 10.1063/1.4983611.
- [11] J. Yue, A. Prakash, M. C. Robbins, S. J. Koester, and B. Jalan, 'Depletion Mode MOSFET Using La-Doped BaSnO₃ as a Channel Material', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 25, pp. 21061–21065, Jun. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b05229.
- [12] A. Aydi, A. Simon, D. Michau, R. Von Der Mühl, N. Abdelmoula, and H. Khemakhem, 'Elaboration and dielectric study of ferroelectric or relaxor ceramics in the ternary system BaTiO₃–NaNbO₃–BaSnO₃', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 29, pp. 7773–7777, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.04.149.
- [13] W.-J. Lee et al., 'Transparent Perovskite Barium Stannate with High Electron Mobility and Thermal Stability', *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 47, no. 1, pp. 391–423, Jul. 2017, doi: 10.1146/annurev-matsci-070616-124109.
- [14] W. W. Coffeen, 'Ceramic and Dielectric Properties of the Stannates', *J American Ceramic Society*, vol. 36, no. 7, pp. 207–214, Jul. 1953, doi: 10.1111/j.1151-2916.1953.tb12869.x.
- [15] S. Upadhyay, O. Parkash, and D. Kumar, 'Preparation and characterization of barium stannate BaSnO₃', p. 3.
- [16] A. Kumar, B. P. Singh, R. N. P. Choudhary, and A. K. Thakur, 'Ferroelectric phase transition in Te-modified BaSnO₃', *Materials Letters*, vol. 59, no. 14–15, pp. 1880–1888, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2005.02.004.
- [17] K. N. D. K. Muhsen, R. A. M. Osman, and M. S. Idris, 'Giant anomalous dielectric behaviour of BaSnO₃ at high temperature', *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 30, no. 8, pp. 7514–7523, Apr. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01065-x.
- [18] P. Singh et al., 'Electronic Structure, Electrical and Dielectric Properties of BaSnO₃ below 300 K', *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 5, pp. 3540–3545, May 2008, doi: 10.1143/JJAP.47.3540.
- [19] W. Nunn et al., 'Frequency- and temperature-dependent dielectric response in hybrid molecular beam epitaxy-grown BaSnO₃ films', *APL Materials*, vol. 6, no. 6, p. 066107, Jun. 2018, doi: 10.1063/1.5027567.
- [20] M. Asisi Janifer, S. Anand, C. Joseph Prabagar, and S. Pauline, 'Structural and optical properties of BaSnO₃ ceramics by solid state reaction method', *Materials Today: Proceedings*, p. S2214785321033496, May 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.04.429.

- [21] C. Huang, X. Wang, X. Liu, M. Tian, and T. Zhang, 'Extensive analysis of the formation mechanism of BaSnO_3 by solid-state reaction between BaCO_3 and SnO_2 ', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 3, pp. 583–592, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.001.
- [22] R. A. Bucur, A. I. Bucur, S. Novaconi, and I. Nicoara, 'BaSnO₃ based thermally stable capacitors', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 542, pp. 142–146, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.072.
- [23] C. P. Udawatte and M. Yoshimura, 'Preparation of well-crystallized BaSnO₃ powders under hydrothermal conditions', *Materials Letters*, vol. 47, no. 1–2, pp. 7–10, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0167-577X(00)00202-0.
- [24] W. Lu and H. Schmidt, 'Synthesis of Tin Oxide Hydrate ($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) Gel and its Effects on the Hydrothermal Preparation of BaSnO₃ Powders', *Advanced Powder Technology*, vol. 19, no. 1, pp. 1–12, 2008, doi: 10.1163/156855208X291666.
- [25] R. J. Terry, N. Combs, C. D. McMillen, S. Stemmer, and J. W. Kolis, 'Hydrothermal growth of BaSnO₃ single crystals for wide bandgap applications', *Journal of Crystal Growth*, vol. 536, p. 125529, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125529.
- [26] S. M. Yakout, H. A. Mousa, H. T. Handal, and W. Sharmoukh, 'Role of non-magnetic dopants on the room temperature ferromagnetism and optical properties of BaSnO₃ perovskite', *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 281, p. 121028, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jssc.2019.121028.
- [27] M. Bradha, T. Vijayaraghavan, and A. Ashok, 'Synthesis and total conductivity studies in BaSnO₃', *Materials Letters*, vol. 125, pp. 187–190, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.03.181.
- [28] M. Licheron, G. Jouan, and E. Husson, 'Characterization of BaSnO₃ powder obtained by a modified sol-gel route', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, no. 12, pp. 1453–1457, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0955-2219(97)00002-2.
- [29] P. Scherrer, 'Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen', in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912, pp. 387–409. doi: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- [30] A. K. Jonscher, 'The "universal" dielectric response', *Nature*, vol. 267, no. 5613, pp. 673–679, Jun. 1977, doi: 10.1038/267673a0.
- [31] A. Jonscher, 'THE UNIVERSAL DIELECTRIC RESPONSE: A REVIEW OF DATA AND THEIR NEW INTERPRETATION', 1980, Accessed: Sep. 08, 2022. [Online].

- Available: <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=PASCAL8130326818>
- [32] A. K. Jonscher, ‘Dielectric relaxation in solids’, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 32, no. 14, pp. R57–R70, Jul. 1999, doi: 10.1088/0022-3727/32/14/201.
- [33] P. Macedo, M. Ct, and B. R, ‘THE ROLE OF IONIC DIFFUSION IN POLARISATION IN VITREOUS IONIC CONDUCTORS’, 1972, Accessed: Nov. 09, 2022. [Online]. Available: <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=PASCAL7316008813>
- [34] N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, ‘Anelastic and dielectric effects in polymeric solids’, 1967, Accessed: Nov. 09, 2022. [Online]. Available: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300321848>
- [35] R. Richert, ‘The dielectric modulus: relaxation versus retardation’, *Solid State Ionics*, vol. 105, no. 1–4, pp. 167–173, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0167-2738(97)00461-X.
- [36] R. Gerhardt, ‘Impedance and dielectric spectroscopy revisited: Distinguishing localized relaxation from long-range conductivity’, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 55, no. 12, pp. 1491–1506, Dec. 1994, doi: 10.1016/0022-3697(94)90575-4.

Chapitre III : Fabrication et caractérisations des couches minces de BaSnO₃ dopées par le cobalt

Table des matières

Chapitre III : Fabrication et caractérisations des couches minces de BaSnO ₃ dopées par le cobalt.....	98
1. Introduction	98
2. Protocole de synthèse	99
2.1. Préparation de solutions de BaSn _{1-x} Co _x O ₃	99
2.2. Dépôt des couches minces de BaSn _{1-x} Co _x O ₃	99
2.3. Caractérisations des couches minces.....	100
3. Résultats et discussions	101
3.1. Caractérisations structurales : DRX	101
3.2. Caractérisations morphologiques	103
3.2.1. MEB	103
3.2.2. AFM	104
3.2.3. EDX.....	107
3.3. Caractérisations optiques.....	109
3.3.1. Transmission optique.....	109
3.3.2. Coefficient d'absorption.....	110
3.3.3. Calcul de la bande optique	111
4. Conclusion.....	112
Références:.....	113

Chapitre III : Fabrication et caractérisations des couches minces de BaSnO₃ dopées par le cobalt

1. Introduction

Parmi les nombreux matériaux à structure pérovskite, le stannate de baryum, BaSnO₃ (BSO), est considéré comme l'un des matériaux prometteurs pour diverses applications. Afin d'améliorer l'efficacité de BaSnO₃ dans les aspects technologiques, le dopage est l'une des stratégies les plus utilisées.

Selon la littérature, le dopage des ions métalliques dans BaSnO₃ s'est avéré être une stratégie efficace pour améliorer les propriétés électroniques et optiques. Par exemple, la substitution par certains cations tels que La [1]–[4], Gd [5], [6], Nb [7], Ti [8], [9] et Ge [10] a été utilisée pour améliorer la transparence optique des cellules solaires. Cependant, le dopage de métaux de transitions comme le Mn [11]–[13], le Cr [14], le Fe [15] et Zn [16] a été signalé pour améliorer l'absorption optique. Récemment, il a été signalé que le cobalt pouvait améliorer les propriétés optiques des films minces de BaSnO₃ fabriqués par dépôt par méthode physique [17]. De plus, il a été rapporté par une autre équipe de recherche [18] que le dopage au cobalt pouvait conduire à des propriétés optoélectroniques améliorées du système BaSnO₃.

Sur la base des études précédentes, il est fort possible que le dopage au cobalt puisse moduler la bande interdite et améliorer les performances photovoltaïques du stannate de baryum. Ainsi, ce travail vise à étudier expérimentalement l'effet du dopage par le cobalt sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces de BaSnO₃. L'élément cobalt a été choisi comme dopant en fonction du rayon ionique et de la faisabilité expérimentale : le rayon ionique du cobalt Co²⁺ (0,63 Å) est plus proche de celui de l'étain Sn⁴⁺ (0,7 Å) et l'électronégativité entre le cobalt et l'oxygène signifie qu'ils peuvent facilement former une forte liaison covalente.

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet du cobalt sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces de BaSnO₃ déposés sur un substrat de MgO. Les films minces ont été fabriqués en utilisant la méthode du spin-coating. Les propriétés des films minces de BaSn_{1-x}Co_xO₃ (x=0, 0.125, 0.25, 0.375 et 0.50) (BSCO) sont caractérisées par XRD, FE-SEM et AFM, respectivement. Les propriétés optiques ont été terminées en fonction des concentrations de dopage en cobalt sur une gamme de longueur d'onde de 200 nm à 1000 nm.

2. Protocole de synthèse

2.1. Préparation de solutions de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Les solutions de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,125, 0,25, 0,375$ et $0,50$) (BSCO) ont été préparées par la méthode sol-gel en utilisant des acétates de baryum, des acétates d'étain et des acétates de cobalt comme matériaux initiaux. Ces matériaux ont été dissous de façon stœchiométrique dans de l'acide acétique glacial et agités pendant 3 h à 120°C . Après ajout d'éthylène glycol, la solution résultante a été agitée à 80°C pendant 2 h. Ensuite, la solution a été diluée à $0,3$ mol/l en ajoutant du 2- propanol et de l'acétylacétone. La solution obtenue a été utilisée pour déposer les films minces de BSCO sur MgO (100). La figure III.1 résume les différentes étapes pour la synthèse des solutions de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0,125, 0,25, 0,375$ et $0,50$).

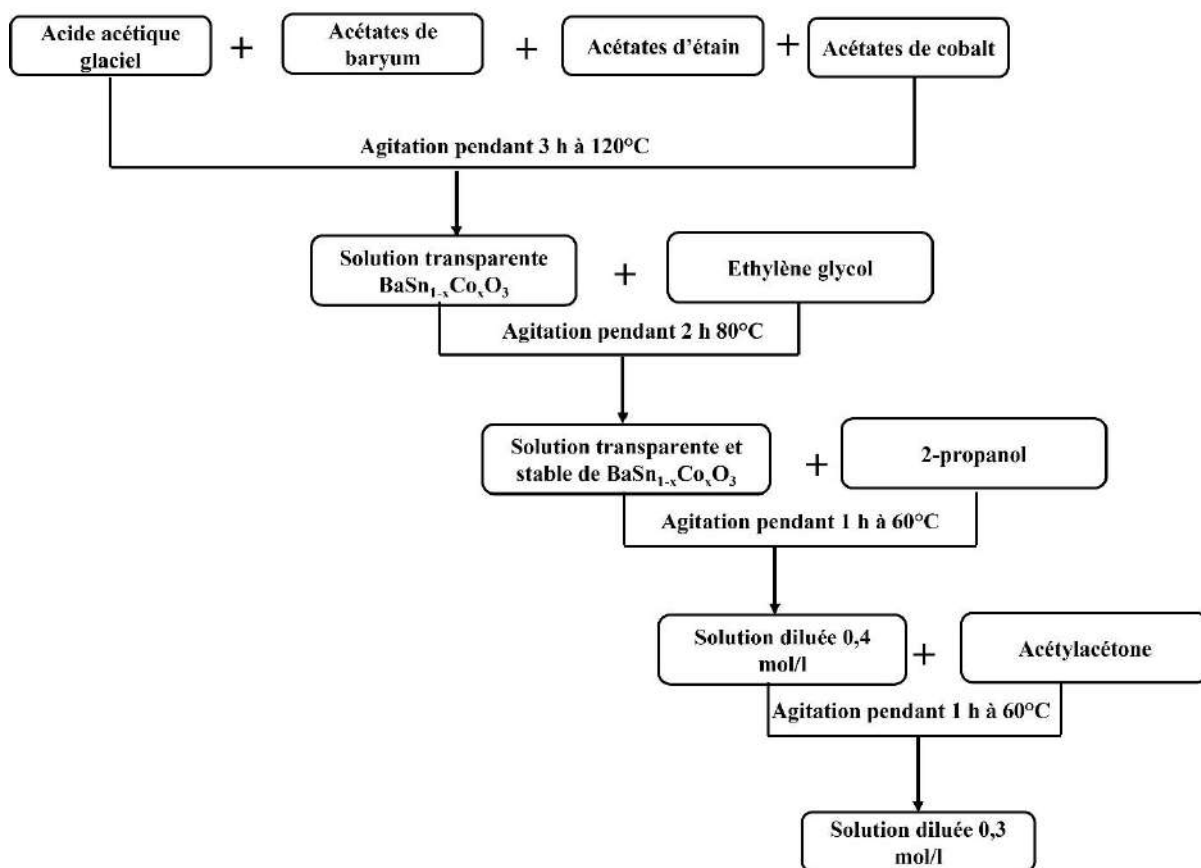


Figure III. 13 : Protocole de synthèse de solutions de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12,5, 25, 37,5$ et 50%).

2.2. Dépôt des couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

Afin de fabriquer des films minces de haute qualité, le choix du substrat est très important car il a une influence sur les propriétés des films minces. Dans ce travail, le MgO ((100) ; $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$ de Crystal GmbH) a été choisi comme substrat pour déposer les couches minces de

BaSnO₃ dopées cobalt, car les paramètres de la maille des deux sont proches ($a_{\text{BaSnO}_3} = 4.112 \text{ \AA}$ et $a_{\text{MgO}} = 4.213 \text{ \AA}$) et aussi les deux possèdent une structure cubique.

Avant le dépôt, tous les substrats ont été nettoyés par ultrasons dans de l'éthanol puis de l'acétone pendant 10 minutes chacun. Les solutions obtenues par sol-gel ont été déposées par centrifugation sur les substrats de MgO à une vitesse de 3000 rpm pendant 40 s. La couche déposée sur le substrat a été chauffée à 120°C pendant 5 min pour évaporer le solvant. Cette procédure a été répétée jusqu'à l'obtention d'une épaisseur d'environ 300 nm. Les films minces déposés ont été recuits à 750 °C pendant 1 h dans un four tubulaire.

Les photographies des films minces de BaSn_{1-x}Co_xO₃ (x = 0, 12.5, 25, 37.5 et 50 %) sont présentées dans la figure 2. Ces clichés montrent un changement de couleur en fonction du pourcentage de dopage. Le film mince de BaSnO₃ non dopé est transparent à l'œil nu, alors que la couleur des films passe du marron clair pour un dopage à x = 12,5 % au marron foncé pour x = 25 %.

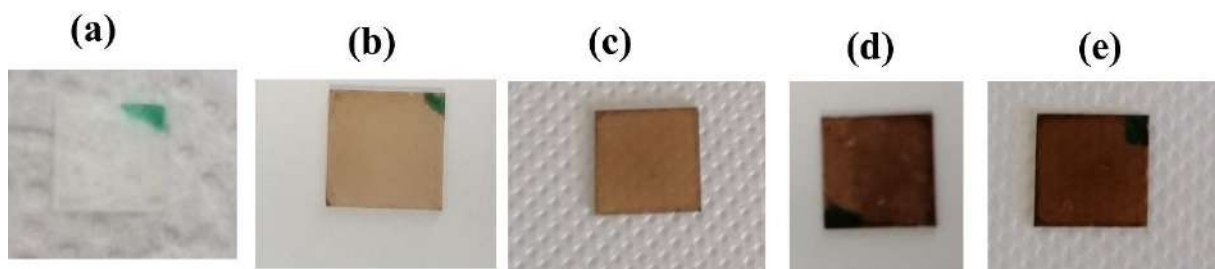


Figure III. 14: Photos des films minces de BaSn_{1-x}Co_xO₃ déposés avec différentes concentrations de dopage au cobalt : a) 0%, b) 12,5%, c) 25%, d) 37,5% et e) 50%.

2.3. Caractérisations des couches minces

Pour vérifier la structure cristalline des films minces de BaSn_{1-x}Co_xO₃ préparés, des mesures de diffraction des rayons X (XRD) ont été effectuées en utilisant un diffractomètre Brüker D8 Advance équipé d'une anode en cuivre émettant un rayonnement Cu K α ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$) dans une plage angulaire de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ avec un pas de $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$. L'analyse structurale a été réalisée par la méthode d'affinement de Rietveld via le logiciel General Structure Analysis System (GSAS) avec son interface graphique EXPGUI [19]. La morphologie de la surface a été observée au microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM, JEOL JSM-7100F). La composition chimique de la surface des films minces a été analysée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). L'analyse topographique a été réalisée au moyen d'un microscope à force atomique (AFM) multimode

Brüker (ex-Veeco) équipé d'un contrôleur électronique Nanoscope IIIa. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrophotometer) de 200 à 1000 nm.

3. Résultats et discussions

3.1. Caractérisations structurales : DRX

Pour confirmer la phase cristalline des films minces fabriqués, l'analyse DRX a été effectuée pour tous les films minces BSCO. Les diagrammes DRX sont donnés dans la figure III.3.a. Tous les films minces présentent une structure cubique polycristalline identifiée sur JCPDS : 96-152-5466. De plus, aucune phase secondaire n'a été formée pour tous les films, ce qui indique que le cobalt participe complètement à l'échange cationique dans le matériau BaSnO_3 . Il est également très intéressant de noter que les pics ont été déplacés vers la direction des angles élevés avec une augmentation du dopage au cobalt (voir figure III.3b). La taille des cristallites, D et la densité de dislocation δ ont été calculées à partir de l'analyse DRX et sont présentées dans le tableau 1.

La taille des cristallites, D a été déterminée en utilisant la formule de Sherrer [20] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X, β la largeur à mi-hauteur, θ est l'angle de Bragg du pic intense.

La densité de dislocation, δ a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

La taille des cristallites, D augmente avec une augmentation de la concentration en cobalt jusqu'à 25%, ce qui indique la croissance des grains et une bonne incorporation du cobalt dans le réseau BaSnO_3 . Pour $x > 25\%$, la taille des cristallites commence à diminuer. Cette réduction de la taille des cristallites peut être expliquée par la ségrégation des ions de cobalt dans les joints de grains qui a inhibé la croissance des cristallites à des concentrations de cobalt plus élevées.

Les diagrammes DRX des films minces de BSCO ont été étudiés par la méthode d'affinement de Rietveld via le logiciel General Structure Analysis System (GSAS) et son interface graphique EXPGUI [19]. Les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau III.1.

Le paramètre de maille des films minces BSCO a diminué de $a = 4.086 \text{ \AA}$ à $x = 0\%$ à $a = 4.022 \text{ \AA}$ à $x = 50\%$. Cette diminution du paramètre de la maille est attribuée au rayon ionique du cobalt ($0.63 \text{ \AA}$) qui est plus petit que celui de l'étain ($0.7 \text{ \AA}$).

La qualité de l'ajustement χ^2 est 1.378, 1.725, 1.983 et 1.997 et 2.031 pour des concentrations de cobalt de 0 %, 12.5 %, 25 %, 37.5 % et 50 %, respectivement, ce qui montre la bonne adéquation entre les données calculées et observées.

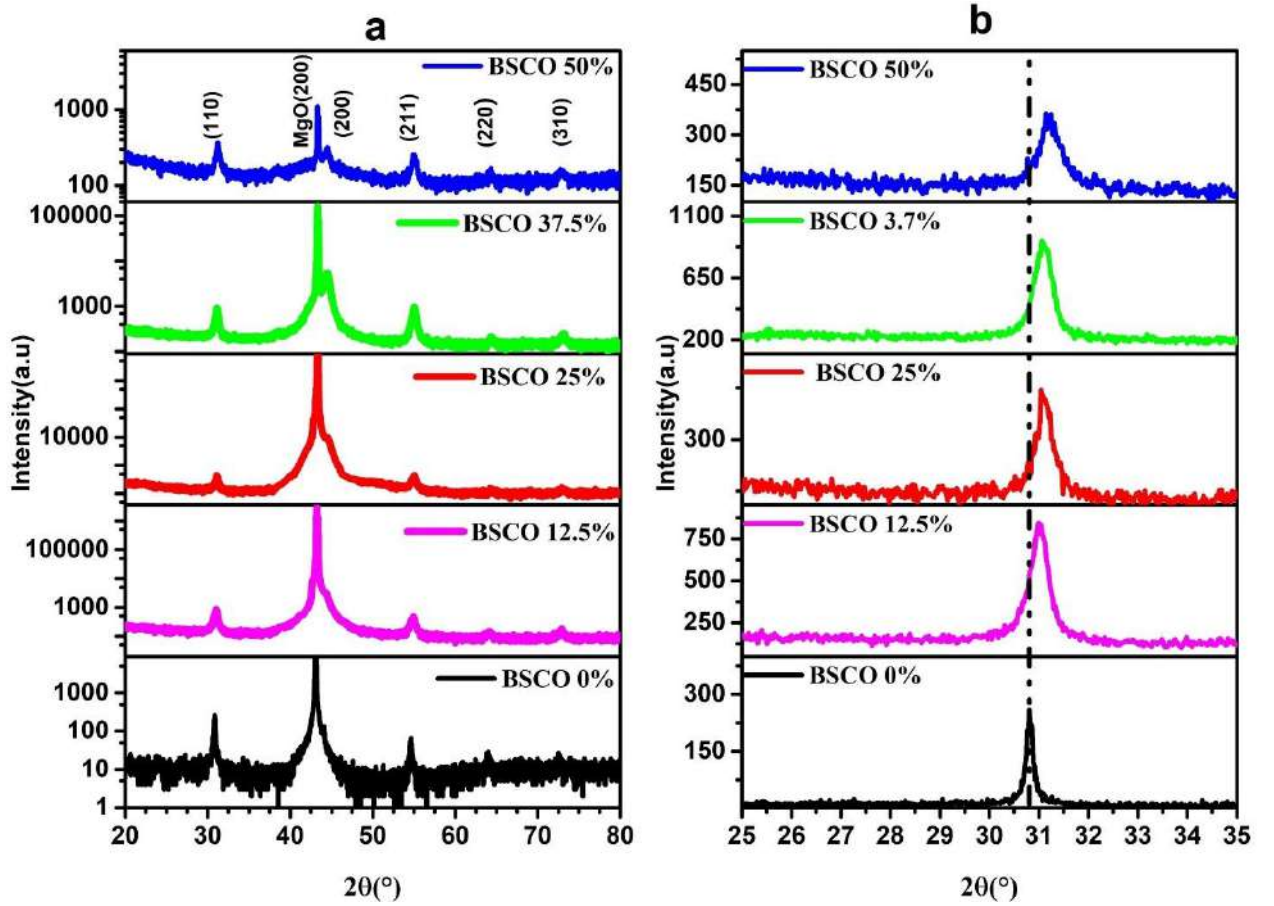


Figure III. 15: Diffractogrammes RX des couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%) déposées sur des substrats de MgO , a) gamme 2θ de 20 à 80° , b) gamme 2θ de 25 à 35° (zoom)

Tableau III. 1: Paramètres structuraux des films minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.5$)

Echantillon	Paramètre de maille a (Å)	$V(\text{Å}^3)$	$D(\text{nm})$	$\delta (\text{nm}^{-2})$	Facteurs d'accord		
					χ^2	WRp	Rp
BaSnO ₃	4.086	68.213	13.95	5.13×10^{-3}	1.378	0.0906	0.0721
BaSn _{0.875} Co _{0.125} O ₃	4.051	66.500	16.99	3.46×10^{-3}	1.725	0.0960	0.0761
BaSn _{0.75} Co _{0.25} O ₃	4.050	66.435	19.41	2.65×10^{-3}	1.983	0.1058	0.0805
BaSn _{0.625} Co _{0.375} O ₃	4.042	66.048	18.27	2.99×10^{-3}	1.997	0.0848	0.0655
BaSn _{0.5} Co _{0.5} O ₃	4.022	55.086	14.81	4.55×10^{-3}	2.031	0.1072	0.0783

3.2. Caractérisations morphologiques

3.2.1. MEB

L'analyse de la surface des films minces de BSCO a été réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (FESEM). La figure III.4 montre les micrographies SEM des films minces de BSCO. Pour le film mince de BSCO pur, la morphologie de la surface est formée d'une distribution aléatoire de clusters isolés de différentes tailles qui sont formés en raison de l'agglomération de petites particules. Avec une augmentation de la concentration de dopage au cobalt, la morphologie de surface devient plus uniforme et plus dense. Par conséquent, à une concentration plus élevée $x = 50\%$, la surface du film est devenue plus agglomérée, ce qui indique l'agrégation des ions de cobalt aux joints des grains.

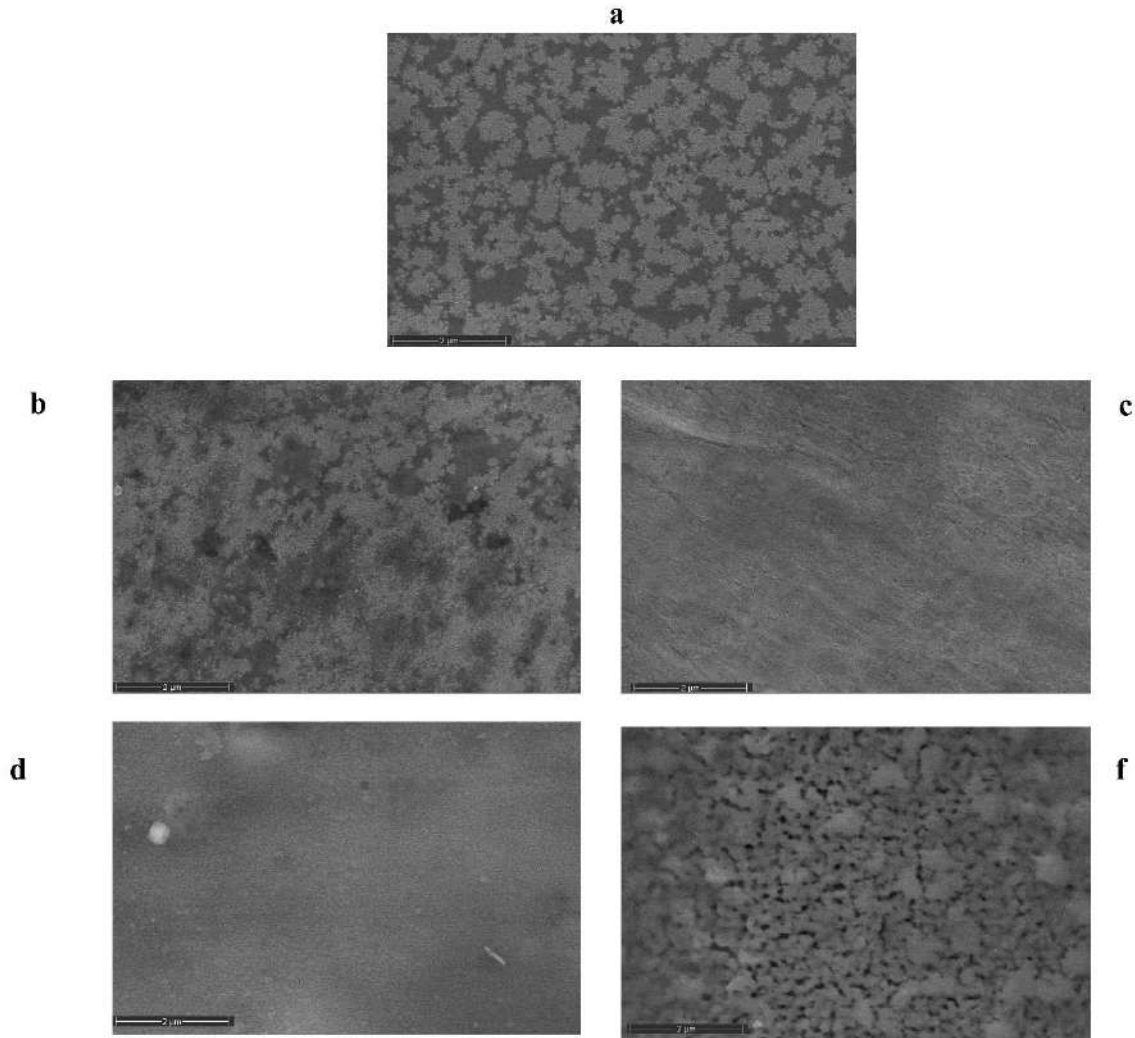
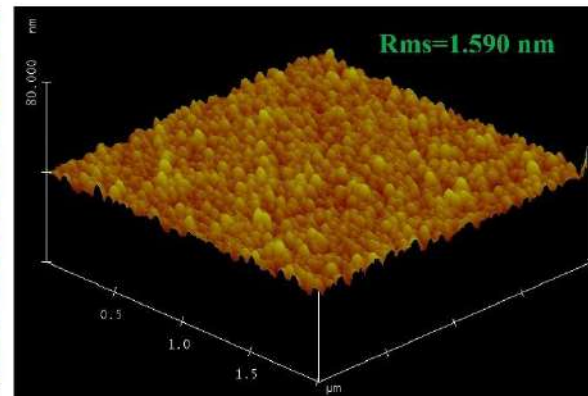
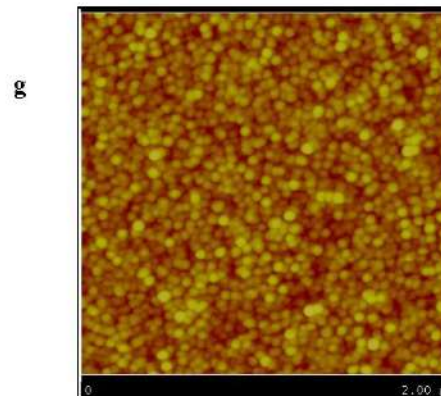
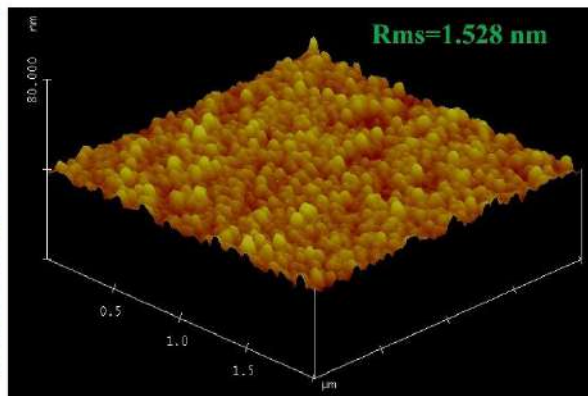
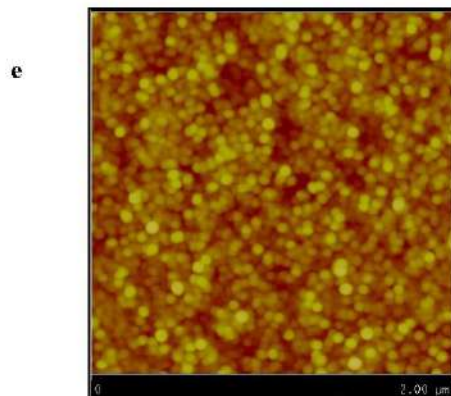
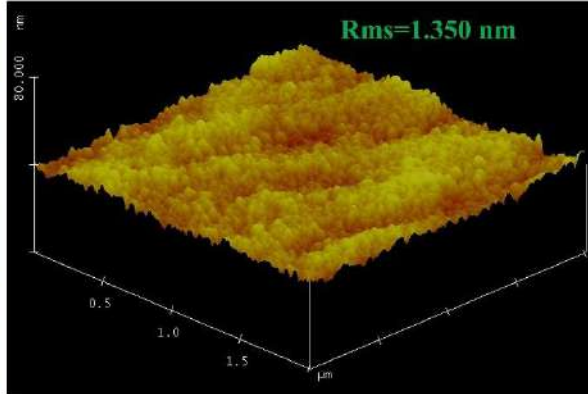
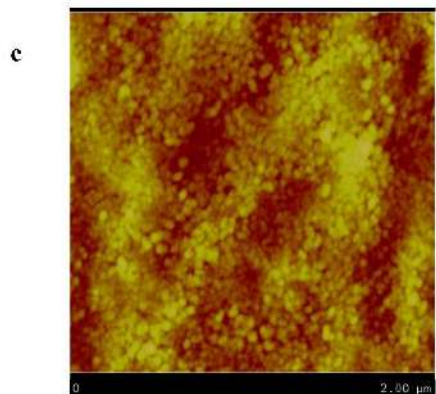
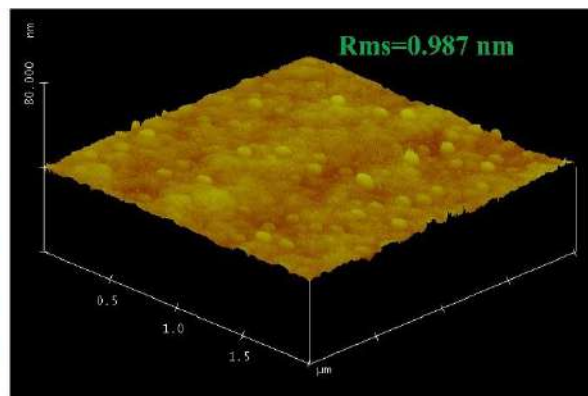
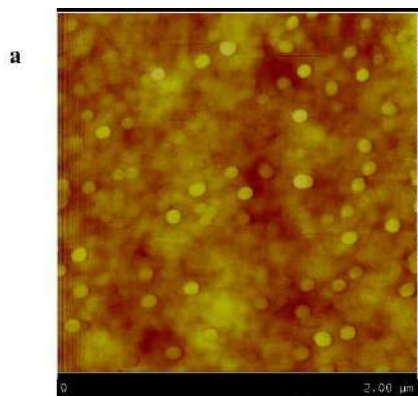


Figure III. 16 :: Micro-images MEB de films minces BSCO déposés sur des substrats de MgO
a) $x=0\%$, b) $x=12.5\%$, c) $x=25\%$, d) $x=37.5\%$ et e) $x=50\%$ obtenues sous un grossissement $\times 25000$ (échelle $2\ \mu\text{m}$).

3.2.2. AFM

La morphologie de la surface des films minces préparés a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) afin d'analyser la rugosité de la surface et déterminer la rugosité quadratique moyenne (Rms). Les micrographies AFM 3D et 2D des films minces de BaSnO₃ collectées sur une zone de balayage de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ sont données dans la figure III.5. Avec l'augmentation de la teneur en dopage cobalt, la surface des films devient plus compacte et plus dense. La rugosité Rms est l'un des paramètres importants utilisés pour analyser la morphologie de la surface. La rugosité a augmenté de 0.987 nm pour $x = 0\%$ à 1.895 nm pour $x=50\%$ lors de l'augmentation du taux de cobalt. Ces valeurs sont relativement faibles par rapport à celles rapportées dans la littérature [17].



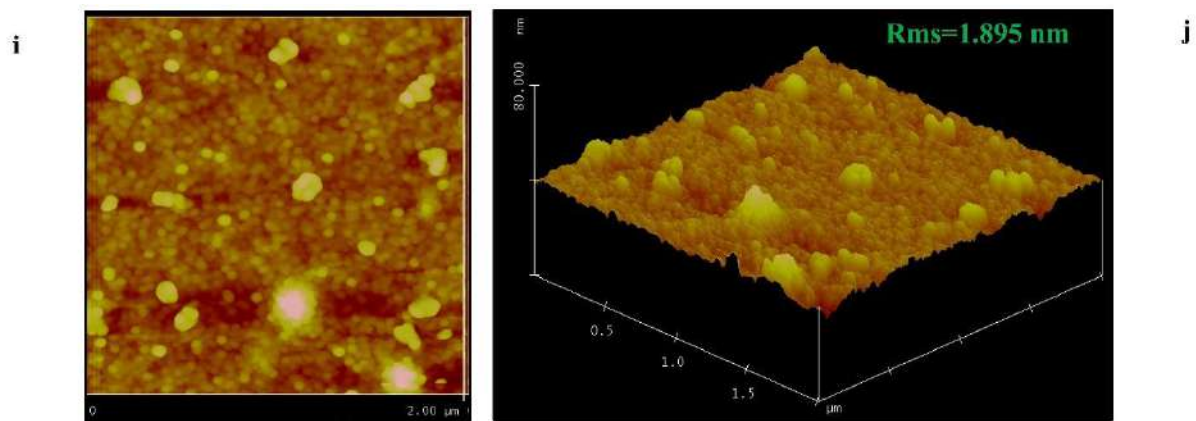


Figure III. 17: Images AFM 2D et 3D des films minces de BSCO déposés sur des substrats de MgO a,b) $x = 0\%$, c,d) $x = 12.5\%$, e,f) $x = 25\%$, g,h) $x = 37.5\%$ et i,j) $x = 50\%$

La taille moyenne des particules a été calculée par ajustement statistique de la distribution de la taille des particules observée à partir des mesures AFM. Les histogrammes de la distribution de la taille des particules sont donnés dans la figure III.6. Il convient de noter que la taille des particules augmente avec la quantité de dopage au cobalt, ce qui confirme que les ions du cobalt ont été incorporés avec succès dans les ions de l'étain et qu'ils peuvent améliorer la croissance des grains. Nous observons aussi que le dopage au cobalt améliore la densité de la surface. En augmentant la concentration du cobalt, la surface devient de plus en plus dense et uniforme. De plus, pour des concentrations élevées $x > 25\%$, la taille moyenne des grains commence à diminuer, ce qui indique que les atomes de dopage ségrégent aux joints de grains dans les films et stoppent la croissance des grains. Par conséquent, l'homogénéité de la surface s'améliore avec l'augmentation du dopage au cobalt.

Il est intéressant de noter que la taille moyenne des particules est plus grande que la taille moyenne des cristallites calculée à partir de la formule de Scherrer donnée dans le tableau III.1. Cette différence peut être expliquée par l'agglomération des cristallites formées pendant la croissance du film.

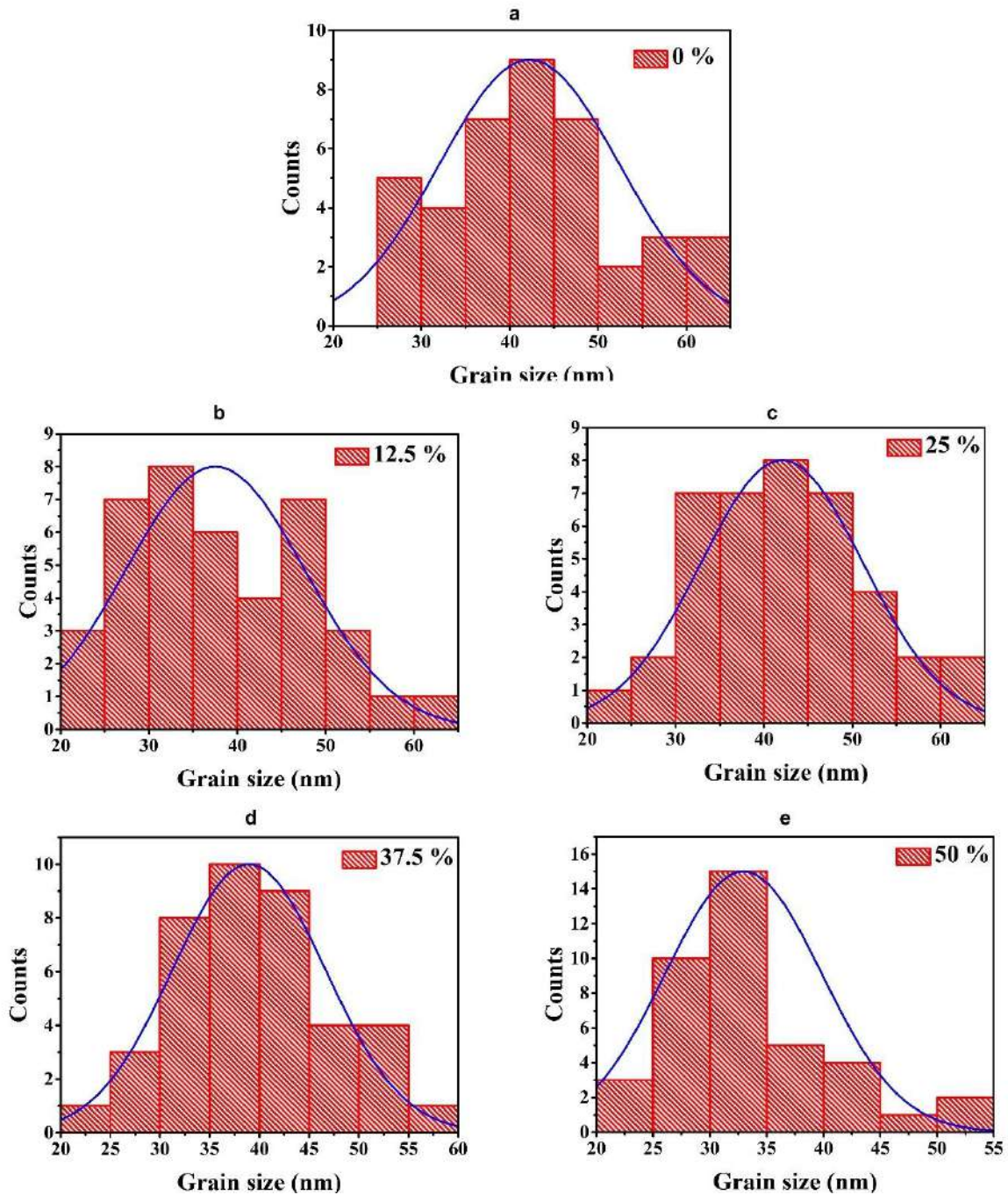


Figure III. 18: Distributions de la taille des particules observées à partir des mesures AFM a) $x = 0\%$, b) $x = 12.5\%$, c) $x = 25\%$, d) $x = 37.5\%$ et e) $x = 50\%$.

3.2.3. EDX

La composition élémentaire des films fabriqués a été déterminée à l'aide de l'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les spectres EDX des films minces BSCO sont donnés dans la figure III.7. Les compositions chimiques respectives sont indiquées dans les encarts. L'analyse EDX confirme l'existence des éléments Ba, Sn, O et Co comme prévu et le pic de Mg provient du substrat MgO. Ainsi, aucun autre élément n'a été détecté, ce qui

indique la pureté de phase de tous les films. De plus, l'analyse EDX montre que les concentrations expérimentales de cobalt dans les films minces BSCO fabriqués sont approximativement de 0 %, 9.1 %, 28.5 %, 31 % et 56 % (voir tableau III.2).

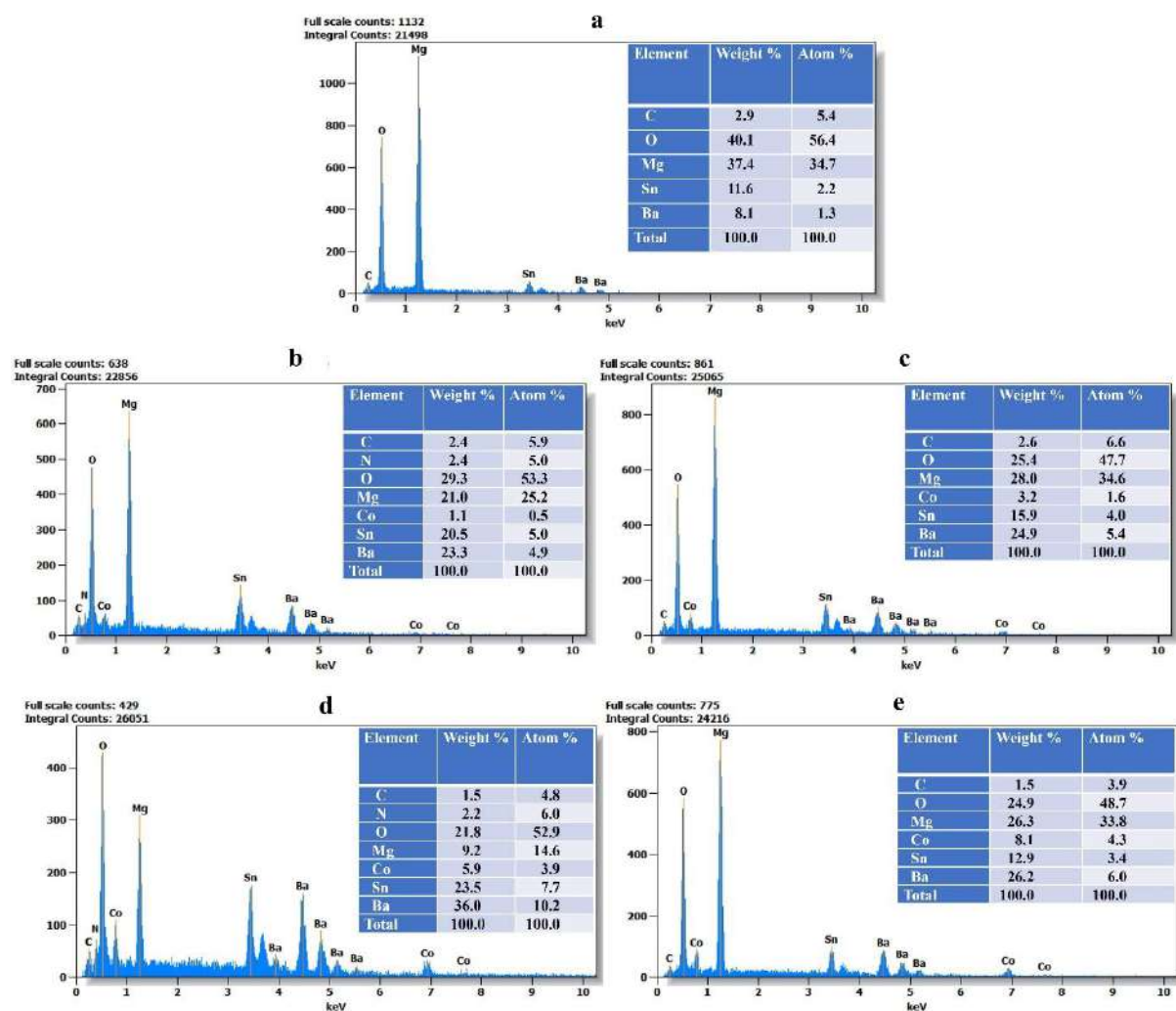


Figure III. 19 : Spectres EDX des couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ déposées sur MgO , a) $x = 0$ %, b) 12.5%, c) 25%, d) 37.5% et e) 50 %).

Tableau III. 2: Valeurs théoriques et expérimentales des concentrations de cobalt dans les films minces de $BaSn_{1-x}Co_xO_3$

Echantillon	Pourcentage atomique (Sn: Co)	Valeur théorique de la concentration de Cobalt (%)	Valeur expérimentale de la concentration en Cobalt (%)
$BaSnCoO_3$	2.2 :0	0	0
$BaSn_{0.875}Co_{0.125}O_3$	5: 0.5	12.5	9.1
$BaSn_{0.75}Co_{0.25}O_3$	4: 1.6	25	28.5
$BaSn_{0.625}Co_{0.375}O_3$	7.7: 3.9	37.5	33.6
$BaSn_{0.5}Co_{0.5}O_3$	3.4: 4.4	50	56.4

3.3.Caractérisations optiques

3.3.1. Transmission optique

La transmittance est la quantité de lumière transmise par un matériau. Les spectres de transmission optique des films minces non dopé et dopés au cobalt dans la gamme de longueur d'onde 200 -1000 nm sont présentés dans la figure 8. La transmission optique diminue en fonction de la concentration en cobalt. Le film mince de $BaSnO_3$ non dopé a la valeur maximale de la transmission optique autour de 85 % dans le domaine visible. La transparence à la lumière visible des films minces diminue progressivement de 82 % à 26 % à 500 nm avec l'augmentation de la concentration en cobalt. Ce comportement est en bon accord avec les études théoriques et expérimentales rapportées [31]-[32]. La réduction effective de la valeur de la transmittance avec l'augmentation du dopage au cobalt peut être due à l'excitation des électrons, qui vont passer de la bande de valence à la bande de conduction, via l'absorption de la lumière et donc de photons, ainsi qu'aux effets de diffusion ou aux pertes d'absorption.

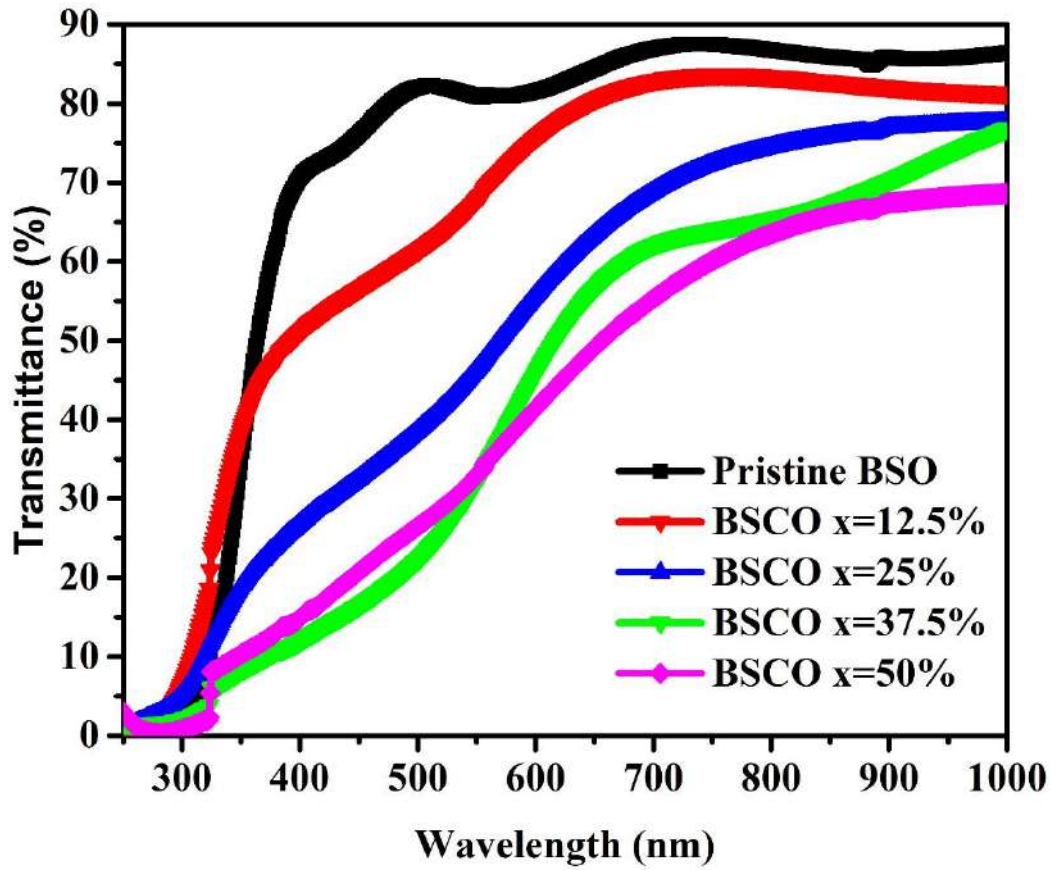


Figure III. 20: Spectres de transmittance optique des couches minces de $BaSn_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%).

3.3.2. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption, α peut également être déterminé à partir des données de transmittance à l'aide de la formule suivante :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right)$$

où T est la transmittance optique et d l'épaisseur du film que l'on estime à environ 300 nm.

Les spectres du coefficient d'absorption, α de $BaSn_{1-x}Co_xO_3$ pour $x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50% sont présentés dans la figure III.9. Un décalage vers le rouge a été observé dans le bord d'absorption des films minces BSCO avec l'augmentation de la quantité de cobalt. Les valeurs du coefficient d'absorption ont été trouvées autour de 6.6×10^5 , 1.62×10^6 , 3.16×10^6 , 5.01×10^6 et 4.43×10^6 pour des quantités de cobalt de 0%, 12.5%, 25%, 37.5% et 50% à 500 nm, respectivement. Cette augmentation du coefficient d'absorption peut être attribuée aux transitions des électrons entre la bande de valence et la bande de conduction.

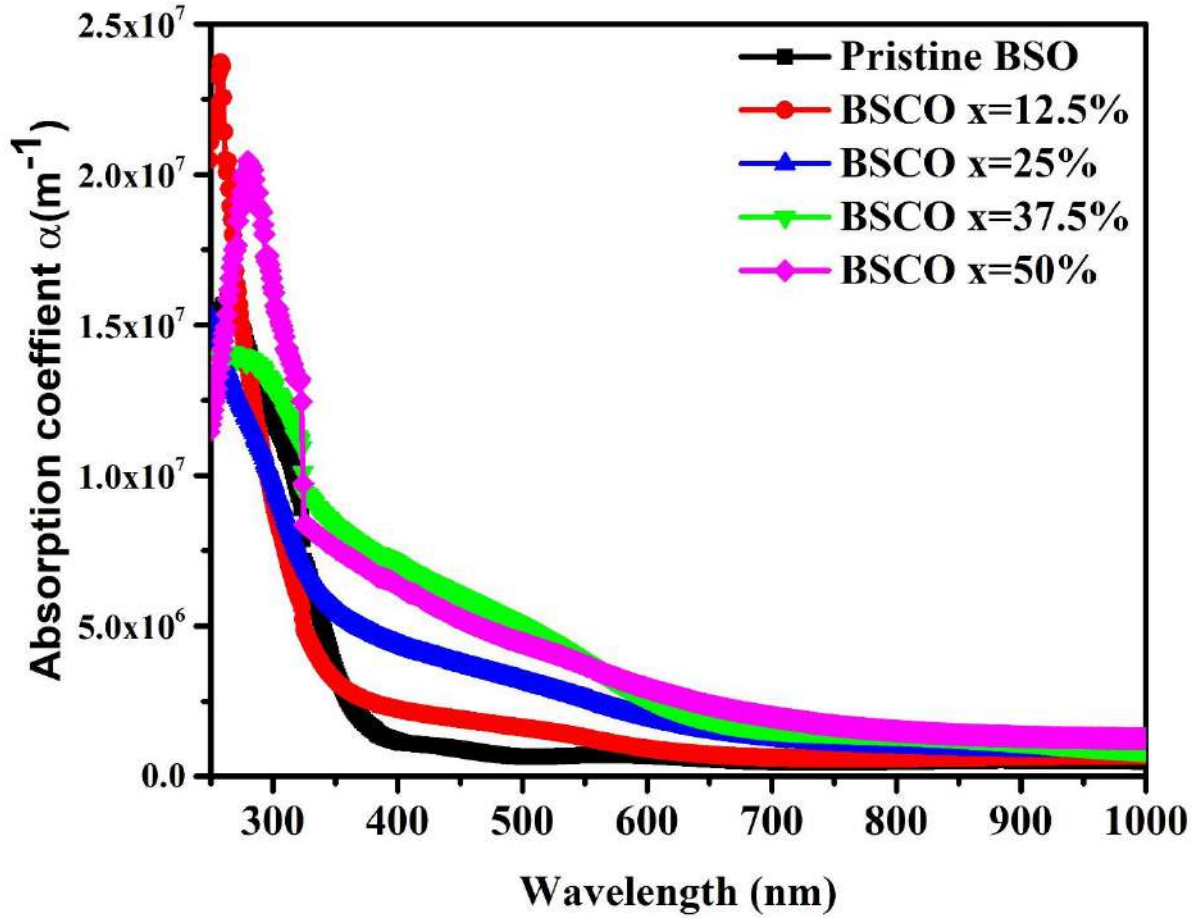


Figure III. 21: Spectres du coefficient d'absorption du BSCO déposé sur des substrats de MgO à différentes concentrations de cobalt.

3.3.3. Calcul de la bande optique

La bande interdite optique, E_g a été déterminée en utilisant l'équation de Tauc [22]

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

où A est une constante, α le coefficient d'absorption, h constante de Planck, ν la fréquence des photons et n est une constante égale à 2 pour une transition indirecte et 0.5 pour une transition directe.

Les représentations de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons sont représentées dans la figure III.10. Les valeurs de la bande interdite optique obtenues sont de 3.1 eV, 2.3 eV, 2 eV, 1.85 eV et 1.7 eV pour des concentrations de cobalt de 0 %, 12.5 %, 25 %, 37.5 % et 50 %, respectivement. La valeur de la bande interdite optique diminue avec l'augmentation de la concentration du cobalt. Cette réduction de bande interdite optique peut être attribuée à un

changement de la position de la bande de valence en raison de l'introduction des orbitales Co-3d.

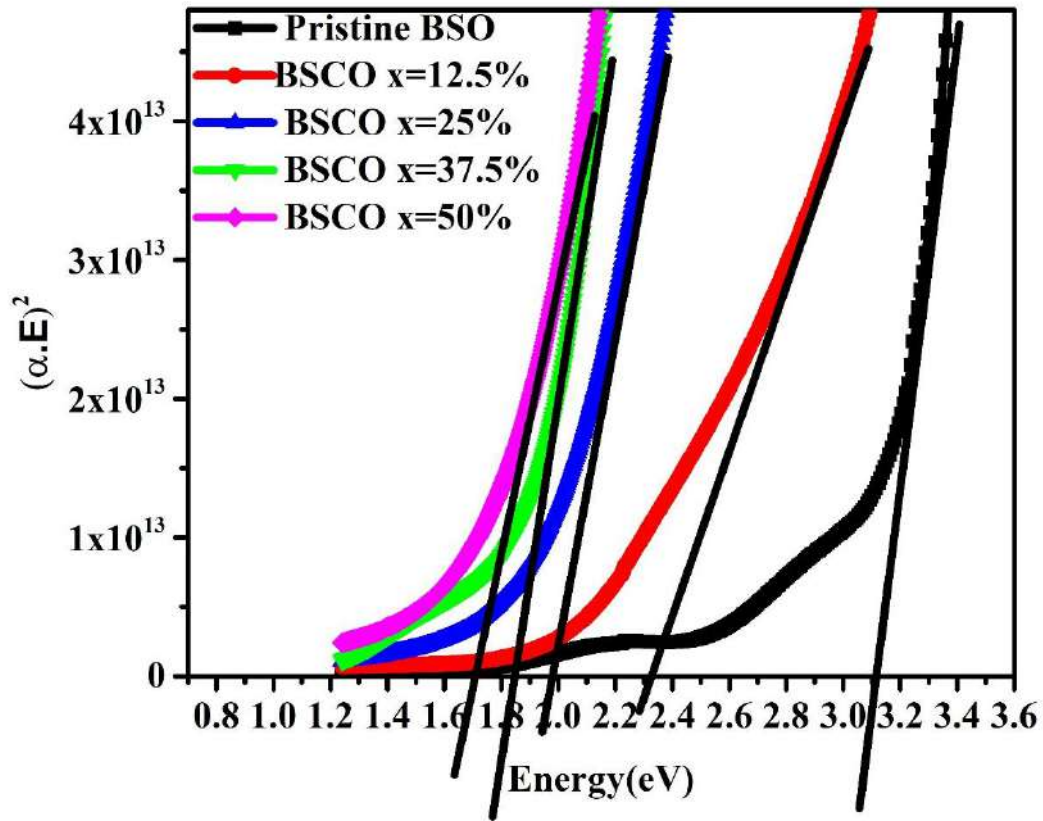


Figure III. 22: Bande interdite optique du BSCO déposé sur des substrats de MgO avec différentes concentrations de cobalt.

4. Conclusion

Dans cette étude, des films minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%) ont été déposés avec succès sur des substrats MgO par la méthode spin-coating. La diffraction des rayons X révèle que tous les films présentent une structure cubique sans phase secondaire. Les micrographies AFM montrent que tous les films préparés présentent une distribution uniforme des grains. Tous les films ont une surface lisse avec des valeurs de rugosité Rms comprise entre 0.978 nm pour le système BSO pur et 1.895 nm pour un dopage de 50% de cobalt. L'augmentation du coefficient d'absorption, α et la diminution effective de la valeur de la bande interdite optique avec l'augmentation de la concentration en cobalt ont été observées. Les résultats obtenus démontrent la possibilité de réduire la bande interdite optique et d'améliorer l'absorbance dans la région du visible, ce qui rend le système BSO plus important dans les applications photovoltaïques.

Références:

- [1] K. K. James, P. S. Krishnaprasad, K. Hasna, and M. K. Jayaraj, 'Structural and optical properties of La-doped BaSnO₃ thin films grown by PLD', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 76, pp. 64–69, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.jpcs.2014.07.024.
- [2] L. Zhu et al., 'Performance enhancement of perovskite solar cells using a La-doped BaSnO₃ electron transport layer', *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 7, pp. 3675–3682, 2017, doi: 10.1039/C6TA09689A.
- [3] A. V. Sanchela et al., 'Buffer layer-less fabrication of a high-mobility transparent oxide semiconductor, La-doped BaSnO₃', *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 19, pp. 5797–5802, 2019, doi: 10.1039/C8TC06177G.
- [4] Z. Wang, H. Paik, Z. Chen, D. A. Muller, and D. G. Schlom, 'Epitaxial integration of high-mobility La-doped BaSnO₃ thin films with silicon', *APL Materials*, vol. 7, no. 2, p. 022520, Feb. 2019, doi: 10.1063/1.5054810.
- [5] Q. Liu et al., 'Optical and transport properties of Gd doped BaSnO₃ epitaxial films', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 647, pp. 959–964, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.014.
- [6] U. S. Alaan, P. Shafer, A. T. N'Diaye, E. Arenholz, and Y. Suzuki, 'Gd-doped BaSnO₃: A transparent conducting oxide with localized magnetic moments', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 4, p. 042106, Jan. 2016, doi: 10.1063/1.4939686.
- [7] B. Li, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Liu, and L. Geng, 'Highly conductive Nb doped BaSnO₃ thin films on MgO substrates by pulsed laser deposition', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 680, pp. 343–349, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.157.
- [8] Q. Gao, K. Li, K. Zhang, J. Zhang, and Q. Liu, 'Structure and bandgap nonlinearity in BaSn_{1-x}Ti_xO₃ epitaxial films', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, no. 8, p. 081901, Feb. 2019, doi: 10.1063/1.5084778.
- [9] W. Sharmoukh, T. A. Hameed, and S. M. Yakout, 'New nonmagnetic aliovalent dopants (Li⁺, Cu²⁺, In³⁺ and Ti⁴⁺): Optical and strong intrinsic room temperature ferromagnetism of perovskite BaSnO₃', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 925, p. 166702, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166702.
- [10] R. Köferstein and F. Yakuphanoglu, 'Semiconducting properties of Ge-doped BaSnO₃ ceramic', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, no. 2, pp. 678–682, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.07.041.

- [11] I. Islam, S. A. Khandy, M. B. Zaman, A. K. Hafiz, A. M. Siddiqui, and J.-D. Chai, ‘Growth and characterization of crystalline BaSnO₃ perovskite nanostructures and the influence of heavy Mn doping on its properties’, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 867, p. 158900, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158900.
- [12] K. Balamurugan, N. Harish Kumar, B. Ramachandran, M. S. Ramachandra Rao, J. Arout Chelvane, and P. N. Santhosh, ‘Magnetic and optical properties of Mn-doped BaSnO₃’, *Solid State Communications*, vol. 149, no. 21–22, pp. 884–887, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.ssc.2009.02.037.
- [13] J. John et al., ‘Effect of manganese doping on the structural, morphological, optical, electrical, and magnetic properties of BaSnO₃’, *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, no. 14, pp. 11159–11176, Jul. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03665-4.
- [14] M. Avinash, M. Muralidharan, and K. Sivaji, ‘Structural, optical and magnetic behaviour of Cr doped BaSnO₃ perovskite nanostructures’, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 570, pp. 157–165, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.physb.2019.06.015.
- [15] J. John, S. S. Pillai, S. R. Philip, and V. P. M. Pillai, ‘Effect of Fe doping on the structural, morphological, optical, magnetic and dielectric properties of BaSnO₃’, *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 32, no. 9, pp. 11763–11780, May 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05806-9.
- [16] R. Dileep K et al., ‘A facile co-precipitation method for synthesis of Zn doped BaSnO₃ nanoparticles for photovoltaic application’, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 258, p. 123939, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123939.
- [17] D.-S. Gao, X.-D. Gao, Y.-Q. Wu, T.-T. Zhang, J.-N. Yang, and X.-M. Li, ‘Epitaxial Co doped BaSnO₃ thin films with tunable optical bandgap on MgO substrate’, *Appl. Phys. A*, vol. 125, no. 3, p. 158, Mar. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2466-3.
- [18] N. Rajamanickam, S. Isogami, and K. Ramachandran, ‘Effect of Co doping for improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells in BaSnO₃ nanostructures’, *Materials Letters*, vol. 275, p. 128139, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128139.
- [19] B. H. Toby, ‘EXPGUI , a graphical user interface for GSAS’, *J Appl Crystallogr*, vol. 34, no. 2, pp. 210–213, Apr. 2001, doi: 10.1107/S0021889801002242.
- [20] P. Scherrer, ‘Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen’, in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912, pp. 387–409. doi: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.

- [21] S. Chahib, D. Fasquelle, and G. Leroy, 'Density functional theory study of structural, electronic and optical properties of cobalt-doped BaSnO₃', *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 137, p. 106220, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2021.106220.
- [22] J. Tauc, 'Band tails in amorphous semiconductors', *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 97–98, pp. 149–154, Dec. 1987, doi: 10.1016/0022-3093(87)90035-4.

**Chapitre IV : Étude théorique des propriétés
structurales, électroniques et optiques du BaSnO_3
dopé au cobalt**

Table des matières

Chapitre IV : Étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du BaSnO ₃ dopé au cobalt	118
1. Introduction	118
2. Détail du calcul.....	118
3. Résultats et discussions	120
3.1. Propriétés structurales	120
3.2. Propriétés électroniques.....	122
3.2.1. Structures de bandes	123
3.2.2. Densités des états électroniques	126
3.2.3. Densité de charge électronique.....	128
3.3. Propriétés optiques	130
3.3.1. Transmission optique.....	130
3.3.2. Coefficient d'absorption.....	131
3.3.3. Réflectance	132
3.3.4. Calcul du gap optique des composés BaSn _{1-x} Co _x O ₃	133
4. Conclusion.....	134
Références	136

Chapitre IV : Étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques du BaSnO₃ dopé au cobalt

1. Introduction

L'objectif de cette étude est d'examiner théoriquement l'influence du dopage au cobalt sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du BaSnO₃ en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité. Le choix de cet élément pour le dopage est motivé par le fait que le rayon ionique de Co²⁺ égal à 0.63 Å est plus petit que le rayon ionique de Sn⁴⁺ qui est de 0.7 Å. Par conséquent, les atomes de cobalt peuvent remplacer efficacement les atomes de Sn dans le réseau BaSnO₃. Les résultats obtenus montrent que le dopage au cobalt peut réduire la bande interdite et améliorer le coefficient d'absorption de BaSnO₃.

Le calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) des premiers principes est une voie efficace pour étudier les propriétés physiques des matériaux. Divers calculs théoriques ont été adoptés pour comprendre les propriétés électroniques et optiques de BaSnO₃ [1]–[3]. S. Soleiman et F. Kanjouri [4] ont calculé les propriétés électroniques, structurales et optiques de la pérovskite cubique BaSnO₃ pristine. Ils ont utilisé l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche a pris en compte les effets d'échange et de corrélation par une approximation de gradient généralisée (GGA) et un potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) indépendant des orbitales, couplé à la GGA. Tous ces calculs théoriques ont révélé une nature indirecte de la bande interdite de BaSnO₃ mais les valeurs calculées sont très variables selon l'approximation utilisée. Par conséquent, il est essentiel d'identifier le meilleur calcul DFT qui pourrait bien corrélérer avec les données expérimentales. Ainsi, nous avons utilisé dans cette étude les calculs de premiers principes avec Perdew - Burke -Ernzerhof (GGA-PBE) et TB-mBJ pour examiner les propriétés structurales, électroniques et optiques des céramiques BaSn_{1-x}Co_xO₃ (x = 0, 12.5, 25, 37.5 et 50%). Cette approche a été utilisée dans plusieurs travaux [1], [5]–[7] car elle présente d'excellentes performances dans la plupart des applications et permet d'obtenir une énergie de bande interdite, une absorbance optique, une transmittance et une réflectance précises pour de nombreux semi-conducteurs et isolateurs.

2. Détail du calcul

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une technique très efficace pour étudier les caractéristiques physiques des matériaux. Tous les calculs de cette étude ont été effectués en

utilisant l'approche FP-LAPW (full potential linearized augmented plane wave) [8] via le logiciel WIEN2k [9]. Le potentiel d'échange-corrélation est déterminé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) [10] et le Becke-Johnson modifié (mBJ) [11]. Les sphères atomiques RMT (radius of the muffin tin) des atomes de Ba, Sn, O et Co sont respectivement de 2.5, 2.1, 1.8 et 2.1 a.u (atomic units). L'énergie de coupure est décrite par la séparation entre les états de noyau et de valence dont cette dernière a été choisie à -6.0 Ry. RMTKmax égal à 7 dont RMT est le rayon minimum des sphères de muffin tin et Kmax est le plus grand vecteur K pour les fonctions de base dans l'espace réciproque. La précision du paramètre auto consistant est fixée à 0.0001 Ry. Le nombre de points K dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) utilisée est de 400 pour le BaSnO₃ pur et de 300 pour les autres compositions. Nous avons utilisé une supercellule de pérovskite cubique 2×2×2 avec 40 atomes (8 atomes de Ba, 8 atomes de Sn et 24 atomes d'oxygène) pour estimer l'effet de la concentration de dopage en Co sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau BaSnO₃ (cf. Figure IV.1). Les structures dopées ont été construites avec des atomes de Sn qui ont été répartis de la façon suivante : un atome de Co pour 12.5%, deux atomes pour 25%, trois atomes pour 37.5% et quatre atomes pour 50%.

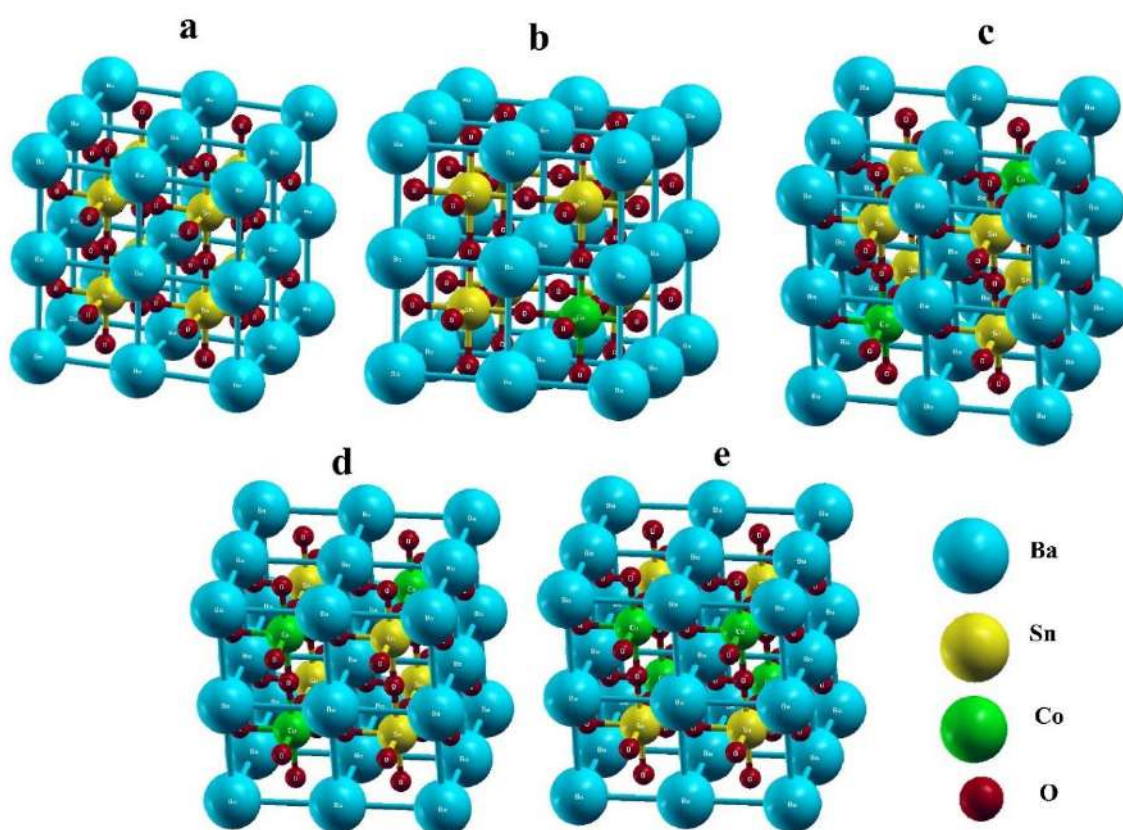


Figure IV.1: Structures cristallines des supercellules 2×2×2 pour différentes compositions de $BaSn_{1-x}Co_xO_3$.

3. Résultats et discussions

3.1. Propriétés structurales

Il a été rapporté que BaSnO_3 se cristallise dans une structure pérovskite cubique avec des paramètres expérimentaux de maille de $a = b = c = 4.12 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [12]–[14]. L'influence de cinq concentrations différentes de dopage Co sur les propriétés structurales de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%) a été analysée en calculant l'énergie totale en fonction du volume unitaire de la cellule. Cette influence a été ajustée avec l'équation (6) des états de Murnaghan pour obtenir les meilleurs paramètres optimaux du réseau [15]. L'équation est donnée ci-dessous :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \right] \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (6)$$

où : E_0 , et V_0 sont respectivement l'énergie totale à l'équilibre et le volume du système, B_0 , et B'_0 sont respectivement le module de masse et sa dérivée à pression nulle.

La figure 2 (a-e) montre les énergies totales calculées en fonction des volumes cellulaires pour le BaSnO_3 dopé Co pour les différents taux de dopage en utilisant l'approximation GGA. Cela a donné une constante de réseau d'équilibre de $4.17 \text{ \AA}$ pour le BaSnO_3 pur, qui est environ 5 % plus grande que les valeurs expérimentales rapportées [12], [16], [17].

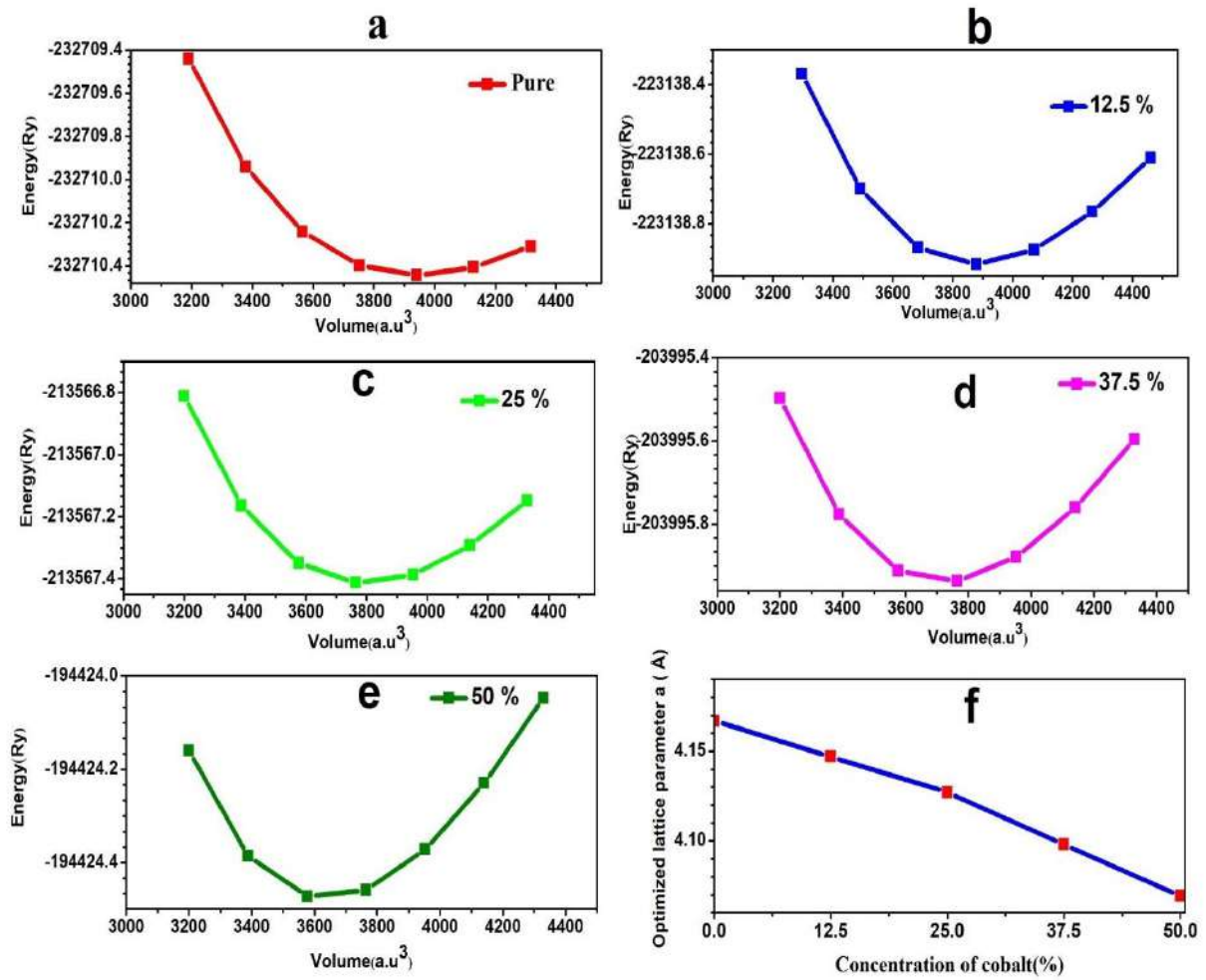


Figure IV.2: Energies totales calculées en fonction des volumes cellulaires pour le BaSnO₃ dopé au Co, a) pure, b) 12.5 %, c) 25 %, d) 37.5 % et e) 50 % en utilisant l'approximation GGA, f) évolution du paramètre de maille du BaSnO₃ en fonction de la concentration en Co.

La figure 2.f) montre l'évolution du paramètre de maille en fonction des cinq différents taux de dopage en cobalt. Nous pouvons observer que le paramètre de maille diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration en cobalt. Les paramètres du réseau obtenus dans cette étude sont résumés dans le tableau 1 avec les données expérimentales et théoriques précédentes rapportées dans la littérature. Selon les calculs, le paramètre de réseau optimisé pour BaSnO₃ pur a été trouvé comme étant $a = b = c = 4.171 \text{ Å}$, ce qui est très proche des valeurs expérimentales [12], [16], [17] et presque similaire aux valeurs théoriques précédentes [1], [4]. Ceci confirme que la méthode utilisée dans la présente étude est fiable. De plus, la valeur du paramètre de maille pour le BaSn_{1-x}Co_xO₃ diminue linéairement pour atteindre 4.132 Å pour 12.5 %, 4.127 Å pour 25 %, 4.091 Å pour 37.5 % et 4.069 Å pour 50 % de taux de dopage en Co. Cela pourrait être principalement attribué au fait que le rayon ionique de

l'élément Sn est plus grand que celui de l'élément Co [14], [18]. Par conséquent, il est fort probable que les ions Co puissent entrer dans le réseau BaSnO₃ en remplaçant les ions Sn⁴⁺, quelle que soit la valence de l'élément Co. Récemment, D.S. Gao et al. ont observé une tendance similaire de diminution du paramètre de réseau des films BaSn_{1-x}Co_xO₃ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.35 et 0.50) [14]. Ils ont rapporté qu'avec l'augmentation de la teneur en Co de x = 0.05 à 0.50, le pic de diffraction (200) de BaSn_{1-x}Co_xO₃ s'est progressivement déplacé vers la direction des angles élevés. Ceci est une indication claire de la substitution effective des atomes de Sn par des atomes de Co dans la structure du réseau de BaSnO₃.

Tableau IV. 1: Paramètres de réseaux théoriques et expérimentaux de BaSnO₃ non dopé et dopé au Co.

	Pourcentage de concentration de Co (%)	Paramètre de réseau a (Å)	Référence
Résultats Expérimentaux	BaSnO ₃ pure	4.12	[25] – [27]
Résultats théoriques	BaSnO ₃ pure	4.157	[4]
GGA+mBJ	BaSnO ₃ pure	4.17	Ce travail
GGA+mBJ	12.5	4.13	Ce travail
	25	4.12	
	37.5	4.09	
	50	4.06	
Résultats Expérimentaux	10	4.09	[14]
	20	4.07	
	35	4.03	
	50	3.98	

3.2. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques telles que la nature des liaisons formées entre les différents éléments, le type du gap énergétique c'est-à-dire : direct ou indirect et ainsi que d'autres propriétés peuvent être étudiées à partir de la densité d'états (DOS). Les figures IV.2 (a) et 2 (b) mettent en évidence la structure de bande, ainsi que les densités d'états totales et partielles (TDOS, PDOS) du BaSnO₃ pur, respectivement. Nous avons adopté la méthode

d'approximation TB-mBJ dans le logiciel WIEN2K [7] pour calculer la structure de bande, les densités d'états totales et partielles de l'oxyde BaSnO_3 pur et dopé au cobalt, avec différentes concentrations de cobalt. Le niveau de Fermi (E_F) est réglé pour être situé à 0 eV et correspond au sommet de la bande de valence.

3.2.1. Structures de bandes

Comme on peut le voir sur la figure IV.3 (a), le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés respectivement aux points R et Γ de la zone de Brillouin, ce qui implique que BaSnO_3 est un semi-conducteur à bande interdite indirecte. La valeur obtenue de la bande interdite est $E_g = 2.62$ eV. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux théoriques [1], [4], [19], [20] où E_g varie de 2.48 à 2.65 eV. Cette valeur est également légèrement inférieure aux valeurs expérimentales rapportées [12], [16], [17] où E_g varie de 3.1 à 3.4 eV. En effet, les différents paramètres expérimentaux ont un impact significatif sur la microstructure du matériau ; quelle que soit sa forme (poudre, céramique ou film), et par conséquent sur ses propriétés électriques et optiques. A partir de la structure de bande construite dans la figure IV.3 (b), la densité totale d'états peut être divisée en quatre régions différentes. La première région peut être indexée aux états électroniques situés en dessous de -8 eV dans la partie inférieure de la bande de valence. Ces états sont principalement constitués des états Ba-5p et Sn-4d. La deuxième région peut être indexée aux états électroniques situés entre -4 eV et 0 eV qui sont dérivés des états O-2p et Sn-5p. Il existe ici une hybridation entre O-2p et Sn-5p, ce qui suggère que la liaison O-Sn a un caractère iono-covalent dans l'oxyde BaSnO_3 . La troisième région peut être indexée aux états électroniques situés entre 2.6 eV et 6 eV de la bande de conduction. Les états électroniques de cette région peuvent être principalement dérivés des états Sn-5s tandis que les orbitales O-2s et Sn-5p ont des contributions mineures aux états électroniques. Il a été démontré que les états Sn-5s ont une énergie plus faible que les orbitales Sn-5p correspondantes, ce qui conduit à des états d'anti-liaison lors de l'hybridation avec les états O-2s. La dernière région, située entre 6 eV et 10 eV, est principalement composée d'états Ba-5d avec une contribution mineure des états Ba-6s, Sn-5s et O-2s. Tous les résultats ci-dessus sont en accord avec les études précédentes [1], [4].

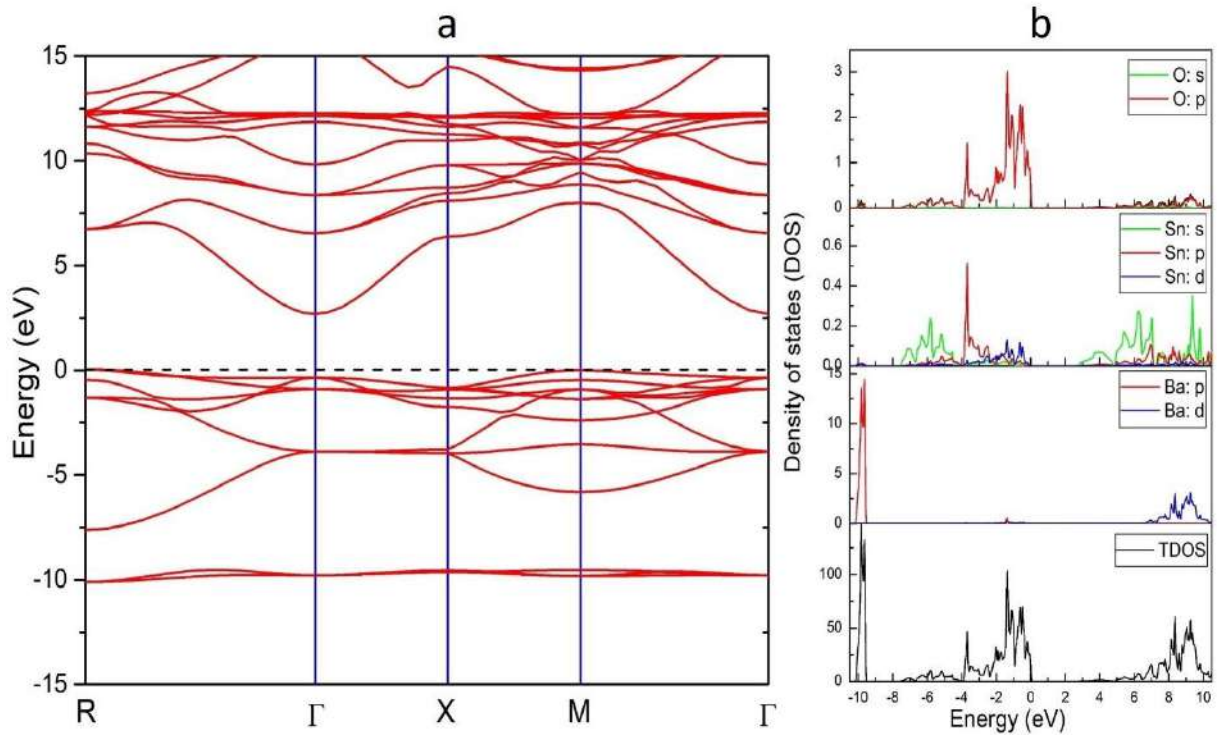


Figure IV.3: (a) Structure de bande et (b) densités d'états totales et partielles du BaSnO₃ pur.

La figure IV.4 (a - d) représente les structures de bande de BaSn_{1-x}Co_xO₃ à différents taux de dopage en Co : a) 12.5 %, b) 25 %, c) 37.5 % et d) 50 %. Contrairement à l'oxyde de BaSnO₃ pur, pour toutes les compositions de BaSnO₃ dopées au Co, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont positionnés au point Γ de la zone de Brillouin. Cela indique que l'oxyde de BaSnO₃ dopé au cobalt possède une bande d'énergie interdite directe. De plus, nous observons que le niveau de Fermi se situe dans la bande de valence. Par conséquent, on peut affirmer que le BaSnO₃ dopé au Co est un semi-conducteur dégénéré de type p [18], [21]–[23]. Autre élément, on constate que la valeur de la bande interdite diminue de 2.62 eV pour le BaSnO₃ pur à 1.42 eV pour 50 % (concentration de dopage la plus élevée) de cobalt. Cette diminution est significative car elle représente une baisse d'environ 45 %. Une diminution similaire observée de la bande interdite en fonction de la concentration de dopage du cobalt dans les systèmes BaSnO₃ et SrSnO₃ [14], [24], [25]. Les différentes valeurs de E_g en fonction de la concentration en Co sont présentées dans la Figure IV.5.

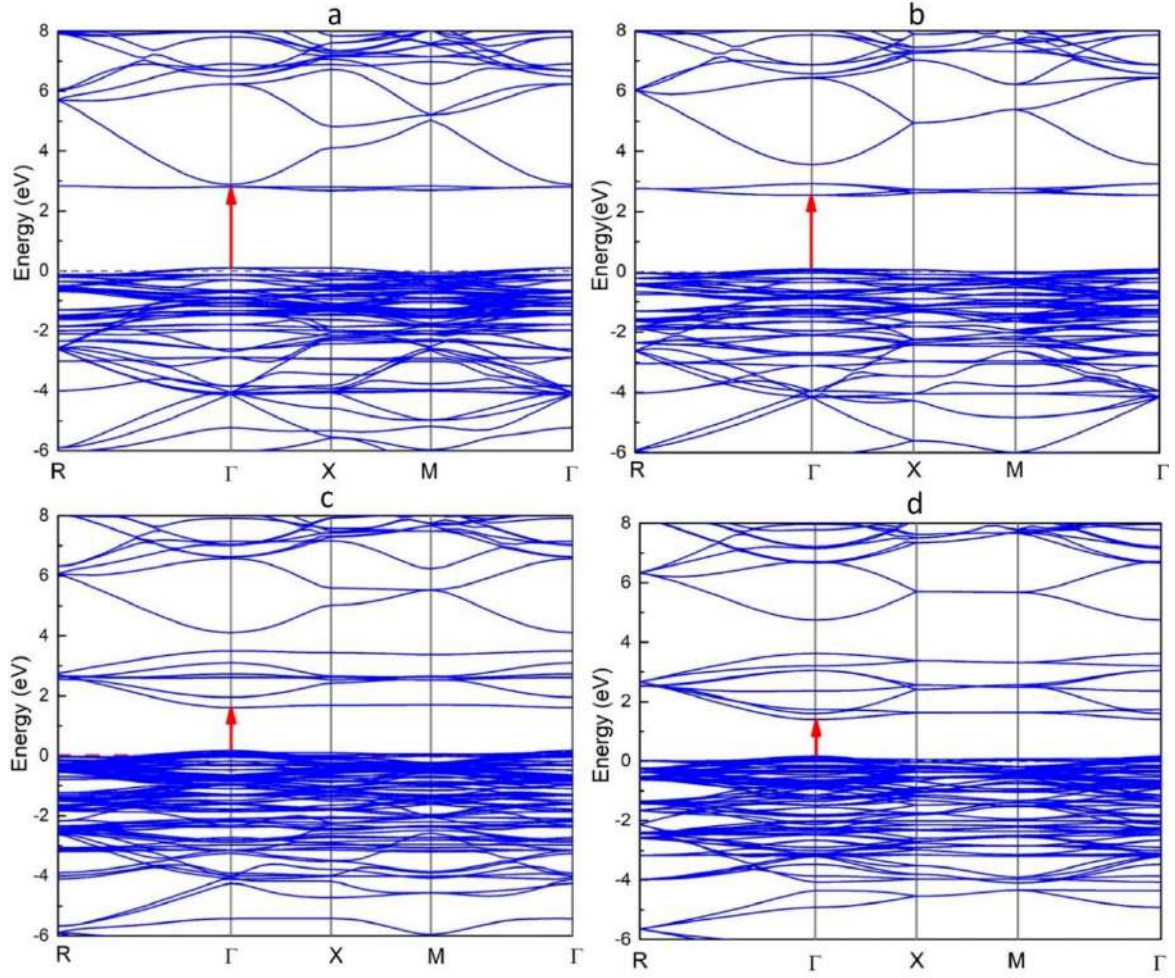


Figure IV.4: Structure de bande de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ pour différents taux de dopage en Co : (a) 12.5 %, (b) 25 %, (c) 37.5 % et (d) 50 %.

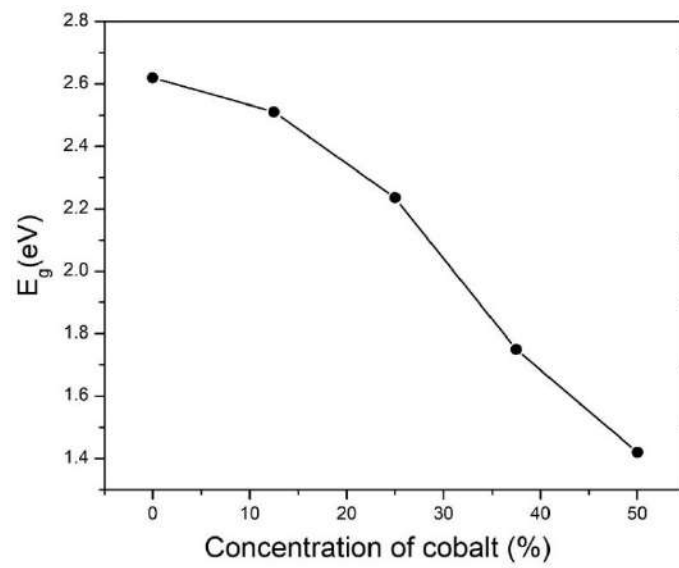


Figure IV.5: Evolution de la bande interdite électronique, E_g en fonction de la concentration en Co.

3.2.2. Densités des états électroniques

La figure IV.6 (a-d) représente les densités d'états totales et partielles de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 12.5 \%$, 25% , 37.5% et 50%). A partir de ces figures, quelques remarques peuvent être faites : i) les états Co-3d apparaissent dans la partie supérieure de la bande de valence et également dans la partie inférieure de la bande de conduction ; ii) il existe une forte hybridation dans le maximum de la bande de valence entre les états O-2p et les états Co-3d. En outre, une faible hybridation entre les états O-2p et les états Sn-5p a été observée dans le VBM ; iii) lorsque la concentration de cobalt augmente, la participation de Sn-5s au bas de la bande de conduction devient moins importante par rapport à celle de Co-3d, qui devient plus dominante dans le VBM et dans le CBM. Tous ces facteurs permettent de comprendre la raison pour laquelle le dopage au cobalt abaisse l'énergie de la bande interdite de BaSnO_3 . Cela coïncide avec les résultats expérimentaux sur $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ et qui révèlent que les ions de cobalt dominent la conduction dans le matériau [21].

Dans le cas du BaSnO_3 pur, la densité partielle d'états (PDOS) montre que la VBM est principalement constituée d'orbitales 5s des atomes de Sn et de quelques contributions des états des atomes de Ba, tandis que la CBM est composée d'orbitales superposées. D'après les structures de bandes de BaSnO_3 dopé au Co, il est évident que la structure électronique du BaSnO_3 pur est fortement modifiée par le dopage d'un atome de Co. Les altérations sont l'apparition de nouvelles lignes d'énergie au bas des bandes de conduction et de nouveaux états considérables dans la bande de valence. D'autre part on s'attend à ce que ces nouveaux états soient associés au dopant Co. Le DOS VBM du BaSnO_3 dopé provient de l'hybridation entre les orbitales 2p des atomes O et les orbitales 3d des atomes Co. Ces effets des atomes de Co ont déjà été observés sur d'autres matériaux thermoélectriques [26]. De plus, l'orbital d de cobalt devient plus intense dans le graphique DOS lorsque la concentration du dopant augmente. Par conséquent, la forte hybridation entre les orbitales d du cobalt dopant et les orbitales p des atomes O du BaSnO_3 a induit de nouvelles lignes de bandes dans le VBM et le CBM, conduisant à une possible conversion de la bande interdite indirecte du BaSnO_3 en bande interdite directe. A ce titre, Rizwan et al [27] ont rapporté que la bande interdite directe se convertit à partir de la bande interdite indirecte originale de SrTiO_3 après dopage d'un élément de métal de transition, le cuivre, comme observé dans la présente étude. Ce type de conversion a également été simulé sur un autre semi-conducteur dédié à l'optoélectronique [28]. Ainsi, la transformation de la bande interdite indirecte en bande interdite directe facilitera le passage des électrons du VBM au CBM avec un minimum d'énergie et aura un

bon effet sur les transitions optiques. Cette propriété permettra de rendre ce matériau plus efficace pour les applications photovoltaïques.

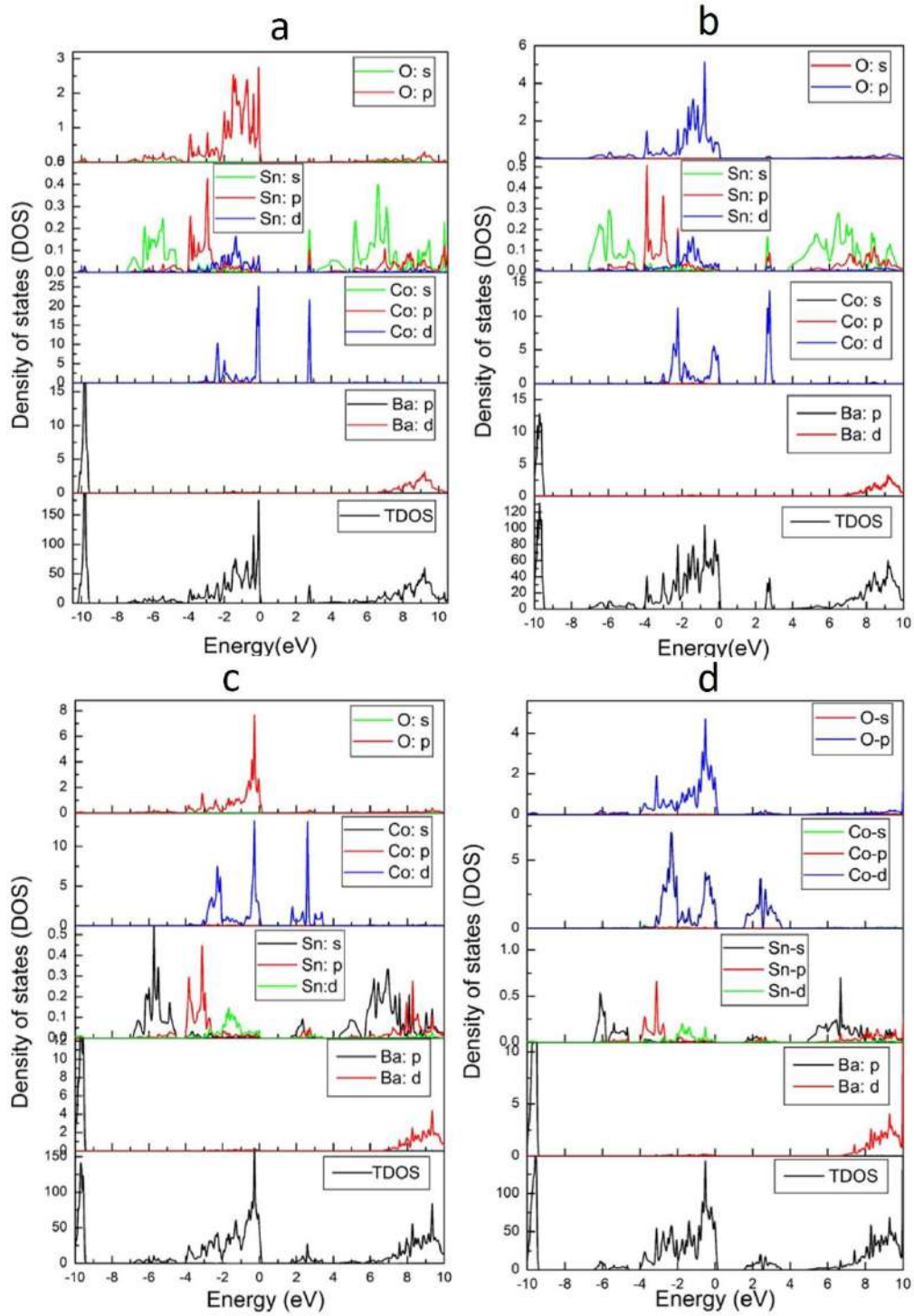


Figure IV.6: Densités totale et partielle de BaSnO₃ dopé au Co avec différents taux de dopage au Co : (a) 12.5 %, (b) 25 %, (c) 37.5 % et (d) 50 % en utilisant l'approximation TB-mBJ.

3.2.3. Densité de charge électronique

Nous avons également étudié la densité de charge électronique du matériau BaSnO_3 pur et dopé au Co avec différentes concentrations de cobalt (0 %, 12.5 %, 25 %, 37.5 %, et 50 %) en utilisant l'approximation TB-mBJ. La cartographie de la densité de charge de ces compositions est présentée dans la figure IV.7, le long du plan (110). Pour le BaSnO_3 pur, les lignes de contour se chevauchent entre les atomes de Sn et de O. cela implique que la liaison entre les atomes Sn et O est iono-covalente, ce qui est dû à l'hybridation entre les états O-2p et Sn-5p. D'autre part, les lignes de contour s'affaiblissent entre les atomes Ba et O, ce qui indique une liaison ionique entre ces deux atomes. Il est intéressant de noter que la liaison covalente entre Sn et O s'affaiblit progressivement lorsque le dopage au cobalt augmente. Simultanément, le cobalt forme une liaison covalente avec les atomes d'oxygène de manière significative. D'après les différences d'électronégativité entre les atomes de Sn et d'O et entre les atomes de Co et d'O, elles sont respectivement de 1,56 et 1,48 eV. Cela confirme que les atomes de Sn et de Co peuvent former une liaison iono-covalente avec l'atome d'O individuellement.

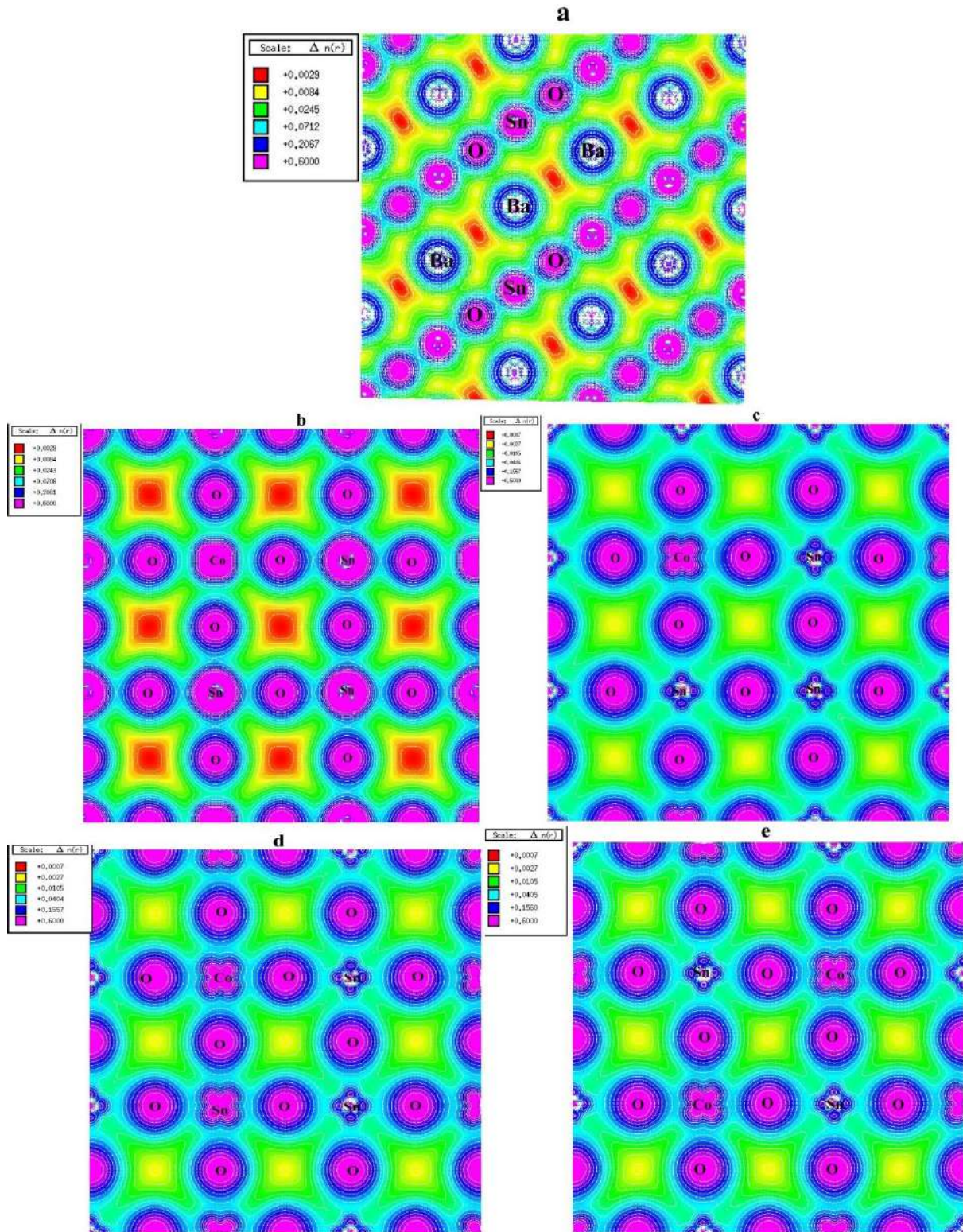


Figure IV.7: Distribution de la densité de charge électronique de BaSnO_3 dopé au Co avec différents taux de dopage au Co : (a) 0 %, (b) 12.5 %, (c) 25 %, (d) 37.5 % et (e) 50 % ; en utilisant l'approximation TB-mBJ.

3.3. Propriétés optiques

Pour les cellules photovoltaïques, il est essentiel de vérifier l'effet du rayonnement solaire sur les propriétés optiques du BaSnO_3 pur et dopé au Co. Ainsi, nous avons étudié les paramètres tels que le coefficient d'absorption, la transmittance optique, la réflectivité et la bande interdite optique de l'oxyde de BaSnO_3 pur et dopé au Co en utilisant l'approche d'approximation TB-mBJ.

3.3.1. Transmission optique

La figure IV.8 représente les spectres de transmission optique de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ en fonction de différentes concentrations de dopage en Co ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%). Le BaSnO_3 pur a révélé une transmittance optique maximale d'environ 80% dans la région visible. Cependant, l'échange d'ions de Sn par Co a entraîné une diminution linéaire du pourcentage de transmittance lorsque la concentration en Co augmente. Le pourcentage de transmittance optique diminue lorsque la concentration de dopage en Co augmente de 12.5 à 50% . Les pourcentages de transmittance optique sont d'environ 70% , 65% , 40% et 25% pour des concentrations de dopage en Co de 12.5% , 25% , 37.5% et 50% , respectivement. De même, le pourcentage de réflectance a diminué dans la bande UV, soit en dessous de 400 nm . Nous avons également observé un déplacement linéaire vers le bleu du bord d'absorption ; c'est-à-dire vers la bande UV entre 200 et 250 nm . Cela pourrait être dû au léger effet antireflet induit par le dopage au Co, en raison de la nature de l'indice de réfraction plus faible du cobalt, dans le réseau BaSnO_3 [29]. En bref, cette diminution de la transmittance a été causée par l'augmentation de la capacité d'absorption de la lumière lors du dopage au cobalt dans l'oxyde de BaSnO_3 . Un type de comportement similaire a été rapporté par D.-S. Gao et al. [14] sur des films minces de BaSnO_3 dopés au Co, développés sur des substrats monocristallins de MgO .

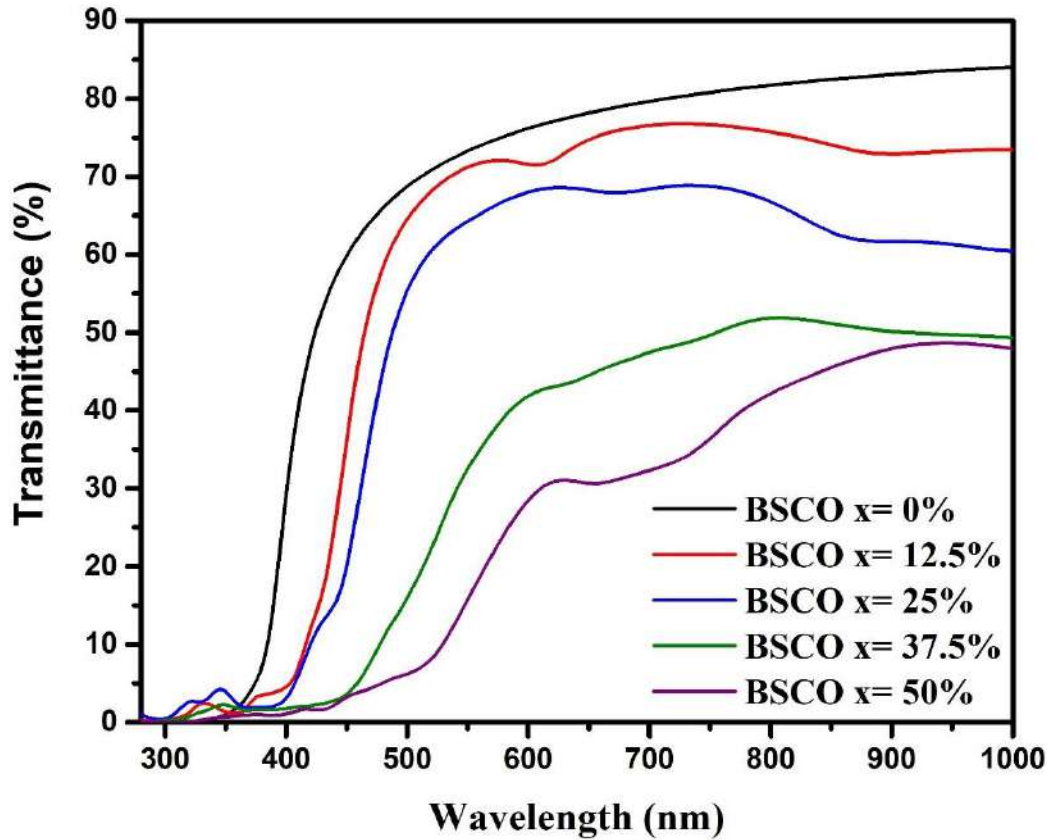


Figure IV.8: Spectres de transmittance de $BaSn_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%).

3.3.2. Coefficient d'absorption

La figure IV.9 illustre les spectres du coefficient d'absorption des oxydes BaSnO₃ pur et dopé au Co. Le coefficient d'absorption a été mesuré entre 200 et 800 nm. Comme les spectres le montrent, le coefficient d'absorption est dans la bande visible, au-dessus de 400 nm, pour le BaSnO₃ pur. Les états accepteurs peu profonds produisent une absorption accrue dans la bande visible avec le dopage des ions Co. Les mesures de transmittance de la figure IV.8 sont étroitement associées à cette tendance. La transmittance moyenne diminue dans la bande du spectre visible lors du dopage au Co, ce qui est en accord qualitatif avec la tendance du coefficient d'absorption. Après le dopage au Co, le coefficient d'absorption a manifestement augmenté dans les bandes UV-visibles. C'est le cas en particulier avec le coefficient d'absorption qui semble prédominant dans la bande UV, entre 200 et 380 nm.

De plus, il y a eu une nette amélioration du coefficient d'absorption au début de la bande visible. Les valeurs maximales du coefficient d'absorption étaient d'environ 10, 20, 30, 45 et $60 \times 10^4 / \text{cm}$ à environ 300 nm, pour $x = 0 \%$, 12.5 %, 25 %, 37.5 % et 50 % de concentration de codage, respectivement. Le maximum d'absorption, d'environ $60 \times 10^4 / \text{cm}$ dans la bande

UV et de $25 \times 10^4 / \text{cm}$ au début de la bande visible, a été obtenu pour 50 % de concentration du cobalt. Cette amélioration du coefficient d'absorption par le dopage au Co confirme que BaSnO_3 peut constituer un système efficace pour les applications optoélectroniques.

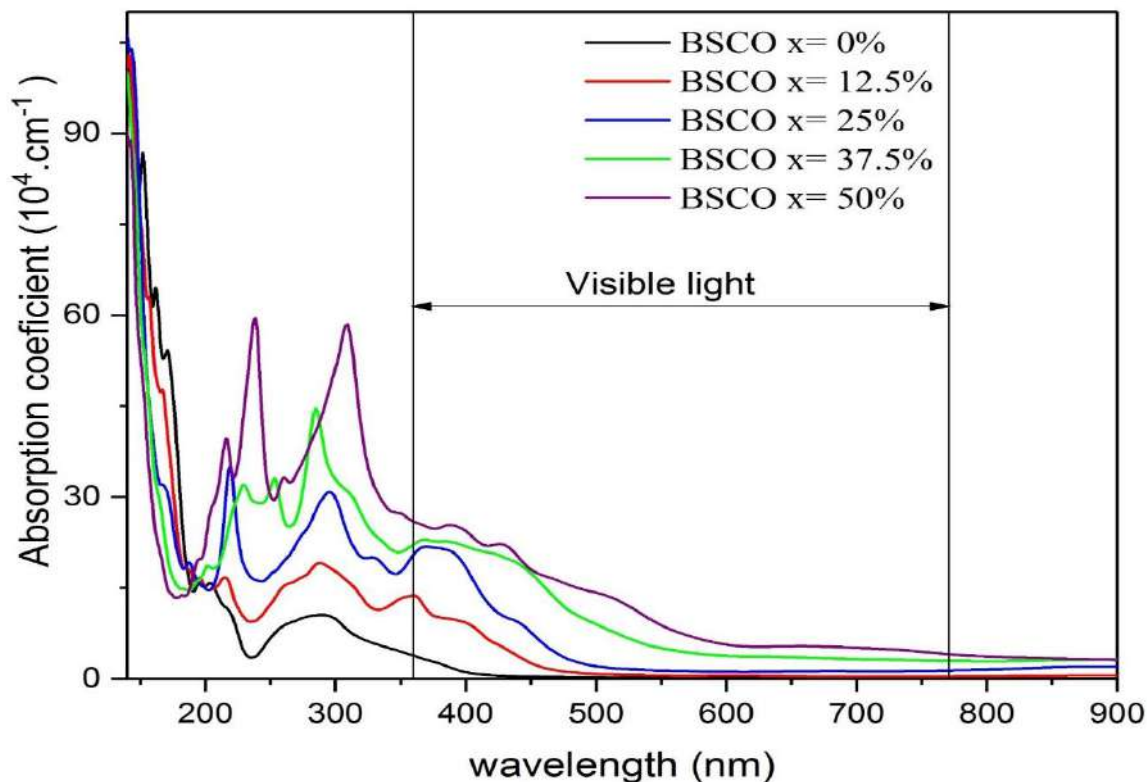


Figure IV.9: Spectres de coefficient d'absorption de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%).

3.3.3. Réflectance

La figure IV.10 représente les spectres de réflectance de BaSnO_3 en fonction des différentes concentrations de dopage en Co. L'oxyde de BaSnO_3 pur présente une faible réflectivité d'environ 8 % dans les bandes UV-visibles (200 - 700 nm). Il est important de souligner que le pourcentage de réflectance augmente avec la concentration de dopage en Co avec une valeur maximale d'environ 25 %, autour de 320 nm, pour une concentration de dopage en Co de 50 %. La réflectivité après dopage au cobalt a été particulièrement améliorée dans la bande UV (200 - 380 nm) et au début de la bande visible (400 - 550 nm). Autour de 300 - 350 nm, le pourcentage de réflectivité est de 9 %, 10 %, 12 % et 14 % pour les concentrations de dopage de 12.5 %, 25 %, 37.5 et 50 % respectivement. En outre, le pourcentage de réflectance diminue légèrement dans la bande 350 - 500 nm avec une réflectance maximale d'environ 15 % pour une concentration de dopage de 50 %.

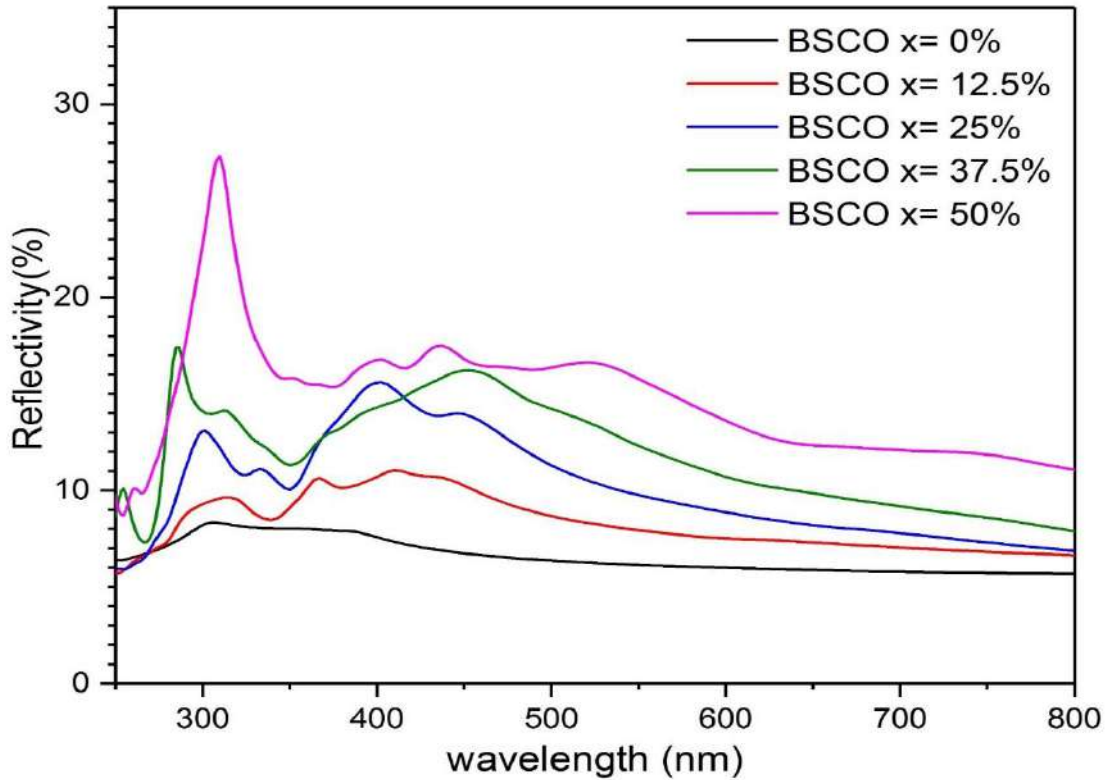


Figure IV.10: Spectres de réflectivité de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%).

3.3.4. Calcul du gap optique des composés $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

La figure IV.11 représente la bande interdite optique de BaSnO_3 en fonction de différentes concentrations de dopage en Co en utilisant la correction mBJ. L'énergie de la bande interdite optique, E_g de l'oxyde de BaSnO_3 pur est de 2.6 eV. La valeur E_g a significativement diminué avec le dopage au Co. En fait, les valeurs de E_g sont de 2.50, 2.22, 1.49 et 1.35 eV pour 12.5 %, 25 %, 37.5 % et 50 % de concentration de dopage Co, respectivement. Les travaux expérimentaux réalisés sur la poudre de BaSnO_3 dopée au Co pour un faible taux de dopage montrent également une diminution de l'énergie de la bande interdite optique [30], [24]. En effet, lorsque la concentration de dopage augmente, les fonctions d'ondes des électrons associés à ces atomes dopants commencent à se chevaucher [14], [18]. Ce chevauchement conduit à son tour à la formation d'une bande d'énergie plutôt qu'à un niveau discret. Enfin, cette bande d'énergie supplémentaire diminue la bande interdite optique du système hôte. Ainsi, il est fort probable que ce décalage vers les faibles énergies (Red shift) soit attribué à la formation de nouveaux niveaux d'énergie intermédiaires en raison du dopage au Co dans le réseau hôte BaSnO_3 . Les spectres d'absorption optique révèlent l'interaction entre le réseau Ba-Sn-O et le dopant Co. La diminution de la bande interdite de BaSnO_3 par le dopant Co

contribuera à améliorer l'efficacité de l'absorption de la lumière dans la bande visible du spectre solaire. Et cette absorption, plus efficace, améliorera à son tour les performances des cellules photovoltaïques.

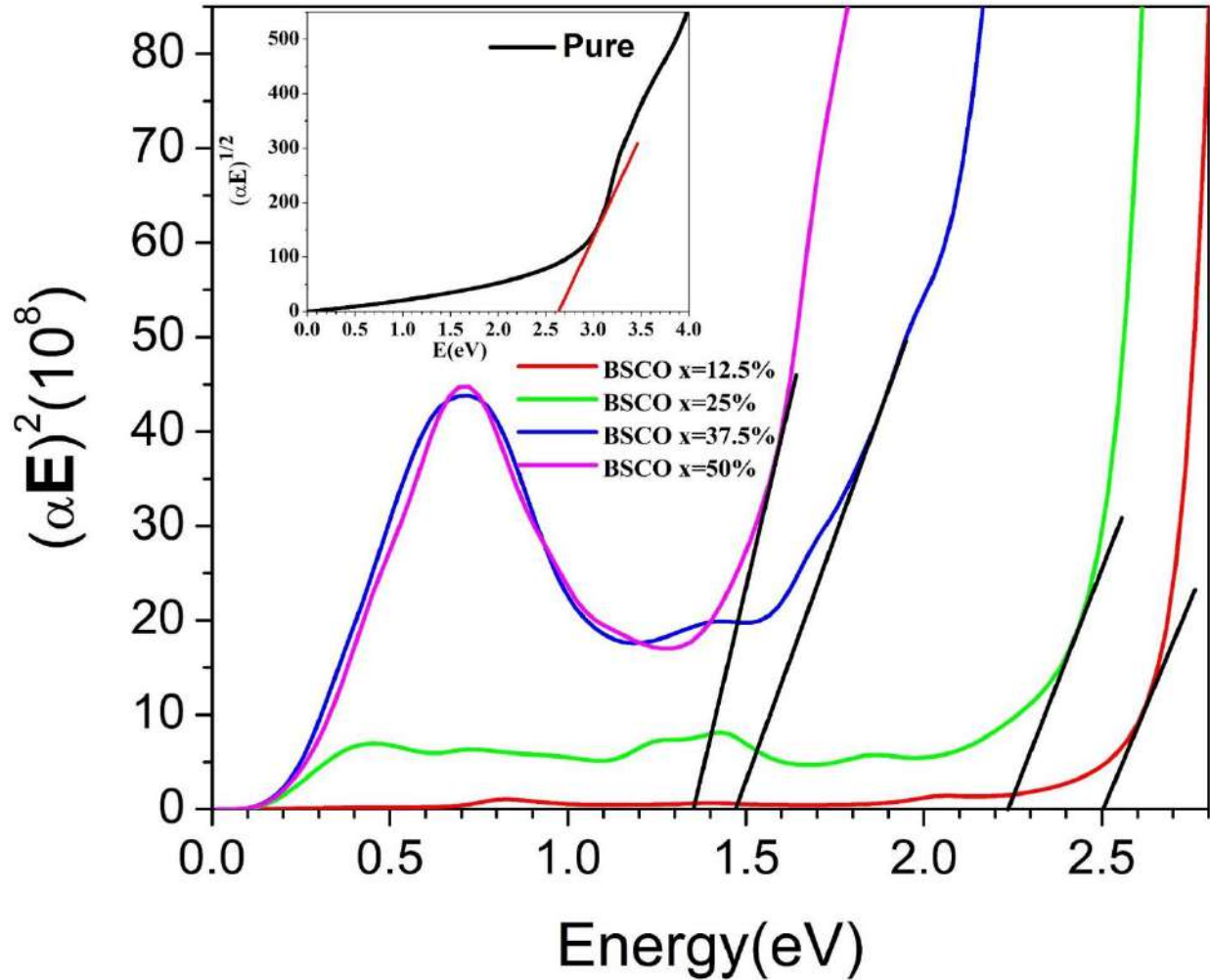


Figure IV.11: Bande interdite optique de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ en fonction des différentes concentrations de codage en utilisant la correction mBJ.

4. Conclusion

Dans cette étude, une analyse théorique de BaSnO_3 non dopé et dopé au Co a été développée pour examiner l'influence du cobalt (Co) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du BaSnO_3 . A travers cette étude théorique menée, nous avons constaté que le paramètre de réseau sans oublier la bande d'énergie interdite électronique mais aussi optique des matériaux dopés ont diminué avec la concentration de dopage au Co. De plus, le coefficient d'absorption et la réflectivité ont augmenté avec le dopage au Co. D'une certaine façon, le travail réalisé a permis de mettre en évidence qu'une bande interdite directe peut être

obtenue en dopant l'hôte BaSnO_3 avec du Co. Aussi les résultats obtenus, via cette étude théorique, sont en parfait accord avec nos résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre précédent et aussi avec les études expérimentales et théoriques rapportées dans la littérature. Ainsi la présente approche peut donc contribuer à l'amélioration des performances des matériaux électroniques quasi transparents, notamment dans les domaines des dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques.

➤ Les travaux dans ce chapitre ont été déjà publiés.

Référence de la publication:

S. Chahib, D. Fasquelle, and G. Leroy, 'Density functional theory study of structural, electronic and optical properties of cobalt-doped BaSnO_3 ', Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 137, p. 106220, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2021.106220.

Références

- [1] A. Slassi, ‘Ab initio study of a cubic perovskite: Structural, electronic, optical and electrical properties of native, lanthanum- and antimony-doped barium tin oxide’, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 32, pp. 100–106, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2014.12.031.
- [2] Y. Wang, R. Sui, M. Bi, W. Tang, and S. Ma, ‘Strain sensitivity of band structure and electron mobility in perovskite BaSnO_3 : first-principles calculation’, *RSC Adv.*, vol. 9, no. 25, pp. 14072–14077, 2019, doi: 10.1039/C9RA02146A.
- [3] J. Cuervo Farfán, J. Arbey Rodríguez, F. Fajardo, E. Vera López, D. A. Landínez Téllez, and J. Roa-Rojas, ‘Structural properties, electric response and electronic feature of perovskite’, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, no. 18, pp. 2720–2722, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.physb.2009.06.126.
- [4] S. Soleimanpour and F. Kanjouri, ‘First principle study of electronic and optical properties of the cubic perovskite BaSnO_3 ’, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 432, pp. 16–20, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.physb.2013.09.004.
- [5] F. Tran and P. Blaha, ‘Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, Jun. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [6] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, ‘Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 4, p. 041903, Jan. 2009, doi: 10.1063/1.3074499.
- [7] H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoén, and B. Partoens, ‘Electronic structure of transparent oxides with the Tran–Blaha modified Becke–Johnson potential’, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, no. 20, p. 205503, May 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/20/205503.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, ‘Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects’, *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, ‘wien2k’, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, ‘Generalized Gradient Approximation Made Simple’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

- [11] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, ‘Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential’, *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 19, p. 195134, May 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.195134.
- [12] G. Larramona, C. Gutiérrez, I. Pereira, M. R. Nunes, and F. M. A. da Costa, ‘Characterization of the mixed perovskite $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ by electrolyte electroreflectance, diffuse reflectance, and X-ray photoelectron spectroscopy’, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 85, no. 4, p. 907, 1989, doi: 10.1039/f19898500907.
- [13] R. Köferstein and F. Yakuphanoglu, ‘Semiconducting properties of Ge-doped BaSnO_3 ceramic’, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 506, no. 2, pp. 678–682, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.07.041.
- [14] D.-S. Gao, X.-D. Gao, Y.-Q. Wu, T.-T. Zhang, J.-N. Yang, and X.-M. Li, ‘Epitaxial Co doped BaSnO_3 thin films with tunable optical bandgap on MgO substrate’, *Appl. Phys. A*, vol. 125, no. 3, p. 158, Mar. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2466-3.
- [15] V. G. Tyuterev and N. Vast, ‘Murnaghan’s equation of state for the electronic ground state energy’, *Computational Materials Science*, vol. 38, no. 2, pp. 350–353, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.commatsci.2005.08.012.
- [16] H. Mizoguchi, H. W. Eng, and P. M. Woodward, ‘Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn^{4+} or Sb^{5+} ’, *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 5, pp. 1667–1680, Mar. 2004, doi: 10.1021/ic034551c.
- [17] H. Mizoguchi, P. M. Woodward, C.-H. Park, and D. A. Keszler, ‘Strong Near-Infrared Luminescence in BaSnO_3 ’, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 31, pp. 9796–9800, Aug. 2004, doi: 10.1021/ja048866i.
- [18] S. Sumithra and N. V. Jaya, ‘Tunable Optical Behaviour and Room Temperature Ferromagnetism of Cobalt-Doped BaSnO_3 Nanostructures’, *J Supercond Nov Magn*, vol. 31, no. 9, pp. 2777–2787, Sep. 2018, doi: 10.1007/s10948-017-4504-8.
- [19] B. G. Kim, J. Y. Jo, and S. W. Cheong, ‘Hybrid functional calculation of electronic and phonon structure of BaSnO_3 ’, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 197, pp. 134–138, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2012.08.047.
- [20] D. O. Scanlon, ‘Defect engineering of BaSnO_3 for high-performance transparent conducting oxide applications’, *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 16, p. 161201, Apr. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.161201.
- [21] O. Parkash, D. Kumar, K. K. Srivastav, and R. K. Dwivedi, ‘Electrical conduction behaviour of cobalt substituted BaSnO_3 ’, *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 24, pp. 5805–5810, Dec. 2001, doi: 10.1023/A:1012904021501.

- [22] M. Yasukawa et al., ‘Thermoelectric Properties of P -Type BaSnO₃ Ceramics Doped with Cobalt’, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, vol. 58, no. 3, pp. 149–154, 2011, doi: 10.2497/jjspm.58.149.
- [23] W.-J. Lee et al., ‘Transparent Perovskite Barium Stannate with High Electron Mobility and Thermal Stability’, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 47, no. 1, pp. 391–423, Jul. 2017, doi: 10.1146/annurev-matsci-070616-124109.
- [24] X. Hu, X. Gao, D. Gao, and X. Li, ‘Room-temperature ferromagnetism and oxygen pressure-dependent optical, ferromagnetic properties in SrSn_{0.5}Co_{0.5}O₃ thin films’, *Materials Research Letters*, vol. 6, no. 5, pp. 276–282, May 2018, doi: 10.1080/21663831.2018.1446055.
- [25] X.-M. Hu et al., ‘Microstructure and Band Gap Modulation of SrSn_{1-x}Co_xO₃ Epitaxial Thin Films via Pulsed Laser Deposition’, *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 32, no. 4, pp. 828–833, 2016, doi: 10.3866/PKU.WHXB201603013.
- [26] P. Wei, W. Zhao, D. Tang, W. Zhu, X. Nie, and Q. Zhang, ‘On the relevance between fine structure and enhanced performance of skutterudite thermoelectric materials: X-ray spectroscopy studies’, *Journal of Materiomics*, vol. 2, no. 3, pp. 280–289, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jmat.2016.06.001.
- [27] M. Rizwan, A. Ali, Z. Usman, N. R. Khalid, H. B. Jin, and C. B. Cao, ‘Structural, electronic and optical properties of copper-doped SrTiO₃ perovskite: A DFT study’, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 552, pp. 52–57, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.physb.2018.09.022.
- [28] B. Sainbileg and M. Hayashi, ‘Possible indirect to direct bandgap transition in SnS₂ via nickel doping’, *Chemical Physics*, vol. 522, pp. 59–64, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.chemphys.2019.02.014.
- [29] E. Amin-Chalhoub, T. Duguet, D. Samélor, O. Debieu, E. Ungureanu, and C. Vahlas, ‘Chemical vapor deposition of low reflective cobalt (II) oxide films’, *Applied Surface Science*, vol. 360, pp. 540–546, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.10.188.
- [30] N. Rajamanickam, S. Isogami, and K. Ramachandran, ‘Effect of Co doping for improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells in BaSnO₃ nanostructures’, *Materials Letters*, vol. 275, p. 128139, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128139.

Chapitre V : Couches minces de BaSnO₃ dopées au Zr pour des performances photovoltaïques améliorées : études expérimentales et DFT

Table des matières

Chapitre V : Couches minces de BaSnO_3 dopées au Zr pour des performances photovoltaïques améliorées : études expérimentales et DFT..... 141

1. Introduction	141
2. Détails expérimentaux et de simulation	142
2.1. Préparation et fabrication des couches minces de BSZO	142
2.2. Détails du calcul.....	143
3. Résultats et discussion.....	145
3.1. Résultats expérimentaux	145
3.1.1. Propriétés structurales : Diffraction des rayons X.....	145
3.1.2. Propriétés morphologiques	147
3.1.2.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	147
3.1.2.2. Microscope à Force Atomique (AFM).....	148
3.1.3. Propriétés optiques	151
3.1.3.1. Transmittance optique.....	151
3.1.3.2. Coefficient d'absorption	152
3.1.3.3. Calcul de la bande interdite optique.....	153
3.2. Résultats théoriques	154
3.2.1. Propriétés structurales.....	154
3.2.2. Propriétés électroniques.....	156
3.2.2.1. Structures de bandes	156
3.2.2.2. Densités des états électroniques.....	157
3.2.2.3. Densité de charge électronique	159
3.2.3. Propriétés optiques	160
3.2.3.1. Coefficient d'absorption	160
3.2.3.2. Transmittance optique.....	160
3.2.3.3. Calcul de la bande interdite optique.....	161
4. Conclusion.....	162
Références	163

Chapitre V : Couches minces de BaSnO₃ dopées au Zr pour des performances photovoltaïques améliorées : études expérimentales et DFT

1. Introduction

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) ont suscité un grand intérêt en raison de leur transparence optique et de leur conductivité électrique élevée. Ils ont été largement utilisés pour une variété d'applications dans le domaine de l'optoélectronique, notamment les cellules solaires [1]–[4], les capteurs de gaz [5]–[7], les écrans à cristaux liquides [8]–[11] et les diodes électroluminescentes organiques [12]–[17].

En particulier, pour les applications en tant que TCO, les structures pérovskites à base d'oxydes métalliques (abrégées par ABO₃) ont suscité un intérêt considérable par rapport aux oxydes métalliques binaires (TiO₂, ZnO et In₂O₃). Parmi les oxydes pérovskites, le stannate de baryum (BaSnO₃) est l'un des meilleurs choix des chercheurs en raison de sa grande transparence pour la structure des cellules solaires inversées et de sa conductivité électrique semblable à celle du métal. Le stannate de baryum (BaSnO₃) est un semi-conducteur de type n avec une large bande d'énergie interdite de 3.1 à 3.4 eV et il possède une structure cubique. Grâce à ces propriétés, le BaSnO₃ a déjà été utilisé dans des applications photovoltaïques [1] et de photocatalyse [2]. En outre, il a également été utilisé dans les transistors à couches minces (TFT) [3], [4] ainsi que dans d'autres dispositifs optoélectroniques [5]–[7].

Ce chapitre sera divisé en deux parties, nous présentons d'abord l'effet du zirconium sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de couches minces de BaSnO₃ déposées par spin-coating sur des substrats MgO (100). Leurs caractérisations structurales par la diffraction des rayons X, morphologiques par le MEB et l'AFM et optiques ont été étudiées par spectroscopie UV-vis. Puis nous proposons une étude comparative complémentaire qui permet d'examiner théoriquement l'influence de zirconium sur les propriétés structurales, électroniques et optiques. Cette étude a été réalisée via des calculs de premier principes, basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

2. Détails expérimentaux et de simulation

2.1. Préparation et fabrication des couches minces de BSZO

Les solutions $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ et 0.50) (noté BSZO) ont été synthétisées par la méthode sol-gel. Les matières premières utilisées étaient l'acétate de baryum $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, l'acétate d'étain $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et le propoxyde de zirconium (IV) ($\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$) solution à 70 % dans le propanol. Acide acétique glacé a été utilisé comme solvant pour dissoudre les acétates et 2 Méthoxyéthanol a été utilisé comme un solvant pour dissoudre le propoxyde de zirconium et aussi comme un stabilisateur de la solution. La figure V. 1 présente le protocole de synthèse des différentes solutions de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ et 0.50).

Dans une première étape, les acétates de baryum et d'étain ont été dissous dans de l'acide acétique et agités pendant 3 h à 120 °C (solution A). En parallèle, le propoxyde de zirconium a été dissous dans du 2-méthoxyéthanol et agité pendant 1 h à 60 °C (solution B). La solution A a été refroidie à 60 °C. Ensuite, la solution B a été ajoutée goutte à goutte à la solution A sous agitation. Le mélange a été agité pendant 2 heures à 60 °C jusqu'à l'obtention d'une solution BSZO transparente. Puis la solution a été diluée en ajoutant 2-méthoxyéthanol. Enfin la solution finale a été diluée avec du 2-propanol à 0.3 mol/l.

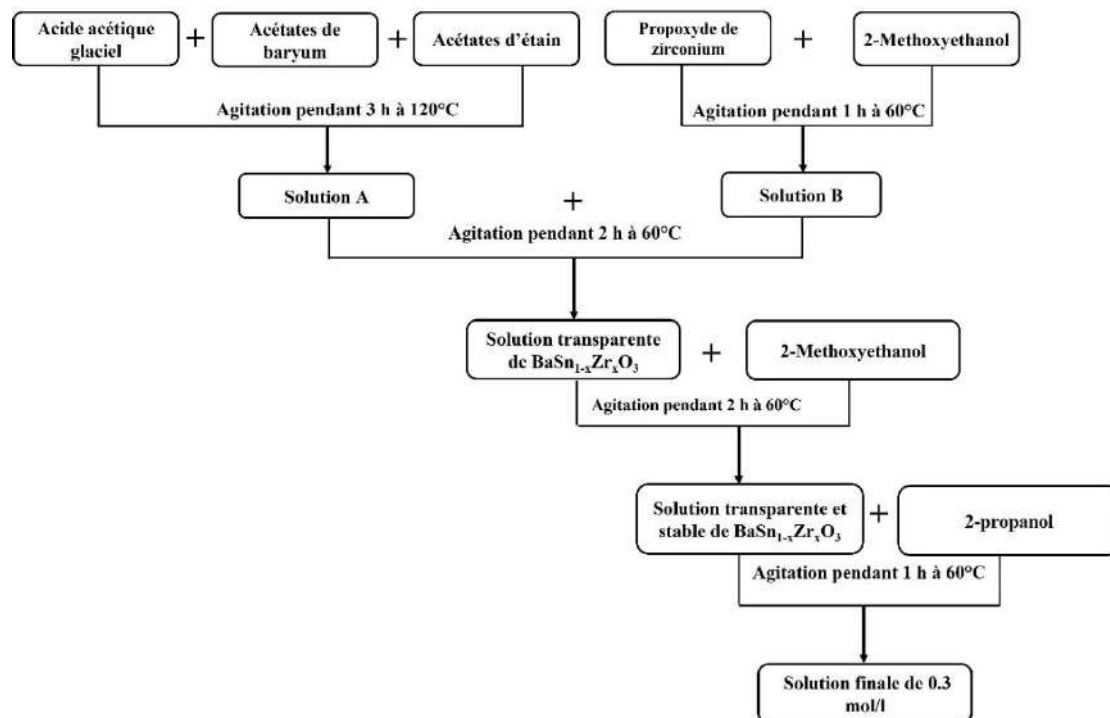


Figure V. 1: Protocole de synthèse de solutions de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ et 0.50)

Les couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375$ et 0.50) ont été fabriquées en utilisant le protocole présenté dans le chapitre III.

2.2. Détails du calcul

Dans cette étude théorique, les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ont été étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour rappel, cette méthode est intégrée dans le package Wien2k [9]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) [10] et le potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ) [11] ont été employés pour déterminer la corrélation d'échange (V_{xc}).

Pour cette étude, l'énergie de coupure définie par la séparation entre les états de noyau et de valence est fixée à -6.0 Ry. Les sphères atomiques RMT (rayon de l'étain de muffin) des atomes de Ba, Sn, Zr et O sont respectivement de 2.5, 2.12 2.07 et 1.82 a.u. $\text{RMT} \times K_{\text{max}}$ est fixé à 7, où RMT est un rayon minimum des sphères atomiques de type muffin tin et K_{max} est le plus grand vecteur K pour les fonctions de base dans l'espace réciproque. La précision du paramètre auto consistant est fixée à 0.0001 Ry. Le nombre de points K dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) utilisée est de 400 pour le BaSnO_3 pur et de 200 pour le BaSnO_3 dopé au Zirconium.

Les structures dopées ont été préparées en substituant un atome de Sn par un atome de Zr pour $x = 12.5\%$, deux atomes de Sn par deux atomes de Zr pour $x = 25\%$, trois atomes pour $x = 37.5\%$ et quatre atomes pour $x = 50\%$ dans une supercellule de pérovskite cubique $2 \times 2 \times 2$ (voir figure V. 2).

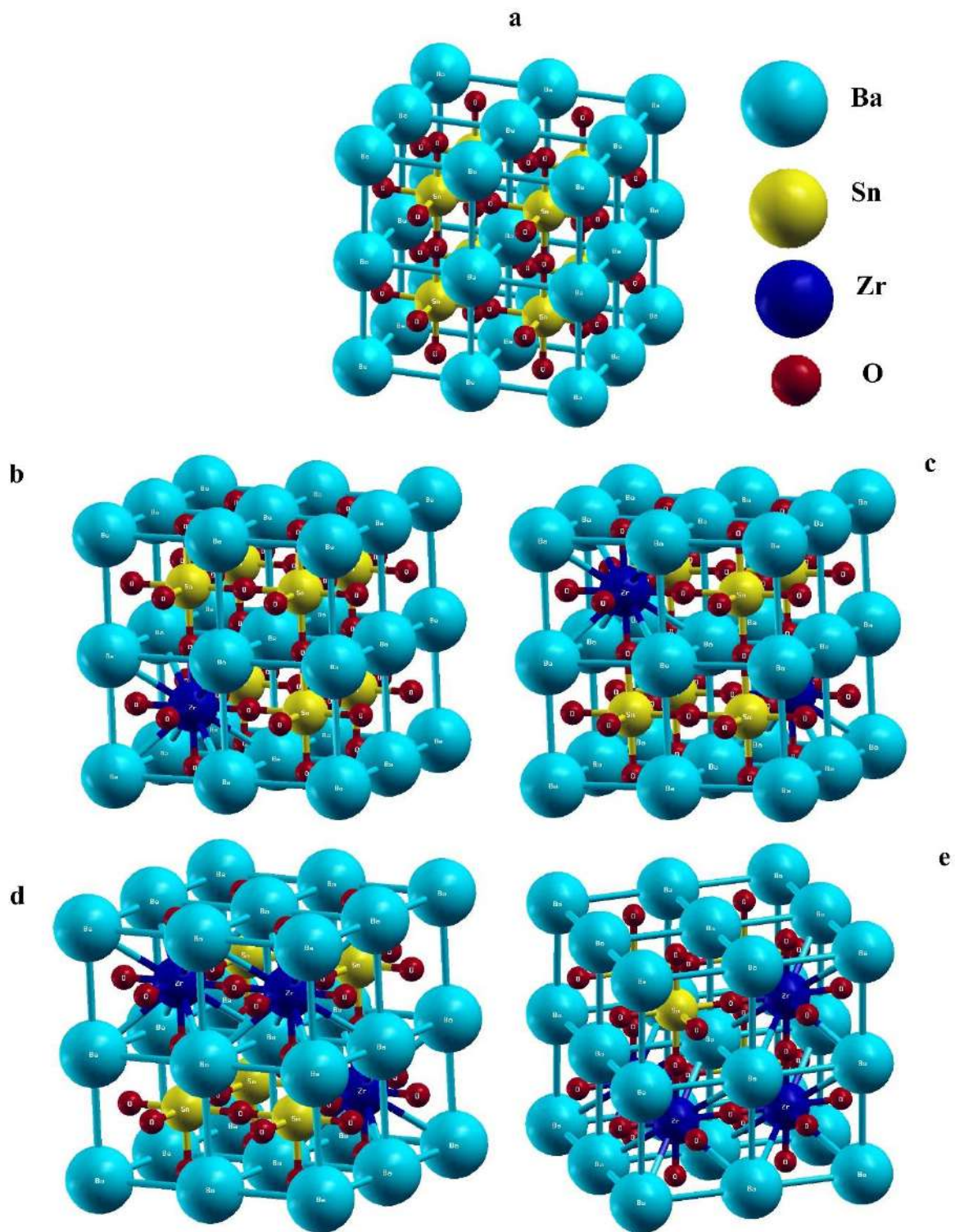


Figure V. 2: Structures cristallines des super cellules $2 \times 2 \times 2$ pour différentes compositions de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ a) $x=0\%$, b) $x=12.5\%$, c) $x=25\%$, d) $x=37.5\%$ et e) $x= 50\%$.

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats expérimentaux

3.1.1. Propriétés structurales : diffraction des rayons X

La figure V.3 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de BaSnO_3 non dopées et dopées Zr. Cette analyse montre que toutes les couches possèdent une structure cubique polycristalline (JCPDS : 96-152-5466). En plus, aucune phase secondaire n'a été identifiée dans aucun des diagrammes. Donc ce résultat confirme que les ions de Zr remplacent les ions de Sn. Toutes les couches BaSnO_3 dopées au Zr présentent une tendance de croissance préférentielle suivant la direction (001), contrairement à l'orientation classiquement trouvée qui est (110) pour les couches non dopées. En outre, un décalage des pics vers les angles les plus faibles est observé (voir fig. 3b), cela indique une augmentation du paramètre de maille car le rayon ionique de Zr (0.72 Å) est plus grand que celui de Sn (0.68 Å).

La taille des cristallites a été calculée par la formule de Scherrer [18]. D'après les diagrammes des RX, nous avons trouvé que la taille des cristallites augmente progressivement avec l'augmentation de concentration de Zirconium (voir Tableau V.1). Cette augmentation montre que les atomes de Zirconium sont bien incorporés et remplacent les atomes d'étain dans le système BaSnO_3 . Pour une concentration supérieure ou égale à 37.5 %, la taille des cristallites commence à diminuer, ce qui indique l'agrégation des ions de zirconium aux joints des grains empêchant la croissance des grains.

Les diagrammes de RX ont été affinés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme GSAS avec son interface EXPGUI. Cette méthode nous a permis de déterminer les paramètres de maille des différents échantillons. Le tableau V.1 résume les différentes informations obtenues par la méthode d'affinement. D'après l'affinement, nous avons trouvé que le paramètre de maille augmente progressivement de 4.0859 Å pour les couches non dopées à 4.1677 Å pour les couches dopées à 50%. Cette expansion dans le paramètre de maille est peut-être expliquée par le fait que le rayon ionique de zirconium est plus grand que celui de l'étain. La qualité de l'affinement χ^2 est d'environ 1.378, 1.267, 1.354 et 1.821 et 2.761 pour des concentrations de cobalt de 0 %, 12.5 %, 25 %, 37.5 % et 50 %, respectivement, ce qui montre la bonne adéquation entre les données calculées et observées.

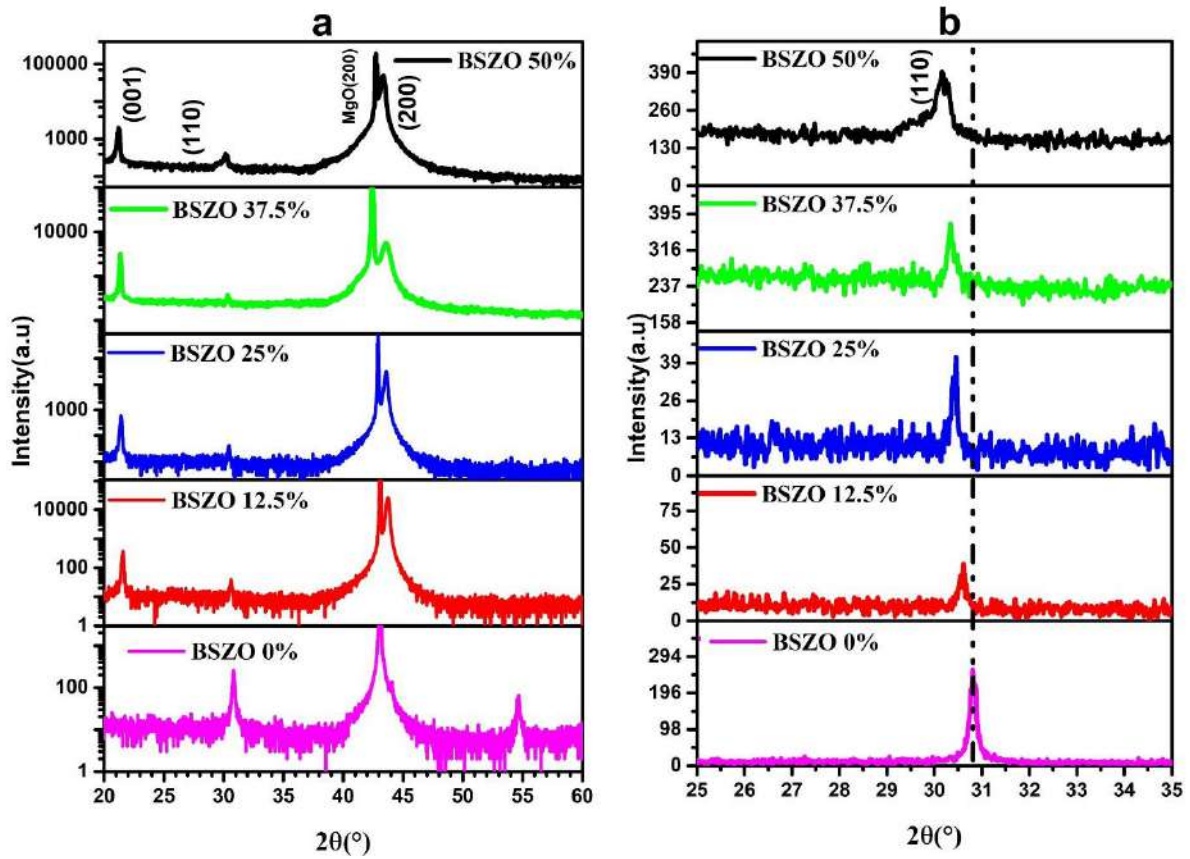


Figure V. 3: Diffractogrammes de RX des couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%) déposées sur des substrats de MgO.

Tableau V. 1: Paramètres structuraux des films minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.5$)

Echantillon	Paramètre de maille (Å)	$V(\text{\AA})^3$	$D(\text{nm})$	Facteurs d'accord		
				χ^2	R_{wp}	R_{p}
BaSnO_3	4.08	68.213	13.95	1.378	0.0906	0.0721
$\text{BaSn}_{0.875}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_3$	4.12	70.061	55.79	1.267	0.2989	0.2256
$\text{BaSn}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$	4.14	71.241	61.51	1.354	0.2960	0.2274
$\text{BaSn}_{0.625}\text{Zr}_{0.375}\text{O}_3$	4.15	71.890	59.34	1.821	0.0970	0.0761
$\text{BaSn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$	4.16	72.396	32.36	2.761	0.1115	0.0810

3.1.2. Propriétés morphologiques

3.1.2.1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les couches minces de BaSnO_3 dopées au zirconium ont été caractérisées par le MEB afin d'évaluer l'effet du dopage sur leur surface. Les images obtenues sont présentées dans la figure V.4. Nous notons que pour le film mince de BSO non dopé, la morphologie de la surface est formée d'une distribution aléatoire de clusters isolés de différentes tailles, dus à l'agglomération de petites particules. Après le dopage au zirconium, nous avons observé que la surface devient plus homogène et uniforme.

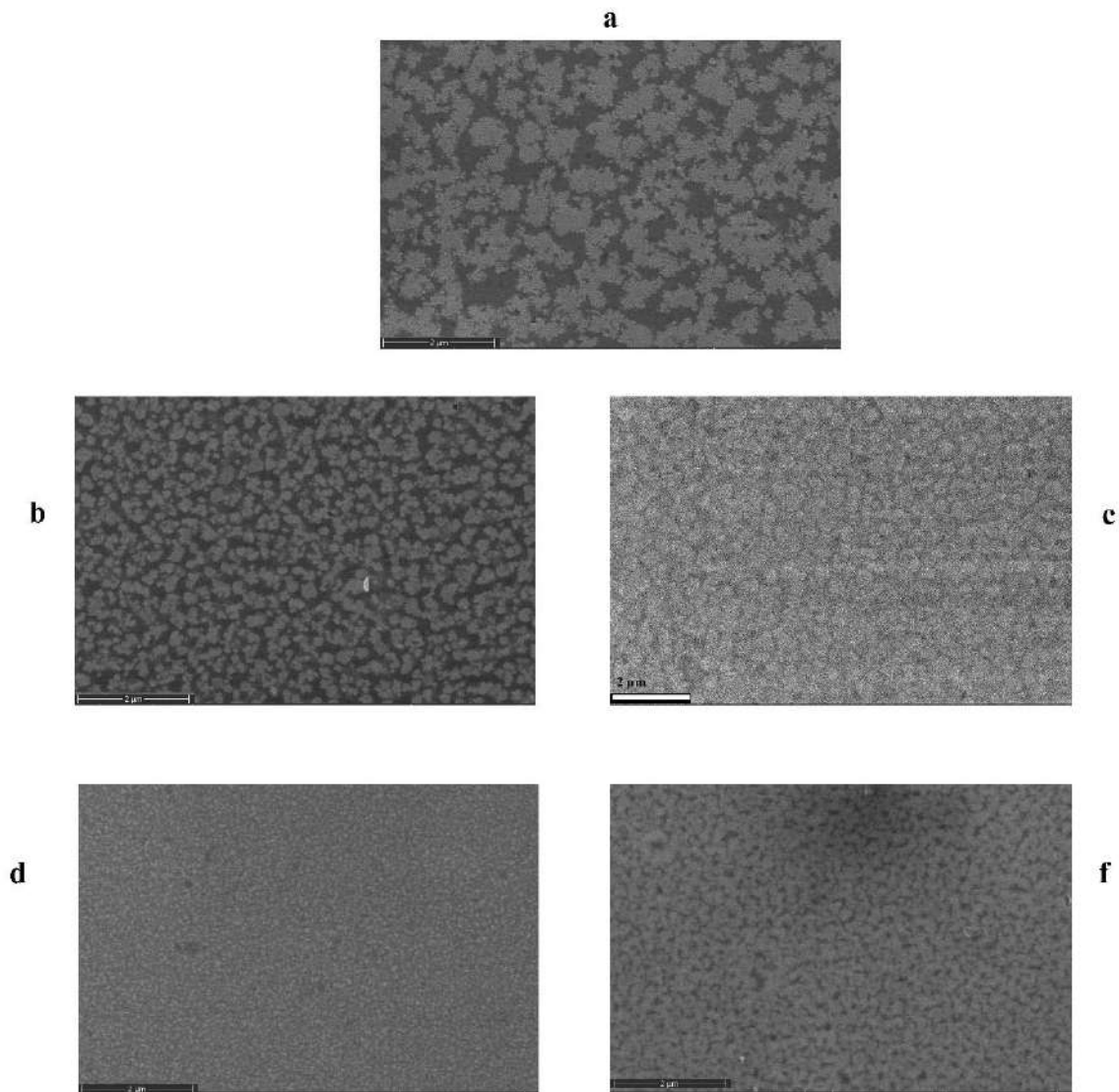
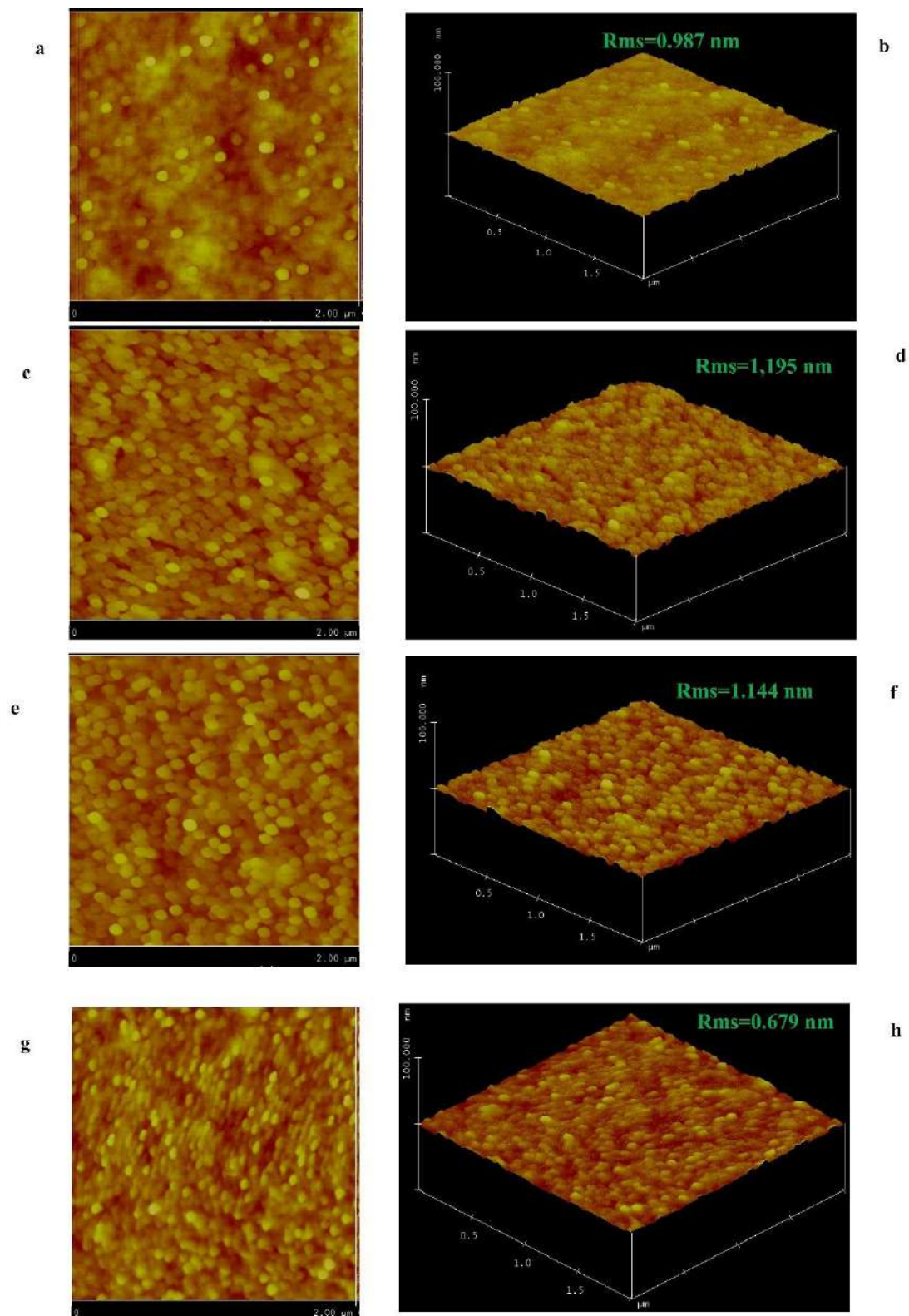


Figure V. 4: Micro-images MEB de films minces BSZO déposés sur des substrats de MgO a) $x=0\%$, b) $x=12.5\%$, c) $x=25\%$, d) $x=37.5\%$ et e) $x=50\%$ obtenues sous un grossissement $\times 25000$ (échelle $2\ \mu\text{m}$).

3.1.2.2. Microscope à Force Atomique (AFM)

La rugosité de surface est une propriété importante pour l'application des couches transparentes conductrices (TCO) en optoélectronique. La surface des couches minces $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ est caractérisée par AFM. Les images 3D et 2D des films minces de BaSnO_3 dopés au Zr collectées sur une zone de balayage de $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ sont présentées dans la figure V.5. Nous observons que tous les échantillons présentent une surface couverte uniformément de grains et dense. Les valeurs de la rugosité moyenne quadratique (Rms) des films dopés au Zr sont 0.987 nm, 1.195 nm, 1.144 nm, 0.679 nm et 1.590 nm, correspondant à la concentration de Zr $x = 0\%$, 12.5 %, 25 %, 37.5 % et 50 %, respectivement. Ces valeurs sont relativement faibles, ce qui montre la bonne qualité de surface pour tous les films.



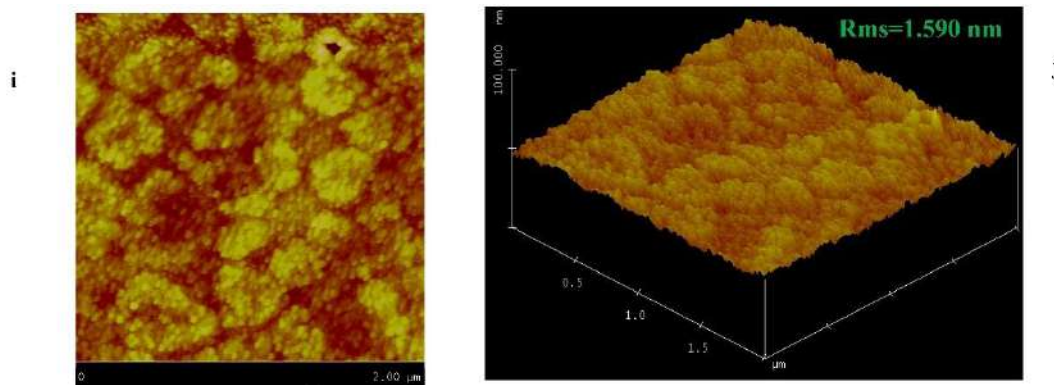


Figure V. 5: 2D et 3D images AFM des films minces de BSZO déposés sur des substrats de MgO a,b) $x=0\%$, c,d) $x=12.5\%$, e,f) $x=25\%$, g,h) $x=37.5\%$ et i,j) $x=50\%$.

La distribution de la taille des particules est représentée sous forme d'histogramme dans la figure V.6. L'ajustement gaussien de la distribution a révélé que la taille moyenne des particules augmente progressivement de 40 nm pour les couches de BaSnO₃ non dopées jusqu'à 57 nm pour une concentration de 25% de Zr. Cela montre que Zr contribue à la croissance des grains. A partir d'une concentration supérieure ou égale à 37.5%, la taille moyenne des particules diminue par rapport au BaSnO₃ non dopé, ce qui peut être expliqué par le fait que l'excès de dopant dans les joints des grains empêche la croissance des grains. Pour nos couches dopées Zr, la taille des particules calculée à partir de l'analyse AFM est en bon accord avec la taille des cristallites calculée à partir de la loi de sherrer.

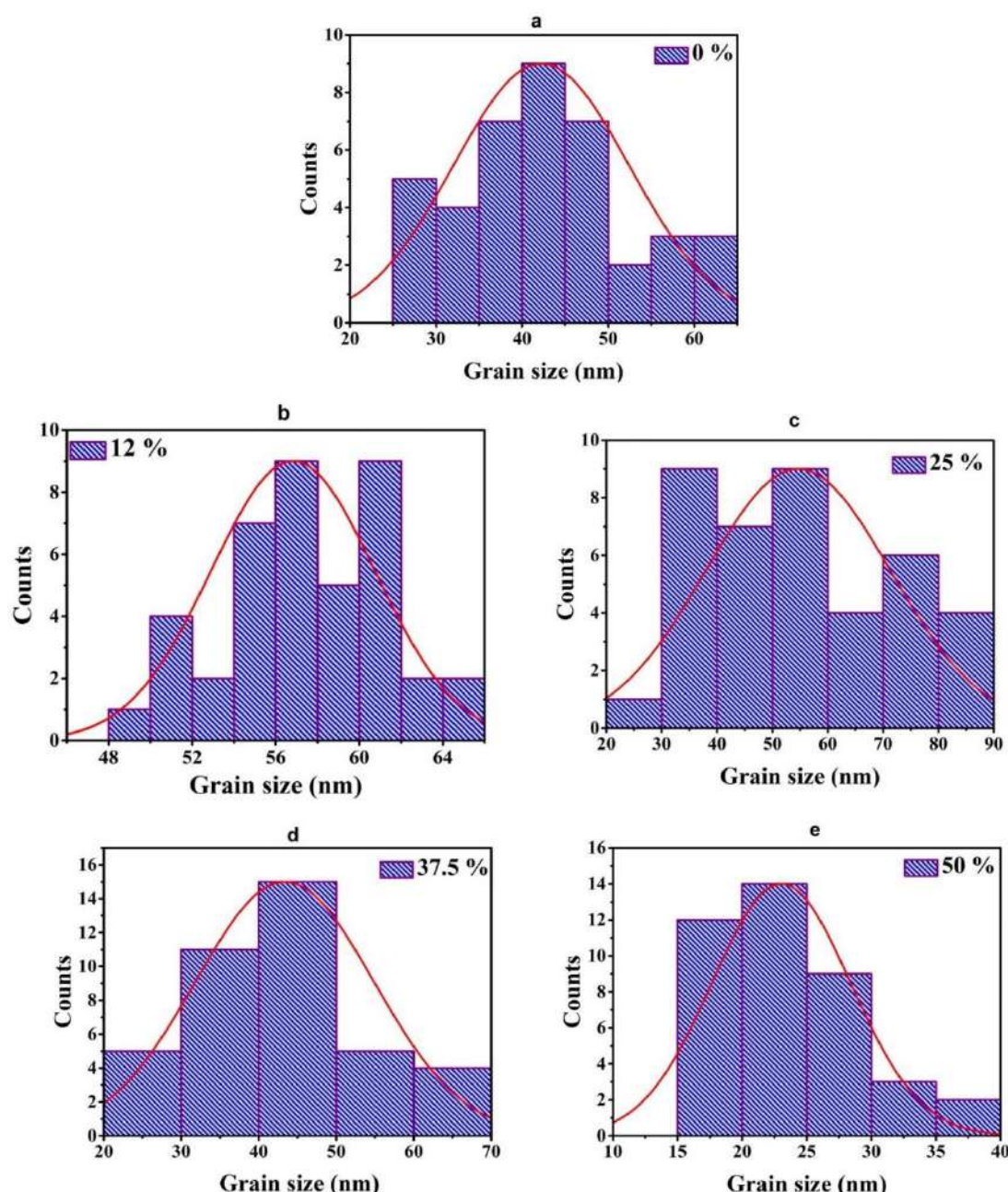


Figure V. 6: Distribution de la taille des particules observées à partir des mesures AFM a) $x=0\%$, b) $x=12.5\%$, c) $x=25\%$, d) $x=37.5\%$ et e) $x=50\%$.

3.1.3. Propriétés optiques

3.1.3.1. Transmittance optique

La figure V.7 représente les spectres de la transmittance optique des couches minces $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.125, 0.25, 0.375$ et 0.50), déterminés dans une plage de longueur d'onde de 200 à 1000 nm. Nous constatons que la transmittance optique augmente avec l'augmentation de concentration de zirconium. En effet, après dopage, nous observons que la substitution du Sn par le Zr améliore significativement la transmittance optique qui est de 85 % pour $x=0\%$

et évolue jusqu'à 95 % pour $x=50$ % à 500 nm. Cela indique que les couches de BaSnO_3 dopées Zr sont très transparentes et peuvent être utilisées comme des couches de fenêtre dans les cellules solaires.

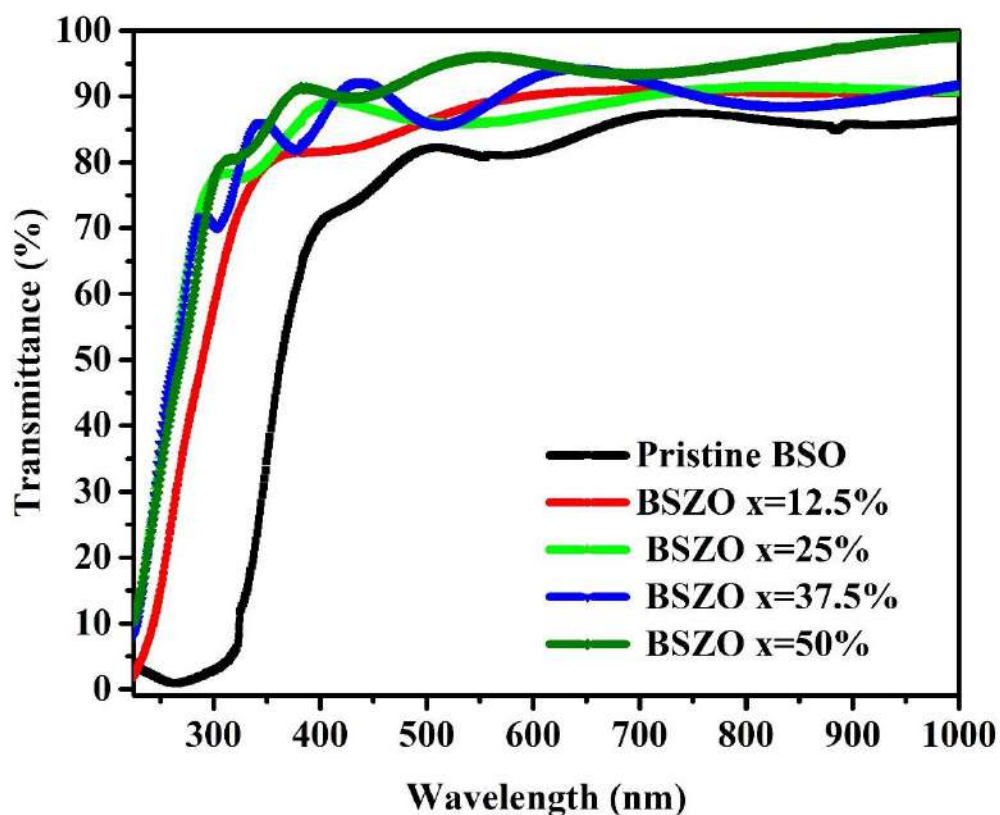


Figure V. 7: Spectres de transmittance optique des couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50 %).

3.1.3.2. Coefficient d'absorption

Les spectres du coefficient d'absorption, α des couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ sont présentés dans la figure V.8. Nous observons un décalage des spectres d'absorption vers les faibles longueurs d'onde. Le coefficient d'absorption diminue avec l'augmentation de la concentration du zirconium. Ce décalage est généralement attribué à l'effet Burstein-Moss[19], [20].

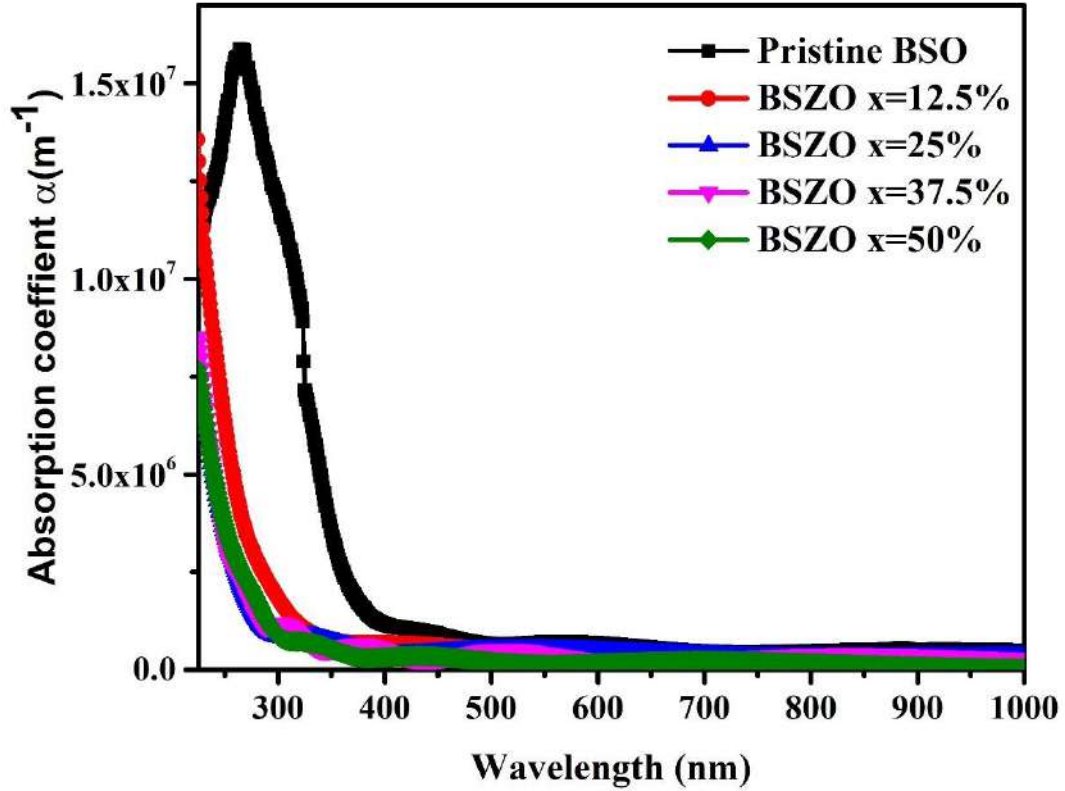


Figure V. 8: Spectres de coefficient d'absorption des couches minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%).

3.1.3.3. Calcul de la bande interdite optique

La figure V.9 représente la variation de la valeur de bande interdite optique en fonction de la concentration du zirconium. Nous observons que la bande interdite optique augmente avec l'augmentation de la concentration du zirconium. Les valeurs de bande interdite optique sont 3.1 eV, 3.8 eV, 4.2 eV, 4.1 eV et 4.1 eV, correspondant à la concentration de Zr $x = 0 \%$, 12.5 %, 25 %, 37.5 % et 50 %, respectivement. Cette augmentation peut être attribuée à l'effet de Burstein-Moss[19], [20]. L'augmentation de la concentration du Zr dans le système BaSnO_3 entraîne un excès de porteurs dans la bande de conduction. Par conséquent, les niveaux de Fermi dans la bande de conduction sont élevés et ainsi des énergies plus élevées sont nécessaires pour exciter les électrons de la bande de valence dans les états inoccupés de la bande de conduction. Des phénomènes similaires ont également été observés dans les films de BaSnO_3 dopé au Ta [21] et au Nb [22], de ZnO dopé au Ga [23].

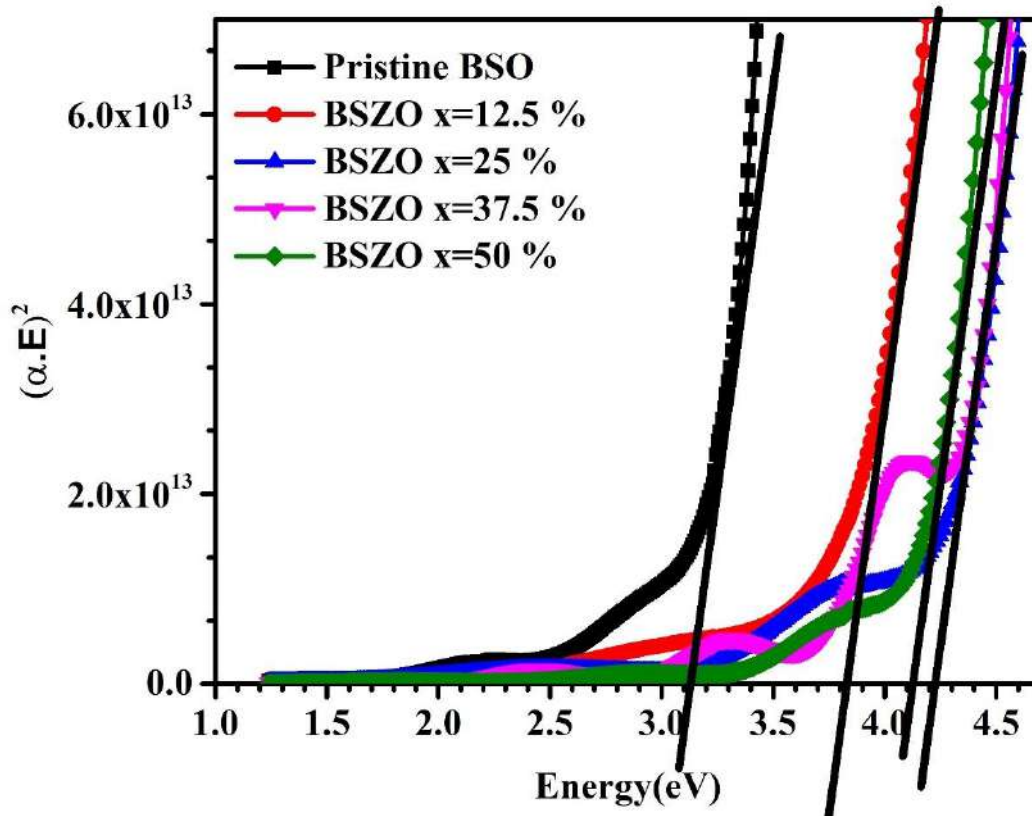


Figure V. 9: Bande interdite optique du BSO déposé sur des substrats de MgO avec différentes concentrations de zirconium.

3.2. Résultats théoriques

Afin de vérifier nos résultats expérimentaux, nous avons effectué une analyse théorique en utilisant des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons étudié l'effet du dopage de zirconium dans la supercellule $2 \times 2 \times 2$ de la structure cristalline du BaSnO_3 avec différentes concentrations ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%), sur les propriétés structurales, électroniques et optiques.

3.2.1. Propriétés structurales

La figure V. 10 présente les énergies totales en fonction des volumes cellulaires pour le BaSnO_3 dopé Zr en utilisant l'approximation GGA. Pour le BaSnO_3 non dopé, le paramètre de réseau est de valeur de $4.17 \text{ \AA}$. Ceci qui est en bon accord avec les études théoriques et proche de valeurs expérimentales rapportées [24]–[26]. Avec le dopage Zr, nous observons que le paramètre de réseau augmente avec la concentration en zirconium. Cette augmentation du paramètre du réseau peut-être expliquée par le fait que le rayon ionique de Sn^{4+} ($0.69 \text{ \AA}$) est plus petit que celle du Zr^{4+} ($0.72 \text{ \AA}$). Les valeurs de paramètre de maille pour différentes compositions sont présentées dans le Tableau V. 2. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats montrés dans la partie expérimentale.

Tableau V. 2: Paramètres de maille théoriques de BaSnO_3 non dopé et dopé au Zr.

Approximation	Pourcentage de concentration de Zr (%)	Paramètre de réseau a (Å)
GGA+mBJ	Pure BaSnO_3	4.170
GGA+mBJ	12.5	4.185
	25	4.191
	37.5	4.198
	50	4.204

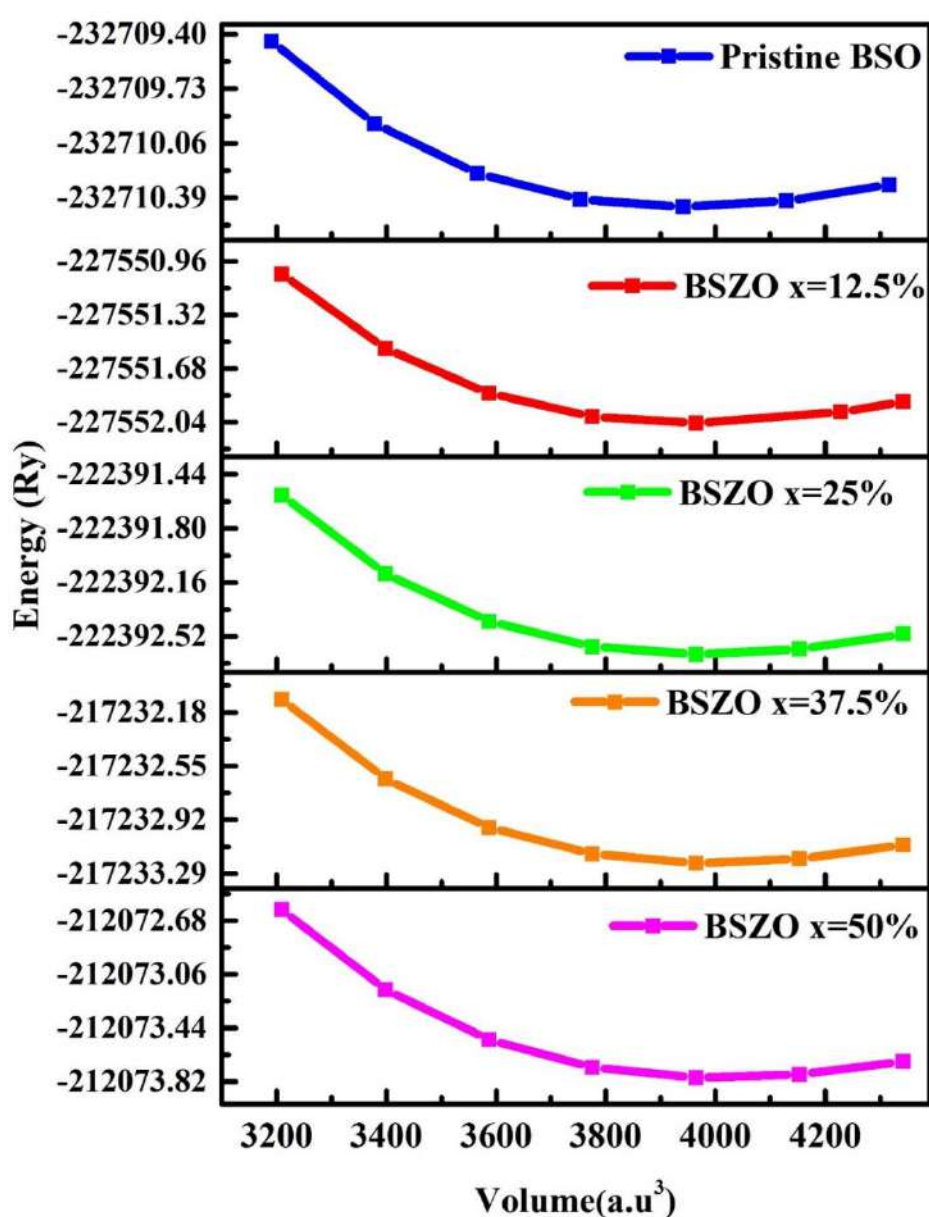


Figure V. 10: Structures cristallines des supercellules $2 \times 2 \times 2$ pour différentes compositions de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%).

3.2.2. Propriétés électroniques

3.2.2.1. Structures de bandes

Les structures de bandes $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x = 12.5, 25, 37.5$ et 50%) sont présentées dans la Figure V. 11. Nous observons que la bande interdite augmente avec l'augmentation de la concentration de zirconium. Pour le BaSnO_3 non dopé (voir le chapitre VI). Après le dopage, nous observons que le maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction se situent au même point gamma. Cela indique que le dopage a permis de changer la nature de bande interdite d'indirecte vers directe. Les valeurs de la bande interdite électronique sont de valeurs de 2.95 eV, 3.80 eV, 3.98 eV et 4.05 eV correspondant à la concentration de Zr 12.5 %, 25 %, 37.5 % et 50 %. Cette croissance de la valeur de la bande interdite électronique est peut-être attribuée au fait que les niveaux d'énergie des impuretés induits par le dopage sont éloignés de la bande interdite.

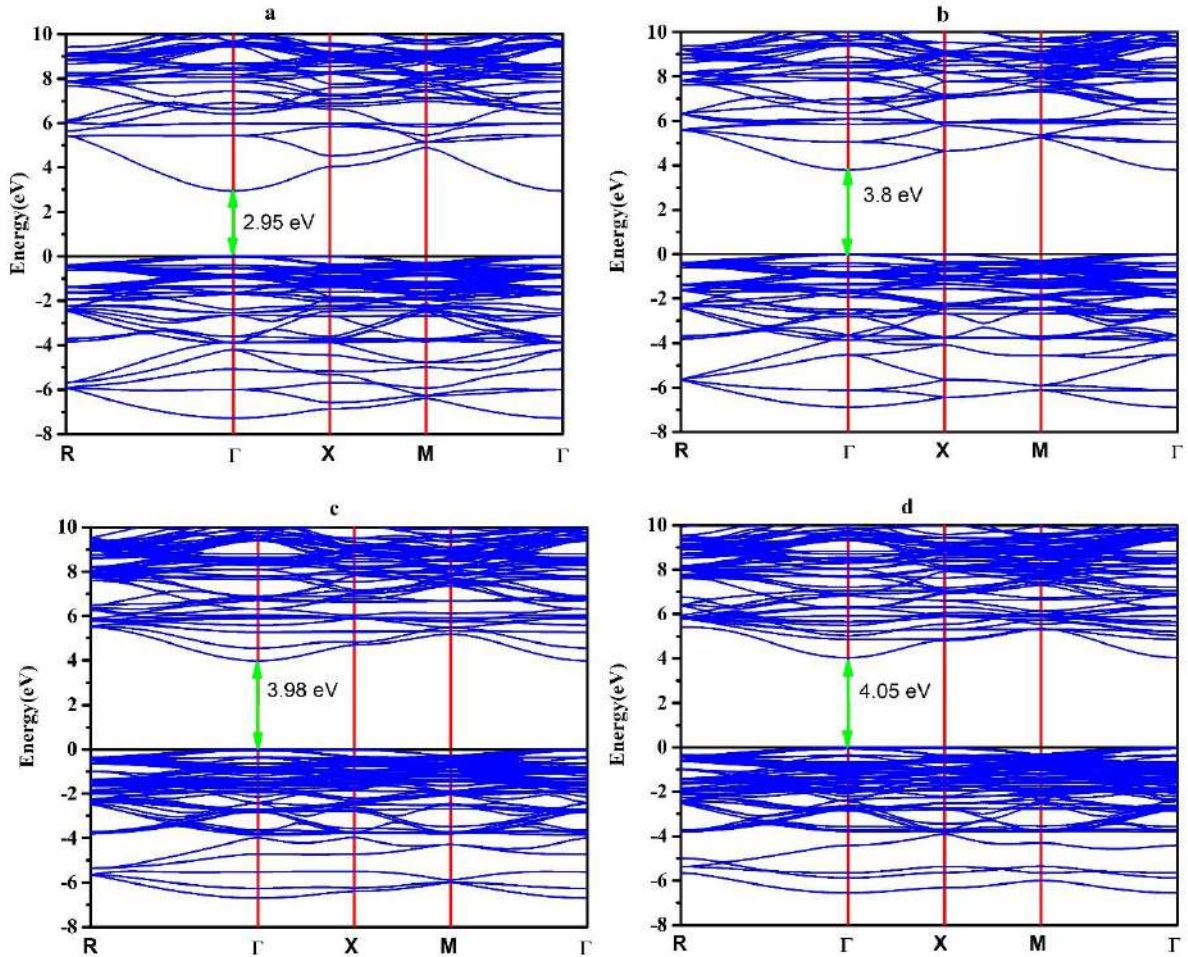


Figure V. 11: Structures de bandes de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ a) $x=12.5\%$, b) $x=25\%$, c) $x=37.5\%$ et d) $x=50\%$.

3.2.2.2. Densités des états électroniques

Les densités totales et partielles d'états $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ sont présentées dans la Figure V. 12. Pour le BaSnO_3 non dopé, il a été bien expliqué dans le chapitre IV. Après le dopage, nous observons l'apparition des orbitales de Zr-4d dans le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction. Nous remarquons que le maximum de bande de valence est principalement composé des orbitales de Zr-4d, O-2p et une faible contribution de Sn-5s tandis que le minimum de bande de conduction est principalement composé des orbitales de Zr-4d, O-2p. Nous pouvons aussi voir que lorsque la concentration du zirconium augmente, la participation du Zr-4d dans le bas de la bande de conduction devient plus importante.

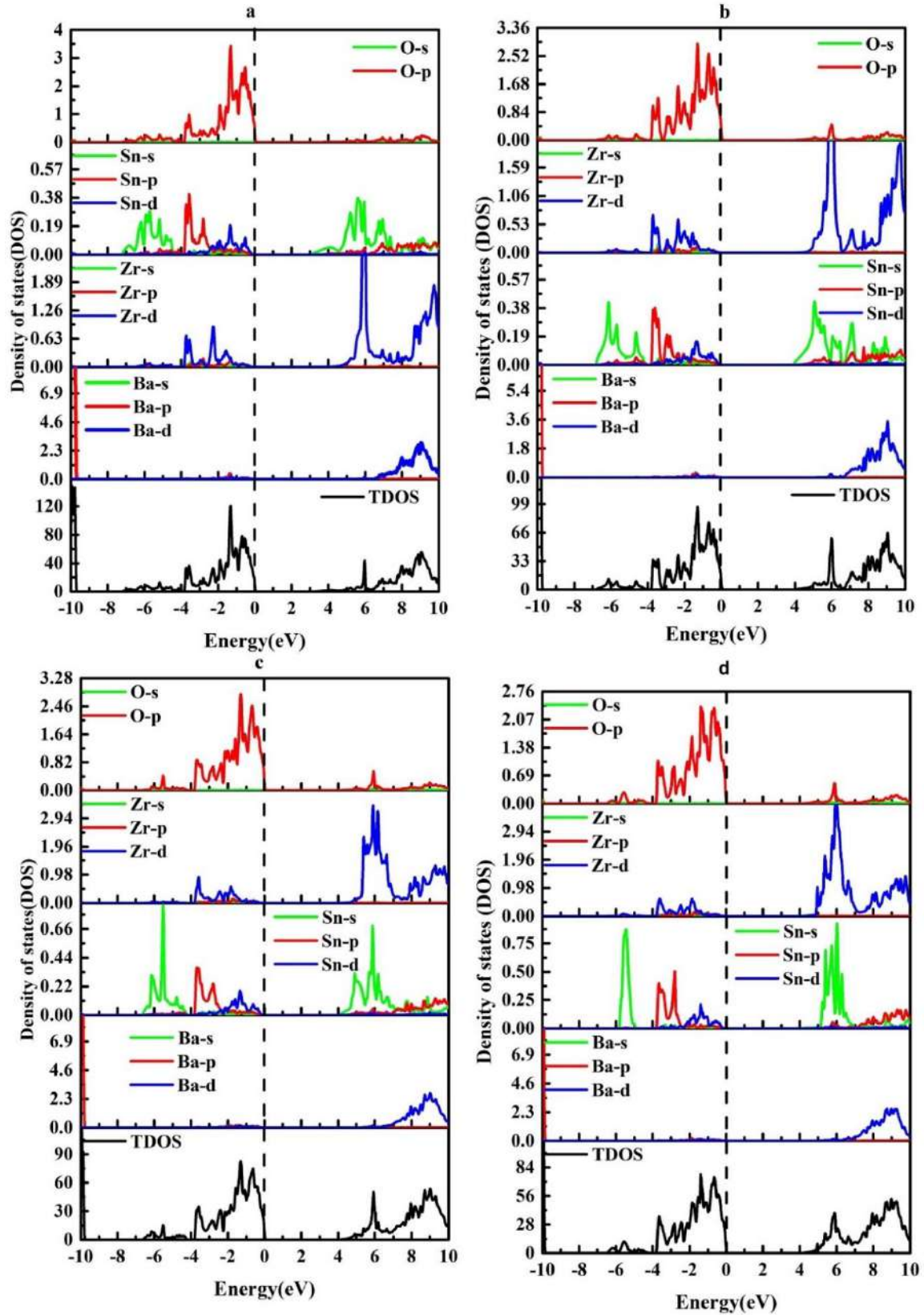


Figure V. 12 : Densité totale et partielle de BaSnO_3 dopé au Zr avec différents taux de dopage au Zr : (a) 12.5 %, (b) 25 %, (c) 37.5 % et (d) 50 % ; en utilisant l'approximation TB-mBJ.

3.2.2.3. Densité de charge électronique

La distribution de la densité de charge électronique peut fournir des informations utiles sur la nature des liaisons entre les différents atomes dans les compositions. La figure V.13 montre les cartes de la distribution de densité de charge électronique dans le plan (110). L'échelle à droite montre l'intensité de la densité de charge en utilisant un spectre de couleurs. Pour le BaSnO_3 non dopé, la liaison entre les atomes Ba et O est ionique et la liaison iono-covalente entre le Sn et O (voir chapitre IV). Après la substitution de zirconium, nous observons que la densité électronique est continue entre les atomes de Sn et O et entre les atomes de Zr et O. Ceci s'explique par l'hybridation entre les orbitales 4d de Zr et 2p de O et les orbitales 4d de Sn et 2p de O.

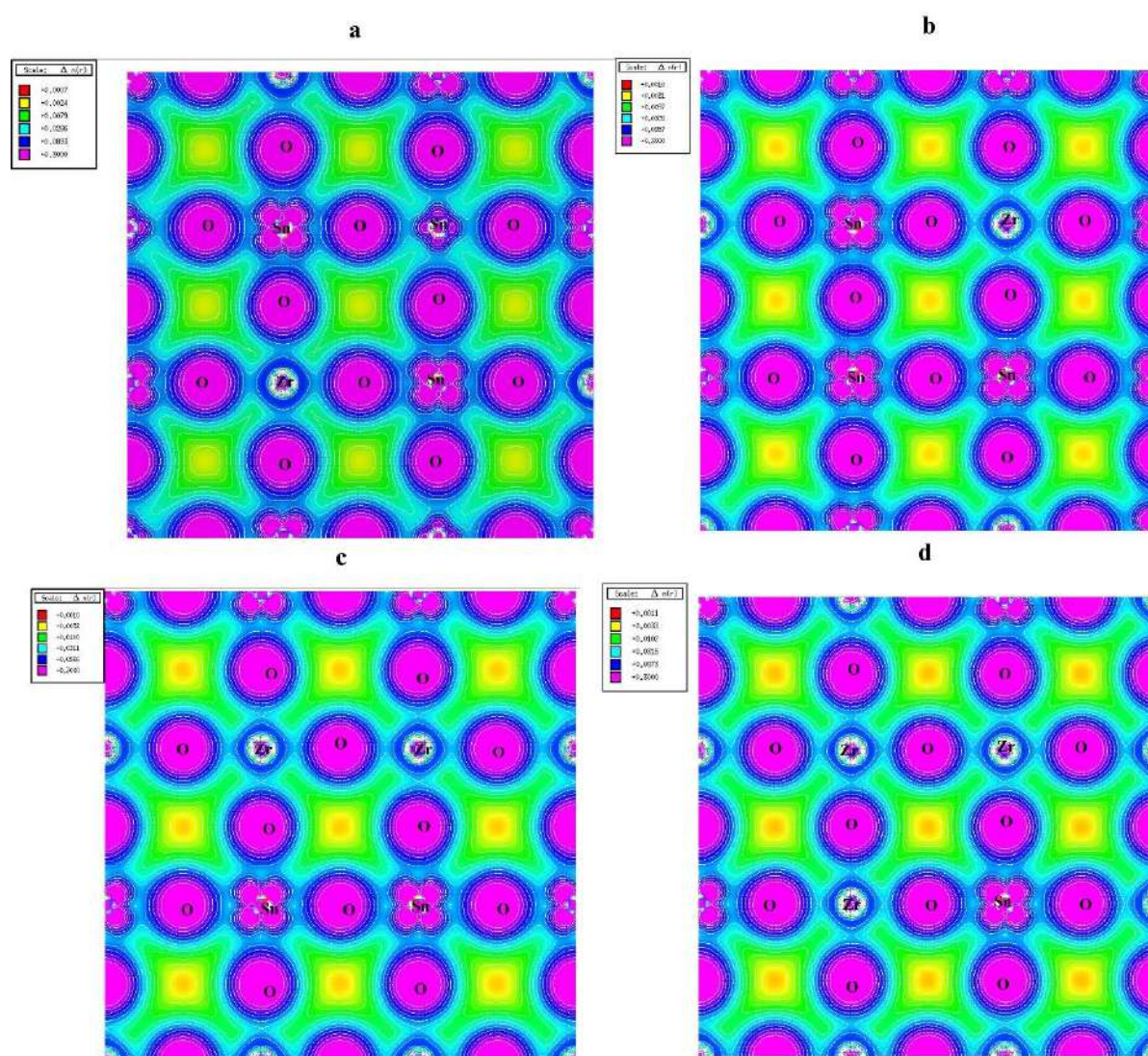


Figure V. 13 : Distribution de la densité de charge électronique de BaSnO_3 dopé au Zr avec différents taux de dopage au Zr : (a) 12,5 %, (b) 25 %, (c) 37,5 % et (d) 50 % ; en utilisant l'approximation TB-mBJ.

3.2.3. Propriétés optiques

3.2.3.1. Coefficient d'absorption

Les spectres du coefficient d'absorption sont présentés dans la figure V.14. L'augmentation de la concentration de Zr conduit à un décalage des spectres du coefficient d'absorption vers les faibles longueurs d'onde. Ce décalage est généralement attribué à l'effet Burstein-Moss[19], [20].

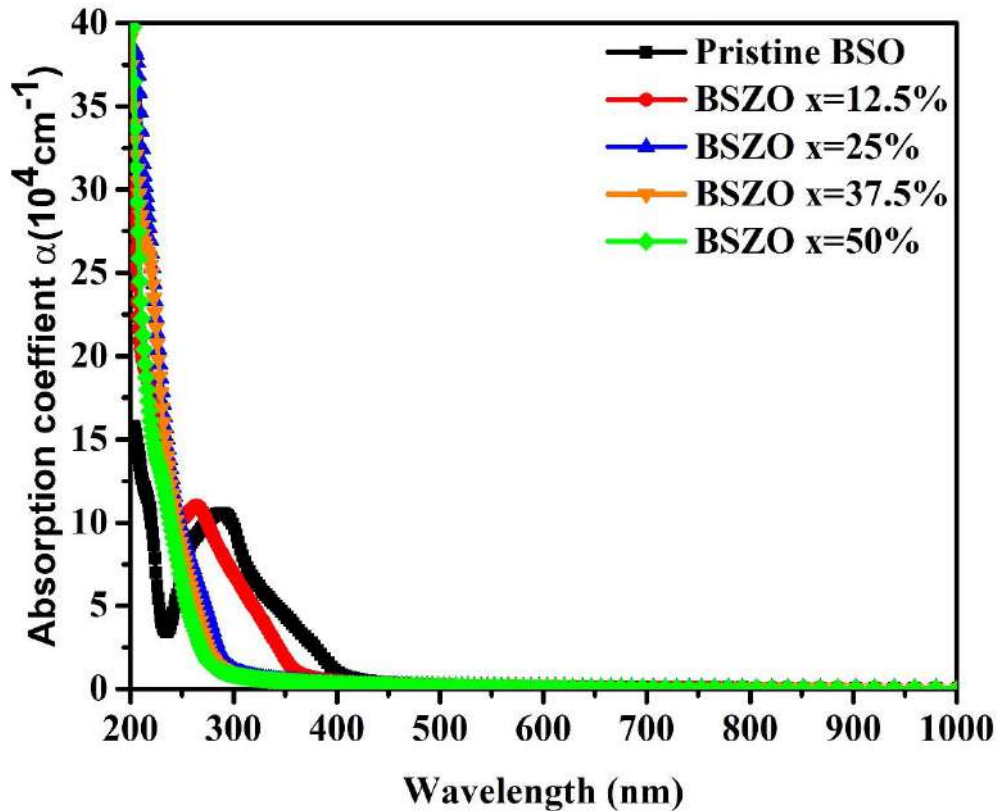


Figure V. 14: Spectres du coefficient d'absorption de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ($x=0, 12.5, 25, 37.5$ et 50 %).

3.2.3.2. Transmittance optique

Les spectres de transmission optique sont présentés dans la figure V.15. Nous remarquons que la transmission optique augmente et atteint 80 % pour BaSnO_3 non dopé et 86 % pour BaSnO_3 dopé Zr à 50%. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats trouvés expérimentalement.

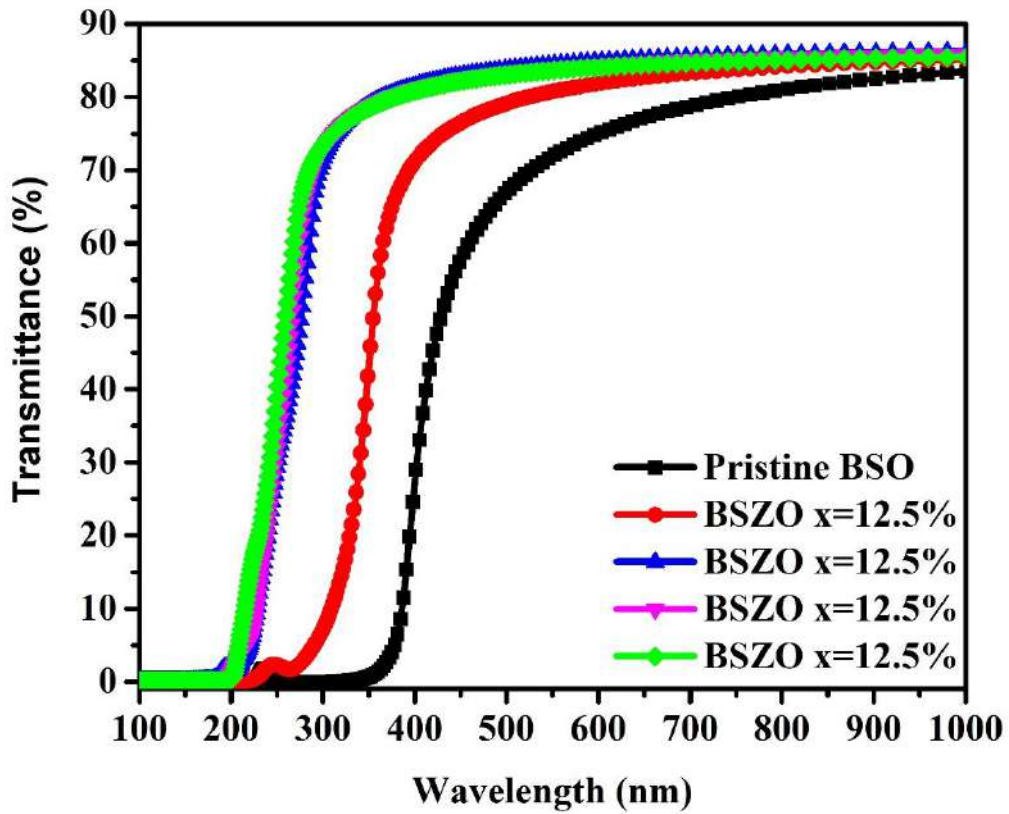


Figure V. 15: Spectres de transmittance de $BaSn_{1-x}Zr_xO_3$ ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%).

3.2.3.3. Calcul de la bande interdite optique

Les valeurs de bande interdite optique calculées en fonction de la concentration du dopage sont présentées dans la figure V. 16. En accord avec l'expérimentation, la valeur de la bande interdite optique augmente avec l'augmentation de la concentration en Zr. Cette augmentation est peut-être attribuée à l'effet Burstein-Moss[19], [20].

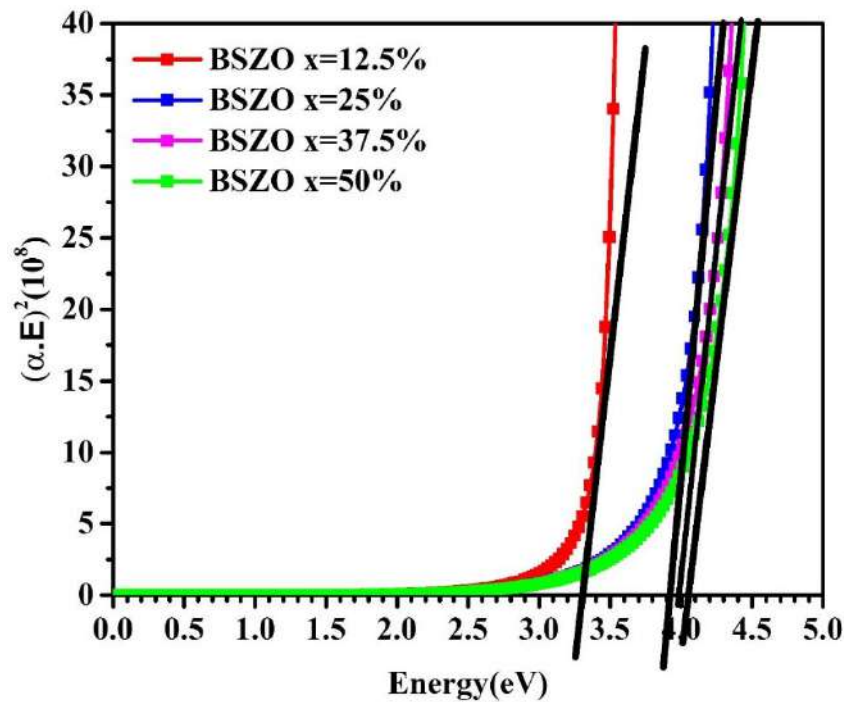


Figure V. 16: Bande interdite optique de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ en fonction des différentes concentrations de codage en utilisant la correction mBJ.

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons réussi à déposer des couches minces de BaSnO_3 dopées Zr par la méthode spin-coating. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que toutes les couches possèdent une structure polycristalline cubique. Les analyses au MEB et à l'AFM ont confirmé que tous les films déposés sont lisses et homogènes avec une épaisseur environ 300 nm et une faible rugosité. Toutes les couches minces présentent une transparence élevée dans la région visible. L'augmentation de la bande interdite optique avec la concentration du zirconium peut être expliquée par l'effet Burstein-Moss. Du point de vue théorique, la théorie fonctionnelle de la densité a été utilisée pour analyser l'effet de Zr sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de BaSnO_3 . L'augmentation de la transmission optique et de la largeur de la bande interdite avec le dopage peut être attribuée à l'effet Burstein-Moss. Cette propriété a permis de proposer que le BaSnO_3 dopé au zirconium peut être un bon candidat pour les applications optoélectroniques en tant qu'électrode transparente. Pour conclure, nous avons trouvé un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques.

Références

- [1] R. Zan, M. A. Olgar, A. Altuntepe, A. Seyhan, and R. Turan, ‘Integration of graphene with GZO as TCO layer and its impact on solar cell performance’, *Renewable Energy*, vol. 181, pp. 1317–1324, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.renene.2021.09.101.
- [2] O. Sanchez-Sobrado *et al.*, ‘Photonic-structured TCO front contacts yielding optical and electrically enhanced thin-film solar cells’, *Solar Energy*, vol. 196, pp. 92–98, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.11.051.
- [3] B. Good, T. Ablekim, I. S. Khan, M. O. Reese, A. Zakutayev, and W. K. Metzger, ‘Tailoring SnO₂, (Mg,Zn)O, and Ga:(Mg,Zn)O electro-optical properties and stability for solar cells’, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 54, no. 3, p. 034002, Jan. 2021, doi: 10.1088/1361-6463/abb901.
- [4] A. Sharmin, S. Tabassum, M. S. Bashar, and Z. H. Mahmood, ‘Depositions and characterization of sol–gel processed Al-doped ZnO (AZO) as transparent conducting oxide (TCO) for solar cell application’, *J Theor Appl Phys*, vol. 13, no. 2, pp. 123–132, Jun. 2019, doi: 10.1007/s40094-019-0329-0.
- [5] H. K. Sağlam, M. Masat, and M. Ertuğrul, ‘SnO₂ ultra-thin film gas sensor fabricated by ultrasonic spray pyrolysis (USP) method’, presented at the Special Issue of the 4th International Symposium on Advanced Materials and Nanotechnology (iSAMN 2020), Serdang, Malaysia, 2022, p. 080003. doi: 10.1063/5.0084305.
- [6] A. Sanger, S. B. Kang, M. H. Jeong, C. U. Kim, J. M. Baik, and K. J. Choi, ‘All-Transparent NO₂ Gas Sensors Based on Freestanding Al-Doped ZnO Nanofibers’, *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 7, pp. 1261–1268, Jul. 2019, doi: 10.1021/acsaelm.9b00210.
- [7] G. Singh, S. B. Shrivastava, D. Jain, S. Pandya, T. Shripathi, and V. Ganesan, ‘Effect of indium doping on zinc oxide films prepared by chemical spray pyrolysis technique’, *Bull Mater Sci*, vol. 33, no. 5, pp. 581–587, Oct. 2010, doi: 10.1007/s12034-010-0089-6.
- [8] Y. C. Su *et al.*, ‘Atomic layer deposition prepared Al-doped ZnO for liquid crystal displays applications’, *Opt Quant Electron*, vol. 50, no. 5, p. 205, May 2018, doi: 10.1007/s11082-018-1469-1.
- [9] J. H. Lee *et al.*, ‘Ion-beam-induced surface modification of solution-derived indium-doped zinc oxide film for a liquid crystal device with stable and fast switching properties’, *Optical Materials*, vol. 84, pp. 209–214, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.optmat.2018.07.008.

- [10] B.-Y. Oh *et al.*, ‘Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays’, *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 12, p. 124505, Jun. 2006, doi: 10.1063/1.2206417.
- [11] T.-H. Chou *et al.*, ‘Fabrication of antireflection structures on TCO film for reflective liquid crystal display’, *Microelectronic Engineering*, vol. 86, no. 4–6, pp. 628–631, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.mee.2009.01.067.
- [12] J. Cui *et al.*, ‘Indium Tin Oxide Alternatives-High Work Function Transparent Conducting Oxides as Anodes for Organic Light-Emitting Diodes’, *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 19, pp. 1476–1480, Sep. 2001, doi: 10.1002/1521-4095(200110)13:19<1476::AID-ADMA1476>3.0.CO;2-Y.
- [13] D. Vaufrey *et al.*, ‘Reactive ion etching of sol–gel-processed SnO₂ transparent conducting oxide as a new material for organic light emitting diodes’, *Synthetic Metals*, vol. 127, no. 1–3, pp. 207–211, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0379-6779(01)00624-5.
- [14] L. Kinner, T. Dimopoulos, G. Ligorio, E. J. W. List-Kratochvil, and F. Hermerschmidt, ‘High performance organic light-emitting diodes employing ITO-free and flexible TiO_x/Ag/Al:ZnO electrodes’, *RSC Adv.*, vol. 11, no. 28, pp. 17324–17331, 2021, doi: 10.1039/D1RA02214H.
- [15] P. K. Nayak *et al.*, ‘Spin-coated Ga-doped ZnO transparent conducting thin films for organic light-emitting diodes’, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, no. 3, p. 035102, Feb. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/3/035102.
- [16] Y.-L. Shi, Y. Hu, S.-P. Wang, L.-S. Liao, and F. C.-C. Ling, ‘High transmittance Er-doped ZnO thin films as electrodes for organic light-emitting diodes’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 115, no. 25, p. 252102, Dec. 2019, doi: 10.1063/1.5129065.
- [17] H. S. Das, R. Das, P. K. Nandi, S. Biring, and S. K. Maity, ‘Influence of Ga-doped transparent conducting ZnO thin film for efficiency enhancement in organic light-emitting diode applications’, *Appl. Phys. A*, vol. 127, no. 4, p. 225, Apr. 2021, doi: 10.1007/s00339-021-04339-6.
- [18] P. Scherrer, ‘Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen’, in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912, pp. 387–409. doi: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- [19] E. Burstein, ‘Anomalous Optical Absorption Limit in InSb’, *Phys. Rev.*, vol. 93, no. 3, pp. 632–633, Feb. 1954, doi: 10.1103/PhysRev.93.632.
- [20] T. S. Moss, ‘The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide’, *Proc. Phys. Soc. B*, vol. 67, no. 10, pp. 775–782, Oct. 1954, doi: 10.1088/0370-1301/67/10/306.

- [21] Q. Liu, F. Jin, G. Gao, B. Li, Y. Zhang, and Q. Liu, 'Transparent and conductive Ta doped BaSnO₃ films epitaxially grown on MgO substrate', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 684, pp. 125–131, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.157.
- [22] B. Li, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Liu, and L. Geng, 'Highly conductive Nb doped BaSnO₃ thin films on MgO substrates by pulsed laser deposition', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 680, pp. 343–349, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.157.
- [23] V. Bhosle, A. Tiwari, and J. Narayan, 'Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO', *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 3, p. 032106, Jan. 2006, doi: 10.1063/1.2165281.
- [24] G. Larramona, C. Gutiérrez, I. Pereira, M. R. Nunes, and F. M. A. da Costa, 'Characterization of the mixed perovskite BaSn_{1-x}Sb_xO₃ by electrolyte electroreflectance, diffuse reflectance, and X-ray photoelectron spectroscopy', *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 85, no. 4, p. 907, 1989, doi: 10.1039/f19898500907.
- [25] H. Mizoguchi, H. W. Eng, and P. M. Woodward, 'Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn⁴⁺ or Sb⁵⁺', *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 5, pp. 1667–1680, Mar. 2004, doi: 10.1021/ic034551c.
- [26] H. Mizoguchi, P. M. Woodward, C.-H. Park, and D. A. Keszler, 'Strong Near-Infrared Luminescence in BaSnO₃', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 31, pp. 9796–9800, Aug. 2004, doi: 10.1021/ja048866i.

VI. Conclusion générale

Ces travaux de thèse sont consacrés à l'étude de l'effet du dopage par des métaux de transition sur les propriétés physiques de couches minces de BaSnO_3 . Une céramique de référence BaSnO_3 a également été étudiée. La fabrication de nos couches a été faite par le procédé sol-gel avec la méthode spin-coating. Les acétates d'étain, de baryum, de cobalt et le propoxyde de zirconium (IV) ont été utilisés comme précurseurs pour préparer nos couches. Ces couches ont été déposées sur des substrats MgO .

Afin d'étudier les propriétés physiques des couches minces, plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées : la diffraction des rayons X (DRX) avec la méthode d'affinement Rietveld pour déterminer les paramètres structuraux, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) pour étudier la morphologie de la surface et la spectroscopie UV-Visible pour mesurer la transmittance.

De plus, les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés $\text{BaSn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_3$ (TM= Co et Zr) avec différentes concentrations ($x = 0 \%$, 12.5% , 25% , 37.5% et 50%) ont été étudiés dans le cadre de calculs de premier principe en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implantée dans le logiciel WIEN2K.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les couches minces, les semi-conducteurs et les oxydes pérovskites. Ensuite, nous avons décrit les techniques expérimentales et théoriques utilisées pour réaliser les travaux de cette thèse.

Dans le deuxième chapitre, nous avons d'abord commencé par des études préliminaires. Ces études ont visé à comparer les propriétés structurales, morphologiques et les propriétés diélectriques en fonction de la fréquence (20 Hz à 1 MHz) et de la température (30°C - 300°C) du BaSnO_3 sous forme de céramiques et des films minces. La solution a été synthétisée par la méthode sol-gel. Les films minces ont été déposés par la méthode spin-coating sur des substrats Pt/Ti/SiO₂/Si. Les céramiques ont été préparées avec la poudre dérivée de la solution sol-gel. Les spectres de diffraction des rayons X des céramiques et des films minces ont montré une phase BaSnO_3 pure avec une structure cubique. L'effet de la température de frittage (1100°C , 1200°C et 1300°C) a été étudié pour obtenir une bonne qualité cristalline des céramiques BaSnO_3 . La taille des grains dans la condition optimisée ($1300^\circ\text{C}/6\text{ h}$) a été estimée entre $2\text{ }\mu\text{m}$ et $10\text{ }\mu\text{m}$ à partir de photographies MEB. Le film mince est composé de grains allant de 65 nm à 76 nm avec une rugosité moyenne de $1,8\text{ nm}$.

sur une zone de balayage de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, indiquant une haute qualité de surface. La pureté de la phase et la composition chimique ont été confirmées par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie. La constante diélectrique, ϵ' à température ambiante est d'environ 17 et 13 à 1 MHz pour les céramiques et les films minces, respectivement. De plus, une tangente de perte diélectrique assez faible ($\tan\delta < 0,04$) a été obtenue pour les céramiques et les films minces, c'est-à-dire 0,0125 et 0,038 à 1 MHz pour les céramiques et les films minces, respectivement. Les valeurs maximales de ϵ' sont de 171 à 1 kHz à 230 °C et de 98 à 1 kHz à 220 °C, pour le massif et les films minces respectivement. Les diagrammes DRX réalisés à différentes températures ont montré une structure cubique stable de la poudre de BaSnO_3 . Cette stabilité structurale démontre clairement que les pics observés sur les tracés en fonction de la température sont uniquement liés aux phénomènes diélectriques. La présente étude montre que les propriétés diélectriques des céramiques BaSnO_3 peuvent être reproduites avec succès sur des films minces par une méthode de dépôt facile et faible coût.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, morphologiques et optiques de films minces de $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$ et 0.50) (BCSO) déposés sur un substrat MgO (100) en utilisant une méthode de spin-coating. La diffraction des rayons X confirme la structure cubique de tous les films préparés avec une orientation préférentielle (110). Aucune phase secondaire n'a été détectée. Le paramètre de maille a diminué de 4.08 Å pour $x = 0\%$ à 4.02 Å pour $x = 50\%$. L'étude FESEM révèle l'agglomération des particules. D'après les mesures AFM, tous les films présentent une distribution uniforme des grains. Le paramètre Rms augmente légèrement de 0.978 nm pour le BSO non dopé à 1.895 nm à un niveau de concentration $x = 50\%$. La moyenne de la transmittance optique a diminué progressivement de 82 % à 26 % à 500 nm avec l'augmentation du dopage au cobalt. Le coefficient d'absorption varie avec l'augmentation de la concentration en cobalt et s'étend de $6,6 \times 10^5$ à $4,43 \times 10^6$ à 500 nm. On a constaté que la bande interdite optique diminuait avec l'augmentation du cobalt, passant de 3,1 eV à 1,9 eV. Cette modification de l'absorption optique et de la bande interdite électronique de BaSnO_3 par dopage au cobalt a une application prometteuse dans les domaines du photovoltaïque et de l'optoélectronique.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié théoriquement l'effet du cobalt sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de BaSnO_3 en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implantée dans le code WIEN2K basé sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) et le potentiel d'échange Becke-Johnson modifié (mBJ). Les calculs ont été effectués pour l'oxyde $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ avec $x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50% . Les

analyses ont révélé que le paramètre de maille a diminué linéairement de 4,171 Å ($x = 0\%$) à 4,069 Å ($x = 50\%$). BaSnO₃ pur présente une bande interdite indirecte (R- Γ) de 2,6 eV, tandis que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont tous deux situés au point Γ de la zone de Brillouin, ce qui implique une bande interdite directe pour le BaSnO₃ dopé au Co. De plus, la bande d'énergie optique a été réduite à 46 % pour $x = 50\%$. Le coefficient d'absorption a augmenté d'environ $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ($x = 0\%$) à un maximum d'environ $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans la bande UV et $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ au début de la bande visible lors du dopage au Co à $x = 50\%$. Cette étude montre donc que BaSnO₃ dopé au Co est un matériau très intéressant pour l'amélioration des performances des oxydes dédiés aux dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques. Le tableau VI. 1 résume les principaux résultats expérimentaux et théoriques obtenus du BaSnO₃ dopé au Co.

Tableau VI. 1: Principaux résultats expérimentaux et théoriques du BaSnO₃ dopé au Co

	Pourcentage de concentration de Co (%)	Paramètre de réseau a (Å)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})	Gap optique (eV)
Résultats expérimentaux	0	4.086	6.6×10^3	3,10
	12.5	4.051	1.62×10^4	2,30
	25	4.050	3.16×10^4	2,00
	37.5	4.042	5.01×10^4	1,85
	50	4.022	4.43×10^4	1,70
Résultats théoriques	0	4.17	10^4	2,60
	12.5	4.13	2×10^4	2,50
	25	4.12	3×10^4	2,22
	37.5	4.09	10^5	1,49
	50	4.06	$1,6 \times 10^5$	1,35

Dans le cinquième chapitre, des films minces de BaSn_{1-x}Zr_xO₃ ont été déposés sur un substrat de MgO (100) en utilisant la méthode spin-coating. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des films minces de BaSnO₃ ont été étudiées en fonction de la teneur en dopage de zirconium. L'analyse de diffraction des rayons X a montré que tous les films déposés possèdent une structure cubique. Les spectres de DRX ont été affinés par la méthode d'affinement Rietveld et a montré que le paramètre de maille augmente avec

l'augmentation de la concentration du Zr. D'après la spectroscopie UV-Visible, nous avons trouvé que le dopage de Zr dans le réseau de BaSnO₃ a conduit à un élargissement de la bande interdite et une amélioration de la transmittance. Afin de vérifier nos résultats expérimentaux, nous avons effectué une analyse théorique en utilisant des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous avons étudié l'effet du dopage de zirconium dans la super-cellule 2×2×2 de la structure cristalline du BaSnO₃ avec différentes concentrations ($x = 0, 12.5, 25, 37.5$ et 50%), sur les propriétés structurales, électroniques et optiques. Nous avons trouvé que le dopage au Zr peut changer la nature de bande interdite d'indirecte vers directe via l'étude de structure de bandes. Cette étude théorique a confirmé aussi que le dopage au Zr peut améliorer la transparence de BaSnO₃ dans la région UV-visible. Donc cette amélioration de la transmittance peut rendre le BaSnO₃ un matériau intéressant comme une couche transparente dans les cellules solaires et aussi dans d'autres composants optoélectroniques. Le tableau VI. 2 résume les principaux résultats expérimentaux et théoriques obtenus du BaSnO₃ dopé au Zr.

Tableau VI. 2: Principaux résultats expérimentaux et théoriques du BaSnO₃ dopé au Zr

	Pourcentage de concentration de Zr (%)	Paramètre de réseau a (Å)	Transmittance (%)	Gap optique (eV)
Résultats expérimentaux	0	4.085	82	3,10
	12.5	4.122	85	3,80
	25	4.145	87	4,20
	37.5	4.158	88,5	4,10
	50	4.167	95	4,10
Résultats théoriques	0	4.170	80	2,60
	12.5	4.185	82,5	3,30
	25	4.191	84	3,90
	37.5	4.198	85	4,00
	50	4.204	84,5	4,10

Au final, ces travaux de cette thèse ont montré que le dopage aux métaux de transition (TM= Co et Zr) peut améliorer les propriétés physiques de BaSnO₃ :

- Le dopage au cobalt améliore l'absorption optique du BaSnO_3 dans la région UV-visible du spectre solaire, dans un rapport allant jusqu'à 7,5 pour le dopage à 37,5 % de Co. De plus, le dopage au cobalt permet de faire passer la valeur du gap optique sous la barre de 2 eV (démonstration expérimentale). Ce matériau pourrait donc être un candidat prometteur pour les couches absorbantes dédiées aux cellules photovoltaïques.
- Le dopage au zirconium améliore la transparence optique du BaSnO_3 avec une variation de + 16 % pour le dopage à 50 %. Ce matériau pourrait être utilisé comme oxyde transparent dans les applications photovoltaïques. Nous avons obtenu des valeurs de gap d'énergie (3 à 4 eV) plus grandes que celles de l'ITO (3 à 3,5 eV en film mince), qui est une référence pour les oxydes transparents à conductivité électrique élevée. Nous ne pouvons pas comparer cette propriété car nous n'avons pas mesuré les propriétés électriques des films minces de BaSnO_3 dopés au Zr. C'est une perspective pour l'avenir.

Publications et communications

Publications

- ❖ **S. Chahib**, G. Leroy, B. Duponchel, C. Poupin, H. Ez-zahraouy, and D. Fasquelle, ‘Investigation of structural, morphological, and dielectric properties of BaSnO₃ ceramics and thin films prepared by sol-gel method’, *Ceramics International*, p. S027288422300408X, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.02.121.
- ❖ **S. Chahib**, D. Fasquelle, and G. Leroy, ‘Density functional theory study of structural, electronic and optical properties of cobalt-doped BaSnO₃’, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 137, p. 106220, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2021.106220.
- ❖ T. Garmim, **S. Chahib** et al, “Optical, electrical and electronic properties of SnS thin films deposited by sol gel spin coating technique for photovoltaic applications”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 23, pp. 20730–20741, Dec.2020.

Communications

- ❖ **S. Chahib**, G. Leroy, D. Fasquelle, ‘Influence of Transition Metal Dopants on the Photovoltaic Properties of BaSnO₃: First-Principles Calculations’ **at 3rd International Conference on Materials Science and Nanotechnology, October 03-07, 2022, Rome, Italy (oral).**
- ❖ **S. Chahib**, G. Leroy, D. Fasquelle, ‘Structural, morphological, and dielectric properties of BaSnO₃ bulk ceramics and thin films’ **at the ISyDMA'6 conference, 15-17 December 2021, Calais, France (oral)**
- ❖ **S. Chahib**, D. Fasquelle G. Leroy, H. Ez-zahraouy, NANOSMAT-Mediterrane 2019 Conference, Rabat (Maroc) DFT study of the structural, electronic, and optical properties of BaBiO₃ **(Poster)**