

N° d'ordre : 3638

THESE

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

Centre : Centre de Recherche En Énergie

Laboratoire : Laboratoire de Matière Condensée et Sciences Interdisciplinaires (LMCSI)

Equipe : Semiconducteurs Et Technologie Des Capteurs pour L'environnement (STCE)

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Présentée et soutenue le : 18/06/2022 par :

Hamza SHAILI

Synthèse et caractérisation des matériaux fonctionnels en couches minces (Pérovskite, delafossite) pour les applications optoélectroniques et photovoltaïques : étude expérimentale et théorique

JURY

Ouadi Mohammed BENSALAH	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Président / Examineur
Hamid EZ-ZAHRAOUY	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Rapporteur/ Examineur
Mounir FAHOUME	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences-Kenitra	Rapporteur/ Examineur
Mustapha ROUCHDI	PA, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Invite
Boubker FARES	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Co-Directeur de Thèse
Elmehdi SALMANI	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicace

*Grâce au Allah le tout puissant, qui m'a donné la volonté,
et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se
faire sans son désir.*

Nous dédions ce modeste travail à :

A nos chers parents ;

*Avec l'amour éternel, trouvez dans ce travail le fruit de
toutes vos peines et tous vos efforts.*

*Que dieu puisse vous accordez longue vie, santé et bonheur
que vous méritez.*

A nos frères et sœurs ;

*On tient à témoigner de notre profonde gratitude à leur
égard.*

A tous nos collègues et amis ;

*On n'oubliera jamais nos joies, nos peines et nos souvenirs.
Vous avez toujours été pour nous une source de force et de
bonheur.*

*A tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce modeste
travail.*

Hamza SHAILI

Remerciements

Je remercie en premier lieu Allah tout puissant de m'avoir accordé la volonté, la patience et m'a permis de connaître des scientifiques ayant contribué à l'achèvement de mon travail.

L'ensemble des travaux et recherches effectués dans cette thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux.

A cet égard j'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Directeur et Messieurs les professeurs de ce Laboratoire d'avoir largement contribué à la réalisation de cette thèse.

*Mes premiers remerciements vont tout d'abord à mon précédent directeur de thèse, Monsieur Le Professeur **Ahmed MZERD**, de m'avoir fourni un sujet de travail intéressant et passionnant. Merci pour votre confiance en moi, votre clairvoyance et votre grande rigueur scientifique. Votre encadrement et vos encouragements ont été un apport précieux pour ce travail, tout comme la grande liberté dont j'ai pu bénéficier durant ces 3 années. Merci de m'avoir fait bénéficier de vos compétences scientifiques, de vos qualités humaines, de votre constante disponibilité et vos conseils avisés tout au long de la réalisation de cette présente thèse.*

*Mes remerciements vont spécialement à mon co-directeur de thèse Monsieur **Elmehdi SALMANI** Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, qui m'a fait l'honneur d'accepter de devenir mon directeur de thèse. Notre éminent Professeur qui a grandement contribué par son apport scientifique, ses précieux conseils, son soutien et ses encouragements à la réalisation de cette thèse. Je le remercie également pour son implication totale et sans réserve chaque fois que je l'ai sollicité sans oublier ses précieuses et riches contributions dans la publication de mes différents articles.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Boubker FARES**, Professeur Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'aide et les conseils dont il n'a cessé de me faire bénéficier durant cette année. Merci pour vos efforts et le temps que vous avez pris pour m'aider à terminer ma thèse.*

Mes vifs remerciements vont à nos éminents professeurs qui ont accepté de siéger en tant que membres de jury d'évaluation de cette thèse.

*Je remercie chaleureusement Monsieur **Ouadi Mohammed BENSALAH**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Kenitra, qui a accepté d'être président de jury de cette thèse et de lui consacrer son temps.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **Hamid EZ-ZAHRAOUY**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour avoir bien voulu rapporter ce travail et participer au jury. Je le remercie infiniment d'être parmi le membre de jury et d'avoir bien voulu rapporter ce travail.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **Mounir FAHOUME**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Kenitra, qui a accepté d'être examinateur de cette thèse et de lui consacrer son temps.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur **Mustapha ROUCHDI**, Professeur assistant à la Faculté des Sciences de Rabat, pour son importante contribution à travers ses conseils, son soutien et ses encouragements.*

Et enfin, à celles et ceux qui m'ont épaulé et que je n'ai pas cités, j'aurai beau choisir mes mots pour vous exprimer ma reconnaissance, elle restera tout de même inexprimable et intraduisible. En dernier lieu, Je tiens à remercier infiniment toute ma famille et en particulier ma mère et mon frère Abdelkrim pour leurs soutiens et leur support illimité.

Résumé

L'inspection de nouveaux matériaux fonctionnels pour les applications de conversion d'énergie est essentielle puisque les matériaux conventionnels ont atteint leurs limites. Un intérêt majeur a été porté sur les matériaux pérovskite et delafossite en tant que matériaux absorbants et conducteurs transparents à haute performance adaptés aux applications photovoltaïques et optoélectroniques. Dans cette thèse, une attention particulière a été accordée aux matériaux pérovskite et delafossite (CaSnO_3 , SrSnO_3 , CuFeO_2) en tant qu'oxydes transparents conducteurs (OTC), ainsi qu'à la transformation de la phase oxyde de pérovskite en chalcogénures en tant que matériaux absorbants (CaSnS_3). En outre, ce travail vise d'une part à faciliter le processus de synthèse de ces matériaux par l'utilisation d'une méthode chimique simple et par l'inspectant les propriétés structurales, électroniques et physico-chimiques des oxydes conducteurs transparents. Et d'autre part, à étudier l'effet du dopage (terres rares et alcalins) sur l'amélioration de leurs propriétés. La nouveauté de cette thèse réside dans le processus de synthèse facile et la combinaison de l'investigation expérimentale et théorique de ces types de matériaux.

Mots clés: Spray Ultrasonique, OTC, Terres rares, Pérovskite, delafossite.

ABSTRACT

Inspecting novel functional materials for energy conversion applications is essential since conventional materials have peaked their performance. A major interest was directed toward perovskite and delafossite materials as high-performance absorbing and transparent conductive materials suitable for photovoltaic and optoelectronic applications. In this thesis, Special consideration has been given to perovskite and delafossite materials (CaSnO_3 , SrSnO_3 , CuFeO_2) as transparent conducting oxides (TCO), and also transforming the perovskite oxide phase to chalcogenide perovskites (CaSnS_3) as absorbing materials. In addition, this work aims to facilitate the synthesis process of such materials by employing simple chemical methods for further device applications by inspecting the structural, electronic, and physical-chemical properties of transparent conducting oxides. At the same time, studying the effect of doping (Rare-earth and alkaline elements) on enhancing their properties. The novelty of this thesis lies in the facile synthesis process and the combination of experimental and theoretical investigation of these types of materials.

Keywords: Ultrasonic Spray, TCO, Rare earth, Perovskite, Delafossite.

Table des matières

Dédicace	i
Remerciements	iii
Résumé	5
ABSTRACT	6
Table des matières	7
Introduction générale – Contexte de la thèse	14
 Chapitre I : Synthèse bibliographique des propriétés des matériaux OTC (Delafossite et Pérovskite)	
I.1 Introduction	18
I.2 Définition d'un matériau OTC.....	18
I.3 Critères de choix des oxydes transparents conducteurs OTC	18
I.4 Propriétés physico-chimiques des OTC.....	20
I.4.1 Propriétés électrique et électroniques	20
I.4.2 Propriétés de transport.....	20
I.4.3 Largeur de la bande interdite.....	20
I.4.4 Conductivité	20
I.4.5 Résistance surfacique RS	20
I.4.6 Dopage type n.....	21
I.4.7 Dopage type p.....	21
I.5 Propriétés optiques.....	22
I.6 Matériaux OTC les plus utilisés.....	24
I.7 Applications	24
I.7.1 Capteurs à gaz	25
I.7.2 Cellules solaires.....	26
I.7.3 Couches protectrices ou intelligentes	27
I.7.4 Systèmes optoélectroniques.....	28
I.8 Autres propriétés qui influençant sur le choix des OTC	29
I.9 Les OTC de type delafossite	30
I.9.1 Origine du nom.....	31
I.9.2 Composition	31
I.10 Propriétés physiques	32
I.11 Chimie cristalline de la structure delafossite	32

I.12	Structure cristalline.....	33
I.13	Propriétés électriques et électroniques	34
I.14	Propriétés optiques.....	37
I.15	Exemple de delafossite CuFeO_2.....	39
I.16	Généralités sur les pérovskites	40
I.16.1	La structure pérovskites.....	40
I.16.2	Type des matériaux pérovskites	40
I.16.3	Structure idéale.....	41
I.16.4	Pérovskites simples et complexes	42
I.16.5	Ecart à la structure idéale.....	43
I.16.6	Les Pérovskites complexes.....	45
I.17	Applications des matériaux pérovskites	47
I.17.1	Ferroélectricité.....	47
I.17.2	Diode électroluminescente (LED).....	47
I.17.3	Laser	48
I.17.4	Cellules solaires.....	48
I.17.5	Application des oxydes pérovskite à base d'étain	49
I.18	Conclusion.....	50
	Références	51

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces et méthodes de calculs

II.1	Introduction	58
II.2	Pulvérisation chimique réactive en phase liquide «Spray».....	59
II.2.1	Principe.....	59
II.3	Processus engagés dans le dépôt des couches minces	60
II.4	Equipement du montage réalisé.....	62
II.5	Paramètres du dépôt	63
II.6	Étapes de déposition les couches minces	64
II.7	Procédure expérimentale	64
II.7.1	Choix du précurseur	64
II.7.2	Choix du solvant.....	64
II.7.3	Préparation de la solution de départ	65
II.8	Préparation du substrat.....	68
II.8.1	Choix du substrat.....	68
II.8.2	Procédure de nettoyage des substrats	68
II.9	Procédure de dépôt.....	68

II.9.1	Traitement thermique	69
II.9.2	Condition de dépôt	69
II.10	Méthodes de caractérisation	70
II.10.1	Diffraction des rayons X (DRX)	70
II.11	Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB–FEG)	72
II.11.1	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX Spectroscopy)	73
II.11.2	Technique vibrationnelle : Spectroscopie Raman et FT-IR	73
II.11.3	Spectrophotométrie UV-Visible	76
II.11.4	Caractérisation électrique par effet Hall	77
II.12	Les outils théoriques d'analyse	78
II.12.1	La théorie DFT	79
II.12.2	Théorie de la fonctionnelle de densité	80
II.13	Principes de base de la méthode DFT	81
II.14	Résolution des équations de Kohn-Sham	83
II.14.1	La méthode de KKR-CPA	84
II.15	Fonctionnelles d'échange et corrélation	85
II.15.1	L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA–Generalized Gradient Approximation)	87
II.15.2	L'approximation auto- correction SIC et l'erreur dû à l'auto interaction électronique (effet de corrélations)	87
II.16	Code WIEN2k	89
II.16.1	Description générale du code de simulation WIEN2k	89
II.16.2	L'Approximation modifiée de Beck Jonhson (mBJ)	89
II.16.3	Les principaux codes existants pour les calculs ab intio	90
II.17	Conclusion	91
Références	92

Chapitre III : Résultats et discussions : Propriétés de CaSnO_3 , SrSnO_3 , CuFeO_2 et CaSnS_3

III.1	Couches minces d'oxyde pérovskite CaSnO_3 dopé Néodyme (Nd)	96
III.1.1	Propriétés structurale	96
III.1.2	Morphologie et compositions	101
III.1.3	Propriétés optique	104
III.1.4	Propriétés électronique	105
III.1.5	Propriétés électrique	107
III.2	Couches minces d'oxyde de pérovskite SrSnO_3 dopé au Pr	108
III.2.1	Propriétés structurale	108

III.2.2	Morphologie et composition.....	112
III.2.3	Propriétés optique.....	115
III.2.4	Propriétés électronique.....	116
III.2.5	Propriétés électrique.....	118
III.3	Couches minces de delafossite 2H-CuFeO₂ nanostructurées dopé au strontium	119
III.3.1	Analyse structurale.....	119
III.3.2	Morphologie et composition.....	122
III.3.3	Propriétés optique.....	124
III.3.4	Propriétés électronique.....	125
III.3.5	Propriétés électrique.....	127
III.4	Couches minces de pérovskite de chalcogénure CaSnS₃ à base de Sn	127
III.4.1	Propriétés structurale (XRD et Raman).....	128
III.4.2	Morphologie et composition.....	130
III.4.3	Propriétés optique.....	132
III.4.4	Propriétés électronique.....	133
III.4.5	Propriétés électrique.....	135
	Références	136
	Conclusion générale.....	138
	Publications	142

Liste des figures

Figure I. 1	Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO ₂ :F de 1.14 μm d'épaisseur.	23
Figure I. 2	Exemple de capteur de gaz à base d'une couche mince de SnO ₂	25
Figure I. 3 (a)	Cellule PV en Si-poly cristallin, (b) Cellule PV souple.....	27
Figure I. 4	Exemple d'une fenêtre électrochromique.	28
Figure I. 5	La Structure de delafossite. (a) polytypes 3R, (b) polytypes 2H.....	34
Figure I. 6	Tracés des paramètres de réseau en fonction des rayons ioniques pour tous les délafossite connus. (a) Variation du paramètre de réseau de l'axe a ; (b) Variation du paramètre de réseau de l'axe c	37
Figure I. 7	Spectres de transmission optique de (A) CuAlO ₂	38
Figure I. 8	Représentation de la structure de SrTiO ₃ montrant l'environnement octaédrique des atomes de titane et cubo-octaédrique des atomes de strontium.	42
Figure I. 9	Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX ₃ cubique. a) atome B à l'origine (octaèdre BX ₆ représenté), b) atome A à l'origine de la maille.....	43
Figure I. 10	Exemple d'une structure type GdFeO ₃ (Pbnm) présentant un système de tilt a'a'c ⁺ . Dans la figure les axes cristallographiques représentés sont ceux de la maille orthorhombique Pbnm a) maille	

orthorhombique Pbnm représentée en traits pleins ; b) maille pseudo cubique de paramètre de maille a_{pc} (apseudo-cubique) représentée en pointilles. 44

Figure I. 11 Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($A_2BB'X_6$). Les cations sont situés au centre de chaque cellule. 45

Figure I. 12 (a) Structure cristalline de $CH_3NH_3PbX_3$ (X : I, Br, Cl), le cation organique $CH_3NH_3^+$ est entouré par les octaèdres PbX_6^{2-} (b) Image optique d'un monocristal millimétrique de $CH_3NH_3PbI_3$. 46

Figure I. 13 (a) Structure de dispositif commune des LED de pérovskite p – i – n. (b) Injection et transport de porteurs dans les LED de pérovskite p – i – n. HTL, couche de transport de trous ; EML, couche émettrice; ETL, couche de transport d'électrons. 48

Figure II. 1 Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces. 58

Figure II. 2 Schéma d'un équipement de dépôt par spray. 60

Figure II. 3 Description des processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température du substrat. 61

Figure II. 4 Schéma de la technique de pulvérisation spray ultrasonique. 63

Figure II. 5 Image du diffractomètre de type Bruker-D8-Discover. 70

Figure II. 6 Principe de détermination de la largeur à mi-hauteur d'un pic. 71

Figure II. 7 Microscopie électronique à balayage. 72

Figure II. 8 Illustration du principe d'émission de rayons X en EDX. 73

Figure II. 9 Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} ou $\Delta\nu$ correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée [22]. 74

Figure II. 10 Image de l'appareil utilisée pour les analyses Raman. 75

Figure II. 11 Principe d'analyse de FT-IR. 76

Figure II. 12 Représentation du principe d'un spectrophotomètre. 76

Figure II. 13 Présentation réelle et schématique de la méthode Van Der Pauw. 78

Figure II. 14 Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham. 84

Figure II. 15 Densité d'état de ZnCoO donné par l'approximation auto correction SIC comparés avec les résultats expérimentaux de photoémission. 88

Figure II. 16 Partial dos donné par les deux approximations LSDA+U et auto correction SIC. 88

Figure II.17 Conception des diverses méthodes de calcul DFT et de fonction de Green dans le calcul Ab-initio. 90

Figure III. 1 (a) Diagrammes DRX de couches minces de $CaSnO_3$ pur et dopé au Nd déposées sur un substrat de Si (100). (b) Présentation cristalline de $CaSnO_3$ cristallisant dans la structure orthorhombique Pbnm. Code couleur : Ca=Noir, Sn=Vert, O=Bleu. 97

Figure III. 2 Paramètres calculés du $CaSnO_3$ pur et dopé au Nd. (a) Paramètres de réseau, (b) Taille des cristallites et FWHM en fonction de la teneur en Nd. 98

Figure III. 3 Spectre Raman des couches minces de $CaSnO_3$ purs et dopé au Nd collecté à température ambiante. 100

Figure III. 4 Spectre FT-IR des couches minces de $Ca_{1-x}Nd_xSnO_3$ avec x= 0, 3 et 5 at %. 101

Figure III. 5 Images de balayage FE-SEM des couches minces cristallisées de $CaSnO_3$: (a) non dopé 0%, (b) dopé 3% Nd et (c) dopé 5% Nd et (d) Vue en coupe des couches préparés. 102

Figure III. 6 (a) Analyse EDX et (b) Images de cartographie atomique (Ca, Sn, O, Nd) de $CaSnO_3$ dopé au Nd. 103

Figure III. 7 (a) Absorbance optique collectée en fonction de la longueur d'onde. (b) Tracés de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de hv et (c) Variation de la bande interdite de $CaSnO_3$ pur et dopé au Nd. 105

Figure III. 8 Densité partielle et totale calculée des états du $CaSnO_3$ pur et dopé au Nd (a) 0 % avec approximation LDA, et (b) 0 % avec LDA-SIC, (c) 3 % Nd (d) 5 % Nd. 107

Figure III. 9 (a) Diagrammes XRD pour des couches minces de $SrSnO_3$ pur et dopé au Pr déposées sur un substrat de Si (100) et recuites à 800 °C. (b) Pics XRD agrandis dans la région du plan (200). (c) Présentation cristalline de $SrSnO_3$ cristallisant dans la structure orth. 109

Figure III. 10 Paramètres calculés du SrSnO ₃ pur et dopé au Pr. (a) Constantes de réseau et (b) taille des cristallites et variation de FWHM en fonction de la teneur en Pr.	110
Figure III. 11 Spectre FT-IR des couches minces de Sr _{1-x} Pr _x SnO ₃ (x= 0, 3, 5 et 7 at %).	111
Figure III. 12 Spectres Raman des couches minces de SrSnO ₃ pur et dopé au Pr collectés à température ambiante.	112
Figure III. 13 Images de balayage FE-SEM pour les couches minces de nanorods de SrSnO ₃ pur et dopé au Pr. Vue de dessus (a) et vue rapprochée (b) de la couche pure et (c) dopés à 7 % Pr. (d) Vue en coupe des couches déposées.	113
Figure III. 14 (a) Spectres d'analyse EDX et (b) Images de cartographie atomique (Sr, Sn, O, Pr) de couche mince de SrSnO ₃ dopé au Pr.	114
Figure III. 15 (a) Absorbance optique en fonction de la longueur d'onde. (b) Tracés de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$	116
Figure III. 16 Densité d'états partielle et totale calculée de SrSnO ₃ pur et dopé au Pr (a) 0% avec approximation LDA, et (b) 0% Avec LDA-SIC, (c) 3%, (d) 5% et (e) 7% du Pr.	117
Figure III. 17 Propriétés électriques (résistivité, concentration en porteurs et mobilité) des couches de SrSnO ₃ pur et dopé au Pr en fonction de la teneur en Pr collectée à température ambiante.	118
Figure III. 18 Diagrammes DRX pour les couches minces de CuFeO ₂ pur et dopé au Sr.	120
Figure III. 19 Variation de différents paramètres calculés de CuFeO ₂ (a) Paramètres de réseau et (b) taille des cristallites et FWHM en fonction de la teneur en Sr.	121
Figure III. 20 Spectre Raman des couches minces nanostructurées de CuFeO ₂ pur et dopé au Sr à température ambiante.	122
Figure III. 21 Images de balayage FE-SEM associées à l'analyse EDX pour les couches minces de CuFeO ₂ pur et dopé au Sr. (a) Vue de dessus d'une couche mince de CuFeO ₂ pur et vue rapprochée de (b) 0 %, (c) 3 % et (d) 5 % de couches minces de CuFeO ₂ dopé au Sr.	123
Figure III. 22 Images de cartographie atomique (Cu, Fe, O, Sr) de couches minces de CuFeO ₂ dopé au Sr.	124
Figure III. 23 (a) Absorbance optique enregistrée en fonction de la longueur d'onde. (b) Tracés de $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ des couches minces nanostructurées CuFeO ₂ pures et dopées au Sr.	125
Figure III. 24 Structure de bande de la structure 2H-CuFeO ₂ utilisant GGA-PBE (a) spin-up (b) spin down et approximation GGA-SIC (c) spin-up (d) spin down.	125
Figure III. 25 DOS partiel et total calculé du CuFeO ₂ pur et dopé au Sr (a) 0 % avec GGA, (b) 0 % avec GGA-SIC, (c) 3 % Sr, (d) 7 % Sr.	126
Figure III. 26 Résistivité, concentration en porteurs et mobilité des couches de CuFeO ₂ pur et dopé au Sr en fonction de la teneur en Sr enregistrés à température ambiante.	127
Figure III. 27 Diagrammes XRD de (a) Couches minces d'oxyde de CaSnO ₃ et (b) de CaSnS ₃ sulfuré à 500°C.	128
Figure III. 28 (a) Raffinement LeBail du diagramme de diffraction des rayons X CaSnS ₃ . (b) Vue latérale de la présentation structurale de la mise en forme du réseau CaSnS ₃ dans une structure de pérovskite déformée (Pnma). Code couleur : Ca=jaune, Sn=verte, O=bleu.	129
Figure III. 29 (a) Spectres Raman d'une couche mince de CaSnO ₃ mesurés à température ambiante. (b) , (c) Mesure Raman pour les couches sulfurés à 400 et 500 °C respectivement.	130
Figure III. 30 (a-d) Images MEB et (e,f) vue en coupe des couches minces polycristallines de CaSnS ₃ sulfurées à 400°C (a,b,e) et 500°C (c,d,f)	131
Figure III. 31 (a),(b) Cartographie et analyse EDX de couches minces de CaSnS ₃ sulfuré à 400 et 500 °C respectivement.	131
Figure III. 32 (a) Spectre d'absorption UV-Vis et (b) Bande interdite des couches sulfurées à 400 et 500 °C.	132
Figure III. 33 Coefficient d'absorption CaSnS ₃ (b) expérimental et (b) calculé.	133
Figure III. 34 (a),(b) Structures de bande électronique et (c),(d) Bandes interdites optiques de CaSnS ₃ en utilisant respectivement les approximations PBE-GGA et mBJ-GGA.	134
Figure III. 35 Densité totale des états (DOS) de CaSnS ₃ et (b-d) DOS partielle de Ca, Sn et S respectivement, par la méthode GGA-mBJ.	134
Figure III. 36 Mesure de courant (I)-tension (V) de la couche CaSnS ₃ sulfuré à 500°C.	136

Liste des tableaux

Tableau I. 1 Facteurs de qualité pour quelques OTC.....	19
Tableau I. 2 Domaine d'applications des OTC.....	29
Tableau I. 3 Propriétés des oxydes transparents conducteurs.....	30
Tableau I. 4 Classes de coordination des composés ABO_2	33
Tableau I. 5 Propriétés électriques des delafossite.....	36
Tableau I. 6 Bande interdite optique déterminée expérimentalement et pourcentage de transmission (% T) dans la zone visible pour plusieurs compositions de delafossite.....	39
Tableau I. 7 La pérovskite : Une structure multifonctionnelle.....	41
Tableau II. 1 Composition de la solution de départ contenant différentes concentrations de Nd.....	66
Tableau II. 2 Composition de la solution de départ contenant différentes concentrations de Pr.....	66
Tableau II. 4 Composition de la solution de départ contenant différentes concentrations de Sr.....	67
Tableau II. 5 Composition de la solution de départ contenant différentes concentrations de Ca et Sn.....	67
Tableau II. 6 Tableau récapitulatif des conditions de dépôt pour la préparation de nos échantillons.....	70
Tableau II.7 Codes de calcul Ab-initio utilisant des conditions aux limites périodiques.....	91
Tableau III. 1 Concentrations atomiques des différents échantillons de $Ca_{1-x}Nd_xSnO_3$ obtenues par analyse EDX.....	103
Tableau III. 2 Type de conductivité, concentration en porteurs, mobilité et valeur de conductivité des couches minces de $CaSnO_3$ pur et dopé au Nd collectés à $T = 300K$	108
Tableau III. 3 Concentrations atomiques des différents échantillons de $Sr_{1-x}Pr_xSnO_3$ obtenues par analyse EDX.....	115
Tableau III. 4 Type de Conductivité, concentration de carrier, mobilité, et résistivité de couches sulfurées à 400 et 500 °C.....	135

Introduction générale – Contexte de la thèse

Depuis quelques années, l'intérêt technologique des semiconducteurs transparents et conducteurs n'a cessé de croître. En effet, l'existence de leur double propriété, c'est-à-dire, leur conductivité électrique et la transparence optique dans le visible, fait d'eux des candidats promoteur pour des applications en optoélectronique telles que les écrans plats, les LED's ou dans les cellules solaires photovoltaïques. Récemment, la conception des cellules solaires photovoltaïques en couches minces a commencé à se concentrer sur des applications croissantes des oxydes transparents et conducteurs, dits OTC. Ces couches sont employées comme des couches fenêtres, mais également comme des électrodes dans les cellules solaires de Silicium (Si) et CuInSe (CIS).

Les rendements des dispositifs photovoltaïque et optoélectronique dépendent principalement de la capacité des OTC à transmettre de la lumière utilisée sur une surface spécifique possible, mais aussi de sa capacité à transporter les électrons photogénérés de la surface au circuit extérieur. Ces deux exigences sont souvent rares, d'où la nécessité de bien contrôler la structure et la morphologie des couches d'oxyde pour obtenir un rendement élevé [1].

Dans ce but, de nombreuses activités de recherches visent à développer de nouveaux matériaux bon marché permettant d'optimiser la structure des dispositifs photovoltaïque et optoélectronique pour améliorer leur efficacité et diminuer leur prix de revient. Ces dernières années, les matériaux ordinaires sont remplacés par des matériaux pérovskite et delafossite qui sont considérées parmi les nouvelles générations des matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux dont fait partie les oxydes transparents conducteurs (OTC) et les absorbeurs sont à faible prix de revient [2].

Par ailleurs, les propriétés structurales et physiques des couches minces sont fortement dépendantes des conditions d'élaboration et en particulier aux paramètres de dépôt. A titre d'exemple, un détecteur de gaz a besoin de petites cristallites pour mieux adsorber les molécules de gaz alors qu'une cellule solaire peut exiger une surface de couche rugueuse pour augmenter l'efficacité de l'énergie des photons. En conséquence, il est important de bien maîtriser le procédé d'élaboration du matériau pour obtenir les résultats escomptés en fonction de l'application recherchée [3].

Dans ce contexte, nous avons choisi les oxydes pérovskite à base d'étain, les oxyde delafossite à base de cuivre, et les matériaux pérovskite chalcogénures. Ces types de matériaux ont des propriétés optiques et électriques très intéressantes adaptées à une large gamme d'applications. Cependant, ils sont généralement difficiles à synthétiser et nécessitent une configuration sophistiquée pour le dépôt. Pour cela, ce travail de thèse vise à faciliter cette procédure tout en maintenant une haute qualité des échantillons

L'objectif de notre travail est :

- L'élaboration des couches minces CaSnO_3 , SrSnO_3 , CuFeO_2 et CaSnS_3 déposées par la technique de spray ultrasonique sur des substrats en quartz et en silicium
- L'optimisation de la qualité de ces couches par l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés physico-chimiques (température, temps, molarité, recuit...).
- L'étude de l'effet de l'insertion de dopant sur l'amélioration des propriétés optiques et optoélectroniques.

Pour étudier ces paramètres, différentes caractérisations ont été effectuées. Les propriétés physiques et chimique ont été étudiées en fonction des conditions expérimentales. Pour ce faire, nous avons caractérisé nos échantillons par diffraction des rayons X, FT-IR et spectroscopie Raman afin de déduire l'évolution de leur microstructure. Les propriétés optiques ont été étudiées à l'aide de la transmission dans l'UV-Visible. La caractérisation électrique a été portée sur la mesure de la conductivité électrique et sur l'étude du mécanisme de transport dans nos couches. Les calculs des propriétés électroniques sont principalement basés sur la méthode de Korringa–Kohn–Rostoker (KKR), couplée à l'approximation de potentiel cohérent (CPA), en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel. Nous avons aussi employé l'approximation de gradient généralisé (GGA) (generalized gradient approximation) avec l'approximation modifiée de Beck Jonhson (mBJ).

Dans le premier chapitre, nous avons donné quelques généralités sur les propriétés structurales, optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs (OTC), particulièrement, les matériaux delafossite et les matériaux pérovskite.

Le deuxième chapitre décrit les techniques utilisées pour les synthétiser en couches minces en détaillant les conditions de dépôts pour chacune de plusieurs séries d'échantillons étudiées. Ensuite, nous citons les différentes techniques utilisées pour les caractériser. Aussi, nous présentons les différentes méthodes théoriques utilisés pour le calcul des propriétés électroniques des matériaux.

Dans le troisième chapitre, nous exposons et discutons, en détail, les résultats de tous nos travaux. De cette étude, il en résulte un résumé récapitulatif qui met en exergue la figure de mérite de tous les échantillons.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

Références :

[1] V. Foncrose, Thèse " Nanocristaux, couches et cellules photovoltaïques de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ par impression d'encre", Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier) (2015).

[2] R. Gordon, MRS Bull 8 (2000) 52.

[3] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Ataf et M.S. Aida, Revue " Nature &Technologie ", 06 (2012) 25-27.

**Chapitre I : Synthèse
bibliographique des propriétés
des matériaux OTC
(Delafossite et Pérovskite)**

I.1 Introduction

Les oxydes transparents et conducteurs (OTC) sont des matériaux fondamentaux dans de nombreux domaines d'applications. Leur double propriété spéciale, conductivité électrique et transparence dans le visible, fait d'eux des candidats promoteur pour des applications en photovoltaïque et en optoélectronique. Ces matériaux ont été déposés en couches minces par plusieurs techniques comme la pulvérisation cathodique et magnétron-radio fréquence (PMRF), le dépôt pulsé de laser (PLD), la pyrolyse de jet (PS), la technique sol gel, et la technique Spray pyrolyse et ultrasonique.

I.2 Matériaux OTC : Définition

Un meilleur OTC porte à la fois une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. Généralement, ces deux caractéristiques sont liées aux types des matériaux utilisés et aussi à l'épaisseur de la couche préparée. En plus, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croît avec l'épaisseur de la couche. Les OTC les plus communs sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium [1]. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant, ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. Alors, la bande de conduction est fortement perturbée par chaque atome inséré, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, en conséquence, la mobilité et la conduction chute. C'est pourquoi on utilise le fluor comme dopant, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, génère une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [1].

I.3 Matériaux OTC : Critères de choix

Pour chaque application, le OTC le plus approprié est celui qui possède une bonne transparence optique dans le visible et une conductivité électrique élevée. L'épaisseur, la température de dépôt, la toxicité et le coût sont des facteurs qui peuvent également influencer le choix du matériau transparent conducteur pour des applications particulières. Le facteur de qualité Q d'une couche mince OTC est défini par le rapport entre la conductivité électrique σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) et le coefficient d'absorption A (cm^{-1}) dans le visible.

Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite Fm) d'une couche mince OTC peut être défini comme le rapport Conductivité électrique σ /absorbance optique dans le visible A .

$$Q = \frac{\sigma}{A} = - \{r \text{Ln}(T + R)\}^{-1} = T \cdot \sigma \cdot d \quad (\text{I-1})$$

- σ [$S \cdot m^{-1}$] conductivité électrique.
- A [cm^{-1}] coefficient d'absorption
- r [Ω] résistance carré.
- T [%] transmission totale dans le visible.
- R [%] réflectivité totale dans le visible.
- d [cm] épaisseur du couche

Le tableau I.1 donne quelques facteurs de qualité cités dans la littérature [1], pour des OTC obtenus par CVD. Nous remarquons que l'oxyde de zinc dopé au fluor (ZnO :F) et le Cd_2SnO_4 ont les meilleurs facteurs de qualité.

Matériau	Résistance carré (Ω)	Absorbance dans le Visible : A	Facteur de qualité : Q (Ω^{-1})
ZnO :F	5	0.03	7
Cd_2SnO_4	7.02	0.02	7
ZnO : Al	3.8	0.05	5
In_2O_3 : Sn	6	0.04	4
SnO_2 : F	8	0.04	3
ZnO : Ga	3	0.12	3
ZnO : B	8	0.06	2
SnO_2 : Sb	20	0.12	0.4
ZnO : In	20	0.2	0.2

Tableau I. 1 Les facteurs divers de qualité pour quelques OTC.

La diversité des OTC et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un OTC ne dépend pas uniquement du facteur de qualité. D'autres paramètres, tels les stabilités thermique, chimique et mécanique, ou encore la toxicité, le faible coût de préparation, les contraintes de mise en œuvre, ou également le travail de sortie (fondamental pour ce qui concerne l'injection des porteurs), jouent un rôle clé dans le choix des OTC [2].

I.4 Propriétés physico-chimiques des OTC

I.4.1 Propriétés électrique et électroniques

Les propriétés électriques des oxydes transparents conducteurs sont étudiées depuis les années 1970. Ces propriétés électriques sont décrites en détail par celles des semi-conducteurs à large gap [1-3].

I.4.2 Propriétés de transport

Des études réalisées sur les oxydes semi-conducteurs ont montré que les propriétés de transport dépendent fortement de la sous-stœchiométrie ainsi que de la nature et la quantité d'impuretés introduites dans le matériau par le dopage. En effet, ces deux phénomènes engendrent une conduction électrique de type n.

I.4.3 Largeur de la bande interdite

Les oxydes transparents conducteurs ont un large gap qui varie entre 3.01 et 4.6 eV. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts [4].

I.4.4 Conductivité

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des OTC. La conductivité σ est le produit de la densité de porteurs de charges nV en cm^{-3} et s'exprimant en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, de la mobilité μ de ces charges en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I-2). La résistivité ρ , définie par l'inverse de la conductivité et s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$.

$$\sigma = q \cdot n_v \cdot \mu = \frac{1}{\rho} \quad (\text{I-2})$$

I.4.5 Résistance carrée RS

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des OTC est la résistance surfacique R_S définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$RS = \frac{\rho}{d} \quad (\text{I-3})$$

Les propriétés intrinsèques de la majorité des OTC en font des conducteurs de type n. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'indium déposés en couche mince ont une structure

substoéchiométrique. Des vacances d'oxygène notées VO apparaissent au cours de la déposition de la couche. L'oxyde d'étain intrinsèque se note parfois SnO_{2-x} pour symboliser cet effet. Les vacances d'oxygène créent des niveaux situés juste sous la bande de conduction. L'ionisation de ces niveaux libère des électrons dans la bande de conduction et augmente alors la conduction. Pour l'oxyde d'étain, la première ionisation a une énergie de 30 meV sous BC et de 140 meV pour la double ionisation de la valence [5-6]. Ce phénomène se produit même à température ambiante et donne des couches non dopées avec des résistivités assez faibles : $\rho_{In_2O_3} = 2 \times 10^{-2} \Omega.cm$ et $\rho_{SnO_2} \approx 10^{-2} \Omega.cm$ [7-8]. Ainsi, des études menées par l'équipe d'A. Zunger [9] ont permis de mettre en évidence la participation d'atomes d'étain interstitiels Sn_i à la conduction de SnO_2 . Pour le cas d'oxyde de zinc, la conduction intrinsèque est engendrée par le zinc interstitiel Zn_i . Son niveau est plus proche de BC que le niveau de VO [10].

I.4.6 Dopage type n

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être de substitution, de vacances ou d'implantations interstitielles. Dépendant de la valence des dopants ou des sites d'implantations, accepteurs ou donneurs, le dopage induit une conductivité de type n ou p . Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène [11] pour améliorer ses caractéristiques ou bien par des éléments comme le titane [12]. Cependant, énormément de travaux se tournent vers le développement et la compréhension du dopage qui a donné les meilleurs résultats [13-23]. Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent la nature n des OTC semi-conducteurs.

I.4.7 Dopage type p

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Il est bien connu que les OTC tels que le SnO_2 ou le ZnO sont intrinsèquement de type n [13-23]. Un calcul théorique réalisé par Zhang et al. confirme cette tendance [24]. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de OTC de type p grâce à différents dopages : $ZnO :N$ [25], $ZnO:Al-N$ [26], $SnO_2:Sb$ [27] etc. L'avènement de OTC de type p ouvrira la porte à une électronique transparente. Une des voies possibles sera peut-être celle des OTC à structure delafossite [28] comme $CuAlO_2$, une découverte de l'équipe d'Hosono [29].

I.5 Propriétés optiques

On distingue trois phénomènes qui régissent les propriétés optiques des matériaux : la transmission, la réflexion et l'absorption. Ces phénomènes étant identifiés par les termes T (Transmittance/facteur de transmission), R (Réflectance/facteur de réflexion), A (Absorbance/facteur d'absorption) et α (coefficient d'absorption). Dans ce sens le ZnO est un semi-conducteur à gap direct considéré comme étant un matériau conducteur transparent. Du fait de sa grande énergie de gap ($E_g \approx 3.3$ eV), le ZnO possède une transparence optique dans le domaine visible et le proche infrarouge qui dépasse parfois le seuil des 90%. Son seuil fondamental d'absorption se situe dans l'ultraviolet.

- **Transmission T** : La transmission dans la gamme-UV est limitée par la largeur de la bande interdite d'énergie (E_g). La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente (I_0) et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré (I_T). Alors :

$$T\% = 100 \frac{I_T}{I_0} \quad (I-4)$$

- **Réflexion R** : L'existence des défauts cristallins et les impuretés présentes dans l'échantillon contribuent à l'affectation de la transmission optique. C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchi au niveau de sa surface IR par rapport à l'intensité lumineuse incidente I_0 comme :

$$R\% = 100 \frac{I_R}{I_0} \quad (I-5)$$

- **Absorption A** : Le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (I_A) et l'intensité lumineuse incidente (I_0).

$$A\% = 100 \frac{I_A}{I_0} \quad (I-6)$$

La conservation du flux donne la relation : $I_0 = I_A + I_R + I_T$

- **Coefficient d'absorption** : La formule combine la T et R est donnée par Cisneros [24]. Le coefficient d'absorption (α) est calculé à partir des données de la transmission et de la réflexion utilisant la relation suivant :

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (I-7)$$

Où : T : le coefficient de transmission, R : le coefficient de réflexion, d : l'épaisseur du couche considéré, α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ , il est lié au coefficient d'extinction k par la relation :

$$K = 100 \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (I-8)$$

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs permettent de déterminer aussi l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k et le gap E_g . spectre de transmission d'un OTC, ici une couche de $\text{SnO}_2:\text{F}$, est représenté dans la **figure I.1** par une courbe noire. Le spectre d'absorption a été déduit du spectre de transmission (**Figure I.1**).

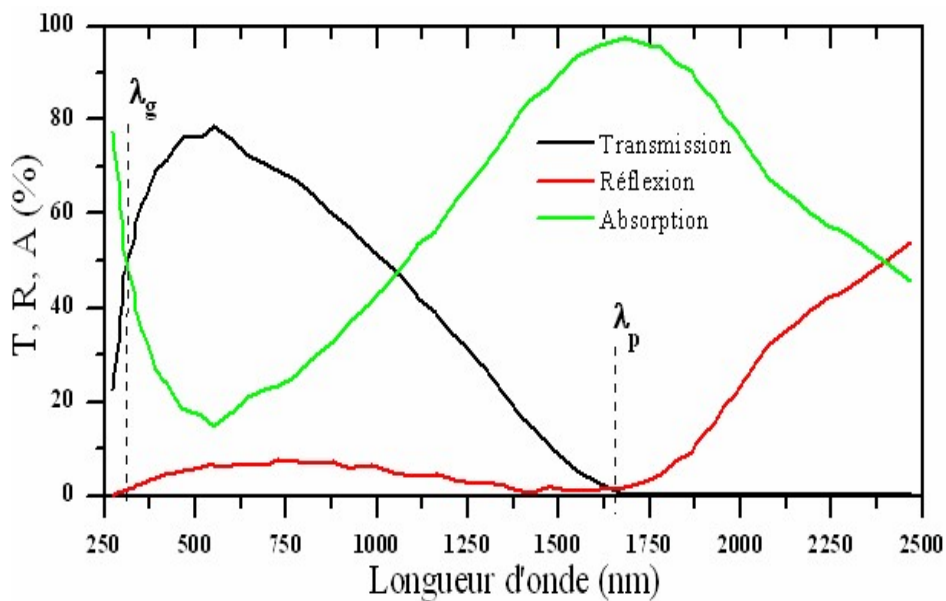


Figure I. 1 Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de $\text{SnO}_2:\text{F}$ de $1.14 \mu\text{m}$ d'épaisseur[30].

La fenêtre optique est centrée entre deux longueurs d'onde caractéristiques où la lumière n'est plus transmise avec pour chaque zone un phénomène différent. À faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction. À haute longueur d'onde dans le domaine de proche infrarouge ($\lambda > \lambda_p$), la lumière incidente est réfléchiée par le matériau. (λ_p), qui est appelée longueur d'onde de plasma. On donne la fréquence de plasma par :

$$W_p = \frac{2\pi c}{\lambda_p} \quad (\text{I-9})$$

Où : c : la célérité de la lumière. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [30].

I.6 Matériaux OTC : Les plus commun

Comme en témoigne, la discussion sur la grande variété d'applications qui utilisent OTC, il existe de nombreux matériaux qui correspondent à la catégorie de OTC, tous possédant des combinaisons de propriétés électriques et optiques spécifiques à une application donnée.

Il existe un certain nombre de systèmes d'oxydes binaires formés principalement de p-block de métaux lourds qui présentent d'excellentes propriétés OTC. Les cations métalliques de configuration électronique à coque fermée au niveau d'énergie le plus élevé présentent un intérêt particulier [31].

Les Oxydes binaires : SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , CdO , Ga_2O_3 , Ti_2O_3 , PbO_2 , Sb_2O_5 [32-38].

Les Oxydes de métaux de transition ternaires comme :

Cd_2SnO_4 , $CdSnO_3$, $CdIn_2O_4$, Zn_2SnO_4 , $MgIn_2O_4$, $CdSb_2O_6$, $ZnSnO_3$, $GaInO_3$, $Zn_2In_2O_5$, $In_4Sn_3O_{12}$ [35].

En fonction de l'application OTC, un ensemble différent de propriétés est requis, donc un matériau différent est le mieux adapté. $In_2O_3:Sn$, appelé oxyde d'indium étain (ITO), SnO_2 et ZnO dopé Al ou Ga sont les OTC les plus largement utilisés [32-33, 35-37, 39-42].

I.7 Applications des OTC

Les OTC sont employés dans diverses applications qui exploitent certains aspects de la combinaison unique de propriétés électriques et optiques qu'ils possèdent. Les applications spécifiques des dispositifs passifs pour les OTC incluent l'automobile, appareils électroménagers et bâtiments, ainsi que blindage électromagnétique et revêtements antistatiques pour tubes cathodiques [33-34, 37-42]. Ces types d'applications nécessitent une transparence optique élevée mais pas nécessairement une conductivité élevée. Il existe de nombreuses autres applications d'appareils actifs pour les OTC qui repoussent les limites de technologie actuelle. Ceux-ci comprennent des téléviseurs haute définition à écran plat, haute résolution écrans plats à cristaux liquides, écrans tactiles, cellules solaires, fenêtres électrochromiques et panneaux photovoltaïques à couches minces [33-34, 37, 42-43]. Les propriétés

des OTC démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

I.7.1 Capteurs à gaz

La présence de certains gaz peut changer les propriétés électriques des OTC. Le gaz considéré s'absorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule absorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être absorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la **figure I.2** pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité...)[44].

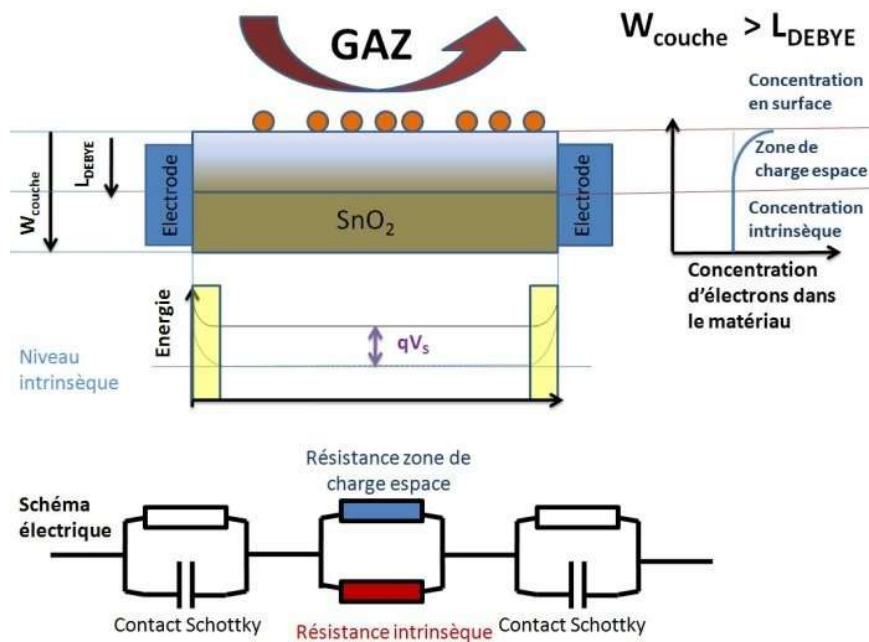


Figure I. 2 Exemple de capteur de gaz à base d'une couche mince de SnO_2 .

Les OTC ont démontré une grande réactivité en présence de nombreux gaz. Des capteurs à éthanol et à humidité peuvent être ainsi réalisés grâce à des couches minces de SnO_2 et ZnO [45]. Des capteurs à NO_2 sont aussi réalisés avec du ZnO dopé à l'étain. Shishiyanu et al. Montrent que le dopage étain détient la plus grande sensibilité comparée aux dopages Al, Cu ou Pd [46]. D'autres études optimisent la concentration du dopant pour augmenter la sensibilité,

par exemple, le dopage à l'indium de couche de, SnO_2 pour détecter du CO [47]. En associant des OTC à multiéléments tels que $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – MgIn_2O_4 , l'équipe de T. Minami a obtenu un capteur à Cl_2 d'une très grande sensibilité : 7ppm [48-49].

I.7.2 Cellules solaires

Les OTC dans les cellules solaires fonctionnent comme des électrodes transparentes. Ils doivent principalement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active. Et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour minimiser les pertes de transport des charges photogénérées. Ces deux propriétés sont liées à la concentration n_V : la transmission est inversement proportionnelle à la conductivité. Une concentration élevée augmente la conductivité électrique, par contre diminue aussi la transmission dans le domaine du visible et du domaine infrarouge. Ceci est dû à une absorption et une réflexion des charges libres. La valeur optimale de n_V dépend du rendement quantique de la couche active. La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante.

Concernant les cellules en silicium amorphe, par exemple, le OTC doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO peut se brunir et perdre de sa transparence sous de telle condition, contrairement à une couche mince de ZnO qui reste stable [50]. De plus, la couche doit être stable dans le but de maintenir ces propriétés opto-électriques pendant au moins quinze ans. Les OTC se trouvent dans différents types de cellules solaires. Ils peuvent être utilisés dans tous les types de cellules (**Figure. I.3**) telles que a-Si:H, poly-Si:H, CIGS, polymères, etc. Avec leurs propriétés qui diffèrent d'un OTC à l'autre, chacun sera plus ou moins efficace dans un type de cellule précis. Fortunado et al. dressent un panorama des différentes utilisations des OTC pour les cellules solaires transparentes [51]. Principalement, deux types de structures sont déposés :

- L'homo Junction : Deux couches distinctes en contact.
- L'hétéro Junction : Un réseau interpénétré de donneurs et d'accepteurs.

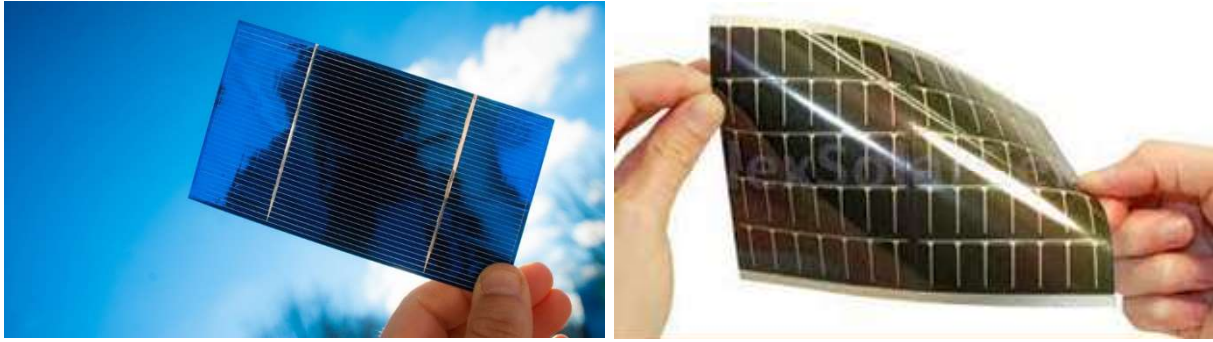


Figure I. 3 (a) Cellule PV en Si-poly cristallin, **(b)** Cellule PV souple.

I.7.3 Couches protectrices ou intelligentes

Les OTC sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. En effet, les OTC réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror couches (HMF)). Chen Jie et Ge Xin-shi présentent leurs travaux sur une application de HMF avec des couches minces d'ITO [52]. Des multicouches à base de TiO_2 sont aussi étudiées pour réaliser la même fonction [53]. Le dioxyde de vanadium, quant à lui, est un matériau présentant une transition métal semi-conducteur à 68°C . Cette propriété est utilisée afin de créer des couches thermiquement actives. À basse température, la couche est un semi-conducteur avec une fenêtre optique s'étalant du visible aux infrarouges. Lorsque la température de la couche dépasse la température de transition, la couche a un comportement métallique et réfléchit les infrarouges. Des études sur le dopage comme pour le dopage au tungstène de cet oxyde permettraient de diminuer la température de transition pour atteindre la température ambiante [54].

Des couches de revêtements à faible émissivité peuvent également être réalisées. Différentes associations de couches permettent de réaliser des couches anti-réflexion qui augmentent le nombre de photons atteignant la couche active d'une cellule solaire. Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives, car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de OTC. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. L'équipe de Granqvist a étudié l'ensemble oxyde de nickel NiO et trioxyde de tungstène WO_3 [55]. Un exemple de cellule est donné à la **figure I.4**. D'autres chercheurs étudient ce domaine d'application [56-58].

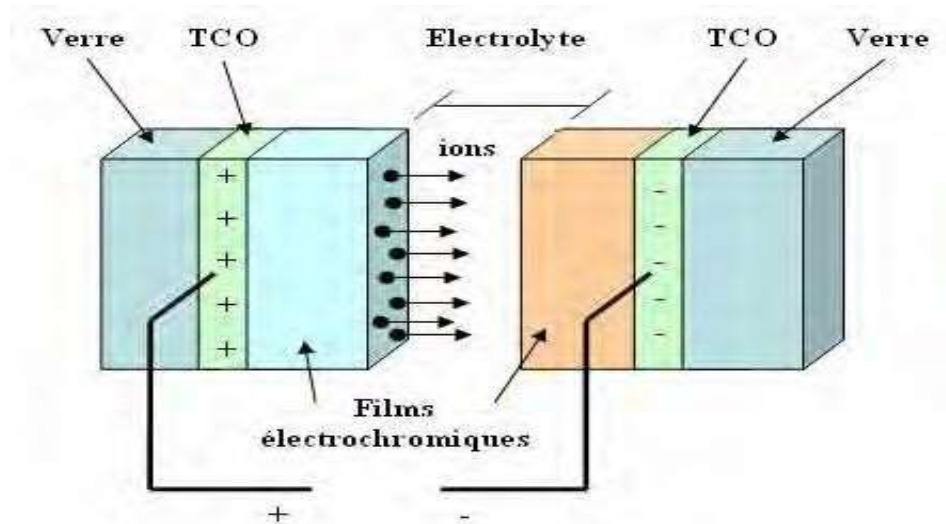


Figure I. 4 Exemple d'une fenêtre électrochromique.

I.7.4 Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec des couches de OTC. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction n - ZnO/ p -GaN [59]. Grâce à l'émergence de OTC de type p , des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en OTC ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour *l'électronique transparente*. Des jonctions PN ont été réalisées avec les OTC de type n communs tels que la jonction p -SrCu₂O₂/ n -ZnO pour construire une LED [60]. L'oxyde de zinc, comme montré ci-dessus, peut être un semi- conducteur de type p , par conséquent, des jonctions PN transparentes réalisées tout en ZnO sont envisageables. Avec un dopage à l'antimoine, le ZnO déposé par l'équipe de J.M. Bian montre un caractère de type p qui a permis de réaliser une jonction PN et d'avoir une émission du proche UV et du visible [61]. De nombreuses recherches sont menées sur p -ZnO pour des applications en tant que LED [62]. Pour chacune de ces applications, un OTC particulier est choisi, en fonction des exigences de fabrication et des autres propriétés (stabilité contre certains éléments particuliers, ...) demandées par l'application (Tableau I.2).

Domaine d'application	Exemple
Optique	Revêtement anti réflexion pour lentilles, cellules photovoltaïques, revêtement pour miroirs
Chimie	Barrière de diffusion, protection anticorrosion
Mécanique	Réduction de friction, amélioration d'adhésion, résistance mécanique, dureté
Magnétisme	Disque dur, Mémoire vive RAM
Technologies semi-conducteurs	Circuits intégrés
Sciences des matériaux	Synthèse de nouvelles phases
Médicale	Capteurs neurologiques, revêtement d'implants
Electronique	Capaciteurs, résistances, capteurs piézoélectriques, transistors diodes, revêtements antistatiques
Décoration	Revêtements pour horloges

Tableau I. 2 Domaine d'applications des OTC.

I.8 Autres propriétés qui influencent sur le choix des OTC

Outre les facteurs susmentionnés, il y en a quelques autres pertinents [63], par exemple :

- La stabilité thermique (une certaine plage de températures élevées dans laquelle le OTC montre une résistivité stable, cette température est légèrement au-dessus de la température de dépôt optimisées).
- La température de dépôt joue un rôle clé dans le cas de substrats flexibles et sensibles à la chaleur.
- La barrière de diffusion entre la couche et le substrat (pour éviter cette diffusion de matériaux de substrat dans les couches et vice versa à températures de dépôt élevées et post- dépôt des procédés thermiques).
- La gravure (gravure facile des couches minces OTC est favorisée dans certaines applications).
- La durabilité chimique (la capacité du OTC pour résister à l'environnement chimique corrosif).

- La dureté mécanique (résistance aux rayures).
- Le coût de production (y compris le coût des matières premières et le processus de préparation).
- La toxicité, etc.

Le tableau (I.3) présente les propriétés physiques des différents OTC.

Propriétés	Matériaux
Haute transparence	ZnO : F ; Cd ₂ SnO ₄
Haute conductivité	In ₂ O ₃ : Sn
Faible fréquence du plasma	SnO ₂ : F ; ZnO : F
Haute fréquence du plasma	In ₂ O ₃ : Sn
Travail de sortie important, bon contact avec p-Si	SnO ₂ : F ; ZnSnO ₃
Faible travail de sortie, bon contact avec n-Si	ZnO : F
Très bonne stabilité thermique	SnO ₂ : F ; Cd ₂ SnO ₄
Très bonne dureté mécanique	SnO ₂ : F
Très bonne dureté chimique	ZnO : F
Très bonne résistance au plasma d'hydrogène	ZnO : F
Faible température de déposition	In ₂ O ₃ : Sn ; ZnO : B : AG
Faible toxicité	ZnO : F ; SnO ₂ : F
Faible coût	SnO ₂ : F

Tableau I. 3 Propriétés des oxydes transparents conducteurs [64].

I.9 Les OTC de type delafossite

Les nouveaux appareils électroniques sont développés pour être ultra-portables et efficaces, combinant les technologies de communication, de stockage de multimédia en un paquet. Ces soi-disant appareils intelligents nécessitent des électrodes et des circuits transparents afin de conserver la portabilité. De nombreuses recherches ont donc été menées dans le vaste domaine d'oxydes transparents conducteurs (OTC). Les OTC sont des matériaux oxydés uniques car selon le schéma de dopage utilisé, ils peuvent se comporter comme des conducteurs.

En général, le terme OTC est utilisé pour décrire un semi-conducteur à large bande interdite ($E_g > 3.1$ eV) dopé (parfois à dégénérescence) par l'introduction de dopants de substitution, qui fournissent une concentration élevée de porteurs et une mobilité élevée [64]. Une large bande interdite assure la transparence à travers la partie visible du spectre électromagnétique (EM) ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$). Une mobilité élevée garantit que le bord d'absorption de plasma de la fenêtre optique est profondément dans la partie infrarouge du Spectre EM. Ces propriétés importantes rendent les OTC largement applicables à tout appareil qui nécessite un accès optique derrière les circuits électriques. Parmi ces oxydes transparents conducteurs (OTC), on trouve les délafossite à base de Cu et d'Ag. Ce sont des matériaux potentiels de type p pour les dispositifs électronique transparents.

I.9.1 Origine du nom

L'existence de la délafossite a été relevée pour la première fois par Charles Friedel. Le minéral reçut le nom de délafossite en l'honneur du minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse (1796–1878) [66], connu pour avoir remarqué le lien étroit qui existe entre la symétrie cristalline et les propriétés physiques.

I.9.2 Composition

La formule chimique de la délafossite (CuFeO_2) a d'abord été déterminée par G. S. Bohart [66] grâce à une analyse chimique du minéral pur. Le rapport qu'il a déterminé était très proche de Cu: Fe: O = 1: 1: 2, avec un peu plus de fer que de cuivre. Rogers [67] a ce fait attribué à la présence d'une petite quantité d'hématite dans l'achat. Afin de déterminer la composition de la délafossite, il a utilisé le procédé Ziervogel, qui permet de tester la présence d'oxydes cuivreux en recherchant la production de "paillettes", de minces flocons d'argent métallique qui apparaît lorsque l'oxyde cuivreux est mélangé avec du sulfate d'argent. Lorsqu'il a chauffé de la poudre de délafossite avec une solution de sulfate d'argent, la réaction s'est produite. Les possibilités d'oxydation à prendre en compte pour la délafossite étant, le cuivre Cu^+ (dit cuivreux) et le fer Fe^{2+} (dit ferreux), Rogers en a conclu que le fer se combinait avec l'oxygène en tant que radical et qu'il agissait uniquement en tant que radical. Cela indiquait que le cuivre dans la délafossite était sous forme cuivreuse (Cu^+) plutôt que cuivrique (Cu^{2+}). Il a donc conclu que la délafossite était probablement composée de $\text{CuFe}^{+3} \text{O}_2$, estimation qui a ensuite été confirmée par Pabst lors d'une mesure des distances entre les ions dans le réseau cristallin [68].

I.10 Propriétés physiques

La délafossite est de couleur noire, de dureté de 5.5, et possède un clivage imparfait dans la direction $\{1011\}$ [69]. Pabst [68] a conclu que la densité de la délafossite était de 5.52. Une macle de contact a été observée dans la direction $\{0001\}$. Les paramètres de structure cristalline sont $a = 3.035 \text{ \AA}$, $c = 17.166 \text{ \AA}$, $V = 136.94 \text{ \AA}^3$ [70]. La délafossite est d'habitus tabulaire à équidimensionnelle, de trait noir et d'éclat métallique [66]. Les composés de la délafossite peuvent avoir des propriétés magnétiques lorsque les ions magnétiques sont en position de cation B. [65] Les composés de la délafossite ont également des propriétés de conductivité électrique et peuvent être isolants ou conducteurs de l'électricité. Ils peuvent présenter une conductivité de type p ou n en fonction de leur composition.

➤ Propriétés de types rhomboédriques (3R), CuFeO_2

- Semi-conducteur de type p, bande interdite de 1.47 eV
- Coefficient d'absorption lumineuse élevé, de $7.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ près du bord de la bande interdite, à 700 nm.
- Forte mobilité de $34 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ même à des niveaux de dopage aussi élevés que $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.
- Bonne stabilité en milieu aqueux.

➤ Propriétés de types hexagonaux (2H), CuFeO_2

Inconnues car la structure CuFeO_2 hexagonal pur est très difficile à synthétiser et à stabiliser [71].

I.11 Chimie cristalline de la structure delafossite

Les oxydes ternaires de formule chimique ABO_2 peuvent former une variété de phases. Comme le montre le **tableau I.4**, quatre classes de coordination individuelles des composés ABO_2 ont été identifiées [72]. Les trois premières classes de coordination répertoriées dans le tableau I, $A^{\text{VI}}B^{\text{VI}}O^{\text{VI}}_2$, $A^{\text{IV}}B^{\text{IV}}O^{\text{IV}}_2$, et $A^{\text{VIII}}B^{\text{IV}}O^{\text{VI}}_2$, forment des structures qui s'expliquent facilement en analysant les rayons du A et les cations B. La classe de coordination la plus répandue des composés ABO_2 est le type $A^{\text{VI}}B^{\text{VI}}O^{\text{VI}}_2$, dans lequel les couches de cations A et B sont ordonnées le long de la direction (111) d'une pseudo cellule cubique de type NaCl [73]. Les cations B plus petits ont tendance à favoriser la coordination tétraédrique, donc si le composé ABO_2 appartient ou non à la classe de coordination $A^{\text{IV}}B^{\text{IV}}O^{\text{IV}}_2$ ou $A^{\text{VIII}}B^{\text{IV}}O^{\text{VI}}_2$ dépend du rayon du cation A [73]. Une coordination plus petite est favorisée lorsque les cations

A sont petits. De même, les grands cations A favorisent l'environnement de coordination huit fois plus élevé. Composés formant le type délafossite Oxyde ABO_2 , avec classe de coordination $A^{II}B^{VI}O^{IV}_2$, se composent des cations A avec le plus petit rayon ionique de tous les oxydes de type ABO_2 [74].

Classe de coordination	Composé typique	Symétrie
$A^{VI}B^{VI}O_2^{VI}$	NaCl	Cubique
	α -NaFeO ₂	Rhomboédrique
	β -LiFeO ₂	Tetragonale
$A^{IV}B^{IV}O_2^{VI}$	β -NaFeO ₂	Orthorhombique
$A^{VIII}B^{IV}O_2^{VI}$	KFeO ₂	Orthorhombique
$A^{II}B^{VI}O_2^{VI}$	CuFeO ₂ Délafossite	Rhomboédrique
	CuYO ₂ Délafossite	Hexagonale

Tableau I. 4 Classes de coordination des composés ABO_2 [74].

I.12 Structure cristalline

Les composés délafossite appartiennent à une famille d'oxydes ternaires avec la formule ABO_2 . Dans cette structure, le cation A est coordonné linéairement à deux ions d'oxygène et occupé par un cation de métal noble qui est nominalelement à l'état d'oxydation +1. Les cations A typiques comprennent Pd, Pt, Cu ou Ag. La distance interatomique entre les cations A est assez petit, allant de 2.8 à 3.0 Å pour la plupart des composés. Le cation B est situé dans octaèdres BO_6 déformés à bords partagés avec un cation métallique central ayant une charge +3. Les cations répondant à cette exigence peuvent être des cations métalliques p-block tels que Ga, In et Al; des cations de métaux de transition tels que Fe, Co et Y; et des éléments de terres rares tels que La, Nd et Eu.

L'ion oxygène est en coordination pseudo-tétraédrique avec un A et trois cations B, comme B_3AO . La structure de la délafossite peut être visualisée comme constituée de deux couches alternées : une couche plane de cations A dans un motif triangulaire et une couche de partage de bord BO_6 octaèdres aplatis par rapport à l'axe c. En fonction de l'orientation de chaque

couche lors de l'empilement, la structure délafossite peut se former comme l'un des deux polytypes. En empilant les doubles couches avec alternance de couches A orientées à 180°C les unes par rapport aux autres, le type hexagonal 2H est formé. Cette structure a une symétrie de groupe d'espace $P63/mmc$. Si les couches doubles sont empilées avec les couches A orientées dans la même direction par rapport à une autre mais décalé les uns des autres dans une séquence à trois couches, le type rhomboédrique 3R est formé. Cette structure a une symétrie de groupe d'espace de $R3m$. Les deux polytypes sont affichés dans **figure I.5**.

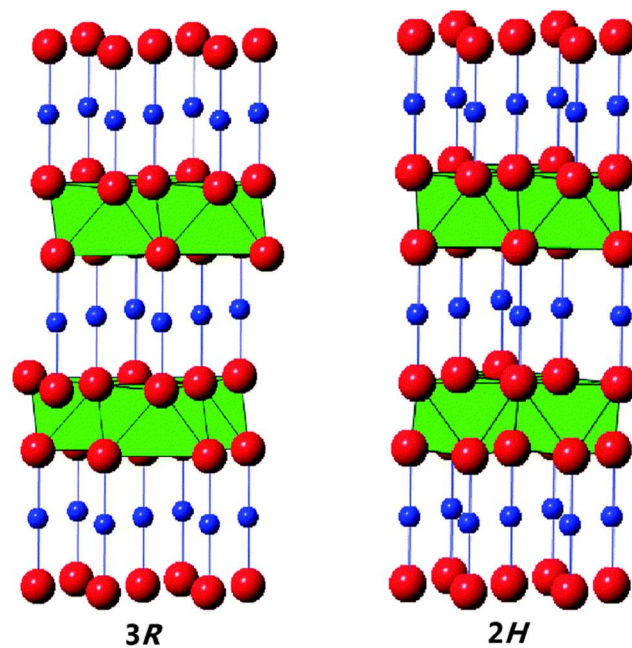


Figure I. 5 La Structure de delafossite. (a) polytypes 3R, (b) polytypes 2H.

I.13 Propriétés électriques et électroniques

Les composés de délafossite peuvent présenter des conductivités allant de l'isolant à semi métallique selon la composition [73] [75-78]. La nature anisotrope de la structure électronique explique la forte nature anisotrope de la conductivité. Les valeurs typiques du PbCoO_2 sont $5 \times 10^5 \text{ S / cm}$ perpendiculaire à l'axe z et $5 \times 10^2 \text{ S / cm}$ parallèlement à l'axe z [73]. Il faut noter que les états p du cation B n'ont pas d'influence significative sur les propriétés de la bande de valence.

Les Composés délafossite avec cations A monovalents ayant configurations électronique d^{10} , telles que Cu et Ag, ont une bande de valence remplie et présentent donc un comportement semi-conducteur. Les calculs de bande d'énergie et données de spectroscopie pour CuAlO_2 révèlent une transition indirecte à $\sim 1,8 \text{ eV}$ et une transition directe à $\sim 3,5 \text{ eV}$. Absorption à gap

indirect n'est pas autorisée à un degré significatif, de sorte que les propriétés optiques sont largement déterminées par le gap direct.

Comme indiqué précédemment, le CuAlO_2 et d'autres composés de délafofossite à base de Cu présentent un type de conductivité en l'absence de tout dopage intentionnel. S'appuyant sur le défaut chimique connu du Cu_2O [79], il a été théorisé qu'une combinaison de sites vacants ionisés du cuivre (V_{Cu}) et / ou les oxygènes interstitiels ($O_i^{\cdot\cdot}$) sont les principaux défauts responsables de conductivité de type p dans les délafofossite tels que CuAlO_2 et CuGaO_2 [80-83].

Cependant, sur la base d'un large éventail de résultats expérimentaux, il est probable que d'autres mécanismes de défaut sont possibles, en fonction de la taille du réseau.

L'influence des lacunes de cuivre a été sondée par synthèse et caractérisation de compositions de Cu_xGaO_2 non stœchiométriques. Une combinaison de XRD et les données SEM/ EDS suggèrent que les céramiques de délafofossite Cu_xGaO_2 synthétisées à l'état solide tolèrent très peu de variation de la stœchiométrie du Cu dans Cu_xGaO_2 [84]. Phases secondaires ont été clairement observés à des compositions non stœchiométriques $x = 0.98$ et $x = 1.02$.

En outre, il existe une gamme de composition entre environ $\text{Cu}_{0.99}\text{GaO}_2$ et $\text{Cu}_{1.02}\text{GaO}_2$ où les dimensions des cellules unitaires sont restées constantes. Plus important encore, les propriétés de transport électrique des compositions non stœchiométriques ne présentaient pas de forte dépendance à x . Cette invariance compositionnelle vue dans les données électriques combiné avec les données structurales étaye la conclusion que la phase délafofossite a très peu de tolérance pour la non-stœchiométrie du Cu. Ainsi, si les vacances de cuivre sont défaut dominant responsable de la conductivité de type p, leur concentration ne peut être contrôlé par des modifications de composition à l'équilibre.

Contrairement aux résultats pour Cu-délafofossite, Yagi et al. [85] ont pu démontrer une augmentation significative de la conductivité des délafofossite Ag_xCoO_2 déficients en Ag préparés par des réactions d'échange d'ions. Cependant, leur étude s'est concentrée sur les propriétés thermoélectriques et une analyse structurale complète de la structure déficiente en Ag a été non inclus. Ces phénomènes ne semblent pas applicables à tous les composés de délafofossite car, selon Ingram et al. la stabilité d'un défaut interstitiel d'oxygène dépend de la taille du réseau [86]. L'endroit le plus probable pour un défaut interstitiel d'oxygène est dans le plan basal dans la couche de cations A. Compte tenu des rayons ioniques pour trois fois coordonnés O^{2-} de 1.22

Å, le paramètre de réseau a fixé la taille du site interstitiel et donc détermine la stabilité du défaut interstitiel d'oxygène [87]. Grands delafossite à cation B comme CuScO_2 ($r_{\text{Sc}^{3+}} \approx 0.885$ Å) et CuYO_2 ($r_{\text{Y}^{3+}} \approx 1,04$ Å) ont de grands paramètres de réseau d'axe a (voir **Figure I.6**) avec de grands sites interstitiels pouvant accueillir un oxygène interstitiel. Composés de delafossite avec des cations B plus petits tels que CuAlO_2 ($r_{\text{Al}^{3+}} \approx 0,675$ Å) ne peut pas accueillir ces défauts interstitiels d'oxygène [88, 90].

Le **tableau I.5** montre qu'un certain nombre de composés de delafossite dopés présentent des conductivités très élevées, comme le CuCrO_2 dopé Mg, CuScO_2 dopé Mg et AgInO_2 dopé Sn. Ce sont des cas exceptionnels et en général le dopage des delafossite n'est pas un moyen efficace d'augmenter la conductivité. Ceci est en partie dû à la faible solubilité des cations dopants dans la structure, ce qui est très probablement lié aux limitations de la non-stœchiométrie [91].

Compound	Max x	Forme	α (S/cm)	Type	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	0.05	Couche	220	p	N/A
$\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	0.05	Bulk	0.01-0.077	p	<0.1
$\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$	0.03	Bulk	$<10^{-6}$	p	N/A
$\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	0.01	Couche	4×10^{-4}	p	0.1
$\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	0.02	Couche	1	p	N/A
$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	0.07	Couche	2.8×10^{-3}	p	N/A
$\text{CuIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$	0.05	Couche	3.8×10^{-3}	n	N/A
$\text{CuGa}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	0.05	Bulk	5.6×10^{-3}	p	0.1
$\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	0.02	Bulk	8.9	p	0.1
$\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$	0.5	Bulk	2.4×10^{-4}	n	10^{-6}
$\text{CuSc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	0.5	Couche	30	p	N/A
$\text{AgIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$	0.5	couche	20-70	n	0.5-1.4

Tableau I. 5 Propriétés électriques des delafossite [79-91].

Alors que les delafossite à base de Cu sont principalement de type p. En raison de la considération de la bande d'alignement, CuInO_2 et AgInO_2 peuvent être dopés de type n. Suivant la règle de la limite de dopage couramment observée dans de nombreux semi-conducteurs à large bande interdite [92-94], la position absolue du maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction par rapport au niveau de vide (ou de fermi) détermine si des dopants compensateurs spontanés se forment, ce qui limite l'efficacité. Sur la base de cette approche, le composé CuInO_2 est unique. En ce qui concerne le dopage bipolaire est possible comme l'ont démontré Yanagi et al. [95] avec un dopage au Ca et au Sn.

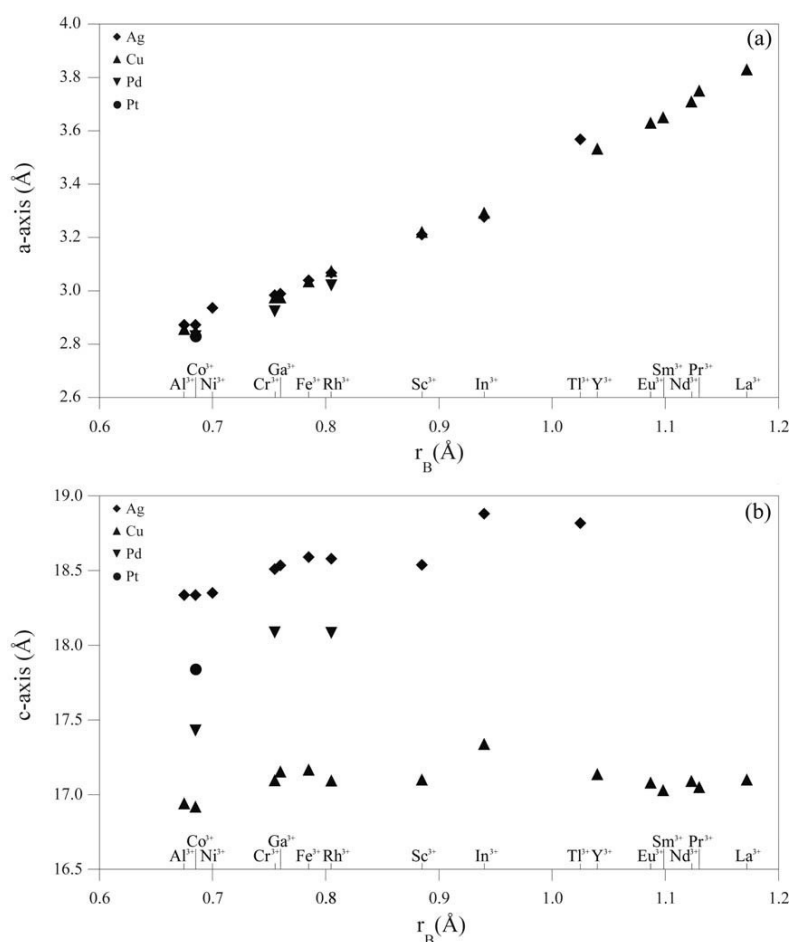


Figure I. 6 Tracés des paramètres de réseau en fonction des rayons ioniques pour tous les delafossite connus. **(a)** Variation du paramètre de réseau de l'axe a ; **(b)** Variation du paramètre de réseau de l'axe c [88, 90].

I.14 Propriétés optiques

Les matériaux avec la structure delafossite ont attirés l'attention des chercheurs en raison de leur transparence lorsqu'ils sont déposés sous forme de couches minces. Depuis la découverte originale de CuAlO_2 transparent de type p en 1997 [96], plusieurs compositions ont

été étudiées pour déterminer la nature des propriétés électriques et optiques de la structure du délafossite. Le principal critère de transparence optique est une bande interdite (E_g) suffisamment large afin d'éviter l'absorption de photons d'une énergie tombant dans la partie visible du spectre électromagnétique.

Comme indiqué dans les sections précédentes, la division du champ cristallin de l'électron des états- d des cations A forment la bande interdite qui existe entre la bande de valence et la bande de conduction. La largeur de cet espace dépend principalement du rayon du cation B, bien que les délafossite à base de Cu aient une bande interdite plus large que les délafossite à base d'Ag [97, 98, 100, 101]. On s'attend à ce que la largeur de la bande interdite diminue avec l'augmentation de la taille du cation B [97], mais ce n'est généralement pas le cas, étant donné que CuAlO_2 , CuGaO_2 et CuInO_2 se sont avérés avoir $E_g = 3.5, 3.6$ et 3.9 eV, respectivement [96, 98-99, 102-106]. Les propriétés de transmission optique de CuGaO_2 et CuAlO_2 sont données sur la **figure 1.7** [97]. Bandes interdites optiques déterminées expérimentalement pour plusieurs compositions délafossite sont données dans le **tableau I.6**.

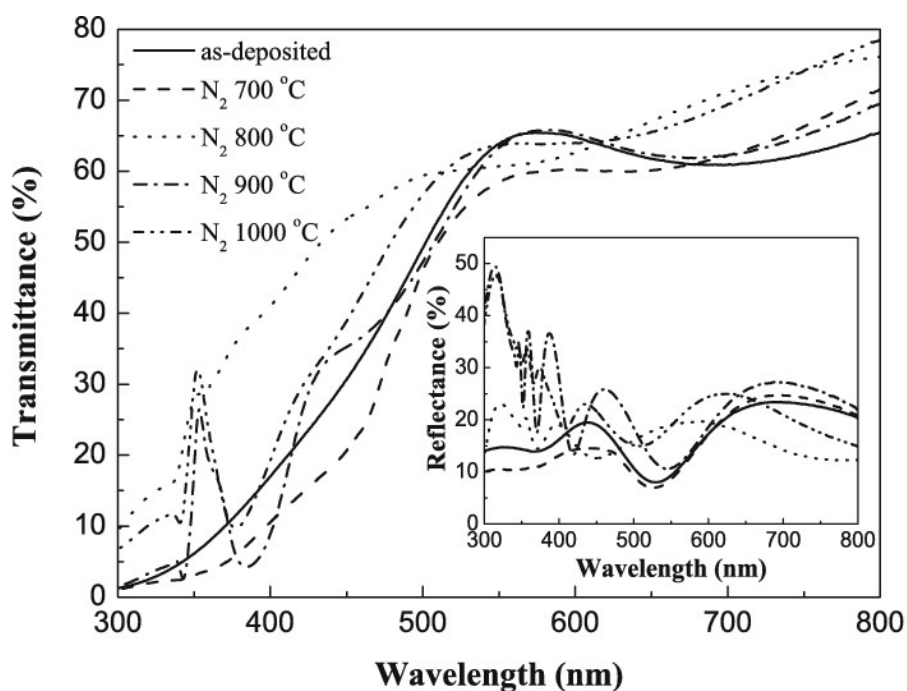


Figure I. 7 Spectres de transmission optique de (A) CuAlO_2 [97].

Matériau	E_g (eV)	%T (~ 500 nm)
CuAlO ₂	3.50	70-90
CuGaO ₂	3.60	70-80
CuGaO ₂	3.40	70
CuGaO ₂	2.72	--
CuYO ₂	3.50	60
CuYO ₂ :Ca	3.50	50
CuFeO ₂	2.03	--
CuCrO ₂ :Ca	3.35	--
CuScO _{2+x}	3.30	40
CuScO ₂	3.70	70
CuInO ₂ :Ca	3.90	50-70
CuInO ₂ :Sn	3.90	50-70
AgCoO ₂	4.15	40-60
AgInO ₂	4.20	80
AgInO ₂ :Sn	4.1-4.4	70-80

Tableau I. 6 Bande interdite optique déterminée expérimentalement et pourcentage de transmission (% T) dans la zone visible pour plusieurs compositions de delafossite [96-107].

I.15 Choix d'étude de matériau delafossite : CuFeO₂

Les oxydes transparents conducteurs (OTC) de type delafossite à base de Cu de type p sont des matériaux potentiels pour les applications photovoltaïque et optoélectronique. Cependant, ils ont attiré moins d'attention que les autres systèmes de delafossite en raison de leur synthèse chimique difficile et de leur conductivité relativement faible. Nous présentons ici une comparaison complète des propriétés structurales et optoélectroniques de delafossite à base de Cu (**CuFeO₂**) basée sur les résultats expérimentaux (Synthèse et caractérisation) et à partir des calculs théoriques détaillés au chapitre 2.

I.16 Généralités sur les pérovskites

I.16.1 La structure pérovskites

D'un point de vue minéralogique, le nom pérovskite a été donné au minéral CaTiO_3 en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevich Pérovskite. Ce nom désignait également le minéral $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, composé principal du manteau terrestre dénommé Bridgemanite depuis juin 2014 [108]. Plus généralement, la pérovskite désigne tout matériau présentant une structure cristallographique de type ABX_3 , avec A et B deux cations de rayons ioniques différents tel que $r_A > r_B$ et X un anion. Environ 80% du tableau périodique des éléments peut se retrouver dans cette structure [109]. De nombreux composés présentent cette structure ABX_3 et suscitent un intérêt particulier dans la communauté scientifique. Le **Tableau 1.7** présente de manière non exhaustive les différentes applications des pérovskites.

I.16.2 Type des matériaux pérovskites

Selon les différents atomes du matériau pérovskite on peut distinguer deux types des celui-ci (Voir **Tableau 1.7**) :

Pérovskites simples (ABX_3).

Doubles pérovskites ($\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$, $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ et $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_2$).

Propriétés	Applications	Exemples de composés	Références
Propriétés Structurales	Analogues à la pérovskite mantellique	MgSiO ₃ CaSnO ₃ CaGeO ₃	[110]–[111]
Ferroélectricité (matériaux : diélectriques /piézoélectrique)	Condensateurs Capteurs Transducteurs	BaTiO ₃ Pb(Zr,Ti)O ₃ PbTiO ₃	[112], [115]
Supraconductivité	Supraconducteur à HT	La _x Ba _{5-x} Cu ₅ O _{5(3-y)} YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	[115]–[118]
Conducteur ionique	SOFC	BaZrO ₃ dopé Y	[118]
Durabilité	Stockage des HLW	CaTiO ₃ CaZrO ₃ SrTiO ₃ SrZrO ₃	[110], [112], [115], [119]
Matériaux semi-conducteurs	Cellules photovoltaïques	CH ₃ NH ₃ PbI ₃ , SrSnO ₃ , BaSnO ₃	[120]
Catalyseurs	Dégradation de gaz polluants	LaMO ₃ (M =Co, Mn, Fe, Cu, Ni, Cr)	[121]

Tableau I. 7 La pérovskite : Une structure multifonctionnelle.

I.16.3 Structure idéale

D'un point de vue structural, la pérovskite idéale ABX₃ est cubique et cristallise dans le système *Pm-3m*. Les cations A se situent au centre du cube et sont en coordinence 12. Les cations B se situent sur chaque sommet du cube et les anions X se situent au centre des arêtes du cube. Les cations B forment avec les anions X un réseau tridimensionnel d'octaèdres reliés entre eux par leurs sommets. La **figure 1.8** montre un exemple de structure pérovskite dite idéale.

Dans le cas idéal, les trois types d'atomes sont en contact les uns avec les autres et la relation suivante est observée :

$$r_A + r_X = \sqrt{2} (r_B + r_X)$$

Avec r_A , r_B et r_X les rayons ioniques des atomes A, B et X.

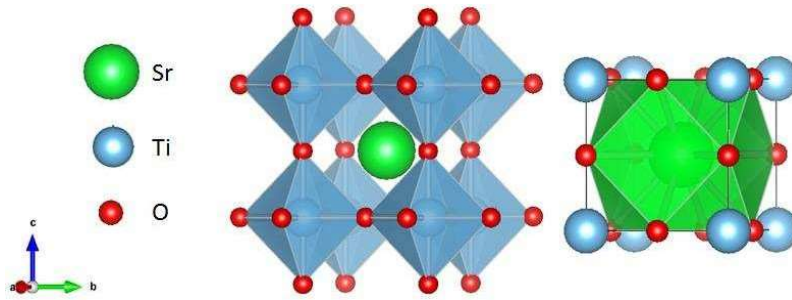


Figure I. 8 Représentation de la structure de SrTiO_3 montrant l'environnement octaédrique des atomes de titane et cubo-octaédrique des atomes de strontium.

En revanche, il existe de nombreux cas pour lesquels ces conditions ne sont pas respectées. En 1926, Goldschmidt a établi un paramètre appelé facteur de tolérance qui mesure la déviation par rapport à la situation idéale. Ce paramètre est défini par :

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

La structure est idéale lorsque ce facteur vaut 1.

I.16.4 Pérovskites simples et complexes

Chimiquement, les pérovskites (de prototype CaTiO_3) de formule générale ABX_3 , sont constituées de trois sites (deux cationiques A et B, et un site anionique X). Le site A (cation A) est occupé par un/des cations de rayon ionique élevé (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{2+}). Le site B (cation A) comparativement à celui site A est occupé par les ions (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Sn^{2+}). Les anions X sont généralement l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure F^- [116]. La **figure I.10. (a)** représente la structure de la maille élémentaire d'une pérovskite simple ABX_3 , les positions des atomes A, B et X sont : A (0.0.0), B (1/2, 1/2, 1/2) et $\text{X}_1(1/2, 1/2, 0)$, $\text{X}_2(1/2, 0, 1/2)$ et $\text{X}_3(0, 1/2, 1/2)$. De plus, la maille élémentaire des pérovskites dans cette structure contient 5 atomes (un atome du cation A, un atome du cation B et trois atomes d'oxygène), il s'agit donc d'un assemblage compact où la compacité, qui est la proportion d'espace occupée par les atomes de la maille de cette structure (cubique à faces centrées) est de 74 %.

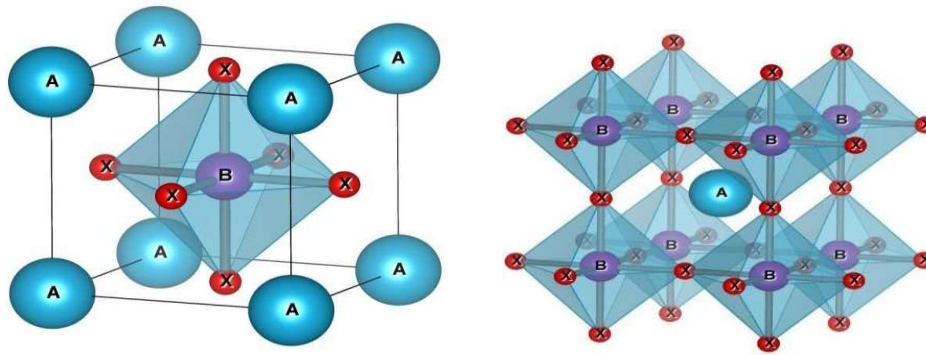


Figure I. 9 Deux différentes façons de représenter la structure pérovskite ABX_3 cubique. **a)** atome B à l'origine (octaèdre BX_6 représenté), **b)** atome A à l'origine de la maille.

Suivant l'occupation des sites A et B, on peut définir deux types de pérovskites :

Les pérovskites simples : ce sont les pérovskites pour lesquels le site A et le site B sont occupés par un seul type d'atome, on peut citer par exemple les composés : $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $NaTaO_3$, $SrSnO_3$, $PbTiO_3$

Les Pérovskites complexes : où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, cas des compositions $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$, par exemple. Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes), où il peut exister, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure.

I.16.5 Ecart à la structure idéale

Le facteur de tolérance est en général compris entre 0,8 et 1 [122] mais de nombreuses pérovskites sont stables avec un facteur de tolérance en dehors de ce domaine.

Lorsque ce facteur est supérieur à 1, il en résulte un gonflement du site A (cage cubo-octaédrique), qui peut éventuellement être accompagné d'un déplacement du cation A et/ou B. C'est le cas des pérovskites $BaTiO_3$ et $PbTiO_3$ pour lesquelles les atomes A et B sont déplacés selon des axes de symétrie d'ordre 4 [123].

Lorsque le facteur est inférieur à 1, le site A est contracté et la structure est généralement sujette à un basculement des octaèdres alors considérés comme rigides. Ce basculement est éventuellement accompagné d'un déplacement du cation A du centre de la maille.

Dans ces cas ($t \neq 1$), la symétrie de la maille est réduite par rapport à la structure idéale et la coordinence des sites A et B peut également être réduite. Néanmoins, la structure peut toujours être décrite selon la maille cubique idéale : on parle alors de maille pseudo-cubique.

Il existe un nombre limité de combinaisons possibles pour le basculement des octaèdres. Selon Glazer (1972), on peut obtenir 22 structures à symétries réduites par rapport à la structure cubique idéale $Pm\bar{3}m$ par rotation des octaèdres [124].

Le basculement des octaèdres s'effectue dans les trois directions de l'espace, celui-ci est décrit à partir des trois axes de la maille cubique idéale a , b et c . Si les plans octaédriques successifs basculent en phase ou en antiphase, selon une des 3 directions, celle-ci est affectée en exposant d'un signe $+$ ou $-$ respectivement. A l'inverse, si la direction n'est pas affectée par un basculement, elle sera affectée par un 0 en exposant. Si l'amplitude du basculement est similaire selon 2 ou 3 directions de l'espace, une même lettre sera affectée à ces directions. Un exemple est donné dans la **figure 1.10**. Dans cette figure, on voit qu'une maille pseudo-cubique de paramètre $a_{pc} \approx a/\sqrt{2} \approx b/\sqrt{2} \approx c/2$ peut être définie dans la maille orthorhombique. Si on observe le basculement des octaèdres dans cette nouvelle maille, on remarque que les plans octaédriques successifs sont basculés en antiphase selon a et b avec une même amplitude. Ceux-ci sont basculés en phase selon c , d'où la notation de

« Tilt system » $a^-a^-c^+$ ou éventuellement $a^-a^-b^+$ pour cette structure. On peut également remarquer que le cation A est légèrement déplacé du centre de la maille dans cette structure.

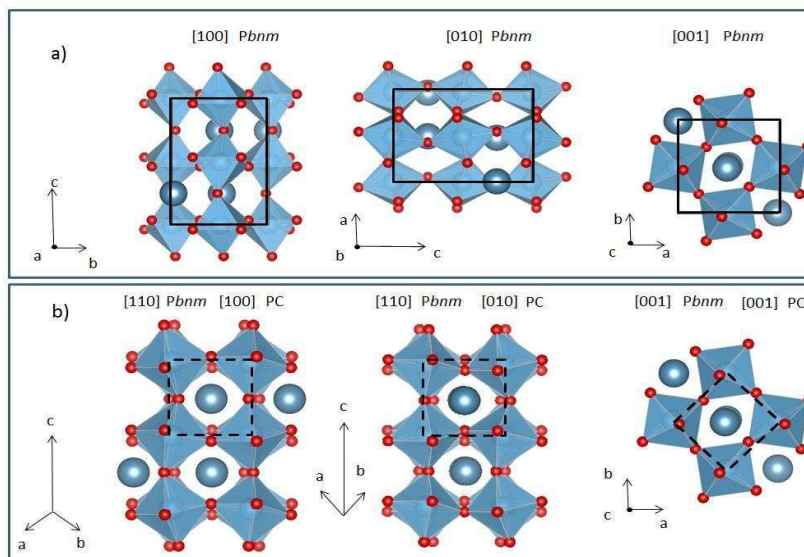


Figure I. 10 Exemple d'une structure type $GdFeO_3$ ($Pbnm$) présentant un système de tilt $a^-a^-c^+$. Dans la figure les axes cristallographiques représentés sont ceux de la maille orthorhombique $Pbnm$ a) maille orthorhombique $Pbnm$ représentée en traits pleins ; b) maille pseudo cubique de paramètre de maille a_{pc} (apseudo-cubique) représentée en pointilles.

I.16.6 Pérovskites complexes

Où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, cas des compositions $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$, par exemple. Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure pérovskite (simples ou complexes), où il peut exister, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure [125].

I.16.6.1 Doubles pérovskites

Les doubles pérovskites ont une structure cristalline similaire à celle des pérovskites simples, mais possédant une composition chimique selon les formules $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$, $\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$ ou $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$. Par conséquent, la cellule unitaire est le double de celle du Pérovskite simple. Cette structure se constitue par la combinaison de deux matériaux ayant des structures pérovskites de type (Pour $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$: ABX_3 et $\text{AB}'\text{X}_3$), (Pour $\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$: ABX_3 et $\text{A}'\text{BX}_3$) et (Pour $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$: ABX_3 et $\text{A}'\text{B}'\text{X}_3$). La **figure I. 11** représente la structure double pérovskite ordonnée $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$ où chaque atome du cation B ou B' est entouré d'un octaèdre d'atome X (généralement d'oxygène), alors que chaque atome B est entouré de six atomes B' et inversement. En cas de différence de taille ou de valence significative entre les ions B et B', ils occupent alors un site cristallographique alternatif. L'atome de type B n'a que des voisins B' et inversement, de sorte que les octaèdres BX_6 et $\text{B}'\text{X}_6$ sont disposés en deux sous-réseaux entrelacés. D'autres arrangements pour les doubles pérovskites sont possibles, par exemple : $\text{AA}'\text{B}_2\text{X}_6$ ou $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$.

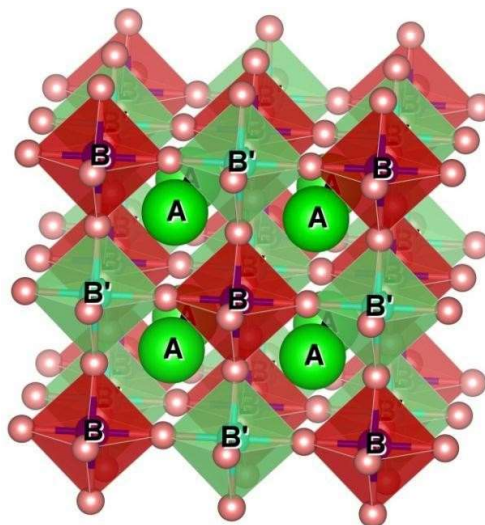
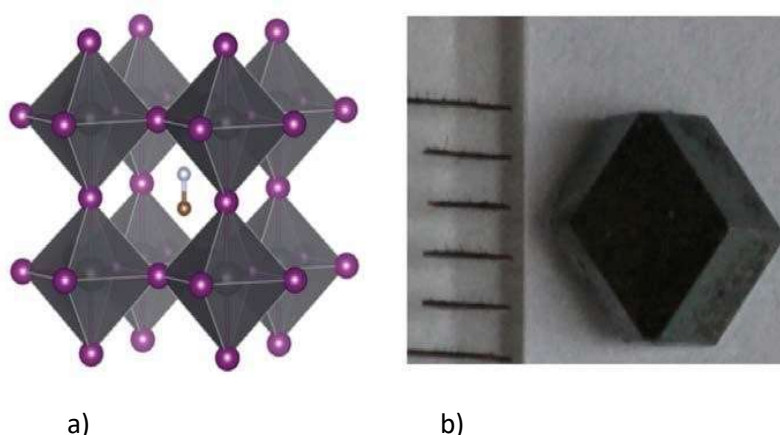


Figure I. 11 Maille de la double pérovskite ordonnée sur le site B ($\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_6$). Les cations sont situés au centre de chaque cellule.

I.16.6.2 Pérovskites hybrides

Le début d'une nouvelle ère dans les technologies optoélectroniques est apparu avec le développement récent de la pérovskite hybride (organique-inorganique). Une pérovskite hybride est un cristal formé de molécules contenant une partie organique et une partie inorganique (**figure II. 12**) [126]. La formule chimique du composé de base le plus connu dans le domaine photovoltaïque est $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Les premières études théoriques ont consisté à calculer la structure de bande de ce matériau en utilisant des techniques issues de la physique du solide [127], ces études ont alors propulsé les pérovskites hybrides dans le monde des Semiconducteurs.



Les matériaux pérovskites hybrides ont des caractéristiques exceptionnelles, notamment la grande mobilité des porteurs, la plage d'absorption spectrale réglable, les grandes longueurs de diffusion, ainsi que la simplicité et le coût abordable de la fabrication. Ces caractéristiques classent les pérovskites parmi les matériaux optoélectroniques les plus exceptionnels et compétitifs pour les applications photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les photodétecteurs, lasers et plus. De plus, leur polyvalence dans l'architecture des appareils et leur capacité à réaliser des dispositifs à performances relativement élevées via diverses techniques de traitement font de la pérovskite un matériau très prometteur pour diverses applications pratiques [128]. La montée en puissance de la pérovskite hybride a étonné la communauté photovoltaïque avec ses performances remarquables et ses progrès rapides au cours des cinq dernières années [129]. Ce matériau extraordinaire a connu un développement sans précédent, atteignant 20% d'efficacité de conversion d'énergie (PCE) dans les dispositifs photovoltaïques (PV) [130].

I.17 Applications des matériaux pérovskites

I.17.1 Ferroélectricité

Les pérovskites à base d'oxydes ont été historiquement les plus activement étudiées de la famille des pérovskites en raison de leurs propriétés ferroélectriques, magnétiques et supraconductrices supérieures [131]. La première structure de pérovskite à base d'halogénures a été observée dans les halogénures de plomb au césium (CsPbX_3) par Moller en 1958 [132]. La compréhension, la recherche et l'exploitation des propriétés ferroïques des oxydes de type pérovskite fascinent les chimistes et physiciens, et reste à nos jours un sujet important en science des matériaux. Ceci a des raisons non seulement d'études fondamentales, mais aussi d'applications technologiques tant actuelles que potentielles dans la conception des capteurs, des convertisseurs d'énergie, et des systèmes de stockage de données [131]. Le bon ajustement de la composition dans ces pérovskites révèle une large variété de propriétés électroniques, notamment capacitives, ferroélectriques, piézoélectriques, supraconductrices, métalliques, catalytiques et magnétiques [132]. Pendant que les propriétés ferroélectriques ont montré beaucoup d'effets bénéfiques en photovoltaïque, les grands gaps des oxyde-pérovskites limitent leur utilisation aux applications solaires, car elles n'utilisent que 8 à 20% du spectre solaire [133].

Les pérovskites ferroélectriques présentent des effets bénéfiques pour les applications PV car leur forte brisure de symétrie, due à la polarisation spontanée, peut améliorer la séparation des porteurs de charge lors de la photoexcitation. Et permet ainsi une durée de vie accrue du porteur et des tensions pouvant excéder le gap [134]. A leur tour, les pérovskites hybrides ont montré une polarisation électrique spontanée par l'intermédiaire de domaines ferroélectriques. Ils induisent des champs électriques internes qui peuvent aider à la séparation des porteurs de charge photo-excités, réduisant ainsi efficacement la recombinaison et facilitant l'extraction de la charge. La polarisation électrique spontanée découle de la migration du cation B de son emplacement central dans l'octaèdre BX_6 ce qui provoque une perturbation de la symétrie [134].

I.17.2 Diode électroluminescente (LED)

Les premières LEDs à base de pérovskites halogénées ont été présentées dans les années 90, les matériaux actifs étaient des structures lamellaires [135]. Plus récemment, les matériaux à base de pérovskites halogénées en structures colloïdales (nanocristaux, quantum dots, etc.) ont montré un plus fort potentiel. Le gap de ces matériaux est accordable. Ce qui a rendu

possible la réalisation des LEDs multicolores[135-137]. Parmi ces matériaux, le composé $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ et les composés bromés en général qui présentent des propriétés optiques particulièrement avantageuses. La figure I.13, montre un exemple de la réalisation des LED à base de pérovskite p-i-n. Grâce à des architectures et des procédés de fabrications simples, les composants basés sur des technologies proches des OLEDs (diodes organiques) sont prometteurs [138].

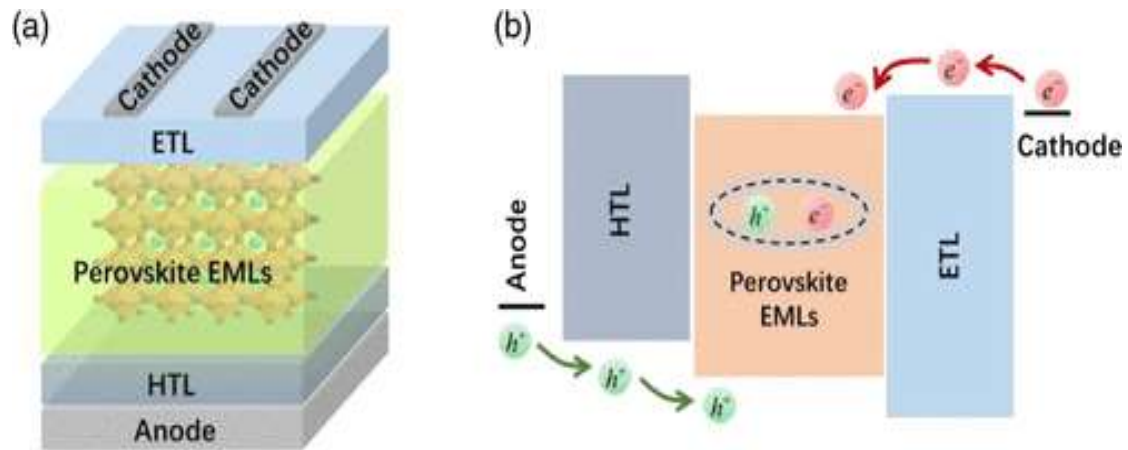


Figure I. 13 (a) Structure de dispositif commune des LED de pérovskite p – i – n. **(b)** Injection et transport de porteurs dans les LED de pérovskite p – i – n. HTL, couche de transport de trous ; EML, couche émettrice; ETL, couche de transport d'électrons.

I.17.3 Laser

Kondo et ses collaborateurs ont observé en 1998, pour la première fois, un effet laser dans des matériaux pérovskites. Ils ont observé une émission laser bi-excitonique sur le composé lamellaire de pérovskite $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ à une température de 16°K et sous pompage optique [139]. Vingt ans après, Zhu et ses collaborateurs ont réalisé des nanotubes à base de pérovskites tridimensionnelles [140]. Ces nanotubes possèdent une longueur d'onde d'émission accordable à température ambiante.

I.17.4 Cellules solaires

L'énergie solaire, ainsi que l'énergie éolienne, la biomasse, les marées et la géothermie sont en train de devenir des sources d'énergie alternatives pour notre planète dépourvue d'énergie. Parmi ces sources, l'énergie solaire est une énergie renouvelable et propre qui apporte une

réponse aux préoccupations croissantes suscitées par le réchauffement de la planète et les gaz à effet de serre provenant des combustibles fossiles. Au cours des dernières décennies, les cellules solaires en Si ont considérablement progressé, tant en termes de coût de production que d'efficacité [141]. Dans certaines régions du monde, cette énergie est fournie au réseau à des coûts compétitifs par rapport aux combustibles fossiles [142]. Les mélanges les plus récents sont les vapeurs déposées à partir de technologies à base de semi-conducteurs et de couches minces telles que le cuivre-indium-gallium-séléniure (CIGS), le CdTe [143], les cellules solaires organiques/inorganiques, les semi-conducteurs inorganiques ou les composites hybrides [144]. Par ce biais, ils impliquent les cellules solaires des deuxièmes et troisièmes générations et repoussent encore les frontières en ce qui concerne la facilité de traitement, l'efficacité, le coût et la stabilité grâce aux efforts de recherche soutenus réalisés au cours de la dernière décennie. Cela a abouti à la disponibilité des produits commerciaux de cette gamme de cellules solaires pour sélectionner les consommateurs dans l'électronique de puissance et les applications à faible consommation d'énergie dans les bâtiments. Pour les marchés plus vastes, le coût par watt doit être considérablement réduit pour être comparable à celui de l'électricité produite à partir de combustibles fossiles. Une augmentation considérable de l'efficacité et une réduction des coûts pour les technologies énergétiques sont justifiées. Les progrès récents dans l'assemblage de cellules solaires au silicium standard ont garanti l'intégration du photovoltaïque dans le mix énergétique principal, une prévision récente prévoyant qu'un tiers de la demande mondiale en électricité serait satisfaite par le photovoltaïque d'ici 2030 [144]. Les technologies des cellules solaires à base de silicium offrent une combinaison de propriétés telles que la facilité de passivation de surface, le faible coût, la dureté et la stabilité à haute température en ce qui ont fait des options privilégiées dans les applications photovoltaïques.

I.17.5 Application des oxydes pérovskite à base d'étain

Les oxydes de pérovskite inorganiques à base d'étain $ASnO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$) représentent une gamme prometteuse de candidats OTC qui suscitent un intérêt croissant en tant qu'alternative non toxique et écologique à leurs homologues à base de plomb $APbO_3$. Ce type des oxydes pérovskite sont également considérés comme des hôtes très attractifs pour le dopage, permettant une ingénierie facile des caractéristiques du matériau pur. De plus, ce type d'oxyde attractant est considéré comme une classe importante de matériaux à intégrer dans un large gamme d'applications, comme [145-148]:

- Une technologie céramique en tant que composants de matériaux diélectriques.

- Des détections de gaz, en tant que substrats pour les applications supraconductrices.
- Des électrodes dans des cellules solaires.

I.18 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons étudié en détail les différentes propriétés des matériaux TCO, delafossite et pérovskite, et plus particulièrement les propriétés optiques et électriques. De façon générale, Nous avons pu remarquer que les matériaux pérovskite et delafossite sont des matériaux semi-conducteurs à large bande interdite, se cristallisent généralement selon la structure cubique, orthorhombique, hexagonale et rhomboédrique. Ces éléments, présentent une bonne transmission optique et une excellente conductivité électrique.

Les OTC pérovskite et delafossite en couches minces seront les matériaux du 21^{ème} siècle, car ils représentent, grâce à leurs propriétés uniques, des matériaux ultimes. Ces propriétés optiques et électriques font d'eux de candidats prometteurs pour plusieurs applications spécialement dans les dispositifs optoélectronique et photovoltaïque.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les techniques expérimentales et les méthodes de calculs utilisées dans ce travail.

Référence :

- [1] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi conducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale deLyon(2003).
- [2] K. Daoudi « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel », Thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [3] Saâd Rahmane, Elaboration et caractérisation de couche mince par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse de doctorat, Université Mohamed Kheider - Biskra(2008).
- [4] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, Journal of Applied Physics, 42(7), p. 2911-2918, (1971).
- [5] S. Samson, C.G. Fonstad, Journal of Applied Physics, 44(10), p. 4618-4621, (1973).
- [6] D. Raviendra and J.K. Sharma, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 46(8), p.945-950, (1985).
- [7] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy,Thayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68(7), p. 1380-1389, (2007).
- [8] C. Kiliç and A. Zunger, Physical Review Letters, 88(9), p. 955011-955014, (2002).
- [9] A. Janotti and C.G. Van De Walle, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 76(16), (2007).
- [10] S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, E. Fortunato, and R. Ganesan, Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(1), p. 92-97,(2009).
- [11] M.F.A.M. Van Hest, M.S. Dabney, J.D. Perkins, D.S. Ginley, and M.P. Taylor, Applied

Physics Letters, 87(3), p. 1-3, (2005).

[12] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, Journal of Applied Physics, 83(5), p. 2631-2645, (1998).

[13] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, Journal of Applied Physics, 81(12), p. 7764-7772, (1997).

[14] V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. A. Guas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, and R. Martins, Thin Solid Couches, 427(1-2), p. 401-405, (2003).

[15] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, Vacuum, 64, p. 281-285, (2002).

[16] C. Terrier, J.P. Chatelon, and J.A. Roger, Thin Solid Couches, 295(1-2), p. 95-100, (1997).

[17] Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, ACS Nano, 3(6), p. 1373-1378, (2009).

[18] G. Korotcenkov, S.D. Hana, Materials Chemistry and Physics, 113, p. 756-763, (2009).

[19] M. Jiang, X. Liu, Applied Surface Science, 255, p. 3175-3178, (2008).

[20] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H.A. Ramazaniyan, Journal of Applied Physics, 83(2), p. 1049-1057, (1998).

[21] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, and M.G. Takwale, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66(10), p. 1779-1782, (2005).

[22] A. Ortiz, C. Falcony, J.A. Hernandez, M. Garcia, and J.C. Alonso, Thin Solid Couches, 293(1-2), p. 103-107, (1997).

[23] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 63(7), p. 0752051-0752057, (2001).

[24] T.M. Barnes, K. Olson, and C.A. Wolden, Applied Physics Letters, 86(11), p. 1-3, (2005).

[25] J.G. Lu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, Y.J. Zeng, B.H. Zhao, L.P. Zhu, Appl. Phys. Lett., 85(15), p. 31-34, (2004).

[26] J. Ni, X. Zhao, X. Zheng, J. Zhao, and B. Liu, Acta Materialia, 57(1), p. 278-285, (2009).

[27] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, and A.W. Sleight, International Journal of Inorganic Materials, 3(3), p. 265-270, (2001).

[28] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Nature, 389, p. 939-942, (1997).

[29] E. Elangovan, K. Ramamurthi, Applied Surface Science, 249, p. 183-196, (2005) Yoshida, Sadafumi. "Efficiency of Drude Mirror-Type Selective Transparent Filters for Solar Thermal Conversion." Applied Optics 17(1): (1978)145-50. 8, 9

[30] Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, MRS Bull. 25 (2000) 28.

[31] D.S. Ginley, C. Bright, MRS Bull. 25 (2000) 15.

[32] B.G. Lewis, D.C. Paine, MRS Bull. 25 (2000) 22.

[33] Kawazoe, H., H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, MRS Bull. 25 (2000) 28.

[34] T. Minami, MRS Bull. 25 (2000) 38.

[35] A.J. Freeman, K.R. Poeppelmeier, T.O. Mason, R.P.H. Chang, T.J. Marks, MRS Bull. 25 (2000) 45.

[36] R.G. Gordon, MRS Bull. 25 (2000) 52.

[37] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, MRS Bull. 25 (2000) 58.

[38] R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2631.

[39] O.N. Mryasov, A.J. Freeman, Phys. Rev. B. 64 (2001) 233111.

[40] C.M. Dai, C.S. Su, D.S. Chuu, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1879.

[41] X. Li, T. Gessert, C. DeHart, T. Barnes, H. Moutinho, Y. Yan, D. Young, M.

[42] G. Haacke, Annu. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 73.

[43] J. Garnier « Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).

- [44] I. Stambolova, K. Konstantinov, *Materials Chemistry and Physics*, 63, p. 104-108, (2000).
- [45] S.T. Shishiyanu, T.S. Shishiyanu,, *Sensors and Actuators B*, 107, p. 379-386, (2005).
- [46] A. Salehi, M. Gholizade, *Sensors and Actuators B*, 89, p. 173-179, (2003).
- [47] T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 69(1), p. 16-21, (2000).
- [48] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators: B. Chemical*,3(2), p.147-155, (1991).
- [49] A.F. Aktaruzzaman, G.L. Sharma, L.K. Malhotra, *Thin Solid Couches* 198 (1-2), pp. 67-74,(1991).
- [50] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D. C.Paine, *Conducting Oxides for Photovoltaics*, MRS Bulletin, vol. 32, (2007).
- [51] C. Jie, G. Xin-shi,, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 55, p. 323-329, (1998).
- [52] P. Jin, L. Miao, *Applied Surface Science*, 212-213, p. 775-781, (2003).
- [53] Z. Peng, Y. Wang, Y. Du, D. Lu, and D. Sun, *Journal of Alloys and Compounds*,480(2), p. 537-540, (2009).
- [54] G.A. Niklasson and C.G. Granqvist, *Journal of Materials Chemistry*, 17(2), p. 127-156, (2007).
- [55] D.R. Rosseinsky and R.J. Mortimer, *Advanced Materials*, 13(11), p. 783-793, (2001).
- [56] P.R. Somani and S. Radhakrishnan, *Materials Chemistry and Physics*, 77(1), p. 117-133, (2003).
- [58] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, *MRS Bulletin*, 25(8), p. 58-65, (2000).
- [59] J.Y. Lee, J.H. Lee, H. Seung Kim, C.-H. Lee, H.-S. Ahn, H.K. Cho, Y.Y. Kim, B.H.Kong, and H.S. Lee, *Thin Solid Couches*, 517(17), p. 5157-5160, (2009).
- [60] H. Ohta, K.-I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, and H. Hosono, *Applied Physics Letters*, 77(4), p. 475-477, (2000).ix
- [61] J.Z. Zhao, H.W. Liang, J.C. Sun, J.M. Bian, Q.J. Feng, L.Z. Hu, H.Q. Zhang, X.P.Liang, Y.M. Luo, and G.T. Du, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(19), (2008).
- [62] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Materials*, 4(1), p. 42-45, (2005).
- [63] O. Boussoum, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [64] K. Laga, « Etude et réalisation du semi conducteur Transparent SnO₂ par APCVD. Application Photovoltaïque ». Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,, (2003).
- [65] Marquardt, Ashmore et Cann, « *Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure* », *Thin Solid Couches*, vol. 496, 2006, p. 146.
- [66] « *Delafossite, a Cuprous Metaferrite from Bisbee, Arizona* », *American Journal of Science*, vol. 35, 1913, p. 290–294
- [67] Pabst, A., « *Notes on the Structure of Delafossite* », *American Mineralogist*, vol. 23, n^o 539–546, 1946
- [68] *Handbook of Mineralogy*, vol. III (Halides, Hydroxides, Oxides), Chantilly, VA, US, Mineralogical Society of America, 1997, PDF ([ISBN 0962209724](#))
- [69] Pabst, Adolf, « *Crystal Structure and Density of Delafossite* », *American Mineralogist*, vol. 20, 176–175 p. ,1938
- [70] Shannon, Rogers et Prewitt, « *Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO₂ delafossite compounds* », *Inorganic Chemistry*, vol. 10, n^o 4, (713 p. ,1971).
- [71] Jin et Chuamanov, « *Solution Synthesis of Pure 2H CuFeO₂ at Low Temperatures* », *RSC Advances*, vol. 6, n^o 31, 2016, p. 26392–26397.

- [72] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 719.
- [73] D.B. Rogers, R.D. Shannon, C.T. Prewitt, J.L. Gillson, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 723.
- [74] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 719.
- [75] A. Jacob, C. Parent, P. Boutinaud, G. Le Flem, J.-P. Doumerc, A. Ammar, M.Elazhari, M. Elaati, *Solid State Comm.* 103 (1997) 529.
- [76] M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin, H. Takei, *Phys. B.* 245 (1998) 157.
- [77] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, *J. Electroceram.* 4(2000) 407.
- [78] B.J. Ingram, T.O. Mason, R. Asahi, K.T. Park, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B.* 64(2001) 155114.
- [79] O.P.a.I. Riess, *Solid State Ionics.* 81 (1995) 29.
- [80] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature.* 389 (1997) 939.
- [81] H. Yanagi, S.-I. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4159.
- [82] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1790.
- [83] N.A. Ashmore, D.P. Cann, *J. Mater. Sci.* (in press) (2005)
- [84] H. Yagi, W.-S. Seo, K. Koumoto, *Key Eng. Mat.* 181-182 (2000) 63.
- [85] J. Tate, M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, T. Ulbrich, A.W. Sleight, K.A. Vanaja, R. Nagarajan, J.F. Wager, R.L. Hoffman, *Thin Solid Couches.* 411 (2002) 119.
- [86] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 265.
- [87] K. Isawa, Y. Yaegashi, M. Komatsu, M. Nagano, S. Sudo, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 3457.
- [88] B.J. Ingram, G.B. Gonzalez, T.O. Mason, D. Shahriari, A. Barnabè, D. Ko, K. Poppelmeier, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5616.
- [89] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* B25 (1969) 925.
- [90] B.J. Ingram, B.J. Harder, N.W. Hrabe, T.O. Mason, K. Poppelmeier, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5623.
- [91] R.B. Gall, N.A. Ashmore, M.A. Marquardt, X. Tan, D.P. Cann, *J. Alloy Compd.* 391 (2005) 262.
- [92] X. Nie, X.N. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 066405.
- [93] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3192.
- [94] S.B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1232.
- [95] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1583.
- [96] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature.* 389 (1997) 939.
- [97] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *MRS Bull.* 25 (2000) 28.
- [98] H. Yanagi, S.-I. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4159.
- [99] H. Yanagi, K. Ueda, S. Ibuki, T. Hase, H. Hosono, H. Kawazoe. *Materials Research Society Symposium.* (2000) 235.
- [100] T. Otabe, K. Ueda, A. Kudoh, H. Hosono, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 71(1998) 1036.
- [101] X. Nie, X.N. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 066405.
- [102] H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.* 26 (2001) 997.
- [103] H. Yanagi, K. Ueda, S. Ibuki, T. Hase, H. Hosono, H. Kawazoe. *Materials Research Society Symposium.* (2000) 235.
- [104] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1583.
- [105] R.E. Stauber, P.A. Parilla, J.D. Perkins, D.S. Ginley. *Materials Research Society Symposium.* (2000) 265.

- [106] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, J. Appl. Phys. 89 (2001) 1790.
- [107] E. Ito and Y. Matsui, "Synthesis and crystal-chemical characterization of MgSiO₃ perovskite," *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 38, no. 2, pp. 443–450, 1978.
- [108] S. H. Shim, T. S. Duffy, and G. Shen, "Stability and structure of MgSiO₃ perovskite to 2300-kilometer depth in Earth's mantle," *Science*, vol. 293, no. 5539, pp. 2437–2440, 2001.
- [109] M. Murakami, "Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO₃," *Science (80-.)*, vol. 304, no. 5672, pp. 855–858, 2004.
- [110] J. hao, N. L. Ross, and J. Angel, "Tilting and distortion of CaSnO₃ perovskite to 7 GPa determined from single-crystal X-ray diffraction," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 31, no. 5, pp. 299–305, 2004.
- [111] S. Sasaki, C. T. Prewitt, and C. Liebermann, "The crystal structure of CaGeO₃ perovskite and the crystal chemistry of the GdFeO₃-type perovskites," *Am. Mineral.*, vol. 68, no. 11–12, pp. 1189–1198, 1983.
- [112] N. L. Ross and J. Angel, "Compression of CaTiO₃ and CaGeO₃ perovskites," *Am. Mineral.*, vol. 84, no. 3, pp. 277–281, 1999.
- [113] E. Cohen, "Origin of ferroelectricity in perovskite oxides," *Nature*, vol. 358, no. 6382, pp. 136–138, 1992.
- [114] B. G. Kim, S. M. Cho, T. Y. Kim, and H. M. Jang, "Giant dielectric permittivity observed in Pb-based perovskite ferroelectrics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 15, pp. 3404–3406, 2001.
- [115] J. G. Bednorz and A. Müller, "Possible High T_c Superconductivity in the Ba — La — Cu — O System," vol. 193, pp. 267–271, 1986.
- [116] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 9, pp. 908–910, 1987.
- [117] C. Moure and O. Peña, "Recent advances in perovskites: Processing and properties," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 43, no. 4, pp. 123–148, 2015.
- [118] Emmanuelle DELEPORTE ' LES PÉROVSKITES HYBRIDES : des excitons sur mesure pour l'optoélectronique' Laboratoire Aimé Cotton, ENS Paris-Saclay. <https://doi.org/10.1051/photon/20178740>
- [119] J. Even, L. Pedesseau, J.-M. Jancu, C. Katan, *Phys. Rev. B* 86, 205301 (2012).
- [120] H. Diab, G. Trippé-Allard, F. Lédée, K. Jemli, C. Vilar, G. Bouchez, V.L.R. Jacques, A. Tejada, J. Even, J.S. Lauret, E. Deleporte, D. Garrot, *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 5093–5100 (2016).
- [121] Xiangye Liu et al. 2015 –Organic-inorganic halide perovskite-based solar cells – revolutionary progress in photovoltaics|| *Inorganic Chemistry Frontiers* 2 315-335.
- [122] Nam-Gyu Park 2015 –Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology|| *Materials Today* 18 (2) 65-75.
- [123] Research Cell efficiency Records 2015 NREL.
- [124] Pena M. A. & Fierro J. L. 2001 –Chemical structures and performance of perovskite oxides|| *Chemical Reviews* 101 (7) 1981-2017.

- [125] Moller C. K. 1958 –Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbohalides|| Nature **182** 1436.
- [126] Filip Marina R. & Giustino Feliciano 2018 –The geometric blueprint of perovskites|| PNAS **15** (21) 5397-5402.
- [127] Frost J. M. et al. 2014 –Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells|| Nano Letters **14** 2584-2560.
- [128] Grinberg I. et al. 2013 –Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials|| Nature **503** 509-512.
- [129] Era, M.; Morimoto, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. Organic-Inorganic Heterostructure Electroluminescent Device Using a Layered Perovskite Semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄. Appl. Phys. Lett. **1994**, *65* (6), 676–678.
- [130] Mitzi, D. B.; Chondroudis, K.; Kagan, C. R. Organic – Inorganic Electronics. IBM J. RES. DEV. **2001**, *45* (1), 29–45.
- [131] Tan, Z.-K.; Moghaddam, R. S.; Lai, M. L.; Docampo, P.; Higler, R.; Deschler, F.; Price, M.; Sadhanala, A.; Pazos, L. M.; Credginton, D.; et al. Bright Light Emitting Diodes Based on Organometal Halide Perovskite. Nat. Nanotechnol. **2014**, *9* (9), 687–692.
- [132] Kumawat, N. K.; Dey, A.; Narasimhan, K. L.; Kabra, D. Near Infrared to Visible Electroluminescent Diodes Based on Organometallic Halide Perovskites: Structural and Optical Investigation. ACS Photonics **2015**, *2* (3), 349–354.
- [133] Li, G.; Tan, Z. K.; Di, D.; Lai, M. L.; Jiang, L.; Lim, J. H. W.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix. Nano Lett. **2015**, *15* (4), 2640–2644.
- [134] Gao, J. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells—Recent Advances and Future Trends. Curr. Opin. Electrochem. **2018**, *7* (d), 87–94.
- [135] Meier, S. B.; Tordera, D.; Pertegás, A.; Roldán-Carmona, C.; Ortí, E.; Bolink, H. J. Light-Emitting Electrochemical Cells: Recent Progress and Future Prospects. Mater. Today **2014**, *17* (5), 217–223.
- [136] Kondo, T.; Azuma, T.; Yuasa, T.; Ito, R. Biexciton Lasing in the Layered Perovskite-Type Material (C₆H₁₃NH₃)₂PbI₄. Solid State Commun. **1998**, *105* (4), 253-255.
- [137] Zhu, H.; Fu, Y.; Meng, F.; Wu, X.; Gong, Z.; Ding, Q.; Gustafsson, M. V.; Trinh, M. T.; Jin, S.; Zhu, X. Y. Lead Halide Perovskite Nanowire Lasers with Low Lasing Thresholds and High Quality Factors. Nat. Mater. **2015**, *14* (6), 636–642.
- [138] Yang S. Y. et al. 2010 –Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices|| Nature **5** 143-147.
- [139] Cunningham Nick –Energy costs: Renewables close in on fossil fuels, challenging on price|| OIL PRICE.COM <https://eu.usatoday.com/story/money/energy/2018/04/04/energy-costs-renewables-close-fossil-fuels-challenging-price/485210002/>.
- [140] Song Xiangbo et al. 2014 –A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells|| International Journal of Photoenergy **2014** 613173.
- [141] Xu W. et al. 2017 — Efficient Organic/Inorganic Hybrid Solar Cell Integrating Polymer Nanowires and Inorganic Nanotetrapods || Nanoscale Resarch Letters **12** 11.

- [142] Wehrmann Benjamin 2020 –Solar power in Germany – output, business & perspectives|| *Journalism for the energy transition* <https://www.cleanenergywire.org/factsheets/solar-power-germany-output-business-perspectives>
- [143] Ahmed M. I., Habib A. & Javaid S. S. 2015 –Perovskite Solar Cells: Potentials, Challenges, and Opportunities|| *International Journal of Photoenergy* **2015** 592308.
- [144] Boschloo Gerrit 2017 –Simple additive in cobalt electrolyte improves the efficiency of dye-sensitized solar cells by 2% units|| *Dyenameo blog* https://dyenameo.se/dyenameo_blog.php.
- [145] H. Guo, H. Chen, H. Zhang, X. Huang, J. Yang, B. Wang, Y. Li, L. Wang, X. Niu and Z. Wang, Low-temperature processed yttrium doped SrSnO₃ perovskite electron transport layer for planar heterojunction perovskite solar cells with high efficiency, *Nano Energy*, 2019, 59, 1–9.
- [146] H. Guo, H. Zhang, J. Yang, W. Gong, H. Chen, H. Wang, X. Liu, H. Feng, X. Niu and Y. Zhao, Lanthanum-Doped Strontium Stannate for Efficient Electron- Transport Layers in Planar Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(7), 6889–6896.
- [147] C. W. Myung, G. Lee and K. S. Kim, La-doped BaSnO₃ electron transport layer for perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 23071–23077.
- [148] S. S. Shin, E. J. Yeom, W. S. Yang, S. Hur, M. G. Kim, J. Im, J. Seo, J. H. Noh and S. Il Seok, Colloidally prepared La-doped BaSnO₃ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells, *Science*, 2017, 356, 167–171.

Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces et méthodes de calculs

II.1 Introduction

De nombreuses méthodes sont utilisées pour le dépôt de couches minces des oxydes transparents conducteurs et les chalcogénures. Ces techniques de dépôt se distinguent traditionnellement par deux grandes méthodes : les méthodes chimiques, qui sont basées sur des réactions chimiques entre précurseurs dans la phase liquide ou la phase vapeur et les méthodes physiques qui se repartie en deux grandes catégories : la pulvérisation cathodique et l'évaporation. L'expérience montre qu'il n'existe pas un procédé universel pour le dépôt des couches minces, car chacune d'entre elle présente des avantages et des inconvénients. Plusieurs de ces procédés ont été développés pour améliorer les avantages et réduire les inconvénients afin d'améliorer la qualité des couches élaborés et donc il apparait plusieurs variantes. La **figure II.1** résume les différents classements des méthodes d'élaboration des couches minces.

Les caractéristiques des couches des oxydes transparents conducteurs et les chalcogénures sont propres à chaque technique de dépôt. Le choix d'une technique de dépôt se fait en fonction de l'application voulue.

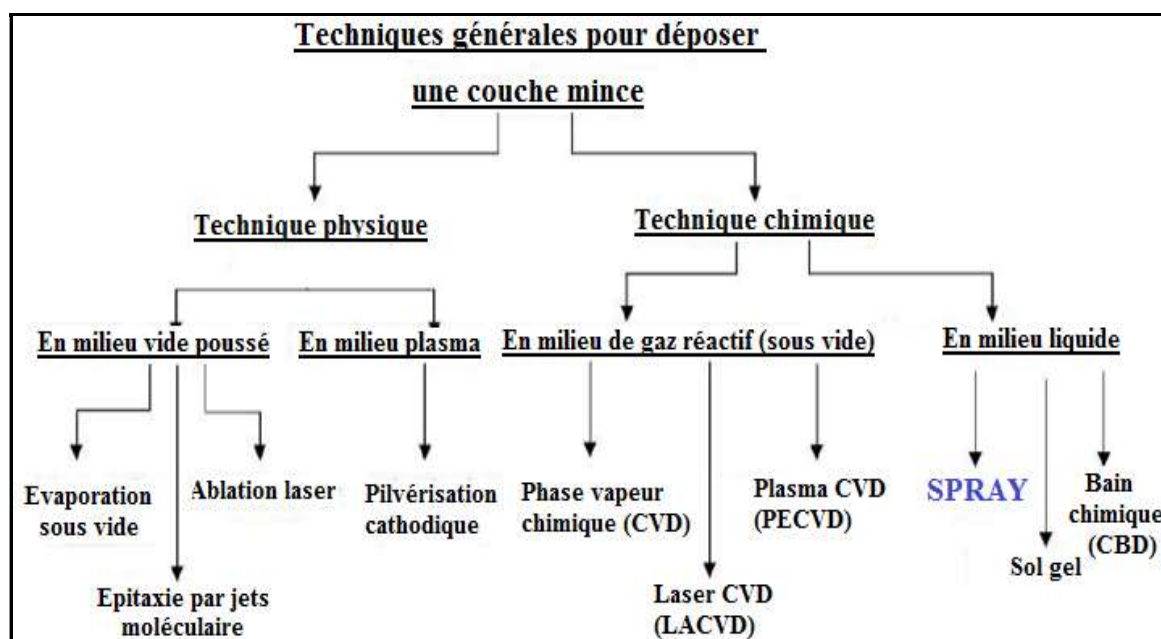


Figure II. 1 Classement schématique des différentes méthodes de l'élaboration des couches minces.

Dans ce chapitre, nous décrivons en premier lieu la méthode utilisée pour la synthèse de nos couches minces en l'occurrence la pulvérisation chimique réactive (spray). Ce choix est fondé sur le fait que cette méthode est non seulement simple à réaliser et peu coûteuse, mais elle permet en plus d'obtenir des couches de bonne qualité. Ensuite, nous présenterons,

également, les différentes conditions sous lesquelles les dépôts ont été réalisés. Enfin, nous exposerons le principe et l'intérêt des différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour étudier les différentes propriétés de nos couches.

II.2 Pulvérisation chimique réactive en phase liquide «Spray»

Ce travail porte sur le dépôt de couches minces des oxydes transparents conducteurs et les chalcogénures par la technique « Spray ». Nous allons expliquer dans cette partie le fonctionnement de ce procédé. Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages : une élaboration en continu de grandes surfaces et un contrôle plus facile de la stœchiométrie du composé final, ainsi que la non utilisation du vide.

II.2.1 Principe

Ce procédé d'élaboration promu en 1966 par R.R. Chamberlin et J.S. Skarman [1]. Elle consiste à pulvériser, sous forme de fines gouttelettes, sur un substrat préalablement chauffé une solution de réactifs contenant tous les éléments capables de se recombinaison pour former le composé désiré. Une réaction aura lieu sous l'effet de la température, et par conséquent, la formation d'un dépôt sur le substrat. À des températures assez élevées, certains produits de la réaction seront immédiatement évaporés (éléments volatils).

Les composés typiques de ce système sont un pulvérisateur (atomiseur), une solution de précurseur, et un porte substrat chauffant (**Figure II.2**). En effet, il existe trois types d'atomiseurs qui sont fréquemment utilisés pour la génération d'aérosols :

- Un atomiseur **pneumatique** d'aérosol utilise l'énergie d'un gaz comprimée pour disperser un jet liquide. Le diamètre des gouttelettes est un peu plus grand que celui obtenu par un atomiseur ultrasonique.

- Un atomiseur **électrostatique** peut fonctionner de deux façons : soit par la génération ultrasonique en appliquant une différence de potentiel pour charger électrostatiquement les gouttelettes, soit par la génération directe d'aérosol en appliquant directement la différence de potentiel à la buse de pulvérisation. Le diamètre des gouttelettes générées dans ce cas est un peu plus maîtrisé car il est en fonction des propriétés électriques de la solution chimique employée.

- Un atomiseur **ultrasonique** d'aérosol crée un brouillard en soumettant la solution chimique initiale à des ondes courtes générées souvent par un matériau piézoélectrique. La taille des gouttelettes est souvent distribuée avec des diamètres allant de 1 à 10 μm .

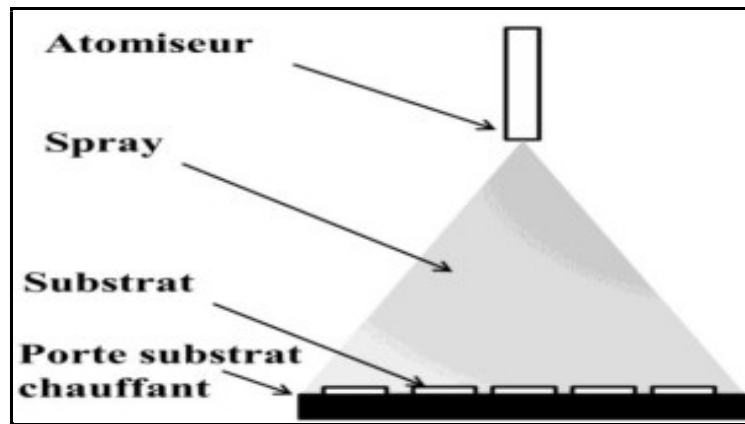


Figure II. 2 Schéma d'un équipement de dépôt par spray.

Cependant, l'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'aérosol généré. En effet, une évaporation trop lente ou trop rapide des gouttelettes pulvérisées entraîne une réaction des précurseurs non désirée, telle que la formation de poudre ou des particules de sels, ce qui influe sur les propriétés de dépôt. La clé est de comprendre la base des différents processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément lors de la formation de la couche afin d'améliorer la qualité de nos couches.

II.3 Processus engagés dans le dépôt des couches minces

Le dépôt des couches minces peut être divisé en trois étapes principales : génération d'aérosols, transports de l'aérosol résultant et la décomposition des précurseurs sur le substrat chaud. **La génération d'aérosols** ou l'atomisation de la solution se fait par l'une des méthodes décrites ci-dessus. Selon les conditions expérimentales au niveau de l'injection, divers modes de pulvérisation sont obtenus conduisant ainsi à des gouttelettes de différents diamètres. Pendant **le transport d'aérosols**, la trajectoire des fines gouttelettes et leurs sites d'évaporations sont influencés par des forces qui s'exercent sur eux. On peut citer, entre autres, les forces gravitationnelles et thermophorétiques [2,3]. Sous l'action de ces forces, l'aérosol peut subir plusieurs processus de décomposition. La maîtrise de ces processus de **décomposition chimique des précurseurs** est une étape essentielle pour former la couche

mince sur le substrat. Selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus peuvent se produire (**Figure II.3**).

Si cette évaporation a lieu trop tard lors de la pulvérisation, les gouttelettes de l'aérosol atteignent le substrat à l'état liquide, cela correspond au cas (I). Ce cas correspond au principe spray. Généralement, les dépôts par spray doivent être d'une manière séquentielle pour obtenir de bons résultats. Le cas (II) et (III) sur la **figure II.3** présentent une évaporation au bon moment du solvant et/ou des précurseurs avant d'atteindre la surface chaude du substrat. En effet, la réaction chimique n'a pas lieu en phase gazeuse dans le cas (II). En ce qui concerne le cas (III), il est équivalent au procédé CVD avec la facilité de dépôt de spray. Cette technique de dépôt est appelée spray-CVD, c'est-à-dire l'acheminement des précurseurs sous forme d'aérosol, suivie d'une réaction chimique en phase vapeur qui conduit à la formation du dépôt. On note que le cas (III) peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray, car la température du substrat est souvent insuffisante pour la vaporisation d'un précurseur. En outre, si l'évaporation a lieu trop tôt, la réaction chimique peut s'amorcer avant que le précurseur n'ait atteint le substrat. Cela conduit à la formation de fines particules qui se déposent ensuite sur le substrat. Le dépôt obtenu dans ce cas est poreux et possède une faible adhérence au substrat. Cette situation correspond au cas (IV).

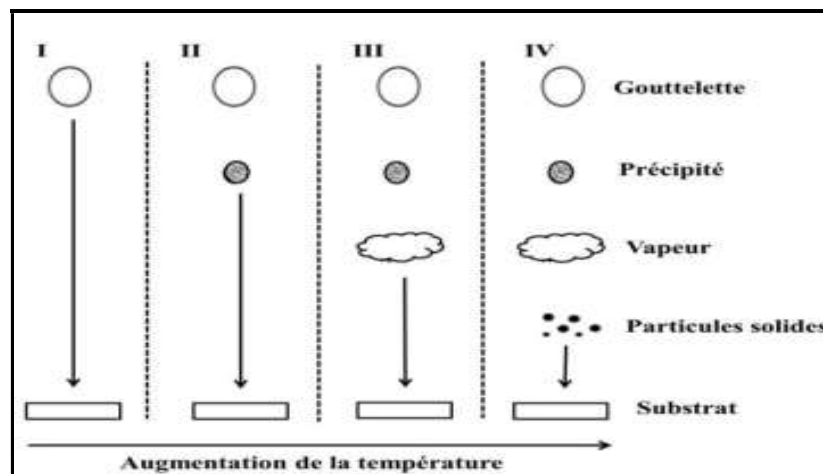


Figure II. 3 Description des processus de décomposition de la solution précurseur avec l'augmentation de la température du substrat.

De plus, dans ces processus la nature cristalline des couches minces déposées sera également impactée par la valeur de la température maintenue au niveau du substrat sur laquelle elle se dépose. Généralement :

- les couches **monocristallines** sont obtenues à hautes températures, avec des faibles vitesses de dépôt. Il faut utiliser aussi, un substrat possédant une maille cristalline adaptée pour la croissance des monocristaux ;

- les couches **amorphes** sont généralement obtenues à faibles températures, avec des vitesses de dépôts importantes ;

- les couches **polycristallines** sont quant à elles obtenues à des températures et des vitesses de dépôts intermédiaires.

II.4 Equipement du montage réalisé

L'appareil utilisé a été monté au laboratoire de physique des matériaux (LPM) de la faculté des sciences de Rabat. Ce dispositif, dont nous avons contribué à l'entretien, est logé dans une hotte inspirante qui permet l'évacuation des gaz toxiques issus des produits de la réaction. Le schéma du principe du système de dépôt est montré sur la **figure II.4**. Il est composé de :

- **Système de chauffage** : il est constitué d'une plaque fabriquée en verre Ceran qui est une matière résistante aux produits chimiques abrasifs. Elle est placée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée qui est insérée à l'intérieur d'une cuvette métallique. De plus, elle est équipée d'un système de régulation, dont le rôle est de minimiser les écarts de température à l'équilibre provoqué par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur. Cette température consigne peut-être fixée de la température ambiante jusqu'à 450 °C. Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple (Chromel - Alumel), placé sur la plaque chauffante et relié à un multimètre permettant ainsi le suivi de la température des substrats au cours de la pulvérisation.

- **Système de pulvérisation (ou Gicleur)** : le gicleur utilisé est un atomiseur pneumatique en lucite qui est une matière plastique résistante aux attaques chimiques provoquées par la solution utilisée. Ce gicleur comprend deux entrées, l'une pour la solution et l'autre pour le gaz porteur (air), qui se joignent au niveau de la buse du gicleur assurant ainsi la pulvérisation de la solution en fines gouttelettes. Pour ce faire, une pression suffisante doit être appliquée au niveau du gicleur. Ceci est assuré en réglant le débit de la solution et de l'air des pompes doseuses utilisées.

- **Thermocouple de contrôle:** Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un voltmètre permettant ainsi le contrôle et le suivi de la température des substrats.

- **Système de recuit :** Les oxydes pérovskite et delafossite sont formée dans une température intermédiaire (800-900 °C). Donc, les échantillons sont placés dans un four de recuit a une température entre 800-850 °C pour une durée de 2 heures afin de former la phase correcte.

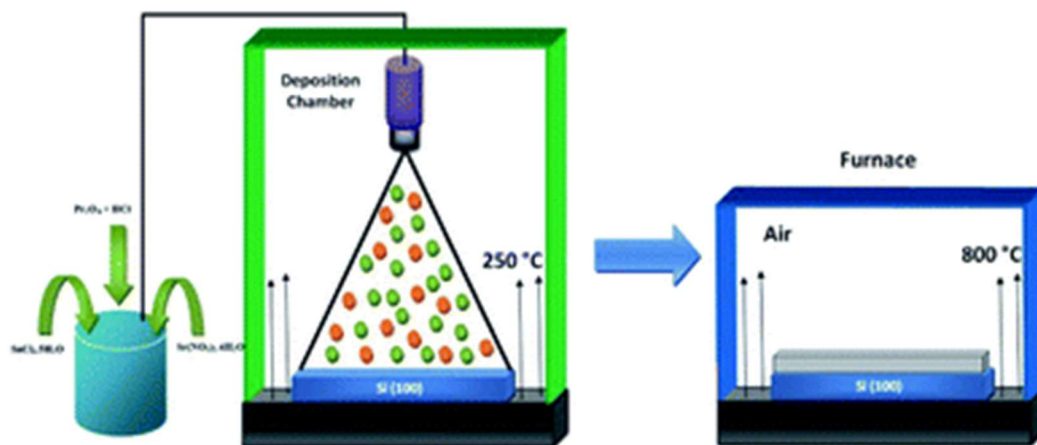


Figure II. 4 Schéma de la technique de pulvérisation spray ultrasonique.

II.5 Paramètres du dépôt

Les propriétés de la couche mince déposée par la technique spray dépendent de plusieurs paramètres tels que, la nature des précurseurs et leur concentration dans la solution, les solvants utilisés, le type de substrat utilisé, la température de dépôt, la distance gicleur-substrat, le débit de la solution, le débit de l'air, la vitesse du système d'entraînement, etc.

Précurseurs :

Le choix des précurseurs doit satisfaire un certain nombre de conditions. Ils doivent être stables à basse température et ne pas être oxydés à l'air ou en présence de vapeur d'eau. Ils doivent avoir une température de décomposition en dessous de 500 ° C et être solubles dans l'eau distillée.

Solvant :

Pour éviter la précipitation de la solution, le choix du solvant est très important pour obtenir une solution homogène et limpide. Le solvant ne doit pas être inflammable pour éviter la combustion lors de la synthèse.

Température :

La température du substrat est le paramètre le plus important qui détermine les propriétés structurales, optiques et électriques de la couche déposée. Son contrôle est donc fondamental.

II.6 Étapes de déposition les couches minces

Nous allons décrire en détails les conditions et les étapes de préparation de nos échantillons par spray ultrasonique.

- ✓ Préparation et nettoyage des substrats
- ✓ Préparation des solutions
- ✓ Déposition des couches
- ✓ Traitement thermique (Recuit)
- ✓ Sulfuration

II.7 Procédure expérimentale

II.7.1 Choix du précurseur

Avant de commencer l'étude, une recherche bibliographique a été effectuée pour sélectionner les meilleures valeurs de certains paramètres à utiliser. Tout d'abord, nous avons cherché les différents précurseurs utilisés pour les dépôts de ASnO_3 (A= Ba, Ca et Sr), et de CuBO_2 (B= Métal de transition). Selon la littérature, les plus répandus sont les précurseurs à base chlorure ou nitrate comme : Nitrate de baryum, de calcium et de strontium ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) ; chlorure de l'étain (IV) pentahydraté ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); monochlorure de cuivre CuCl et trichlorure de fer, cobalt, indium...etc.[4-9].

II.7.2 Choix du solvant

Pour éviter une précipitation de la solution, le choix du solvant est très important pour obtenir une solution homogène et limpide. Le solvant ne doit pas être inflammable pour éviter la combustion lors de la synthèse. Le solvant est choisi en fonction de la nature du précurseur. Beaucoup de solvants ont été employés pour le dépôt des couches minces des oxydes transparents conducteurs tels que l'acide chlorhydrique HCl [10-13], l'acide nitrique [12,14], ou l'eau (désionisée ou distillée) [11,15,16]. Dans ce travail, nous avons utilisé les trois solvants.

II.7.3 Préparation de la solution de départ

Dans ce travail, nous avons préparé plusieurs solutions pour étudier le dopage, l'effet de la température de recuit et de sulfuration. Les préparations sont effectuées avec une balance d'une précision de $\pm 10^{-4}$ g. Les solutions sont préparées, selon les étapes suivantes :

- Peser la masse de soluté nécessaire dans une coupelle ;
 - Mettre le contenu dans un bécher de volume $V=20$ mL;
 - Rincer la coupelle avec le solvant, en le faisant couler dans le bécher, afin de récupérer tous les cristaux.
- ✓ Préparation des solutions de pérovskite et delafossite non dopée et dopée par des éléments terre rare et alcaline.

Des solutions homogènes nécessaires pour l'élaboration des oxydes pérovskite et delafossite non dopées et dopées 3, 4 et 7 at%, ont été préparées en dissolvant les précurseurs avec la concentration 0.02 mol/L dans le même volume du solution (25 mL) composé de 20 mL d'eau distillé et de 5 mL de solvant. Les masses des précurseurs sont calculées en premier en utilisant la relation (II-1).

La masse du précurseur X est calculée par la relation suivante :

$$m(X) = C \times V \times M \quad \text{(II-1)}$$

Où m, C, V et M sont respectivement la masse de X, sa concentration, le volume du solvant et sa masse molaire. D'après la relation (II-1), on a par exemple :

$$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.02 \times 0.02 \times 236.15 = 0.0944 \text{ g} \quad \text{(II-2)}$$

Pendant pour calculer la masse du dopant ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), il faut déterminer tout d'abord sa concentration en utilisant le rapport molaire :

$$\frac{[\text{Nd}]}{[\text{Ca}]} = x \text{ at}\% \quad \text{(II-3)}$$

Dans le cas de 3 at% Mg, la concentration molaire de Nd est:

$$[\text{Nd}] = 0.03 \times [\text{Ca}] = 0.03 \times 0.02 = 0.0006 \text{ mol/L} \quad \text{(II-4)}$$

La masse de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de concentration 0.0006mol/L est déterminée en utilisant la relation (II-5):

$$m(\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.0006 \times 0.02 \times 330.25 = 0.0039 \text{ g} \quad (\text{II-5})$$

Pour le reste des concentrations, la détermination de la masse de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ se fait de la même façon que celle utilisée pour 3 at% Nd (voir **tableau II.1**).

Echantillon	CaSnO ₃ : x at% Nd	m(Nd(NO ₃) ₃) (g)	Volume totale (mL)	
			V _{eau} (mL)	Acide (mL)
CaSnO ₃	0	0	20	5
CNSO3	3	0.0039	20	5
CNSO5	5	0.0066	20	5

Tableau II. 1 Composition de la solution de départ contenant différentes concentrations de Nd.

Une fois la masse de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et du dopant sont déterminés, une solution contenant les deux précurseurs est préparée. Les mêmes étapes de préparation de la solution sont suivies pour chaque dépôt.

✓ Préparation de la solution de SrSnO_3 dopée à Pr

Nous avons suivi le même procédé pour préparer une solution (0.02 mol/L) à base (0,02M) de nitrate de strontium tetrahydraté ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.995% pureté) et (0,02M) de chlorure d'étain (IV) pentahydraté ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99% pureté), qui ont été dissous dans un volume de 25 mL (20 mL d'eau distillée + 5 mL de HCl). La masse m d'oxyde praséodyme utilisée pour la préparation de la solution est calculée de façon à obtenir le taux de dopage voulu. Nous avons préparé pour ce travail trois solutions à des taux de dopage de: 3, 5 et 7 at%. En utilisant la relation (II-5), les différentes masses de Pr sont calculées et résumées dans le **tableau II.2**.

Echantillon	SrSnO ₃ : x at% Pr	m(Pr ₂ O ₃) (g)	Volume totale (mL)	
			V _{eau} (mL)	HCl (mL)
SrSnO ₃	0	0	20	5
SPSO3	3	0.0039	20	5
SPSO5	5	0.0065	20	5
SPSO7	7	0.0092	20	5

Tableau II. 2 Composition de la solution de départ contenant différentes concentrations de Pr.

- ✓ Préparation de la solution de CuFeO_2 non dopée et dopée à Sr

Une démarche similaire est suivie pour préparer une solution (0.02 mol/L) à base de trichlorure de fer FeCl_3 et du monochlorure de cuivre (CuCl), qui ont été dissous dans un volume de 25 mL (20 mL d'eau distillée + 5 mL d'acide nitrique). La masse m de strontium utilisée pour la préparation de la solution est calculée de façon à obtenir le taux de dopage voulu. Nous avons préparé pour ce travail trois solutions à des taux de dopage de : 0, 3 et 5 at%. En utilisant la relation (II-1), les différentes masses de Sr sont calculées et résumées dans le **tableau II.4**.

La masse de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ est calculée par la relation (II-6):

$$m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 0.0006 \times 0.02 \times 211.63 = 0.0025\text{g} \quad (\text{II-6})$$

Echantillon	CuFeO ₂ : x at% Sr	m(Sr(NO ₃) ₂) (g)	Volume totale (mL)	
			V _{eau} (mL)	Acide (mL)
CuFeO ₂	0	0	20	5
CRFO3	3	0.0025	20	5
CRFO5	5	0.0042	20	5

Tableau II. 3 Composition de la solution de départ contenant différentes concentrations de Sr.

- ✓ Préparation de la solution de CaSnS_3

Nous avons suivi le même cheminement pour préparer une solution (0.02 mol/L) à base de (0,02M) nitrate de calcium tétrahydraté ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.995% pureté) et (0,02M) de chlorure d'étain (IV) pentahydraté ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99% pureté), qui ont été dissous dans un volume de 20 mL d'eau distillée. Après la préparation des couches mince oxydes, ils sont placés dans un four tubulaire pour le processus de sulfuration. Nous avons pu transformer la phase de pérovskite oxyde (CaSnO_3) à la phase pérovskite chalcogénures (CaSnS_3) par un traitement de sulfuration à 500°C dans un four tubulaire.

Les valeurs massiques des précurseurs sont calculées et résumées dans le **tableau II.5**.

Echantillon	m(Ca(NO ₃) ₂) (g)	m(SnCl ₄) (g)	Volume totale (mL)	
			V _{eau} (mL)	caa (mL)
CaSnS ₃	0.0656	0.1042	20	5

Tableau II. 4 Composition de la solution de départ contenant différentes concentrations de Ca et Sn.

Toutes les solutions préparées dans ce travail sont ensuite soumises à une agitation magnétique pendant 1h à la température de 60°C.

II.8 Préparation du substrat

II.8.1 Choix du substrat

La réalisation des couches de SrSnO₃, CaSnO₃, CuFeO₂ et CaSnS₃ a été effectuée sur des substrats de quartz et Si(100). Ce choix est dû à trois raisons :

- Ils supportent les températures élevées,
- Ils s'adaptent bien à la caractérisation optique de nos couches,
- Ils possèdent des bons coefficients de dilatation thermique ($\alpha_{\text{Silicium}} = 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{quartz}} = 5.5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), ce qui permet de minimiser les contraintes à l'interface couche substrat.

II.8.2 Procédure de nettoyage des substrats

Avant de réaliser chaque dépôt, il faut tout d'abord vérifier à l'oeil nu que la surface du substrat ne comporte, ni rayure, ni défaut de planéité. Ensuite, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats pour éliminer les impuretés (graisse, poussière ...) collectés après leur fabrication et pendant leur stockage. Cette étape est très importante pour l'obtention des couches de bonne qualité, car la moindre impureté peut être piégée dans la couche, ce qui va modifier ou détériorer ses propriétés. Pour ce faire, ces substrats sont tout d'abord coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant, en différentes tailles selon la technique de caractérisation qui va être utilisée. Ensuite, ces substrats vont être nettoyés en utilisant un détergent, puis rincés à l'eau distillée. Ils sont trempés après dans un béccher contenant de l'acétone et éthanol pendant environ une dizaine de minutes. Ils sont rincés une seconde fois avec l'eau distillée et sont trempés de nouveau pendant 10 minutes dans un bain d'alcool (éthanol ou méthanol). Après les avoir sortis, ils sont rincés à l'eau distillée et séchés avec un séchoir.

II.9 Procédure de dépôt

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des solutions et des substrats, et se présente en plusieurs étapes.

Après l'opération de nettoyage des substrats, ces derniers sont placés sur une plaque chauffante dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats, la plaque est chauffée progressivement de la température ambiante jusqu'à la température de dépôt souhaitée. Une fois cette température est atteinte, on fixe le débit de la solution et on commence le dépôt. Les gouttelettes générées sont pulvérisées sur les substrats chauffés qui provoquent l'évaporation du solvant et la décomposition des précurseurs thermiquement pour former la couche mince désirée. À la fin du processus de dépôt, on arrête le système de pompage et le chauffage des substrats. On laisse les substrats refroidir au-dessus de la plaque chauffante jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter le choc thermique qui risque de casser les échantillons, enfin on récupère les échantillons. On note que les travaux expérimentaux réalisés dans ce travail confirment les propriétés suivantes sur la technique spray :

- Un large choix de précurseurs.
- L'obtention de plusieurs échantillons dans une seule synthèse.
- Une bonne adhérence du dépôt sur les couches.
- Une faible consommation de l'énergie.

II.9.1 Traitement thermique

Après le dépôt, quelques échantillons obtenus vont subir des recuits sous aire dans un four à une température de 800-850 °C, pendant 1h. Le choix de cette température est dû à la nature du substrat utilisé à savoir le quartz et le silicium qui ne se déforme pas à des températures élevées. Aussi, afin d'éviter la dégradation de la cristallinité des couches. Le cycle de recuit correspond à une montée en température à vitesse constante, puis à un palier d'une heure à température fixe, enfin une descente en température à la vitesse de refroidissement du four.

II.9.2 Condition de dépôt

Les conditions de dépôt utilisées ont été sélectionnées en se fondant sur des études antérieures réalisées au sein de notre laboratoire [17-20]. Le **tableau II.6** récapitule les différentes conditions expérimentales utilisées pour la préparation de nos échantillons.

Paramètres de dépôt	Conditions de dépôt
Substrat de dépôt	Quartz, Si(100)
Volume de la solution	20 mL – 25 mL
Température de dépôt	200 °C – 250 °C
Température de recuit	800 °C – 850 °C
Température de sulfuration	500 °C
Débit de la solution	0.9 mL/min – 1.2 mL/min
Distance substrat-gicleur	12 cm

Tableau II. 5 Tableau récapitulatif des conditions de dépôt pour la préparation de nos échantillons.

II.10 Méthodes de caractérisation

II.10.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les couches minces obtenues par spray ont été analysées par un diffractomètre de haute résolution Bruker-D8-Discover (**Figure II.5**) au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST, Rabat, Maroc). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation Cu-K α ($\lambda = 0.154056$ nm). Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés à température ambiante dans la gamme de 2θ comprise entre 10° et 80° avec un pas de 0.06° . Les diffractogrammes DRX ont été affinés par la méthode de Le Bail en utilisant le programme Janna 2006, permettant ainsi la détermination des paramètres de maille.

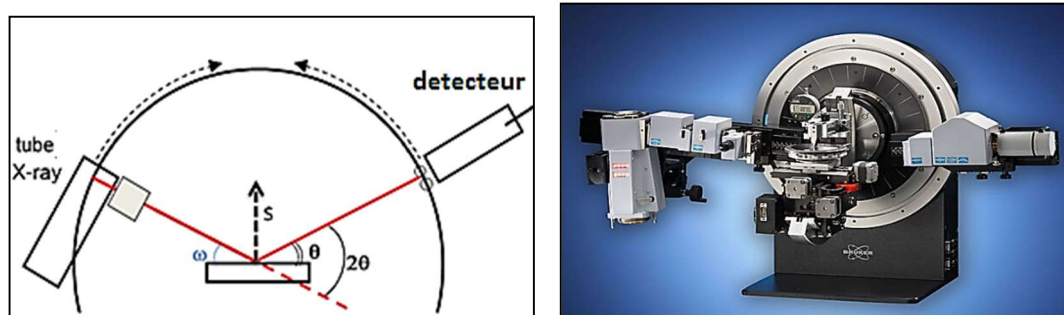


Figure II. 5 Image du diffractomètre de type Bruker-D8-Discover.

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Elle donne des renseignements sur l'état de cristallisation, l'orientation préférentielle, les paramètres de maille et sur l'existence des contraintes (tension ou compression).

Cette technique repose sur l'interaction avec l'échantillon à analyser d'un faisceau de rayons X, émis par une source monochromatique. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction 2θ . L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilement. Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un multiple entier de la longueur d'onde (**Figure II.6**).

La taille des grains (D) des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des spectres de diffraction de rayons X en utilisant la relation de Scherrer [21]:

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad (\text{II.7})$$

Avec k est une constante (0.9), λ est de l'ordre 1,5406 Å est la longueur d'onde du faisceau des rayons X incident, β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (FWHM) et θ est l'angle de diffraction. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

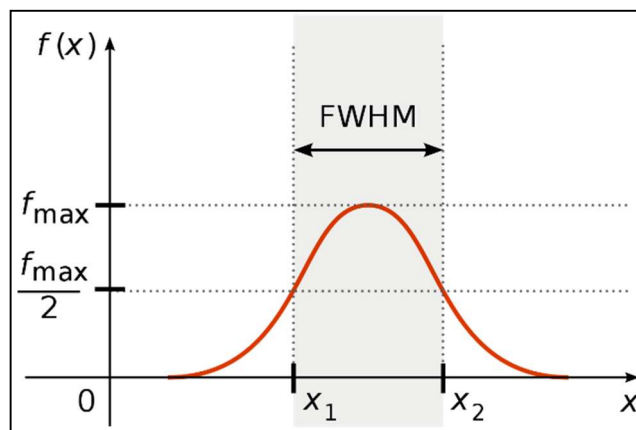


Figure II. 6 Principe de détermination de la largeur à mi-hauteur d'un pic.

Les relations (II. 8 et 9) [21] peuvent être utilisées afin de déterminer les déformations et la quantité de défauts dans un cristal donné:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{II.8})$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (\text{II.9})$$

Avec : ε représente la déformation subit par le cristal et δ représente la densité de dislocation dans le cristal.

II.11 Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)

La morphologie de surface et la microstructure des couches minces ont été analysées par le microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) (Thermo Scientific™ Quattro Environmental) (Figure II.7) au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST, Rabat, Maroc).

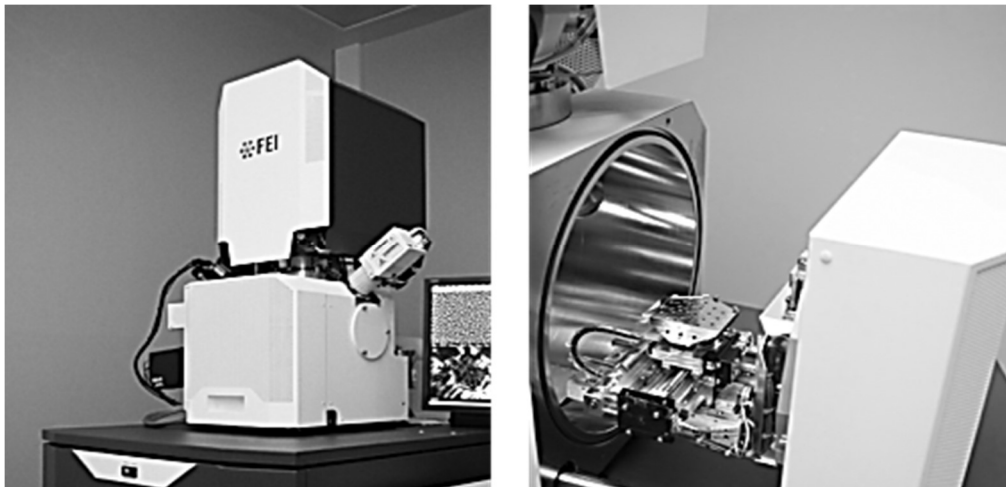


Figure II. 7 Microscopie électronique à balayage.

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe de l'interaction électron-matière capable de produire des images de haute résolution de la surface de l'échantillon. Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons balayant la surface à analyser qui en réponse réémet certaines particules telles que les électrons secondaires, électrons Auger, photon X et photons lumineux. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface. Le microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) se différencie d'un MEB classique grâce à un canon à émission de champ aussi appelé source FEG (Field Emission Gun). Un vide secondaire et une technologie digitale permettant ainsi l'acquisition d'images de très haute résolution et de très grande qualité. Sa limite de résolution, ~ 2 nm à 5 kV, à des grossissements similaires est plus importante que pour les MEB classiques.

II.11.1 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX Spectroscopy)

La composition chimique des dépôts est importante pour la détermination des propriétés de diverses couches qui ont été élaborés durant les travaux de cette thèse. L'EDX (du nom anglais Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) est une des techniques utilisées pour réaliser cet objectif. En effet, en appliquant un bombardement électronique de haute énergie à la surface de l'échantillon, il se produit une éjection des électrons de cœur des atomes (**Fig.II.8.a**) créant ainsi une lacune (**Fig.II.8.b**). La désexcitation de l'atome ainsi ionisé se fait par une transition d'un électron d'un niveau externe vers la lacune (**Fig.II.8.c**). L'énergie disponible est libérée par l'émission d'un photon X, soit d'un électron Auger. Les photons X sont caractéristiques de la transition et donc de l'élément concerné. La tension d'accélération utilisée au cours de nos travaux est dans la gamme 10-30 keV. La profondeur d'analyse EDX est de l'ordre du micromètre.

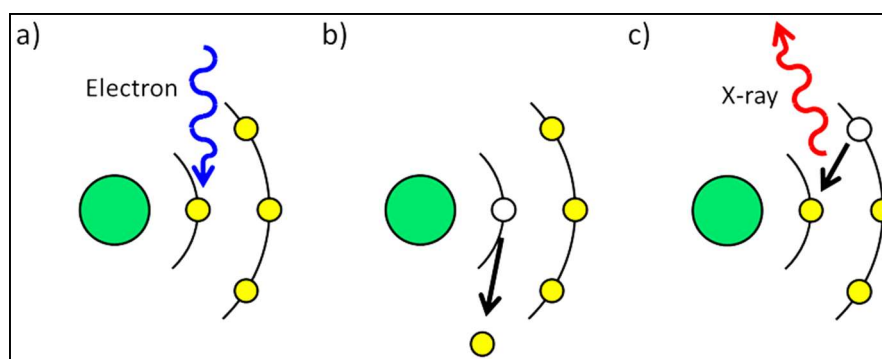


Figure II. 8 Illustration du principe d'émission de rayons X en EDX.

II.11.2 Technique vibrationnelle : Spectroscopie Raman et FT-IR

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive de haute résolution, basée sur la diffusion inélastique des photons. En effet, lorsqu'une lumière monochromatique de fréquence ν_0 éclaire un matériau, la plupart de la lumière est diffusée à la fréquence ν_0 (diffusion élastique), alors qu'une très petite fraction est diffusée à la fréquence $\nu_0 \pm \Delta\nu$ (diffusion inélastique). La diffusion élastique est la diffusion Rayleigh, alors que l'inélastique est la diffusion Raman. Dans un réseau cristallin ou dans une molécule, les atomes et les ions sont constamment soumis à des mouvements de rotation et/ou vibration, les fréquences de ces oscillations sont bien définies et dépendent de la masse des particules impliquées, de la force des liaisons et de la symétrie de ces composés. Le modèle présenté sur la **figure II.9** décrit la diffusion via une onde perturbatrice et un état virtuel. Lorsqu'un photon d'énergie $h\nu_0$ bien supérieure à la différence d'énergie entre deux états vibrationnel ou rotationnel interagit avec

une molécule, cette dernière atteint un niveau vibrationnel (ou rotationnel). En se désexcitant à un niveau autorisé un photon est émis. L'énergie de ce photon est conditionnée par trois processus :

- ✓ La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- ✓ La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- ✓ La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

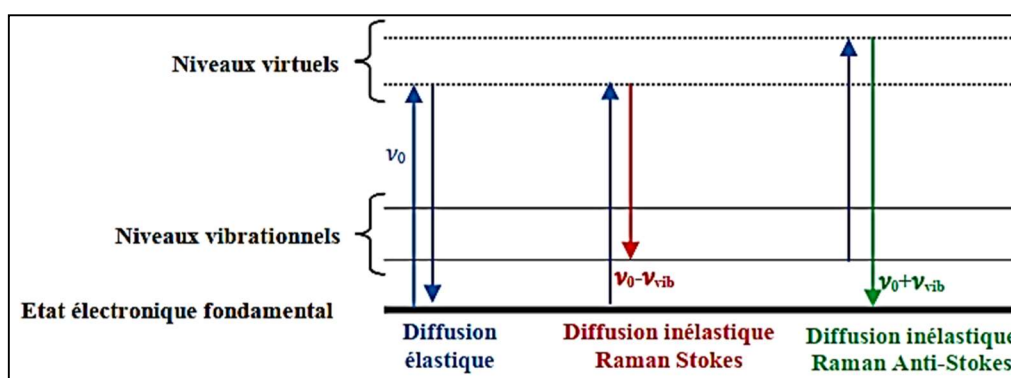


Figure II. 9 Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} ou $\Delta\nu$ correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée [22].

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle $\Delta\nu$. Chaque matériau a un ensemble de valeurs $\Delta\nu$ caractéristiques de la structure poly-atomique et de la nature des liaisons chimiques qui le forment. La représentation des intensités de la lumière réfléchiée en fonction de la différence d'énergie constitue un spectre Raman. Ce spectre est formé par une bande principale ou Rayleigh et deux bandes secondaires correspondant à la bande Raman Stokes et à la bande Raman anti-Stokes. Cependant, la diffusion Raman Stokes est environ 100 fois plus intense que la diffusion Raman anti-Stokes, donc par simplicité l'analyse par spectroscopie Raman se réduit à l'étude de la bande Raman Stokes.

Les études spectrales par Raman des couches minces ont été effectuées au Centre National de la Recherche Scientifique et Technique (CNRST, Rabat, Maroc), à l'aide du spectromètre Thermo-scientific DXR2 équipé d'un microscope et d'une caméra CCD sous l'excitation d'un laser He-Ne de longueur d'onde $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$ (**figure II.10**)



Figure II. 10 Image de l'appareil utilisée pour les analyses Raman.

Les points forts de cette technique sont :

- Facilité de mise en œuvre : pas de mise en forme particulière de l'échantillon.
- Utilisable quel que soit l'état physique du matériau ; solide cristallisé ou amorphe.
- Nécessite peu de matière et présente une grande résolution spatiale.
- Enregistrement entre 50 à 4000 cm^{-1} sans changement de l'instrumentation.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy)¹ est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde **Figure II.11**.

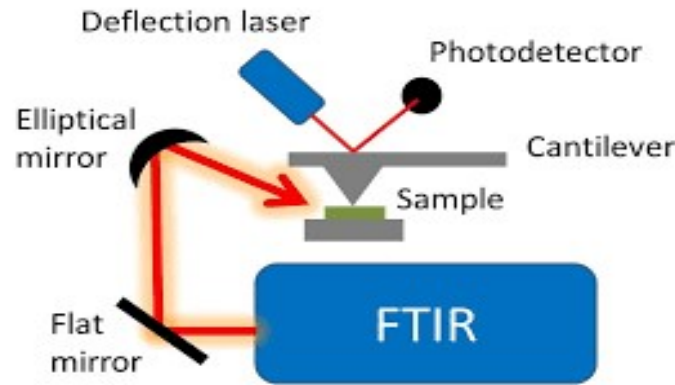


Figure II. 11 Principe d'analyse de FT-IR.

II.11.3 Spectrophotométrie UV-Visible

C'est une technique basée sur l'absorption de la lumière UV-Visible par le matériau à étudier. L'analyse du spectre d'absorption, de transmission ou de réflexion enregistré dans le domaine du visible et de l'ultraviolet permet la détermination des caractéristiques optiques, comme le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite et l'énergie d'Urbach. Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Visible de type Jasco-V-670 équipé d'une sphère intégrante. C'est un spectrophotomètre à double faisceau et qui fonctionne à température ambiante. Le premier faisceau est réservé à la référence (pastille de BaSO₄ en mode réflexion / substrat de verre en mode transmission), tandis que le second est réservé aux échantillons à caractériser (couches déposés sur le substrat de verre ou de molybdène). Le spectre enregistré représente la variation relative de la transmittance ou réflectance optique en fonction de la longueur d'onde, cette dernière peut varier de l'ultraviolet (190 nm) au proche de l'infrarouge (3000 nm). L'équipement est piloté par un PC et le traitement des données s'effectue par un logiciel nommé Spectra-manager. Le principe de fonctionnement de l'appareil de mesure est représenté sur la **figure II.12**.

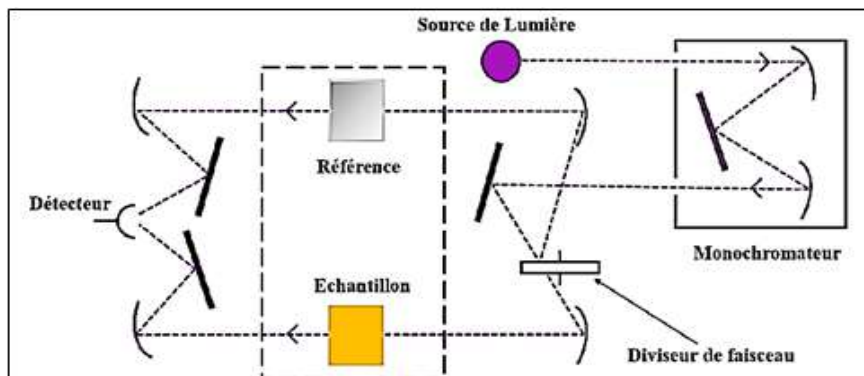


Figure II. 12 Représentation du principe d'un spectrophotomètre.

L'utilisation d'un matériau comme absorbant de la lumière est régie par la valeur du coefficient d'absorption dans le visible et par la valeur du gap optique.

Le Calcul du coefficient d'absorption se fait à partir de l'absorbance A en utilisant la relation $\alpha = A/d$ avec d est l'épaisseur de la couche

Le gap optique E_g a été déterminé à partir du coefficient d'absorption, en utilisant la relation de Tauc (Eq II.10) [23].

$$(\alpha hv)^n = B (hv - E_g) \quad (\text{II.10})$$

Avec B est une constante, hv (eV) = $1240/\lambda(\text{nm})$ est l'énergie en électron volt, et l'exposant n dépend du type de transition : n égal à 2 si la transition est directe et $\frac{1}{2}$ si elle est indirecte.

Le tracé de la courbe $(\alpha hv)^n$ en fonction de l'énergie hv et par extrapolation de la partie affine de la courbe à l'axe des abscisses permet d'aboutir au gap optique E_g .

Dans le cas des mesures en mode réflectance diffuse (cas des dépôts sur le substrat Mo), la même méthode est utilisée en travail avec la fonction F(R) de Kubelka–Munk (K–M) au lieu du coefficient d'absorption α (Eq II.12) [23]. La fonction F(R) est proportionnelle au coefficient d'absorption α , et se calcul à partir de la réflectance diffuse R (Eq II.11).

$$F(R) = \frac{\alpha}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{III.11})$$

$$(F(R) hv)^n = B (hv - E_g) \quad (\text{III.12})$$

Avec s un facteur de proportionnalité.

II.11.4 Caractérisation électrique par effet Hall

La caractérisation par effet Hall consiste à prendre quatre contacts ponctuels A, B, C et D pour permettre d'injecter un courant I entre deux contacts et de mesurer une tension U entre les deux autres. En mettant les contacts de façon symétrique (carré parfait) et en réalisant la moyenne U_m des différentes tensions U mesurées, on peut déduire une résistance moyenne R_m qui va permettre de déterminer la résistivité ρ en ($\Omega \text{ cm}$) d'une couche mince d'épaisseur d (en cm) par la relation suivante [24]:

$$\rho = \frac{\pi R_m d}{\ln 2} \quad (\text{II.13})$$

En présence d'un champ magnétique B de 0.5 Tesla perpendiculaire à l'échantillon, la mesure de la tension Hall U_H entre deux contacts après l'application d'un courant I bien déterminé

entre les deux autres permet de déterminer le nombre de porteurs libres n (en cm^{-3}), ainsi que la nature des porteurs libres (électrons ou trous) par l'intermédiaire du signe et de la valeur du coefficient de Hall R_H grâce aux formules suivantes [24]:

$$U_H = R_H \frac{BI}{d} \quad (\text{II.14})$$

$$R_H = \mp \frac{1}{ne} \quad (\text{III.15})$$

Avec d l'épaisseur de la couche et e la charge de l'électron

Enfin, connaissant n et ρ , on peut déduire la mobilité électronique μ (en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) [24]:

$$\mu = \frac{1}{en\rho} \quad (\text{II.16})$$

La caractérisation électrique des couches minces étudiées a été réalisée par l'appareil de mesure effet Hall (Ecopia HMS 5000 Microworld). Cet appareil exploite la technique de Van Der Pauw pour mesurer les différents paramètres électroniques **Figure II.13**.

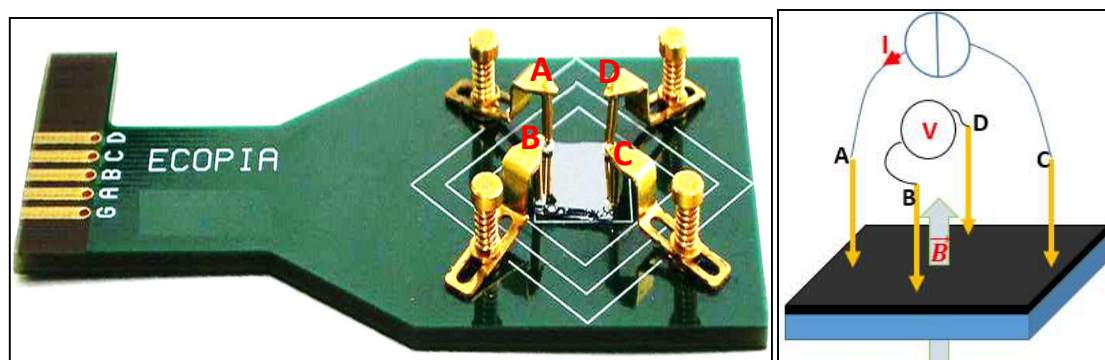


Figure II. 13 Présentation réelle et schématique de la méthode Van Der Pauw.

II.12 Les outils théoriques d'analyse

Dans cette partie, nous présentons les différentes méthodes et outils théoriques modernes utilisés pour traiter le désordre dans les SMD et le calcul des propriétés électroniques dans les solides. Après avoir montré les limites des approches basées directement sur la fonction d'onde à N-corps, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui se base sur le théorème de Hohenberg-Kohn, et sert de cadre théorique de base pour les calculs réalisés dans cette thèse. Les principes retenus sont très généraux. Dans cette partie, nous ne prétendons pas donner un état de l'art de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou de présenter son historique très riche, mais nous nous contentons ici de donner une brève introduction des mécanismes utilisés pour les calculs dits ab- initio et seuls les développements dans le domaine

de la matière condensée sont abordés, en particulier la dérivation des équations de Kohn-Sham et l'importance de la notion de fonctionnelle d'échange-corrélation.

II.12.1 La théorie DFT

Dans un semi-conducteur magnétique dilué (SMD), les atomes magnétiques se trouvent en substitution sur le réseau du semi-conducteur hôte. C'est cette hypothèse qui est à la base de la plupart des modèles théoriques décrivant les SMD.

Avec cette hypothèse, le modèle de Zener traité grâce à l'approximation du champ moyen par Dietl et al en 2000 [25,26] a permis de calculer une température de Curie de 140 K, 110 K, et 80 K respectivement pour le silicium, (Ga,Mn)As et le germanium présentant des concentration de 2.5% atomique de Mn^{2+} et un dopage de 3.5×10^{20} trous.cm⁻³.

L'approche la plus couramment utilisée aujourd'hui dans le cas des semi-conducteurs magnétiques dilués est basée sur des méthodes dites *ab initio*. Ces méthodes dites *ab initio* sont spécifiques à chaque matériau et présentent l'avantage de n'utiliser que peu, voire aucun paramètre ajustable. En ce sens l'effet de l'impureté magnétique sur la structure de bande du semi-conducteur hôte est traité de façon que l'on pourrait qualifier d'exacte. Dans ces approches, le désordre est traité soit dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent CPA (Coherent Potential Approximation) [25-26] soit en combinaison avec des calculs «supercell» [27-30]. Ainsi, les propriétés sont alors calculées sans paramètres ajustables mais les conclusions restent spécifiques au matériau considéré (type de réseau hôte, nature et concentration des impuretés magnétiques, densité de porteurs, type de défauts) et ne permettent pas d'isoler l'influence de paramètres particuliers afin de parvenir à des conclusions générales.

Ces méthodes permettent de prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, par le biais d'une ou plusieurs approximations, et de déterminer ainsi les configurations énergétiquement favorables d'un ensemble d'atomes de semi-conducteurs, et d'impuretés magnétiques.

Un calcul précis de la structure cristalline modifiée peut permettre de remonter aux propriétés électroniques du matériau massif, à sa structure de bande, ainsi qu'à ses propriétés magnétiques.

Cette technique a l'avantage de se baser sur des structures réalistes énergétiquement parlant, ce qui n'était pas le cas du modèle de Zener qui supposait à priori une configuration diluée substitutionnelle.

Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

II.12.2 Théorie de la fonctionnelle de densité

En 1925 Erwin Schrödinger postula l'équation [31] portant encore aujourd'hui son nom. L'idée nouvelle de ses recherches résidait dans la construction d'une équation d'onde non relativiste capable de régir le comportement d'une particule placée dans un champ potentiel V (r). La particule était alors décrite par une fonction d'onde $\psi(r, t)$ dont la propagation dans le temps suivait:

$$\hat{H}\psi(\{R_i\}, \{r_i\}, t) = i \frac{\partial \psi(\{R_i\}, \{r_i\}, t)}{\partial t} \quad (\text{II-17})$$

Avec :

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2M_i} + \sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2} + \hat{V}(\{R_i\}, \{r_i\}) \quad (\text{II-18})$$

Le système est décrit à l'aide d'une fonction d'onde à plusieurs particules $\psi(\{R_i\}, \{r_i\}, t)$, $\{R_i\}$: contient les variables décrivant les noyaux de masse M_i , $\{r_i\}$: les variables décrivant les électrons. \hat{V} : est l'opérateur énergie potentielle et prend en compte toutes les interactions existant entre les noyaux, entre les électrons, ainsi qu'entre les noyaux et les électrons. Plusieurs solutions analytiques de cette équation sont proposées pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre très réduit d'atomes et de molécules.

Cependant, dans le but de décrire la matière en termes de ses constituants à l'échelle atomique, on cherche à déterminer le plus exactement possible la nature et l'énergie des états d'un système à N -corps. Néanmoins, ce problème est impossible à résoudre de manière exacte pour $N > 2$ et, pour cette raison, des approximations doivent être faites. Il existe plusieurs niveaux d'approximation pour le problème électronique à plusieurs corps, qui servent de base pour le développement des différentes méthodes de calcul quantique.

Nous nous intéresserons ici à la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density Functional Theory) [32], grâce à son efficacité. La difficulté de la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps nécessite sa réduction de quelques degrés de liberté.

Dans un premier temps on s'intéresse à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$\hat{H}\psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = E\psi(\{R_I\}, \{r_i\}) \quad (\text{II-19})$$

E : est l'énergie de l'état fondamental. En plus, les noyaux sont beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique: c'est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [33], qui réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction ψ . Une autre complexité résulte des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree, qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles.

$$\psi(\{R_I\}, \{r_i\}) = Z_1(\{r_1\}) \dots Z_{N_e}(\{r_{N_e}\}) \quad (\text{II-20})$$

L'approximation de Hartree-Fock [29-30] tient compte des interactions entre les électrons. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction, s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été étudiées en partie par la DFT qui permet la résolution de l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde.

II.13 Principes de base de la méthode DFT

La théorie de la fonctionnelle densité est basée sur les deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn [33] où toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système sont des fonctions de la seule densité électronique.

Les deux Théorèmes sont les suivants:

Théorème 1

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(r)$ pour un potentiel extérieur $v_{\text{ext}}(r)$ donné.

Théorème 2

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules, possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Hohenberg et Kohn [34] ont prouvé que la densité d'électrons ρ de l'état fondamental (en atomes, molécules ou solides) définit toute l'énergie E , qui doit être une fonctionnelle de la densité: $E = E(\rho)$. Ils ont ensuite prouvé que la véritable densité de l'état fondamental est la densité qui minimise l'énergie E et que les autres propriétés de l'état fondamental sont également des fonctionnelles de la densité de l'état fondamental. L'extension de ces théorèmes aux systèmes à spin-polarisés est également possible où l'énergie E et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des densités des états spin-up et spin-down.

La fonctionnelle $E(\rho)$ c'est la somme de l'énergie de Hartree et un autre terme plus petit appelé fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$.

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_c(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{II-21})$$

Dans cette équation :

$T_s(\rho)$: représente l'énergie cinétique de particules;

$E_c(\rho)$: dénote l'énergie d'interaction de coulomb entre électrons et noyaux;

$E_{ii}(\rho)$: résulte de l'interaction entre les noyaux;

$E_H(\rho)$: Le terme de Hartree;

$E_{xc}(\rho)$: représente l'énergie d'échanger-corrélation.

$E_H(\rho)$: est l'énergie d'auto-interaction de la densité $\rho(\mathbf{r})$ traitée comme étant une densité de charge classique.

$$E_H(\rho) = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II-22})$$

Les équations de Kohn-Sham (KS) ont donc la forme:

$$[T_s + V_c(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})]]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

Les quatre termes représentent l'opérateur énergie cinétique T_s , V_H est le potentiel de Hartree, V_c est le potentiel de coulomb, et le potentiel d'échanger-corrélation est V_{xc} . Le terme $V_{xc}[\rho]$ est appelé l'énergie d'échange-corrélation inconnue dans le cas général. Ce terme fait l'objet d'approximations décrites dans ce qui suit. La résolution nécessite la minimisation de l'énergie totale. Cela conduit, via le principe vibrationnel de lagrange aux équations de Kohn-Sham [33]. Pour cela, on écrit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N [\phi_i(\vec{r})]^2 \quad (\text{II-24})$$

Avec N le nombre d'électrons du système. Le potentiel d'échange-corrélation est alors donné par la dérivée fonctionnelle de E_{xc} par rapport à la densité ρ

$$V_{xc}(x) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(x)} \quad (\text{II-25})$$

Les nouvelles fonctions $\phi_i(\vec{r})$ sont solutions des équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-26})$$

L'équation (II-16) est similaire à une équation de Schrödinger. A noter qu'il s'agit juste là d'une équivalence, en particulier les valeurs propres des équations de Kohn-Sham sont de purs paramètres vibrationnels et ne représentent donc pas formellement les énergies propres du système et les $\phi_i(\vec{r})$ ne sont pas les fonctions d'onde électroniques réelles.

II.14 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière auto-cohérente. On injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on résout les équations de Kohn-Sham et les solutions $\phi_i(\vec{r})$ sont réinjectées pour le calcul d'une nouvelle densité et ainsi de suite jusqu'à ce que l'énergie et/ou la densité convergent (**Figure II.14**).

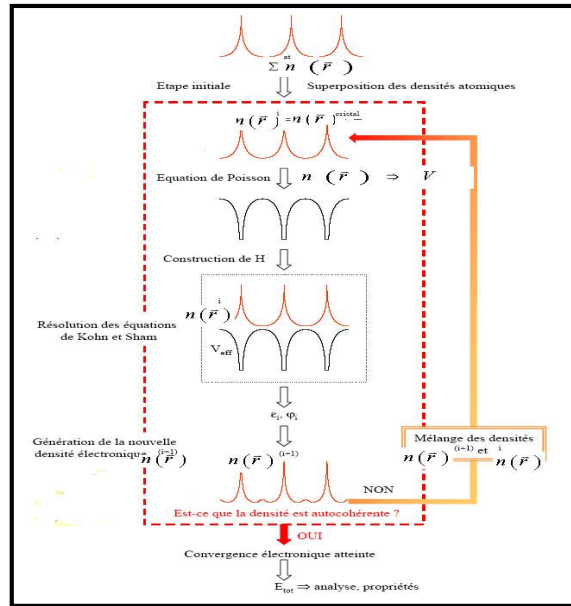


Figure II. 14 Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait par plusieurs méthodes, parmi ces dernières il y a des méthodes linéarisées telles que LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbitals), LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), la méthode en pseudo potentiels, les méthodes du type LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) ou encore la méthode KKR (Korringa-Kohn-Rostoker).

II.14.1 La méthode de KKR-CPA

II.14.1.1 Le principe

La méthode de Kohn-Korringa-Rostoker (KKR) en 1954 [34] pour le calcul de la structure de bande électronique est une méthode utilisant la théorie de la diffusion multiple reformulée par la technique des fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger sans avoir recours aux fonctions d'onde ni aux valeurs propres du Hamiltonien du système. Dans cette approche, les propriétés de la diffusion par chaque centre de diffusion (atome) sont décrites par une matrice de diffusion, alors que la diffusion multiple par tous les atomes dans le réseau est déterminée par le fait que l'onde incidente à chaque centre est la somme des ondes sortantes des autres centres de diffusion.

- **La fonction de Green et l'équation de Schrödinger:** La fonction de Green $G(r,r',E)$ associée à l'équation de Schrödinger est définie comme étant la solution de l'équation

$$(\nabla^2 + E)\psi(r) = V(r)\psi(r) \quad \text{(II-27)}$$

$$(-\nabla^2 + V(r) - E)G(r, r', E) = \delta(r - r') \quad (\text{II-28})$$

- **La signification physique de la fonction de Green:** $G(r, r', E)$ décrit le mouvement de propagation de la particule libre de r à r' avec l'énergie E .
- **Utilité des fonctions de Green:** La fonction de Green du système est la quantité la plus importante pour le calcul des quantités physiques, à partir de sa détermination toutes les quantités telles que la densité des états, la densité de charge, et par conséquent l'énergie totale ou les moments magnétiques peuvent être extraites. D'autre part, la fonction de Green du cristal parfait (sans défauts) peut être utilisée pour calculer la fonction de Green d'une impureté dans un système avec des défauts via l'équation de Dyson. Les systèmes chimiquement désordonnés peuvent aussi être traités par la méthode KKR dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent (Coherent Potential Approximation CPA).
- **La résolution de l'équation de Schrödinger:** La résolution de l'équation de Schrödinger (II-28) revient à la résolution de l'équation (II-26) en déterminant la fonction de Green au lieu de la fonction d'onde. L'équation (II-26) possède deux solutions linéairement indépendantes ; une régulière à l'origine c'est pour cette raison qu'elle est dite solution régulière $J_L(r)$; l'autre, dite solution non régulière $H_L(r)$, qui présente un comportement singulier pour $r \rightarrow 0$. La fonction de Green s'écrit en termes de ces deux solutions $R_L(r)$ et $H_L(r)$. Le potentiel est non nul seulement dans une sphère de rayon r_S . Dans le cas de ce potentiel sphérique, la différence dans le comportement asymptotique des solutions, dans et dehors de la sphère, est déterminée seulement par un déphasage. A l'intérieur de la région du potentiel, les solutions sont différentes des solutions en dehors de cette région. La résolution se fait selon la région du potentiel où elle se présente.

II.15 Fonctionnelles d'échange et corrélation

Malgré l'élégance des équations de Kohn-Sham, cette formulation est inemployable sans l'utilisation d'approximations adéquates pour la fonctionnelle d'échange et corrélation $Exc[\rho(r)]$. Les résultats obtenus avec la DFT pour différentes fonctionnelles d'échange et corrélation (XC) peuvent donc, dans certains cas, donner des énergies plus basses que les énergies exactes. Cependant, avec ces approximations, des résultats quantitatifs

expérimentalement vérifiables peuvent être obtenus et c'est pour cela que la recherche de meilleures fonctionnelles est un problème complexe et central de la DFT.

En pratique, l'implémentation numérique fait appel à un développement supplémentaire (cf. par exemple la référence [35]). Bien que la DFT-LDA soit une approximation *grosso modo* de la DFT et très utile pour le calcul dans le solide et donne souvent de bons résultats, pour les systèmes à distribution électronique homogène et une bonne approximation pour ceux où la variation de la densité électronique est suffisamment lente (systèmes électroniques itinérants); il a été démontré sur plusieurs exemples d'application depuis sa mise en place dans différentes méthodes de calculs que cette approximation (DFT-LDA) conduise parfois à une description médiocre des propriétés de certains systèmes. Une de ses erreurs est la sous-estimation des largeurs de bande interdites dans les isolants et les semi-conducteurs, une erreur sur les états localisés [36], et prédit souvent un état fondamental ferromagnétique pour les semi-conducteurs magnétiques dilués et débouche sur une différence généralement faible des énergies de stabilisation des phases ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

Cette sous-estimation est souvent attribuée, au moins partiellement, à l'énergie d'auto interaction électronique résiduelle qui tend à repousser les niveaux électroniques de valence à plus haute énergie. La LDA induit également des erreurs systématiques pour les éléments de transition. Par exemple, dans certains monoxydes de métaux de transition, la bande d est prédite plus haute en énergie que la bande p de l'oxygène, ce qui change la nature de la bande interdite. Ces erreurs ont été attribuées au fait que les électrons de la bande d sont des électrons localisés, qui présentent donc une auto interaction électronique importante [37,38]. Pour ces oxydes, les propriétés magnétiques sont aussi généralement mal décrites. Mais cette approximation reste un outil tant qualitatif (propriétés de liaisons chimiques) que quantitatif (moments magnétiques, champs hyperfins, ordres magnétiques, etc.) assez performant, dont l'amélioration des faiblesses reste un champ de recherche ouvert.

C'est la raison du recours à l'approximation généralisée du Gradient (Generalized Gradient Approximation, GGA) qui permet d'aller au-delà de la LDA en améliorant ses résultats, sans pour autant les corriger complètement.

Pour combler les défauts de la LSDA, il convient de traiter plus précisément les effets de la corrélation entre électrons de la couche d.

Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la correction dite *auto correction SIC* avec un libre paramètre de calcul qualitativement similaire à LDA+U [39]

où U est un paramètre de répulsion électrostatique. (**Figure II.15**) L'approximation de Densité Locale (LDA–Local Density Approximation).

Le modèle le plus simple est l'Approximation de Densité Locale (LDA–Local Density Approximation), où l'on suppose que la densité électronique varie doucement, de sorte que l'énergie XC peut être calculée à partir de la densité d'un gaz d'électrons homogène. Dans la LDA, on définit une énergie XC par particule, celle-ci consiste à remplacer en tout point (r) de l'espace l'énergie d'échange-corrélation réelle par celle du gaz d'électrons homogène à la même densité constante.

II.15.1 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA–Generalized Gradient Approximation).

Cette approximation résulte d'une expression générale de la forme:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \nabla \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II-19})$$

Les systèmes où la L(S)DA ou la GGA – Generalized Gradient Approximation) sont particulièrement insuffisants sont les systèmes à électrons fortement corrélés. Pour ces systèmes, des techniques plus sophistiquées ont été élaborées avec, entre autres, la LSDA+U ou auto correction SIC utilisée dans cette thèse.

II.15.2 L'approximation auto- correction SIC et l'erreur dû à l'auto interaction électronique (effet de corrélations)

Dans LDA+U, L'idée fondamentale consiste à rapprocher le système magnétique itinérant d'un système plus localisé (type Hubbard) en considérant les électrons d ou f comme plutôt localisés donc les corrélations électroniques sont trop importantes pour être traitées dans le cadre strict de la LSDA. Un terme supplémentaire est ajouté au potentiel LSDA pour chacune des cinq orbitales d ou les sept orbitales f en utilisant un paramètre ajustable, l'interaction de Coulomb U , afin d'obtenir le bon gap.

Dans cette thèse la corrélation est prise en compte ici par l'approximation auto correction SIC. La méthode utilisée pour l'approximation auto correction SIC, est la méthode pseudo-SIC [40].

Une telle correction, permettrait d'obtenir une valeur de gap correcte, une modification très importante aux niveaux du couplage d'échange et d'augmenter les valeurs de moments

magnétiques de spin. Ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux de photoémission [41] et **Figure II.16**.

Cette situation est dûe principalement au comportement à longue portée du potentiel ressenti par un électron. En effet pour un ion de charge Z , le potentiel LSDA se comporte en $-Z/r$ au lieu de $-(Z+1)/r$, qui est la limite électrostatique correcte, puisque l'électron ne doit pas ressentir sa propre charge. La prise en compte d'une correction pour l'auto-correction (SIC) a permis dans de nombreux cas de résoudre ces problèmes.

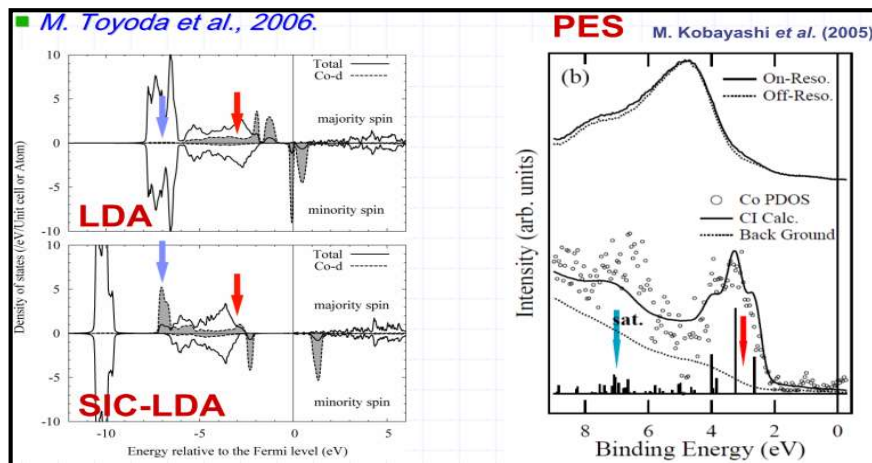


Figure II. 15 Densité d'état de ZnCoO donné par l'approximation auto correction SIC comparés avec les résultats expérimentaux de photoémission.

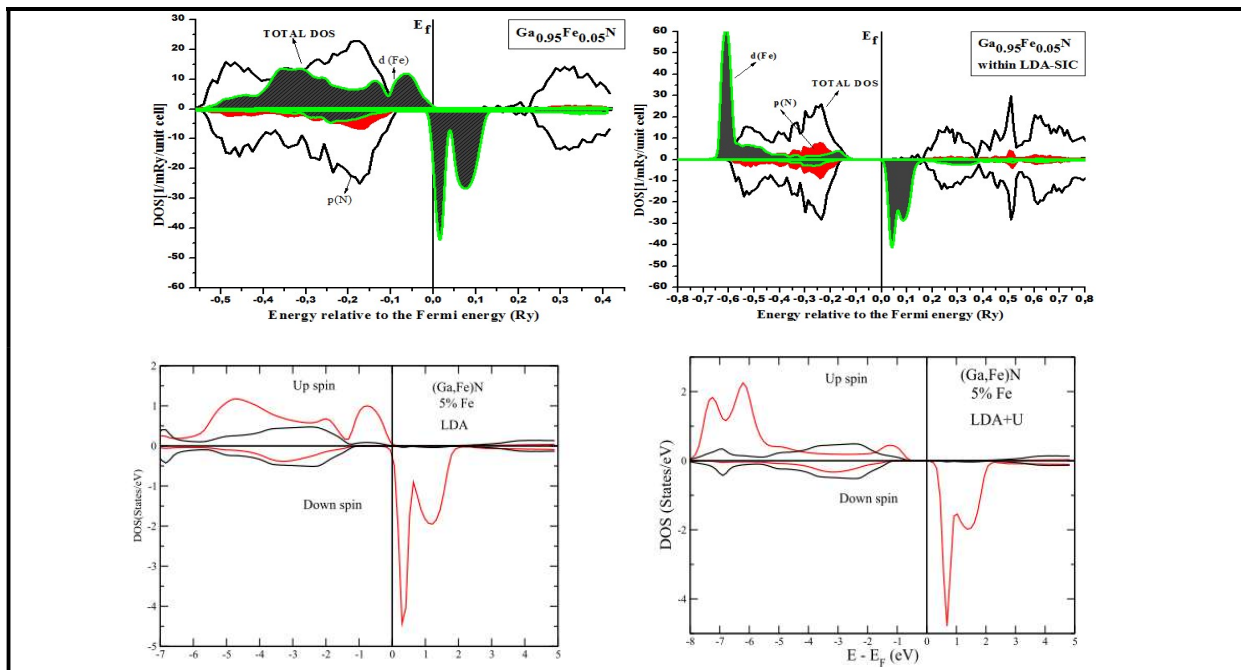


Figure II. 16 Partial dos donné par les deux approximations LSDA+U et auto correction SIC.

II.16 Code WIEN2k

II.16.1 Description générale du code de simulation WIEN2k

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'Université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399 [42]. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2018) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [43].

Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles [44]:

- Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

II.16.2 L'Approximation modifiée de Beck Jonhson (mBJ)

Dans cette partie, nous présentons une simple modification du potentiel d'échange original de Beck Jonhson (BJ) qui produit des écarts de bande avec une précision comparable aux approches de commande magnitude plus chère [45].

$$v_x^{mBJ}(\mathbf{r}) = c v_x^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \frac{\sqrt{t(\mathbf{r})}}{\sqrt{\rho(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.20})$$

$$c = \alpha + \beta g^p$$

g étant la moyenne de $|\nabla\rho|/\rho$ dans la cellule élémentaire, $t(\mathbf{r})$ la densité d'énergie cinétique et $v_x^{BR}(\mathbf{r})$ le potentiel de Becke-Roussel [46]. Les paramètres de l'équation (II.20) sont $\alpha = -0.012$, $\beta = 1.023 \text{ bohrs}^{1/2}$, et $p = 1/2$. Ces ont été déterminées en minimisant l'erreur moyenne absolue du bande gap pour un ensemble de solides [46].

II.16.3 Les principaux codes existants pour les calculs ab initio

L'ensemble des méthodes susvisées ont conduit à l'adoption des principaux codes utilisés résumés dans le **Tableau II.7** ci –après et **Figure II.17**:

Dans le cadre de notre thèse, signalons que nous avons retenu le code KKR-CPA pour les raisons qui seront détaillées ci-dessous:

Le désordre joue un rôle important en SMD dû à la présence de défauts et des positions aléatoires des impuretés dans la matrice hôte de matériau étudié.

La méthode de KKR-CPA est une bonne approche pour étudier l'effet de désordre des métaux de transition dans les SMD étudiés dans cette thèse.

Nous avons utilisé le package KKR-CPA-SIC-LDA, dans lequel l'auto correction SIC est implémentée par Pr.Toyouda dans le code MACHIKANNEYAMA produit par **Pr. H. Akai** de l'Université d'Osaka [47].

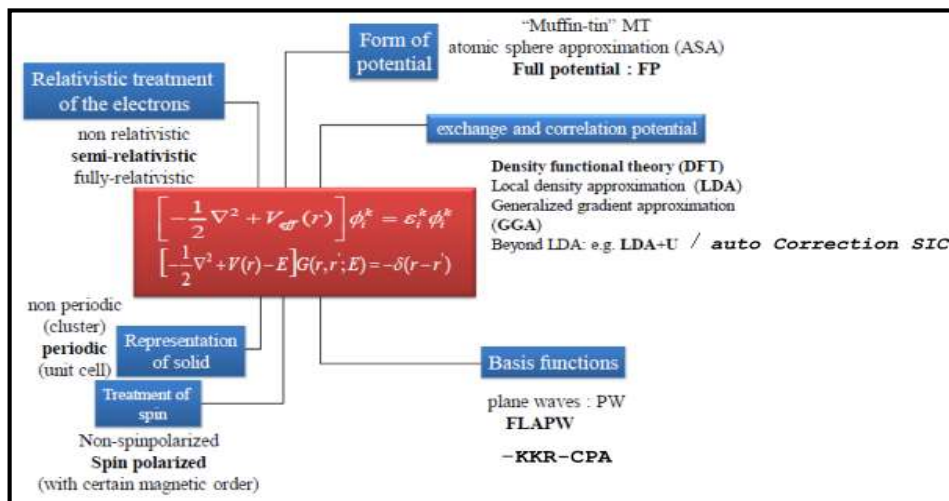


Figure II.17 Conception des diverses méthodes de calcul DFT et de fonction de Green dans le calcul Ab-initio.

Méthode et base	Nom du Code	URL et distribution
PSEUDOPOTENTIELS Ondes planes	ABINIT	www.abinit.org licence publique GNU
	CASTEP Cambridge Serial Total Energy Package	www.castep.org licence commerciale
	CPMD Car-Parrinello Molecular Dynamics	www.cpmc.org licence gratuit après inscription
	PARATEC PARAllel Total Energy Code	www.nersc.gov/projects/paratec via des collaborations ou en s'adressant à DBRaczkowski@lbl.gov
	FWscf Plane-Wave Self-consistent field	www.pwscf.org/home.htm licence publique GNU
	VASP Vienna Ab-initio Package Simulation	cms.mpi.univie.ac.at/vasp licence commerciale
FP-LAPW Ondes planes augmentées	Win2k	www.wien2k.at licence commerciale
LCAO Orbitales localisées Gaussiennes Slater-like	SIESTA Spanish Initiative for Electronic Simulation of Thousand of Atoms	www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta licence gratuite après inscription
	CRYSTAL ADF-BAND Amsterdam Density Functional package	www.crystal.unito.it licence commerciale www.scm.com licence commerciale
KKR Diffusion multiple	MACHEKANYAMA 2002 By Akai hisazumi	kkr.phys.sci.osaka-u.ac.jp Licence publique

Tableau II.6 Codes de calcul Ab-initio utilisant des conditions aux limites périodiques.

L'effet relativiste est pris en considération. Pour les structures cristallographiques des SMD, des K-points plus élevés (jusqu'à 456) dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin, ont été retenus pour nos calculs. La forme du potentiel dans le cristal est rapprochée par un potentiel de type Muffin-tin.

Les fonctions d'onde dans les sphères respectives de Muffin-tin ont été augmentées dans un harmonique réel jusqu'à $l = 2$, où l est le nombre quantique du moment angulaire défini à chaque emplacement. Pour simuler l'état ferromagnétique dans les SMD, tous les atomes de métaux de transition MT sont substitués aléatoirement avec un moment parallèle, de telle sorte que les systèmes présentent une aimantation finie. L'état DLM (**The Disordered-Local-Moment**) est décrit comme $(MT_{(x/2,up)}, MT_{(x/2,down)})$. Les spins magnétiques des atomes des métaux de transition se dirigent aléatoirement l'un par rapport à l'autre de telle sorte que les systèmes n'ont aucune aimantation.

II.17 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit en détail la technique que nous avons utilisée et qui permet d'élaborer des couches minces dont les résultats seront présentés au chapitre suivant. Nous avons rappelé le principe de dépôt par spray et ensuite présenté le système de dépôt que nous avons réalisé au laboratoire. Le matériel utilisé dans le montage expérimental montre la facilité de sa mise en œuvre et son coût relativement bas.

Les techniques de caractérisations présentées dans ce chapitre serviront à caractériser les couches minces que nous avons préparées par spray. Les équipements de ces techniques permettent d'avoir les propriétés électriques, optiques, morphologiques et structurales de nos échantillons. Dans la dernière partie de ce chapitre nous avons décrit le code utilisé dans cette thèse qui est KKR-CPA. En fait ce code « MACHIKANNEYAMA » développé par le professeur Akai est basé sur la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Les différentes approximations utilisées permettent d'analyser et de déterminer les différentes propriétés électroniques et optiques de nos matériaux.

Référence :

- [1] R.R. Chamberlin, J.S. Skarman, *Journal of the Electrochemical Society*, 113 (1966) 86-89.
- [2] W.M. Sears, M.A. Gee, *Thin Solid Couches* 165 (1988) 265.
- [3] O. Wilhelm, "Electrohydrodynamic spraying—Transport, mass and heat transfer of charged droplets and their application to the deposition of thin functional couches", Thèse de Doctorat présentée à Swiss federal institute of technology Zurich, Zurich, Suisse (2004).
- [4] M. Rouchdi, E. Salmani, A.E. Hat, N. Hassanain, A. Mzerd, *Surf. Rev. Lett.* 7 (2017) 1750085–1750094.
- [5] M. Rouchdi, E. Salmani, B. Fares, N. Hassanain, A. Mzerd, *Results Phys.* 7 (2017) 620–627.
- [6] M. Rouchdi, N. Hassanain, E. Salmani, A. Mzerd, In *Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, IEEE (2016) 17-22.
- [7] M. Rouchdi, E. Salmani, C. Nassiri, A. E. Hat, N. Hassanain, A. Mzerd, *Opt. Quantum Electron.* 49 (2017) pp. 150–162.
- [8] M. Rouchdi, E. Salmani, N. Hassanain, A. Mzerd, *Opt and Quantum Electron*, 49 (2017) 165-176.
- [9] M. Rouchdi, E. Salmani, H. Cherrad, M. Addou, H. Ez-zahraoui, N. Hassanain, A. Mzerd, *Materials Science and Engineering: B*, 227 (2018) 100-109.
- [10] C.M. Mahajan, M.G. Takwale, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 2109.
- [11] T.R. Rana, D.B. Khadka, J. Kim, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40 (2015) 325–330.
- [12] L. Nie, S. Liu, Y. Chai, R. Yuan, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112 (2015) 363-368.
- [13] X. Li, R. Deng, Y. Li, B. Yao, Z. Ding, J. Qin, Q. Liang, *Ceramics International*, 42 (2016) 5299-5303.
- [14] S. Chen, G. Carraro, D. Barreca, R. Binions, *Thin Solid Couches*, 584 (2015) 316.
- [15] N. Lehraki, M.S. Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, *Current Applied physics* 12 (2012) 1283.
- [16] N.L. Tarwal, K.V. Gurav, S.H. Mujawar, S.B. Sadale, K.W. Nam, W.R. Bae, A.V. Moholkar, J.H. Kim, P. S. Patil, J.H. Jang, *Ceramics International* 40 (2014) 7669.
- [17] M. Ait Aouaj, "Synthèse et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs (ITO, FTO et Ag/ITO) et de semiconducteurs ternaires de type chalcopyrite $AgInX_2$ (X=Se et Te) ",

Thèse de Doctorat présentée à l'Université Mohammed V Faculté des Sciences-Rabat, Maroc, (2009).

- [18] Y. Belghazi, "Elaboration et caractérisation structurale, optique et magnétique des systèmes semi-conducteurs magnétiques pour l'électronique de spin: ZnCoO et ZnCo(M)O (M=Al, Ag et As) ", Thèse de Doctorat présentée à l'Université Mohammed V Faculté des Sciences-Rabat, Maroc, (2009)
- [19] A. Hadri, "Optimisations et caractérisations des dépôts des couches minces d'oxyde de zinc en vue d'application aux optoélectroniques et capteurs", Thèse de Doctorat présentée à l'Université Mohammed V Faculté des Sciences-Rabat, Maroc, (2016).
- [20] R. Boughalmi, R. Rahmani, A. Boukhachem, B. Amrani, K. Driss-Khodja, M. Amlouk, Metallic behavior of NiS thin couche under the structural, optical, electrical and ab initio investigation frameworks, *Mater. Chem. Phys.* 163 (2015) 99–106.
- [21] T.D.E. Nantes, Caractérisations cristallographiques et études des propriétés électriques des composés $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ pour des applications photovoltaïques, Thèse Dr. Univ. Sfax. (2015).
- [22] L. Huang, H. Deng, J. He, X. Meng, J. Tao, H. Cao, Cu content dependence of morphological, structural and optical properties for $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ thin couches synthesized by sulfurization of sputtered precursors, *Mater. Lett.* 159 (2015) 1–4.
- [23] A. Agasti, S. Mallick, P. Bhargava, Electrolyte pH dependent controlled growth of co-electrodeposited CZT couches for application in CZTS based thin couche solar cells, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2017) 4065–4074.
- [24] A. Sagna, Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVT), d' absorbeurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût Alphousseyni Sagna To cite this version : HAL Id : tel-01482920 Délivrée par, Thèse Dr. Univ. CHEIKH ANTA DIOP DAKARY. (2016).
- [25] P. Scherrer, *N.G.W. Göttingen*, 26 (1918) 98-100.
- [26] S.S. Shinde, P.S. Shinde, S.M. Pawar, A.V.Moholkar, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, *Solid State Sciences*, 10 (2008) 1209.
- [27] G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- [28] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 195205-195229.
- [29] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science*, 287 (2000) 1019-1022.
- [30] B. Velický, S. Kirkpatrick, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* 175 (1968) 747-766.
- [31] J.A. Blackman, D.M. Esterling, N.F. Berk, *Phys. Rev. B.* 4 (1971) 2412-2428.
- [32] S.H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1662-1677.
- [33] K.A. Mäder, A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 10462-10476.
- [34] L.M. Sandratskii, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 224432-224442.
- [35] L.M. Sandratskii, P. Bruno, J. Kudrnovský, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 195203-195209.
- [36] E. Schrödinger, *Physical Review*, 28 (1926) 1049–1070.
- [37] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, Oxford, (1989).
- [38] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.
- [39] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory*, Ed. McGraw-Hill, New York, (1989).

- [50] J. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B. 23 (1981) 5048-5079.
- [41] A. Svane and O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1148-1151.
- [42] L. J. Sham, M. Schluter, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 1888-1891.
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Technische Universitat, Wien, Austria, 2001.
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, WIEN2k : An APW + lo program for calculating the properties of solids WIEN2k : An APW + lo program for calculating the properties of solids, J. Chem. Phys. 152, 074101. 074101 (2020).
- [45] A. Filippetti, N.A. Spaldin, Phys. Rev. B. 67 (2003) 125109-125126.
- [46] K. Sato, P.H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, Physica B, 376 (2006) 639-642.
- [47] H. Akai, [http://www.sham.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~kkr/](http://www.sham.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~kk/)

**Chapitre III : Résultats et
discussions : Propriétés de
CaSnO₃, SrSnO₃, CuFeO₂ et
CaSnS₃**

Chapitre III. Résultats et discussion des propriétés de CaSnO_3 , SrSnO_3 , CuFeO_2 et CaSnS_3

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux relatifs aux couches minces d'oxyde pérovskite à base d'étain (CaSnO_3), (SrSnO_3), (CaSnS_3) et delafossite à base de cuivre (CuFeO_2) déposées par la technique de spray ultrasonique sur divers types des substrats (Quartz et Si (100)). L'effet de plusieurs paramètres (temps de dépôt, température de recuit, concentration de dopant) sur les propriétés structurale, optique et électrique sera détaillé. L'étude sera complétée par une approche théorique visant les propriétés électroniques et optiques, le calcul théorique a été fait par la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) couplé à l'approximation du potentiel cohérent (CPA) et la méthode DFT dans l'approximation GGA+mBJ (Wien2k).

A. Effet du dopage sur les propriétés d'oxyde pérovskite

Dans la première partie de ce chapitre, nous intéressons à l'étude de l'effet de dopage utilisant les terres rares (néodyme et praséodyme) sur les propriétés structurale, optique, morphologique et électronique des couches mince pérovskite de CaSnO_3 et SrSnO_3 élaborées chimiquement par la méthode spray. L'influence du taux de dopage sur l'amélioration des propriétés optoélectroniques et électriques (conductivité supérieure) sera étudiée. Les résultats de ces travaux ont été publiés dans les journaux suivants :

Nom du Journal	Titre de l'article
<i>ACS OMEGA</i>	Higher Conductivity and Enhanced Optoelectronic Properties of Chemically Grown Nd-Doped CaSnO_3 Perovskite Oxide Thin Couches
<i>RSC Advances</i>	Unraveling the microstructural and optoelectronic properties of solution-processed Pr-doped SrSnO_3 perovskite oxide thin couches

III.1 Couches minces d'oxyde pérovskite CaSnO_3 dopé Néodyme (Nd)

III.1.1 Propriétés structurale

III.1.1.1 Analyse par DRX

L'analyse structurale est une étape fondamentale pour inspecter la qualité de la phase résultante. Elle permet d'observer si la voie de synthèse suivie dans ce travail est efficace pour produire des couches de CaSnO_3 de haute qualité. Par conséquent, une attention considérable a été accordée à l'analyse structurelle de nos couches, tout en observant si le type de substrat affecte la qualité de la phase, ainsi que les pourcentages de dopage. La **figure III.1.** présente les diagrammes XRD des couches minces de CaSnO_3 pur et dopé au Nd déposées sur le substrat de Si (100) et recuites à 800 °C. Le spectre montre que tous les couches ont une nature

polycristalline avec les pics de la phase principale situés à $22,35^\circ$, $32,01^\circ$ et $45,73^\circ$ associés aux plans (hkl) de (020), (121) et (040) respectivement. Les pics correspondent à la structure orthorhombique (Pbnm) de CaSnO_3 correspondant correctement aux données ICDD standard (n° : 77-1797). Un pic mineur lié à l'impureté SnO_2 a été détecté, ainsi que deux pics forts liés au substrat Si (100). Aucun pic lié aux impuretés de Nd n'a été détecté. Néanmoins, la procédure simple suivie dans le présent travail a permis l'obtention des couches de haute qualité. Les résultats soulignent le fait que le type de substrats utilisés n'a aucun effet sur la qualité de la phase. Une orientation préférentielle le long du plan (121) pour l'échantillon pur a été observé. De plus, l'orientation préférentielle du cristal n'est pas modifiée après l'incorporation de Nd. La qualité des motifs et l'intensité des pics ont également été affectées par le dopage, où une légère diminution de l'intensité des pics a été constatée et qui peut être due aux défauts internes induites par l'incorporation des ions Nd^{3+} dans le réseau pur. De plus, plusieurs pics mineurs correspondaient à la phase secondaire tandis que les principaux devenaient légèrement moins intenses. Aussi, le bruit de fond devenait moins intense à mesure que les ratios de dopage augmentaient. Un léger déplacement des positions des pics a été observé, indiquant que les positions cristallographiques des ions Ca^{2+} ont été occupées avec succès par Nd^{3+} dans le réseau hôte CaSnO_3 .

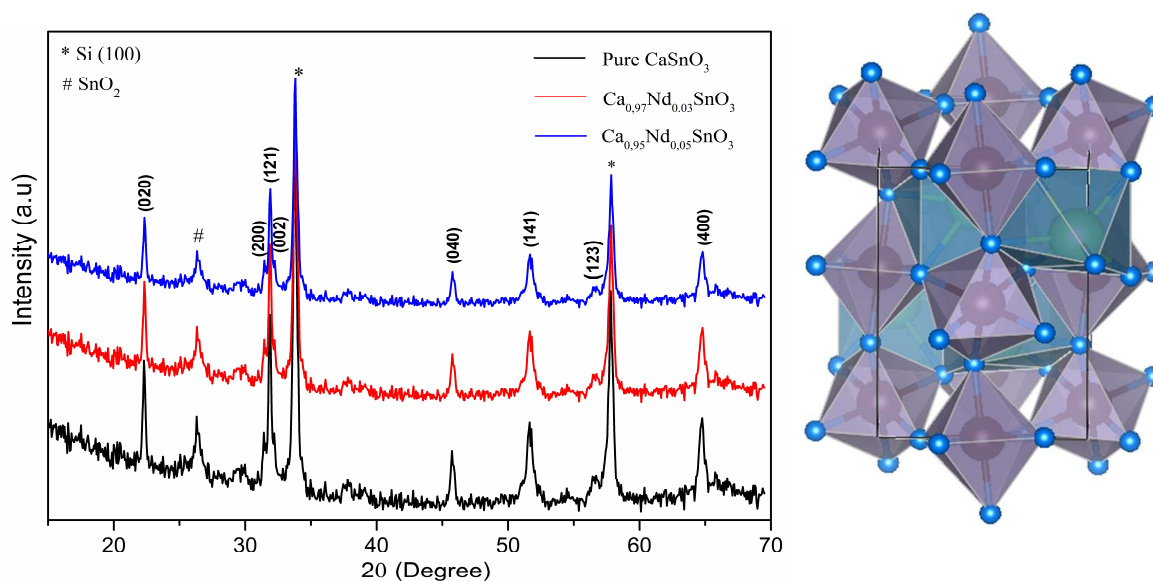


Figure III. 1 (a) Diagrammes DRX de couches minces de CaSnO_3 pur et dopé au Nd déposées sur un substrat de Si (100). **(b)** Présentation cristalline de CaSnO_3 cristallisant dans la structure orthorhombique Pbnm. Code couleur : Ca=Noir, Sn=Vert, O=Bleu.

Les paramètres de réseau (a, b et c) calculés en fonction de la teneur en dopant sont illustrés à la **figure III. 2**. Les valeurs de l'échantillon pur correspondent aux résultats précédemment rapportés pour la structure CaSnO_3 [1,2]. Cela peut être clairement observé à la **figure III. 2a**.

que la substitution du Ca^{2+} par le Nd^{3+} dans la structure primitive de CaSnO_3 provoque une expansion selon tous les axes. Les paramètres de réseau augmentent lors de l'ajout de Nd. Cette augmentation intense peut être attribuée à de nombreux facteurs tels que la concentration de dopant, les défauts (lacunes, interstitiels, dislocations), les contraintes externes développées dues à la température de calcination et la différence entre les rayons ioniques de Nd^{3+} (1.27 Å) par rapport à Ca^{2+} (1.00 Å). D'après ces valeurs, la structure doit être compressée, mais les valeurs expérimentales montrent le contraire, cela peut être dû à la substitution de Sn^{4+} par Ca^{2+} (Coordination=6) ($r(\text{Sn}^{4+}) = 0.69 \text{ \AA}$ et $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$). Cette substitution permet d'avoir un équilibre des charges. La **figure III.2(b)** illustre la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et de la taille des grains en fonction de la teneur en dopant. La FWHM de la réflexion (020) devient plus étroite à mesure que la fraction de dopant augmente, conduisant à une augmentation de la taille des cristallites dans les différents échantillons. Cette variation indique que les couches minces dopées sont constituées de cristallites de tailles différentes et possèdent une cristallinité plus élevée lorsque le rapport de dopage est augmenté. Une autre observation remarquable est que l'augmentation de la taille des cristallites montre une tendance inversée par rapport à la FWHM. Cet incrément aura un impact significatif sur les propriétés optoélectroniques des couches principalement sur la mobilité des porteurs.

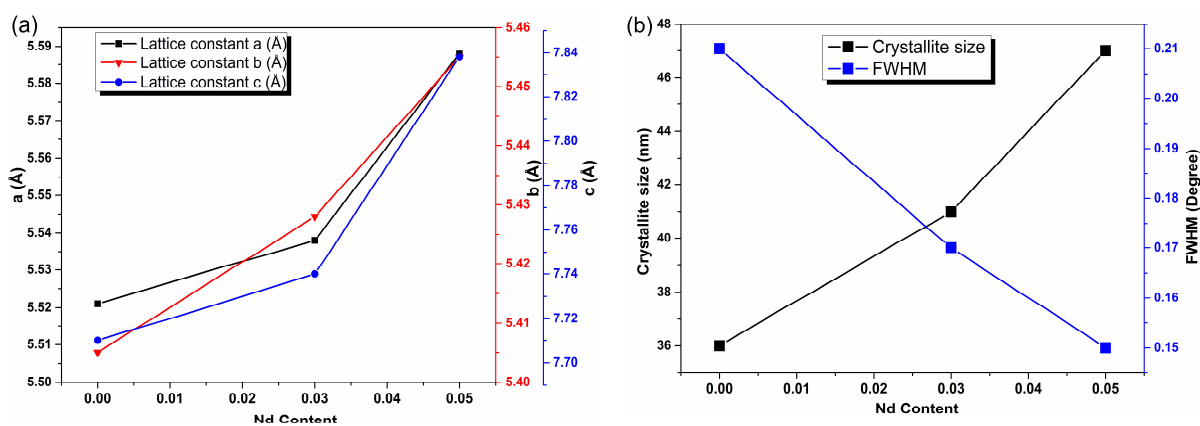


Figure III. 2 Paramètres calculés du CaSnO_3 pur et dopé au Nd. **(a)** Paramètres de réseau, **(b)** Taille des cristallites et FWHM en fonction de la teneur en Nd.

III.1.1.2 Analyses par Raman et FT-IR

L'étude du comportement vibrationnel de notre matériau est cruciale pour souligner davantage la pureté de phase des couches préparées. Aussi, pour observer l'effet d'insertion de dopant sur le comportement vibrationnel de la structure pur. L'examen Raman permettra de

Chapitre III. Résultats et discussion des propriétés de CaSnO_3 , SrSnO_3 , CuFeO_2 et CaSnS_3

déterminer les structures cristallines locales et les modifications dans l'ordre des cations du CaSnO_3 pur et dopé au Nd. Par conséquent, l'utilisation de l'analyse Raman fournira une analyse précise de la structure résultante et une meilleure détection des phases secondaires présentes dans les composés résultants. Ainsi que les défauts générés par l'insertion d'impuretés de dopage. Les spectres Raman ont été collectés à température ambiante de 100 cm^{-1} à 800 cm^{-1} comme le montre la **figure III. 3**. Selon une analyse expérimentale et théorique approfondie antérieure, la phase orthorhombique de CaSnO_3 a 24 modes actifs rapportés comme suit [3].

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} \quad (\text{III-1})$$

Avec quatre modes d'étirement octaédriques antisymétriques, deux symétriques, quatre modes de flexion et six modes de rotation ou d'inclinaison octaédriques. Les huit modes restants sont associés aux cations calcium. Trois bandes majeures ont été observées à partir des spectres Raman situés à 185 , 281 et 358 cm^{-1} et sont toutes attribuées à la symétrie A_g . De plus, plusieurs signaux faibles ont été détectés à 445 , 634 et 705 cm^{-1} qui pourraient être attribués respectivement aux symétries A_g et B_{1g} [4]. Les résultats Raman pour l'échantillon non dopé correspondent correctement à l'analyse précédente des matériaux en vrac ou sous forme de couche mince. On peut observer qu'au fur et à mesure de l'insertion des fractions de dopants, un léger décalage a été observé en particulier, pour les modes principaux. Le mode actif A_g pour les échantillons dopés présente un léger décalage vers un nombre d'onde plus élevé (289 cm^{-1}) par rapport à la couche non dopé (281 cm^{-1}). Ceci révèle que les cations Nd^{3+} insèrent efficacement les sites Ca^{2+} et impactent par conséquent les liaisons Ca-O. Aucun changement de mode n'a été observé. Ainsi, le processus de dopage n'a aucun effet sur l'adaptation des propriétés structurelles de l'échantillon pur. De plus, une légère décroissance des intensités du mode a été observée avec un léger évanouissement des plus petits modes. L'analyse Raman a en outre confirmé la formation du composé orthorhombique CaSnO_3 (Pbnm) avec une cristallinité élevée.

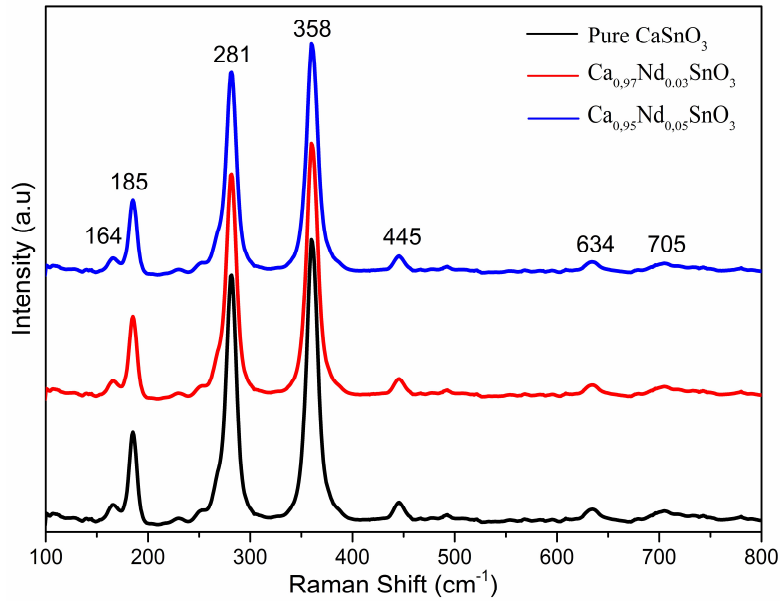


Figure III. 3 Spectre Raman des couches minces de CaSnO_3 purs et dopé au Nd collecté à température ambiante.

Les résultats de l'analyse FT-IR des couches avec différentes concentrations de néodyme enregistrées dans la région de $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ sont présentés dans la **figure III. 4**. Généralement, la phase orthorhombique de CaSnO_3 avec le groupe d'espace Pbnm a 25 modes actifs IR à Γ de la zone de Brillouin 26, donnée par les représentations irréductibles :

$$\Gamma_{\text{IR}} = 9\text{B}_{1\text{u}} + 7\text{B}_{2\text{u}} + 9\text{B}_{3\text{u}} \quad (\text{III-2})$$

Les bandes comprises entre 1412 cm^{-1} et 871 cm^{-1} dans les échantillons sont attribuées aux vibrations des carbonates C-CH_3 et C=C . Après le premier pourcentage de dopage, les bandes ont partiellement diminué dans l'échantillon à 3 % et ont continué à s'estomper à mesure que la teneur en dopage augmentait. La bande située à 675 cm^{-1} peut être rattachée à des vibrations antisymétriques Sn-O-Sn [5]. De plus, deux bandes intenses situées à 507 et 423 cm^{-1} représentent respectivement les caractéristiques des vibrations d'étirement Ca-O et Sn-O [6,7]. Plusieurs pics mineurs détectés entre 400 et 600 cm^{-1} sont attribués aux vibrations métal-oxygène ($\text{Nd}^{3+}\text{-O}$) au niveau des sites octaédriques, indiquant une fois de plus l'insertion effective de Nd^{3+} dans le réseau CaSnO_3 .

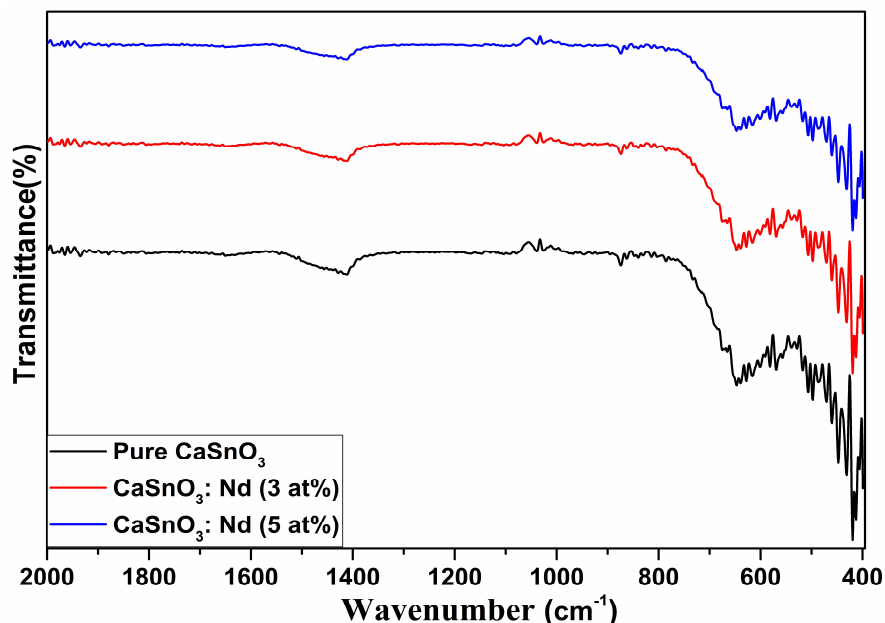


Figure III. 4 Spectre FT-IR des couches minces de $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ avec $x= 0, 3$ et 5 at %.

III.1.2 Morphologie et compositions

L'étude des propriétés morphologiques de nos couches pures et dopées est d'une importance cruciale pour déterminer la construction de dispositif prévue et la composition des couches pour les dispositifs optoélectroniques. Ainsi, un balayage complet et approfondi de la qualité de surface a été examiné au moyen de la microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) parallèlement à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX). Afin d'évaluer les modifications induites par le dopage Nd sur la qualité, la taille des grains et la composition des couches. La **figure III.5** assemble les images FE-SEM des échantillons de CaSnO_3 pur et dopé au Nd déposés sur un substrat de Si (100) et recuits à 800°C . Généralement, les échantillons ont une surface texturée, uniforme et homogène avec une répartition égale le long du substrat. De plus, les micrographies de la **figure III. 5a-c** montrent la formation de grains de forme quasi-orthorhombique à haute densité avec différentes tailles. Après avoir induit le premier pourcentage de dopage, une augmentation de la taille des grains a été remarquée en raison de la différence des rayons ioniques qui a été discutée précédemment dans les résultats DRX. On remarque que dans le cas de 3% Nd, les grains se sont élargis et plus denses en raison de l'extension du réseau CaSnO_3 . Par conséquent, il peut y avoir un grand effet sur les propriétés de transport des couches et en particulier sur l'augmentation de la mobilité de porteur. Cependant à 5% Nd, une augmentation importante des grains a été remarquée qui a fortement impacté leurs formes. Cela indique que la qualité des échantillons a diminué. On constate que

les caractéristiques morphologiques améliorées sont observées pour les couches de CaSnO_3 dopés avec 3% de Nd. Ce qui peut y avoir un effet significatif sur les propriétés de transport des couches, en particulier l'augmentation de la mobilité des porteurs. La **figure III. 5d** montre une vue en coupe transversale des couches préparées. Les épaisseurs des couches ont été mesurées à 200 nm.

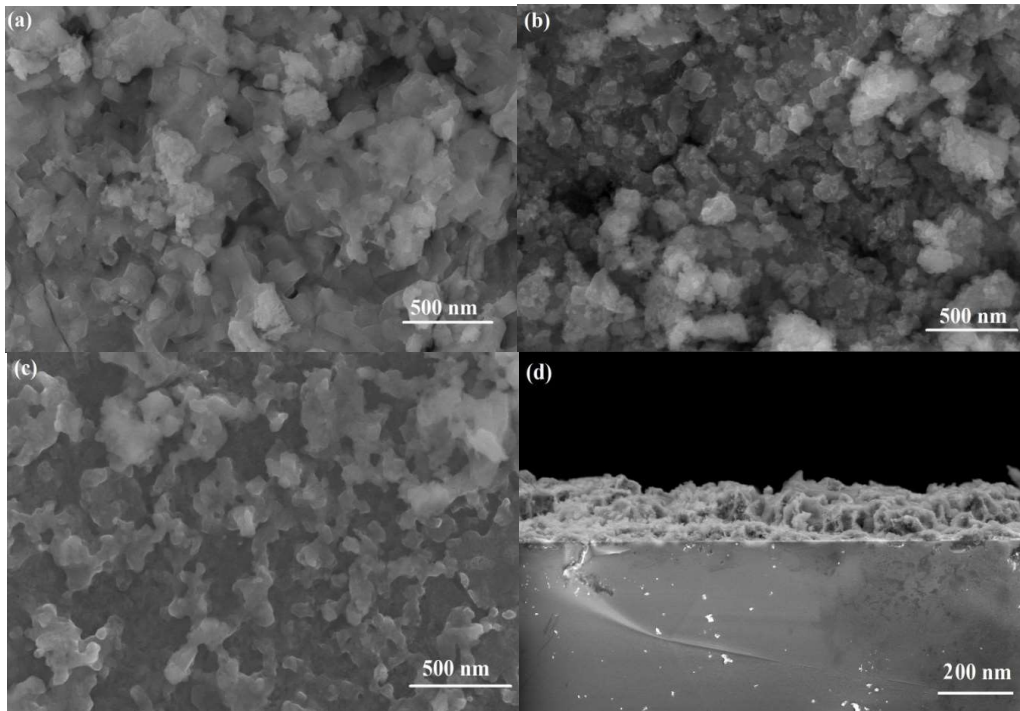


Figure III. 5 Images de balayage FE-SEM des couches minces cristallisées de CaSnO_3 : **(a)** non dopé 0%, **(b)** dopé 3% Nd et **(c)** dopé 5% Nd et **(d)** Vue en coupe des couches préparés.

La répartition et l'homogénéité des éléments sur les couches déposées impactent fortement la construction et l'efficacité des dispositifs optoélectroniques. Par conséquent, une analyse EDX et une cartographie atomique ont été effectuées pour inspecter les éléments de composition des échantillons préparés et leur distribution le long des surfaces. La **figure III. 6a** montre le spectre EDX collecté pour un échantillon dopé. Les données confirment la présence de quantités suffisantes des principaux éléments (Ca, Sn, O), indiquant la haute pureté et la nature quasi-stœchiométrique des échantillons à riche teneur en oxygène (Voir **tableau III. 1**). Comme prévu, un fort signal Si est détecté du substrat Si (100) en raison de la différence entre les épaisseurs des couches, le volume d'interaction EDX élevé et la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons. Cela peut réduire légèrement la précision de l'analyse quantitative EDX. Le signal Al est attribué au porte-échantillon lors de l'analyse. De plus, la présence de l'élément dopant Nd a été confirmée par l'analyse dans les couches dopées avec les

rapports variantes ajoutés. De plus, la cartographie atomique élémentaire a été mise en œuvre pour permettre la distribution et la quantification de chaque composant avec une grande précision. Les images de cartographie montrent la présence des éléments principaux avec la distribution quasi stœchiométrique le long des surfaces des couches. De plus, les images montrent une répartition ordonnée des éléments avec une concentration plus élevée pour l'élément oxygène et une petite partie de l'élément Nd.

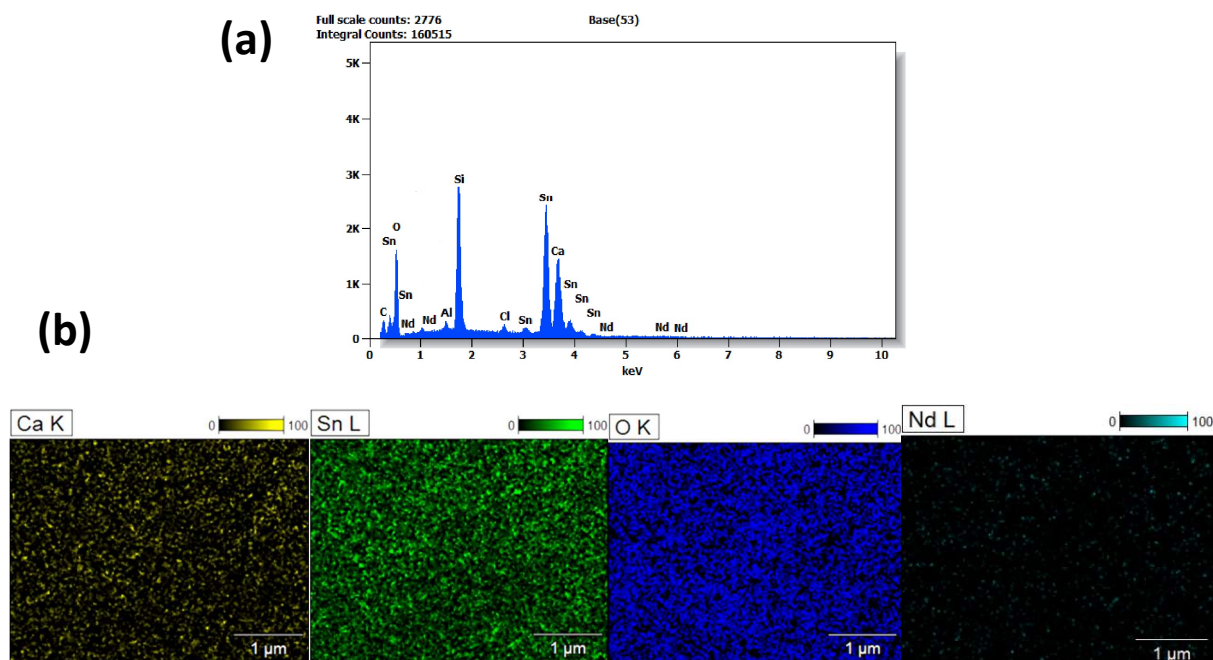


Figure III. 6 (a) Analyse EDX et (b) Images de cartographie atomique (Ca, Sn, O, Nd) de CaSnO_3 dopé au Nd.

Echantillons	Concentrations atomiques			
	Ca	Sn	O	Nd
CaSnO_3	23.55	23.79	52.66	0
$\text{CaSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (3%)	23.34	23.71	52.08	0.87
$\text{CaSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (5%)	23.27	23.58	51.83	1.32

Tableau III. 1 Concentrations atomiques des différents échantillons de $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ obtenues par analyse EDX.

III.1.3 Propriétés optique

Les propriétés optiques des couches déposées ont été sondées principalement pour inspecter l'absorption de la couche pure tout en observant l'effet d'insertion Nd^{3+} sur son amélioration. À cette fin, les spectres d'absorption UV-visible des couches minces de CaSnO_3 pur et dopé au Nd sont illustrés à la **figure III. 7(a)**. Toutes les couches présentent une forte absorption dans la région de la lumière UV (200-400 nm). Une diminution notable est observée dans la région visible et une diminution exponentielle à mesure que la longueur d'onde augmente dans la région du proche infrarouge (NIR). Cependant, on remarque que le seuil d'absorption des couches dopées est décalé vers des longueurs d'onde plus élevées, en particulier pour la couche de CaSnO_3 dopé à 5% Nd. De plus, l'insertion de fractions de dopant a entraîné une diminution de l'absorption dans la région de la lumière UV ensuite une augmentation dans la région visible et au-delà. Ce qui montre une tendance inverse par rapport à la couche non dopée. Ces résultats manifestent l'effet de l'insertion de Nd^{3+} sur le réglage des propriétés optiques des matériaux d'oxyde métallique qui ont été rapportés auparavant [9]. On voit clairement que le processus de dopage a amélioré la capacité d'absorption des photons des couches dans la région visible et proche infrarouge qui est tout à fait adapté aux applications optoélectroniques. La bande interdite optique a été déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ à l'axe de l'énergie, lorsque $(\alpha h\nu)^2 = 0$, comme indiqué sur la **figure III. 7(b)**. La bande interdite pour l'échantillon pur a été estimée à 3.73 eV, ce qui est incompatible avec les travaux antérieurs. Ceci est dû à la préparation de couches minces de CaSnO_3 qui correspond à la phase orthorhombique. Les valeurs de la bande interdite sont reportées sur la **figure III. 7(c)**. Comme mentionné précédemment, la bande interdite a diminué au fur et à mesure que le premier pourcentage a été ajouté et s'est stabilisée à 2.91 eV pour 5% Nd. Les résultats recueillis soulignent l'effet du néodyme sur l'absorption optique des échantillons préparés. Soit par l'amélioration de l'absorption et par l'ajustement de la bande interdite qui authentifie les résultats recueillis à partir de l'analyse XRD et FE-SEM (l'augmentation de la taille des grains et l'amélioration de la qualité des couches).

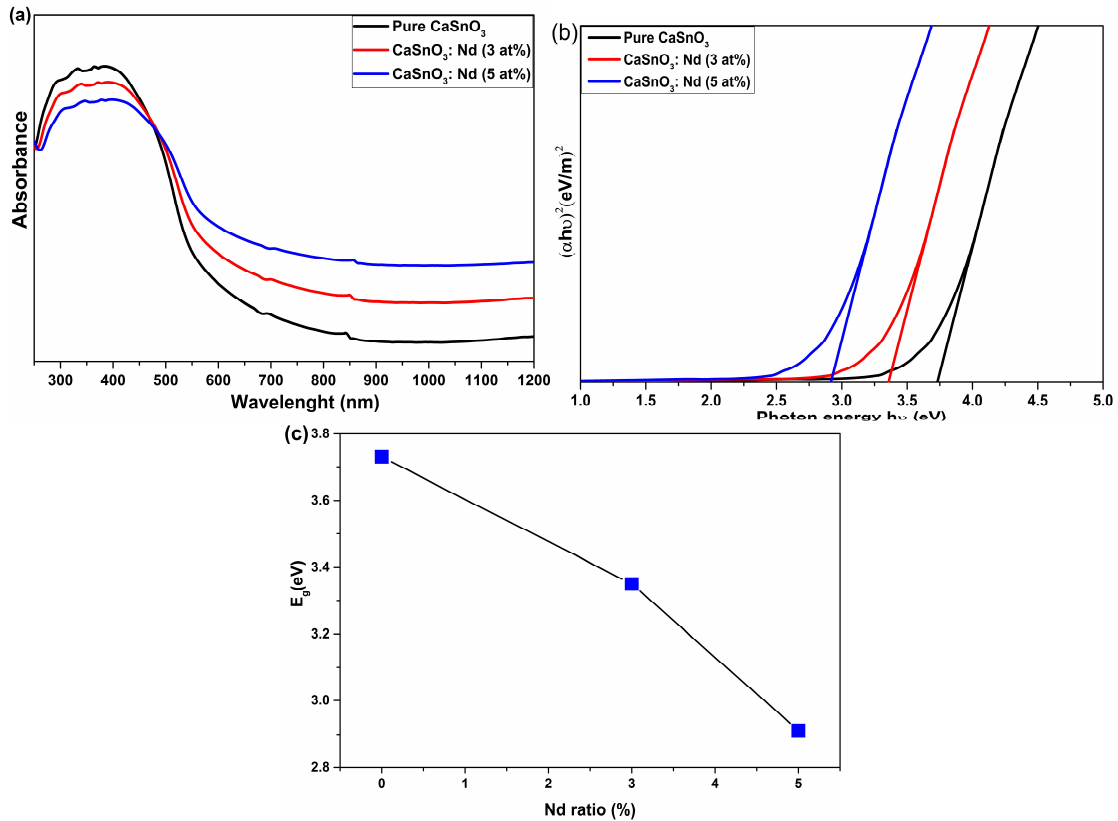


Figure III. 7 (a) Absorbance optique collectée en fonction de la longueur d'onde. (b) Tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ et (c) Variation de la bande interdite de CaSnO_3 pur et dopé au Nd.

III.1.4 Propriétés électronique

La **figure III. 8** présente la densité d'états du projectile partielle et totale du composé CaSnO_3 pur et dopé au Nd calculée à l'aide des approximations LDA et SIC-LDA. Pour le dos généré par le LDA régulier, on observe que les minima de bande de conduction (CBM) de CaSnO_3 sont composés essentiellement d'états Ca-3d et une contribution presque négligeable de O-2p. En plus, les maxima de bande de valence (VBM) sont largement dominés par les états O-2p. La bande interdite calculée a été estimée à 2.04 eV. L'approximation LDA régulière a généralement tendance à sous-estimer les propriétés optiques et électroniques du matériau étudié. Ce qui conduit à la non-prise en compte de l'échange et des effets de corrélation dans les matériaux d'oxydes métalliques provoquant d'importantes erreurs d'auto-interaction [10]. La sous-estimation de la bande interdite par LDA est due à l'absence de discontinuité dans ce potentiel d'échange-corrélation. Par conséquent, la correction d'auto-interaction (SIC) a été incluse pour augmenter la précision des valeurs obtenues. Généralement, l'approximation LDA-SIC est considérée comme une extension de LDA. La fonction d'onde Kohn – Sham est projetée

sur un ensemble d'orbitales de base localisé et l'approximation SIC est régie par la différence d'énergie entre le gain d'énergie. Ceci est dû à l'hybridation de l'orbitale avec la bande de valence et le gain d'énergie lors de la localisation de l'orbitale [11]. Après la correction SIC, la bande interdite s'est élargie et a augmenté à 2,85 eV comme prévu.

En principe, le dopage d'un semi-conducteur oblige le niveau de Fermi à se déplacer vers des valeurs d'énergie plus élevées. Ceci en raison du fait que le processus de dopage améliore la stabilité du composé correspondant aux basses énergies. L'application des approximations SIC permettra de traiter correctement les états 4f dans le réseau CaSnO_3 dopé avec un composé de terres rares (RE=Nd) en raison de l'existence d'électrons f dans Nd. Quant à l'approximation SIC-LDA, il en va de même pour la bande de conduction, tandis que, la domination croissante des états O-2p a été repérée dans la bande de valence comme indiqué sur la **figure III. 8**. Après l'insertion du premier pourcentage de dopage, une contribution majeure des états Nd-4f est repérée dans la bande de valence à 2,44 eV. Pour 5% Nd, nous pouvons remarquer que la contribution de l'état Nd-4f croît et domine à la fois les bandes de valence et de conduction. Ce qui conduit la bande interdite à se rétrécir et la réduire encore à 2,04 eV. Cette diminution de la bande interdite est principalement attribuée aux interactions d'échange fortes 3d-4f [12]. Dans ce sens, Abdul Majid et.al ont rapporté que les interactions d'échange 3d-4f sont plus fragiles que 3d-3d à cause de la nature fortement localisée des Orbitales 4f dans les atomes de terres rares. Une première proposition de l'explication des interactions 3d-4f a été suggérée par Campbell [13]. Une approche similaire a été discutée en détail par Brooks et.al. Ils ont montré comment les électrons localisés 4f polarisent les états 5d qui interagissent avec les orbitales 3d [14]. Les premiers calculs de principe ont permis une analyse précise des propriétés électroniques du composé pur. En plus, d'étudier l'effet du dopage aux terres rares (néodyme) sur ses propriétés de manière constructive. Les résultats soulignent que l'incorporation de Nd^{3+} aura un immense impact sur les propriétés optiques et électriques des échantillons.

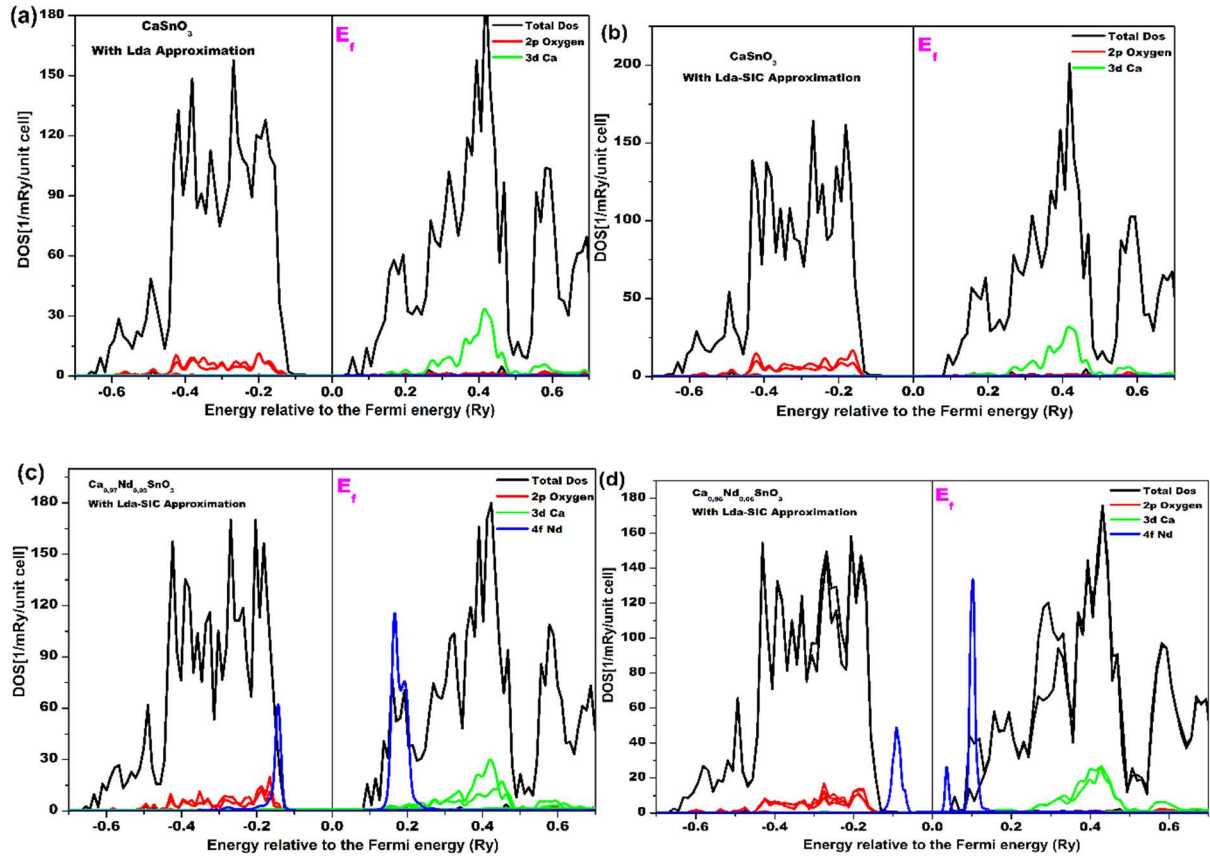


Figure III. 8 Densité partielle et totale calculée des états du CaSnO_3 pur et dopé au Nd (a) 0 % avec approximation LDA, et (b) 0 % avec LDA-SIC, (c) 3 % Nd (d) 5 % Nd.

III.1.5 Propriétés électrique

Les propriétés électriques de couches minces de CaSnO_3 pur et dopé au Nd ont été recueillies à la température ambiante ($T = 300\text{K}$). Elles permettent de révéler la nature semi-conductrice et d'étudier les altérations de la conductivité et de la mobilité des porteurs générées par l'insertion de Nd^{3+} . Des mesures par effet Hall sont effectuées afin de déterminer la conductivité électrique (S/cm), la mobilité (μ) et la densité de porteurs de charges (n). Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau III.2**. L'extraction des propriétés électriques de l'échantillon non dopé était assez difficile à cause de la nature presque isolante du matériau (résistivité élevée). Ce comportement a bien changé après l'induction du premier pourcentage de dopage. Nous constatant une élévation significative de la conductivité de 18 S/cm pour 3% Nd, à 32 S/cm pour 5% Nd. Par conséquent, cette conductivité électrique est fortement dépendante de la teneur en dopage Nd. Il en est de même pour les concentrations en porteurs des charges qui présentent la même tendance que la conductivité. En effet, cette concentration a augmenté par effet du dopage passant de $1,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour 3% Nd à $4,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour 5% Nd. Les mesures (coefficient de Hall (RH)) ont indiqué la nature de type n des couches dopés.

Chapitre III. Résultats et discussion des propriétés de CaSnO_3 , SrSnO_3 , CuFeO_2 et CaSnS_3

Quant à la mobilité des porteurs, une légère diminution a été observée avec une teneur de 2.09 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour 5 % Nd. Ainsi, ces résultats démontrent la capacité du néodyme en tant qu'élément dopant à améliorer les propriétés de transport des oxydes de pérovskite à base stanneux.

Echantillons	Type de conductivité	Concentration de porteur (Cm^{-3})	Mobilité μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Conductivité (S/cm)
$\text{CaSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (3%)	N	$1.2 \cdot 10^{19}$	3.41	23
$\text{CaSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (5%)	N	$4.3 \cdot 10^{19}$	2.09	52

Tableau III. 2 Type de conductivité, concentration en porteurs, mobilité et valeur de conductivité des couches minces de CaSnO_3 pur et dopé au Nd collectés à $T = 300\text{K}$.

III.2 Couches minces d'oxyde de pérovskite SrSnO_3 dopé au Pr

L'objectif de cette étude est de démêler les propriétés microstructurales et optoélectroniques des couches minces d'oxyde de pérovskite SrSnO_3 dopé au Pr traitées en solution chimique, déposées sur un substrat de Si (100) et recuites à 800 °C.

III.2.1 Propriétés structurale

III.2.1.1 Analyse par DRX

Afin d'évaluer la qualité des couches préparées, une analyse structurale approfondie est effectuée. La **figure III. 9(a)** présente les diagrammes XRD des échantillons de SrSnO_3 purs déposés sur un substrat de Si (100) et recuits à 800 °C. Les résultats révèlent que toutes les couches ont une structure polycristalline et que les pics majeurs sont situés à 22,2°, 31,42°, 45,12° et 55,95° associés aux plans (hkl) de (002), (200), (220) et (321) respectivement. Tous correspondaient à la structure orthorhombique de SrSnO_3 avec le groupe d'espace (Pbnm) (**figure III. 9(c)**) correspondant correctement aux données JCPDS standard (PDF n° : 77-1798). Par conséquent, la procédure simple suivie dans le présent travail a permis la croissance des couches de haute qualité. Un pic mineur a été détecté lié à l'impureté SnO_2 , aux côtés d'un pic faible et de deux pics forts attribués au substrat Si (100). On peut observer que les pics liés aux substrats sont très forts ce qui peut être attribué aux faibles épaisseurs des couches déposées. Les résultats confirment que le type de substrat utilisé n'a pas d'effet significatif sur la qualité de la phase. Une orientation préférentielle le long du plan (200) pour l'échantillon pur a été observé. Une fois les rapports de dopage induits, les mêmes pics ont été collectés attachés à

ceux du substrat de silicium. La qualité des motifs et l'intensité des pics ont également été affectées par le dopage, où une légère diminution de l'intensité des pics a été observée. Celle-ci peut être due aux défauts internes et à la coloration induite par l'incorporation des ions Pr^{3+} dans le réseau pur. Le léger déplacement des pics vers des angles plus élevés indique que les positions cristallographiques des ions Sr^{2+} ont été occupées avec succès par les ions trivalents Pr^{3+} dans le réseau hôte SrSnO_3 , ainsi que, la déformation s'est développée dans le réseau, comme indiqué sur la **figure III. 9(b)**.

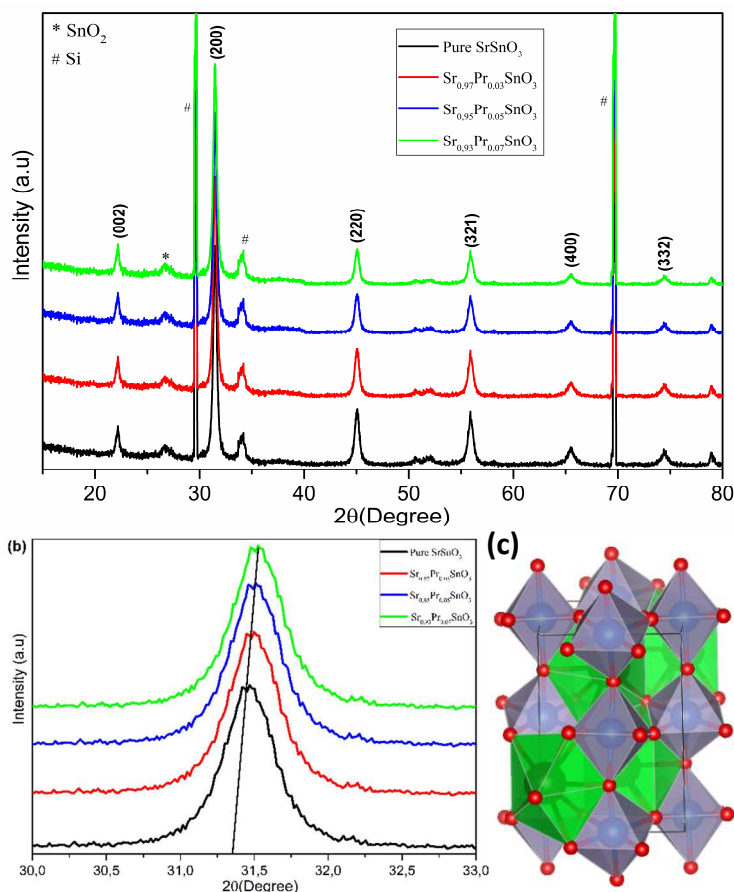


Figure III. 9 (a) Diagrammes XRD pour des couches minces de SrSnO_3 pur et dopé au Pr déposées sur un substrat de Si (100) et recuites à 800°C . (b) Pics XRD agrandis dans la région du plan (200). (c) Présentation cristalline de SrSnO_3 cristallisant dans la structure orth

La **figure III. 10** illustre la variation des paramètres calculés en fonction de la teneur en dopant. Les valeurs pour l'échantillon pur correspondent correctement aux résultats précédemment rapportés pour la structure SrSnO_3 [15,16]. Il est important de noter que la substitution de Sr^{2+} par le Pr^{3+} dans la structure primitive de SrSnO_3 a généré une contrainte de compression le long de tous les axes comme indiqué sur la **Figure III. 10(a)**. Les paramètres de réseau (a, b et c) montrent la même tendance avec une augmentation lors de l'ajout de Pr.

Cette augmentation peut être attribuée à différents facteurs tels que la concentration de dopant, les défauts (lacunes, interstitiels, dislocations), les contraintes externes développées dues à la température de calcination. Ainsi à la différence entre les rayons ioniques de Pr^{3+} (1,65Å) par rapport à Sr^{2+} (1,18 Å) entraînant une expansion dans le réseau pur, qui a été remarquée plus tôt à travers les intensités décroissantes. La structure reste orthorhombique et n'est pas adaptée par l'insertion de différents rapports de Pr^{3+} dans le réseau SrSnO_3 . La **figure III. 10(b)** illustre la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) et de la taille des grains en fonction de la teneur en dopage. La FWHM de la réflexion principale (200) se rétrécit à mesure que la fraction de dopant augmente, générant une augmentation de la taille des cristallites dans les différents échantillons. Cette variation indique que les couches minces dopées sont constituées de cristallites de tailles différentes et possèdent une cristallinité plus élevée lorsque le rapport de dopage est augmenté. Une autre observation remarquable est que l'augmentation de la taille des cristallites montre une tendance inversée par rapport à la FWHM. Cette augmentation se traduira par un impact significatif sur les propriétés optoélectroniques des couches principalement sur les propriétés de transport.

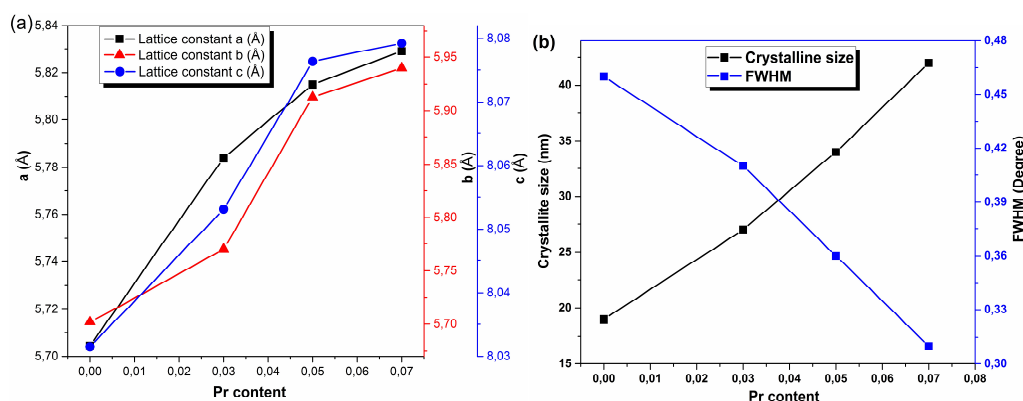


Figure III. 10 Paramètres calculés du SrSnO_3 pur et dopé au Pr. **(a)** Constantes de réseau et **(b)** taille des cristallites et variation de FWHM en fonction de la teneur en Pr.

III.2.1.2 Analyses par Raman et de FT-IR

L'analyse vibrationnelle du matériau étudié est essentielle pour souligner la pureté et la cristallinité des échantillons préparés. Aussi pour identifier l'effet d'insertion de dopant sur les modes vibrationnels de la structure pur. Par conséquent, une analyse approfondie des échantillons a été effectuée en utilisant à la fois l'analyse FT-IR et l'analyse Raman typique à température ambiante. Les résultats de l'analyse FT-IR des couches avec différentes concentrations de Pr dans la région de $440\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ sont présentés à la **figure III. 11**. La

phase orthorhombique de SrSnO_3 avec le groupe d'espace Pbnm a 25 modes actifs en IR à Γ de la zone de Brillouin, donnée par les représentations irréductibles :

$$\Gamma_{\text{IR}} = 9\text{B}_{1\text{u}} + 7\text{B}_{2\text{u}} + 9\text{B}_{3\text{u}} \quad (\text{III-3})$$

L'échantillon non dopé montre plusieurs modes à différentes positions, le plus large à 1376 cm^{-1} qui est attribué à la bande N-O liée au nitrate présent dans les précurseurs. La bande à 1464 cm^{-1} est octroyée à la vibration d'étirement asymétrique des liaisons Sn-OH, tandis que la bande située à 840 cm^{-1} est attachée à la vibration d'étirement asymétrique O-Sn-O de SnO_3 . La bande à 612 cm^{-1} est due à la présence de vibrations stannées (SnO_3^{2-}) [17]. Le pic situé à 524 cm^{-1} est lié à la présence de vibrations d'étirement des bandes Sn-O, et cette tendance confirme l'existence d'un basculement octaédrique de SnO_6 dans tous les composés [18,19]. Plusieurs pics extra faibles apparus entre 400 et 500 cm^{-1} sont associés aux vibrations moléculaires Pr-O provenant de la coordination octaédrique PrO_6 . En effet, les résultats de l'analyse FT-IR ont approuvé la présence de vibrations métal-oxygène avec la détection d'autres modes IR actifs incompatibles avec l'analyse XRD, confirmant ainsi la formation effective du composé SrSnO_3 dans la structure orthorhombique.

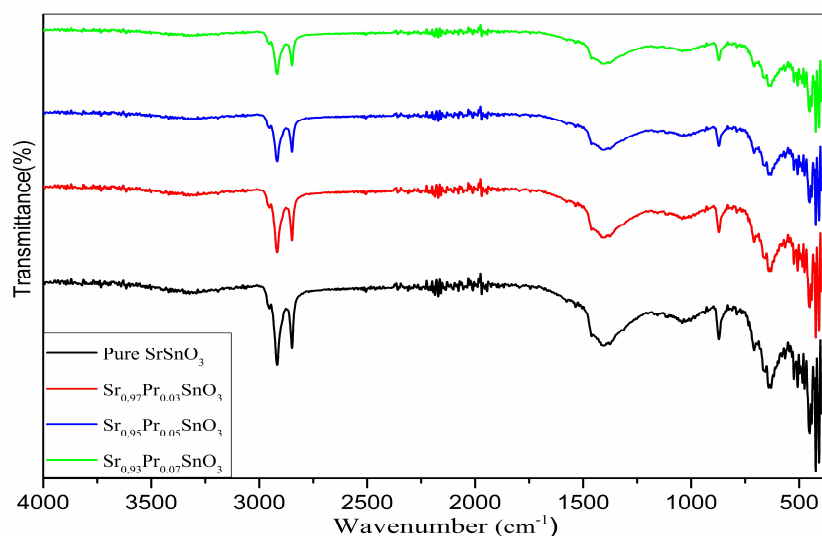


Figure III. 11 Spectre FT-IR des couches minces de $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_3$ ($x=0, 3, 5$ et 7 at %).

L'analyse Raman des échantillons prélevés à température ambiante a été effectuée pour déterminer la structure locale des échantillons, pour mieux identifier la présence de phases secondaires. Et pour identifier l'effet de dopage Pr sur les modes vibrationnels de la structure pur comme indiqué sur la **figure III. 12**. D'après l'analyse Raman, la phase orthorhombique de SrSnO_3 a 24 modes Raman actifs présentée comme suit :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} \quad (\text{III-4})$$

L'équation contient quatre antisymétriques avec deux modes d'étirement octaédriques symétriques, quatre modes de flexion et six modes de rotation ou d'inclinaison octaédriques. Les huit modes restants sont associés aux cations de strontium. L'analyse Raman de la couche mince de SrSnO_3 non dopé a révélé plusieurs modes vibrationnels avec deux pics intenses situés à 225 cm^{-1} et 256 cm^{-1} correspondant tous deux au mode A_g . [17] Plusieurs autres pics sont détectés à 111, 145, 160, 402 et 634 cm^{-1} et correspondent également aux modes Raman habituellement enregistrés pour le SrSnO_3 orthorhombique (Pbnm) [17,19]. Au fur et à mesure de l'insertion de dopants, un léger décalage de position a été observé notamment, pour les modes principaux. Le mode actif A_g pour les échantillons dopés présente un léger décalage vers un nombre d'onde plus élevé (231 cm^{-1}) à la couche non dopée (225 cm^{-1}). Ceci révèle que les cations Pr^{3+} ont effectivement remplacé les sites Sr^{2+} et affectent par conséquent les liaisons Sr-O. Aucun changement de mode n'a été observé. Ainsi, le processus de dopage n'a aucun effet sur le changement des modes ou sur les propriétés structurales de l'échantillon pur. De plus, une décroissance intense des intensités du mode a été observée avec un léger évanouissement des plus petits modes. L'analyse Raman authentifie en outre la formation du composé orthorhombique SrSnO_3 (Pbnm) avec une cristallinité élevée.

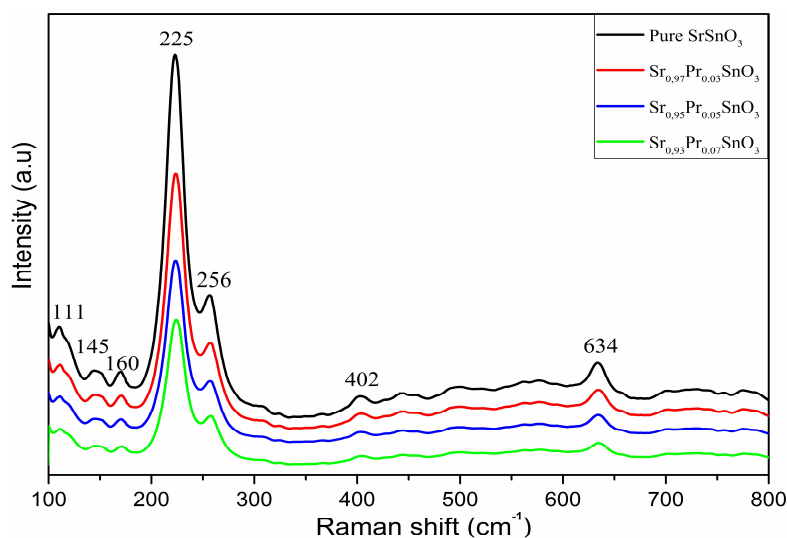


Figure III. 12 Spectres Raman des couches minces de SrSnO_3 pur et dopé au Pr collectés à température ambiante.

III.2.2 Morphologie et composition

Le balayage des propriétés morphologiques est une étape importante dans l'évaluation de la qualité des échantillons préparés et donc son effet sur l'empilement et la construction des

dispositifs prévus. Par conséquent, un balayage complet et approfondi de la qualité de surface a été effectué au moyen de la microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) parallèlement à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX). Cette technique permet d'évaluer les modifications induites par le dopage Pr sur la qualité, la taille des grains et la composition des couches. La **figure III. 13** illustre les images FE-SEM des couches de SrSnO_3 pur et dopé au Pr déposées sur un substrat de Si (100) et recuites à 800°C . La **figure III. 13(a)** affiche une image vue de dessus de la couche préparée. Les échantillons possèdent généralement des surfaces texturées, sans fissures et homogènes avec une distribution uniforme le long du substrat. L'image manifeste l'efficacité de la voie de synthèse suivie pour produire des couches uniformes et de hautes qualités. De plus, la micrographie de la **figure III. 13(b)** montre la formation de nanorods à haute densité avec des tailles variables pour la couche pure. Il ressort des images que de petits grains sphériques se sont formés, ce qui peut être attribué au nombre limité d'amas de Sr, de Sn et de phases secondaires. D'après la **figure III. 13(c)**, on observe une augmentation continue de la taille des nanorods avec la teneur de dopant. Cette augmentation démontre l'insertion efficace des ions Pr dans le réseau primitif SrSnO_3 comme mentionné précédemment dans les résultats de l'analyse structurale. Ce résultat montre une bonne corrélation entre les résultats structuraux et morphologiques. La **figure III. 13(d)** affiche une vue en coupe transversale des couches préparées. Les épaisseurs des couches ont été mesurées entre 180 et 200 nm, indiquant la haute qualité des échantillons préparés et leur compatibilité pour un empilement facile des dispositifs.

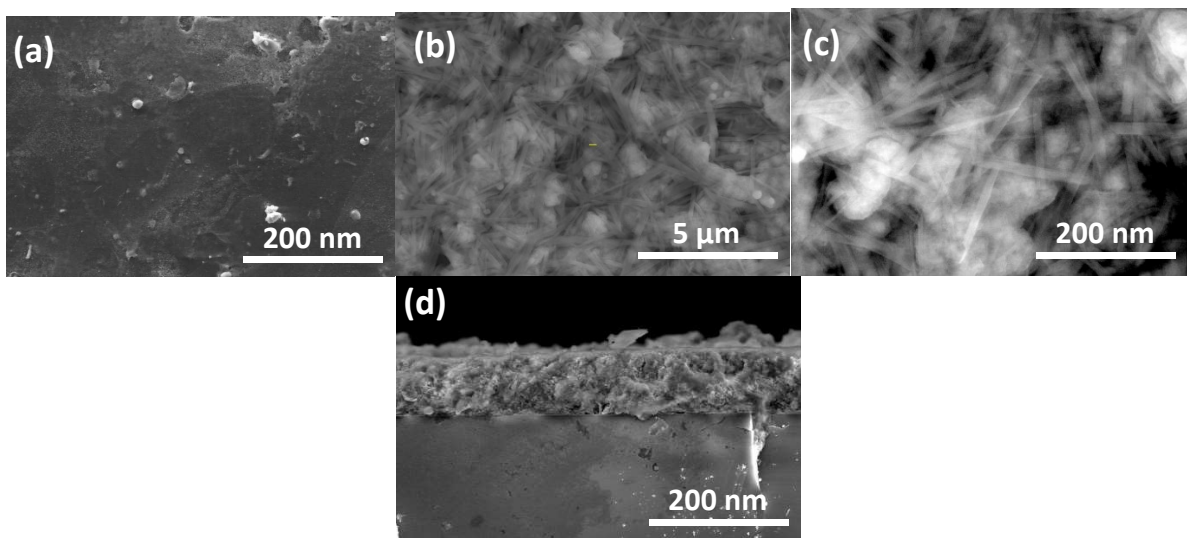
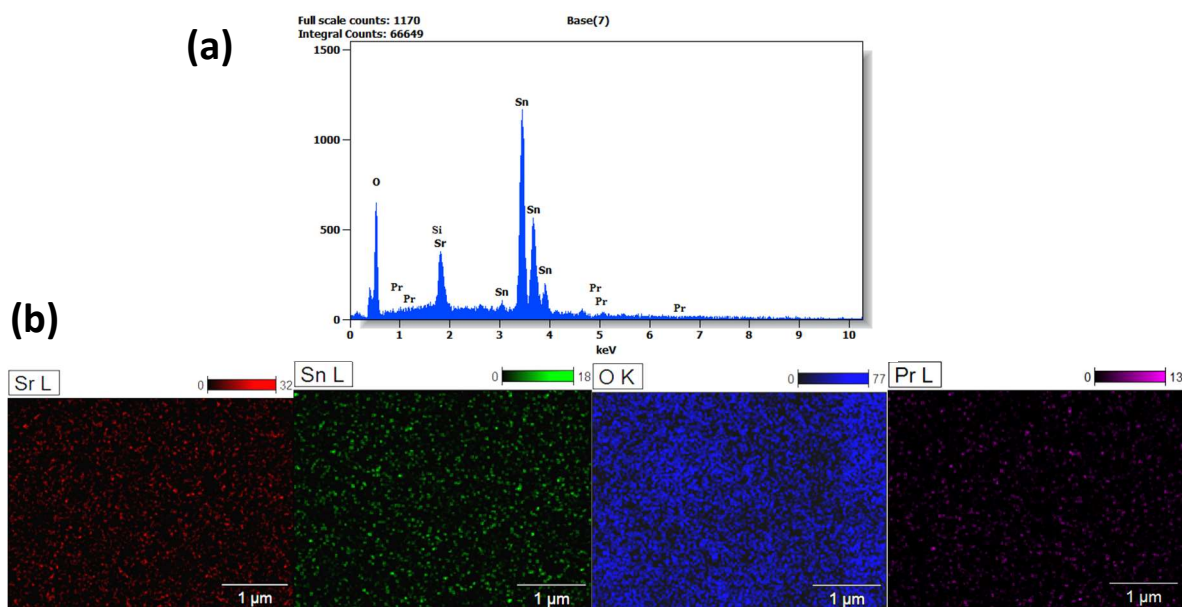


Figure III. 13 Images de balayage FE-SEM pour les couches minces de nanorods de SrSnO_3 pur et dopé au Pr. Vue de dessus **(a)** et vue rapprochée **(b)** de la couche pure et **(c)** dopés à 7 % Pr. **(d)** Vue en coupe des couches déposées.

Une analyse EDX et une cartographie atomique ont été effectuées pour analyser les éléments de composition des couches déposées et la distribution des éléments le long des surfaces préparées. La **figure III 14(a)** illustre les données EDX collectées pour les échantillons purs et dopés. Les résultats confirment la présence de quantités suffisantes des principaux éléments (Sr, Sn, O), montrant la haute pureté et la nature quasi-stoechiométrique des échantillons riches en oxygène. Le signal Si détecté est attribué au substrat Si (100) en raison de la différence entre les épaisseurs des couches, le volume d'interaction EDX élevé et la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons. Cela peut réduire légèrement la précision de l'analyse quantitative EDX. De plus, l'existence de l'élément dopant Pr a été confirmée dans les couches dopées avec les rapports de dopant ajoutés comme rassemblés dans le **tableau III .3**. La stœchiométrie était légèrement déséquilibrée lorsque les rapports de dopants augmentaient. De plus, la cartographie atomique élémentaire a été mise en œuvre pour sonder davantage la distribution des éléments le long des surfaces et leur quantification avec une grande précision. Les images cartographiques confirment la présence des principaux éléments avec une répartition égale le long des surfaces des couches. En effet, les images montrent une répartition ordonnée des éléments avec une concentration plus élevée pour l'élément oxygène et une petite fraction pour l'élément Pr.



Échantillons	Pourcentages Atomique			
	Sr	Sn	O	Pr
SrSnO_3	23.73	24.41	51.86	0
$\text{SrSnO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (3%)	23.63	24.29	51.28	0.8
$\text{SrSnO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (5%)	23.49	24.24	51.07	1.2
$\text{SrSnO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (7%)	23.37	24.22	50.71	1.7

Tableau III. 3 Concentrations atomiques des différents échantillons de $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SnO}_3$ obtenues par analyse EDX.

III.2.3 Propriétés optique

Les spectres d'absorption UV-Vis-NIR des couches minces de SrSnO_3 pur et dopé au Pr sont illustrés à la **figure III. 15(a)**. Toutes les couches présentent une forte absorption dans la région de la lumière UV (200-400 nm) avec une diminution notable dans la région visible. Elles continuent encore de diminuer de façon exponentielle à mesure que la valeur de la longueur d'onde augmente dans la région du proche infrarouge (NIR). Le bord d'absorption des couches dopées est légèrement décalé vers des longueurs d'onde plus élevées à mesure que les fractions Pr augmentent. De plus, l'incorporation de dopant a entraîné une diminution de l'absorption dans la région de la lumière UV et une augmentation dans la région visible et au-delà. Ce qui montre une tendance inverse par rapport à la couche non dopée. Les résultats manifestent l'effet de l'insertion de Pr^{3+} sur le réglage des propriétés optiques des matériaux d'oxyde métallique qui a été rapporté auparavant [15]. On voit clairement que le processus de dopage a amélioré la capacité d'absorption des photons des couches dans le visible et le proche infrarouge. Ce qui est tout à fait adapté aux applications optoélectroniques. La bande interdite pour l'échantillon pur a été estimée à 3.67 eV, conformément aux travaux antérieurs rapportant la préparation de couches minces de SrSnO_3 correspondant à la phase orthorhombique (**figure III. 8(b)**). La légère différence dans la valeur de la bande interdite peut être attribuée à l'épaisseur de l'échantillon préparé. Suite à l'observation précédente pour l'absorption optique, la bande interdite a diminué lorsque le premier pourcentage a été ajouté et s'est stabilisé à 2.43 eV pour 7% Pr. Les résultats de l'analyse UV-Vis indiquent la capacité de Pr à améliorer l'absorption optique par l'ajustement de la bande interdite. Ceci est en bon accord avec les résultats recueillis

à partir de l'analyse XRD et FE-SEM qui montrent une augmentation de la taille des nanorods et une amélioration de la qualité des couches.

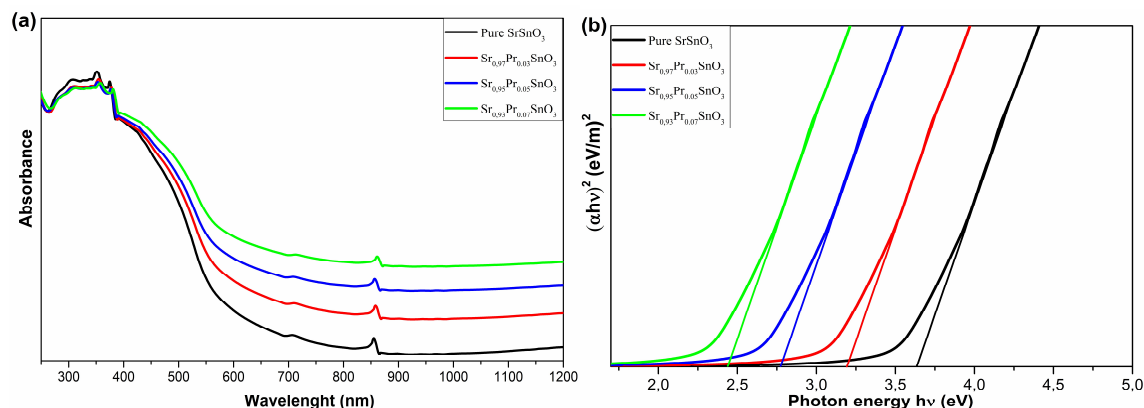


Figure III. 15 (a) Absorbance optique en fonction de la longueur d'onde. **(b)** Tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

III.2.4 Propriétés électronique

La **figure III. 16** présente la densité d'états du projectile et totale du composé SrSnO_3 pur et dopé au Pr calculée à l'aide des approximations LDA et SIC-LDA en fonction de l'énergie. Pour le dos produit par LDA régulier, le minima de la bande de conduction (CB) de SrSnO_3 sont composés essentiellement d'états Sr-3d et d'une contribution négligeable d'états O-2p. Tandis que, le maxima de la bande de valence (VB) est largement dominé par l'O-2p. La bande interdite calculée a été estimée à 2.46 eV. Généralement, l'approximation LDA régulière a généralement tendance à sous-estimer les propriétés optiques et électroniques du matériau étudié. Ce qui conduit à la non-considération de l'échange et des effets de corrélation dans les matériaux d'oxydes métalliques provoquant d'importantes erreurs d'auto-interaction [20]. Cette sous-estimation de la bande interdite par LDA est due à l'absence de discontinuité dans ce potentiel d'échange-corrélation. Ainsi, la correction d'auto-interaction (SIC) a été intégrée pour améliorer la précision des propriétés obtenues. Après la correction SIC, la bande interdite a augmenté pour atteindre 3.12 eV comme prévu. Typiquement, le dopage d'un semi-conducteur oblige le niveau de Fermi à se déplacer vers des valeurs d'énergie plus élevées. Etant donné que le processus de dopage améliore la stabilité du composé correspondant aux basses énergies. De plus, l'énergie de Fermi se déplace vers la bande de conduction après le dopage. L'application d'approximations SIC permettra de traiter correctement les états 4f dans le réseau SrSnO_3 dopé avec un composé de terre rare (RE = Pr) en raison de l'existence d'électrons f. Quant à l'approximation SIC-LDA, il en va de même pour la bande de conduction, avec une domination

croissante des états O-2p dans la bande de valence, comme le montre la **figure III. 16**. Après l'insertion du premier pourcentage de dopage, une contribution majeure des états Pr-4f est observée en particulier dans la bande de valence et la bande interdite a diminué à 2.53 eV. Pour les 7% Pr, nous pouvons remarquer que la contribution des états Pr-4f a augmenté et dominé à la fois les bandes de valence et de conduction. Ce qui conduit la bande interdite à se rétrécir et à la réduire encore à 2.12 eV.

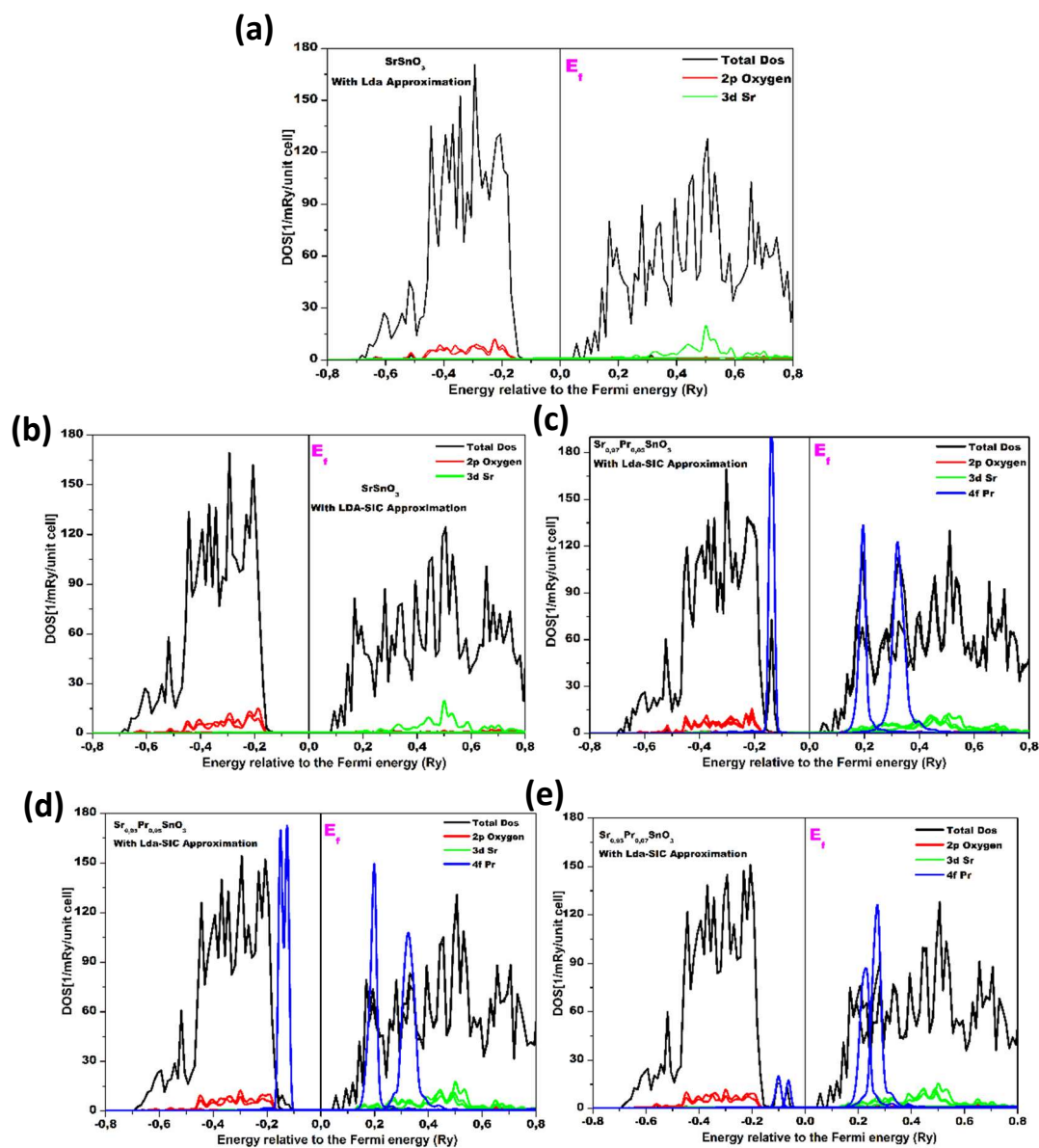


Figure III. 16 Densité d'états partielle et totale calculée de SrSnO_3 pur et dopé au Pr (a) 0% avec approximation LDA, et (b) 0% Avec LDA-SIC, (c) 3%, (d) 5% et (e) 7% du Pr.

III.2.5 Propriétés électrique

La **figure III. 17** affiche les propriétés électriques collectées en fonction du pourcentage de dopage. Les valeurs du coefficient de Hall (RH) indiquent que tous les échantillons ont une conductivité de type n comme indiqué précédemment [14-15]. Quant à la résistivité des couches, une immense décrémentation a été observée lors de l'augmentation des rapports de dopage passant de $7.3 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ pour l'échantillon non dopé à $4.8 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ pour 7% Pr. Cela prouve une fois de plus que le dopage aux terres rares (dans notre cas, le praséodyme) est efficace pour améliorer la conductivité des matériaux à couche mince d'oxyde. Pour la concentration en porteurs, une tendance inverse de la résistivité a été détectée où la valeur de l'échantillon non dopé est passée de $3.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à $6.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour 7% Pr. La même variation a été constatée sur la mobilité des porteurs qui est passée de $2.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à $7.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. L'augmentation de la mobilité des porteurs par effet d'insertion de dopage a été suggérée plus tôt par les résultats structuraux. Aussi par le balayage FE-SEM suite à l'augmentation de la taille des nanorods. Ainsi, la couche mince de SrSnO_3 dopé au Pr possède des propriétés électriques supérieures par rapport au matériau pur, montrant la capacité de Pr^{3+} en tant que dopant à améliorer les caractéristiques des oxydes de pérovskite à base stanneux.

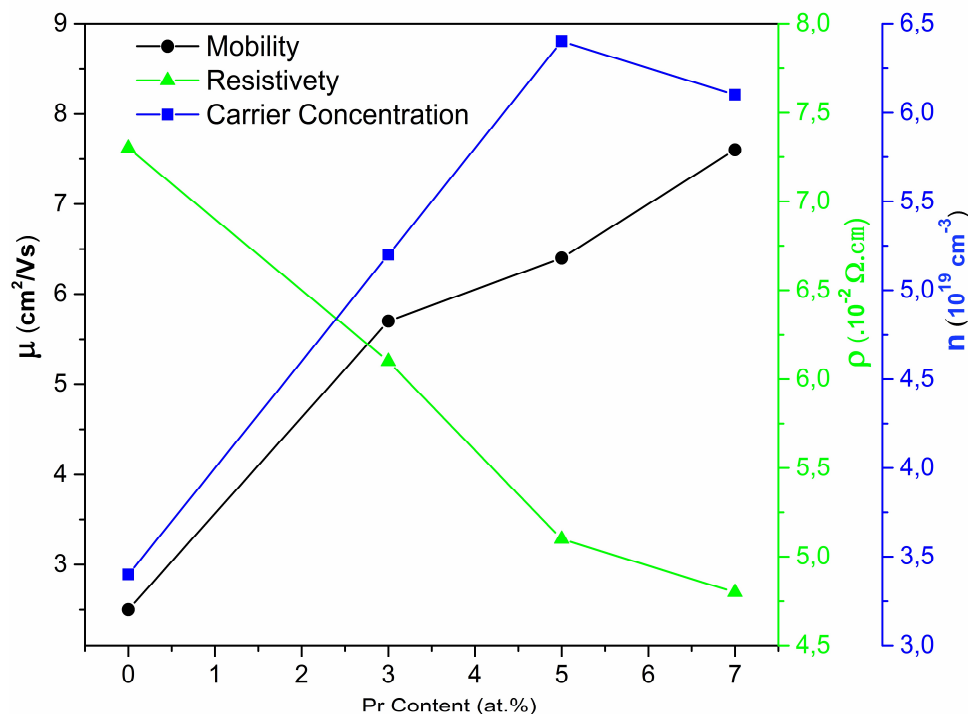


Figure III. 17 Propriétés électriques (résistivité, concentration en porteurs et mobilité) des couches de SrSnO_3 pur et dopé au Pr en fonction de la teneur en Pr collectée à température ambiante.

B. Effet du dopage sur les propriétés de couches minces de delafossite

III.3 Couches minces de delafossite 2H- CuFeO_2 nanostructurées dopé au strontium

Dans la deuxième cette partie de ce chapitre, nous intéresserons à l'étude de l'effet de dopage utilisant un élément alcaline (Strontium) sur les propriétés structurale, optique, morphologique et électronique des couches mince delafossite de CuFeO_2 élaboré chimiquement par la méthode spray.

Ce travail a été publié dans le journal suivant :

Nom du Journal	Titre de l'article
<i>RSC Advances</i>	Revealing the impact of strontium doping on the optical, electronic and electrical properties of nanostructured 2H- CuFeO_2 delafossite thin films

III.3.1 Analyse structurale

III.3.1.1 Analyse par DRX

Le diagramme XRD des couches minces de CuFeO_2 pur et dopé au Sr recuites à 850°C est illustré à la **figure III. 18**. Les résultats révèlent que la couche non dopée a une nature polycristalline avec trois pics situés à $31,67^\circ$, $34,72^\circ$ et $37,17^\circ$ attachés aux plans (004), (101) et (102) respectivement. Tous correspondaient à la structure hexagonale (P63/mmc) de CuFeO_2 correspondant correctement aux données JCPDS standard (PDF n° : 77-1798). Aucun pic lié à une impureté n'a été détecté, tel qu'un amas de Sr ou des pics liés à des phases secondaires de cuivre ou de ferrite. Des rapports antérieurs ont indiqué que la formation de la phase 2H- CuFeO_2 est difficile en raison de plusieurs aspects [12-14]. De plus, plusieurs rapports ont indiqué que dans le processus de synthèse du composé CuFeO_2 , les composés résultants sont toujours un mélange entre les phases 2H- CuFeO_2 et 3R- CuFeO_2 avec une plus grande possibilité d'obtenir la majorité des pics liés à la structure rhomboédrique. Cependant, grâce à la simplicité de la méthode utilisée et la préparation facile des précurseurs, nous avons pu synthétiser avec succès les couches minces 2H- CuFeO_2 avec uniquement des pics liés à la phase correspondante. Une orientation préférentielle le long du plan (012) pour l'échantillon pur a été observée, tandis que pour les dopés, il est passé au plan (101). En termes d'effet du dopage sur les propriétés structurales de la couche non dopée, peu de changement est apparu si ce n'est la disparition partielle d'un pic situé à 31.67° . Celle-là peut être due aux défauts internes et à la coloration induite par l'incorporation des fractions de Sr. La qualité des motifs et

l'intensité des pics ont été légèrement affectées par le dopage. Dans ce cas, les pics sont légèrement plus intenses et la qualité de phase est améliorée en général.

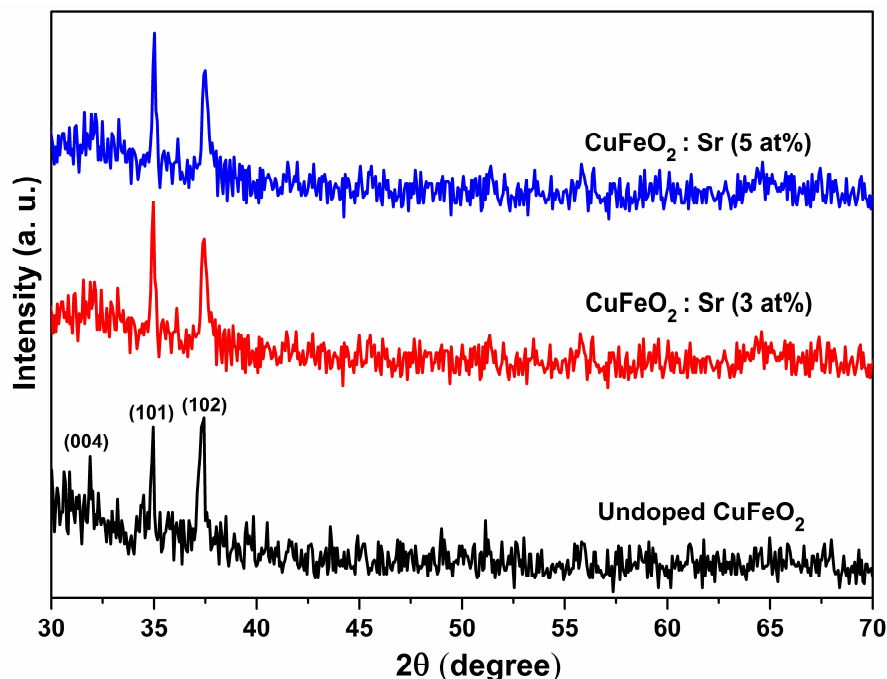


Figure III. 18 Diagrammes DRX pour les couches minces de CuFeO_2 pur et dopé au Sr.

Les paramètres de réseau calculés sont listés dans la **figure III. 19(a)**. Les valeurs des constantes de réseau a et c pour l'échantillon pur sont en corrélation avec les résultats rapportés précédemment pour la structure 2H-CuFeO_2 [12,14]. Les paramètres de réseau montrent un comportement similaire où les constantes de réseau a et c ont diminué lors de l'ajout de Sr. Cette diminution peut être attribuée à plusieurs facteurs, notamment la concentration de dopant, les défauts (lacunes, interstitiels, dislocations) et les contraintes externes développées en raison de la température de calcination. Aussi à la différence entre les rayons ioniques de Sr^{2+} (1,18 Å) par rapport à Cu^+ (0,77 Å), ce qui a été observé plus tôt à travers les intensités croissantes. Aucun changement de la structure lors de l'ajout de différentes quantités de strontium dans le réseau CuFeO_2 . Les tailles de cristallites calculées avec le (FWHM) obtenu sont illustrées à la **figure III. 19(b)**. La pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) de la réflexion principale (102) devient plus large à mesure que la fraction de dopant augmente, suggérant une augmentation de la taille des cristallites dans les différents échantillons. Ainsi, cela indique que les couches minces déposées sont constituées de cristallites de tailles différentes, ce qui a été prouvé par nos calculs. La taille des cristallites croît avec l'augmentation de la fraction de dopant, caractérisant l'incorporation réussie de Sr^{2+} dans le réseau pur CuFeO_2 .

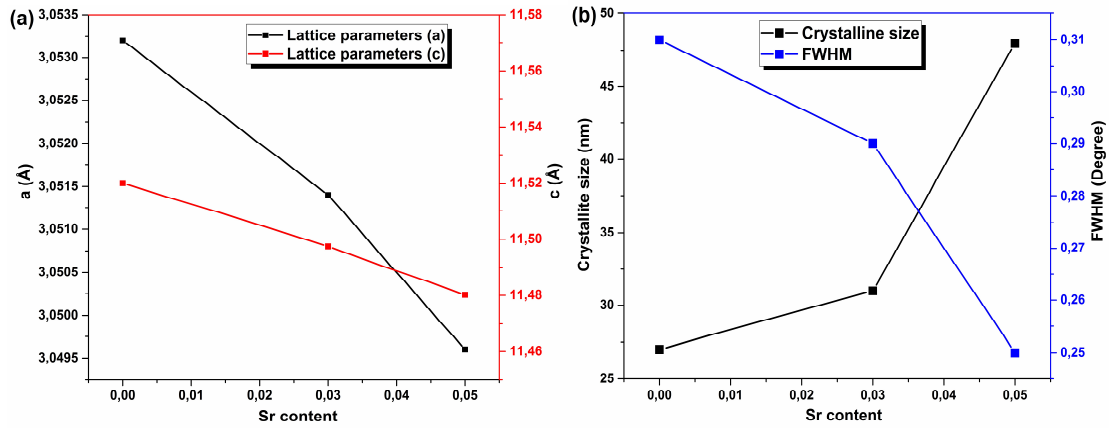


Figure III. 19 Variation de différents paramètres calculés de CuFeO_2 (a) Paramètres de réseau et (b) taille des cristallites et FWHM en fonction de la teneur en Sr.

III.3.1.2 Analyse par Raman

Une analyse Raman typique a été effectuée à température ambiante pour analyser davantage la pureté de couches telles que : la synthèse, l'homogénéité et la cristallinité des échantillons. L'analyse Raman permet la détermination des structures locales et l'identification des changements dans l'ordre des cations des échantillons. La **figure III. 20** présente les modes Raman obtenus pour les échantillons CuFeO_2 purs et dopés au Sr. Trois modes vibrationnels majeurs ont été détectés à 351, 375 et 690 cm^{-1} , tous attribués à la structure 2H- CuFeO_2 [21]. Les pics à 351 et à 690 cm^{-1} sont respectivement attribués aux modes vibrationnels E_g et A_{1g} . Le pic supplémentaire situé à 495 cm^{-1} est généralement attribué à des phonons à vecteur d'onde non nul et généré par la présence de défauts cristallins [21]. Jusqu'à présent, seuls quelques articles ont rapporté l'analyse Raman de CuFeO_2 dans la structure hexagonale. Y. Jin et al. ont rapporté la première analyse Raman de nanoplaques hexagonales de CuFeO_2 et ils ont enregistré presque les mêmes modes majeurs [12]. On peut noter qu'après l'introduction de la première fraction de dopant, une petite diminution des intensités des bandes a été détectée sans changement dans les modes. Les deux modes principaux montrent un léger décalage vers un nombre d'onde plus élevé par rapport à ceux de l'échantillon non dopé, indiquant l'insertion effective de cations Sr^{2+} à la place de Cu^+ . Ce qui a par conséquent un impact sur les liaisons Cu-O. La diminution des intensités est devenue plus notable à mesure que la teneur en Sr augmentait, mais les modes étaient maintenus. En effet, les résultats suggèrent la forte cristallinité des couches déposées avec une structure constante tout au long du processus de dopage. Par conséquent, l'analyse Raman confirme la phase obtenue et indique la haute qualité des échantillons préparés.

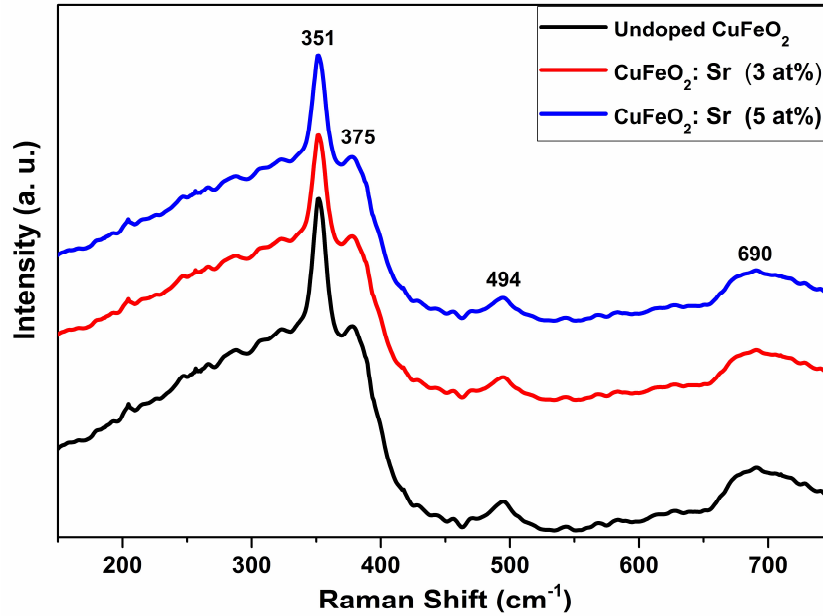


Figure III. 20 Spectre Raman des couches minces nanostructurées de CuFeO_2 pur et dopé au Sr à température ambiante.

III.3.2 Morphologie et composition

Il est bien connu que les propriétés morphologiques impactent fortement l'efficacité et la construction des dispositifs optoélectroniques. La morphologie de couches synthétisées a été examinée au moyen de la microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) parallèlement à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX). Elle permet d'observer et évaluer les modifications induites par le dopage sur la qualité, la taille des grains et la composition des couches (voir la **figure III. 21**). D'après la **figure III.21a**, les échantillons déposés présentent une surface texturée, uniforme et homogène avec une répartition égale le long du substrat. Les micrographies des **figures III. 21(b, c, d)**, montrent la formation de grains de forme hexagonale à haute densité avec différentes tailles. Une augmentation de la taille des grains a été remarquée lorsque la première concentration de dopant a été induite. Pour 5% de teneur en Sr, les grains sont devenus plus gros et plus denses en raison de l'extension dans le réseau CuFeO_2 . Cette augmentation a été observée plus tôt à partir des données XRD en raison de la différence de rayon ionique, montrant la corrélation entre les résultats obtenus. Il est observable que le processus de dopage améliore la qualité des nanocristaux obtenus, ce qui peut avoir un effet majeur sur les propriétés de transport de la couche et en particulier sur l'augmentation de la mobilité de ses porteurs.

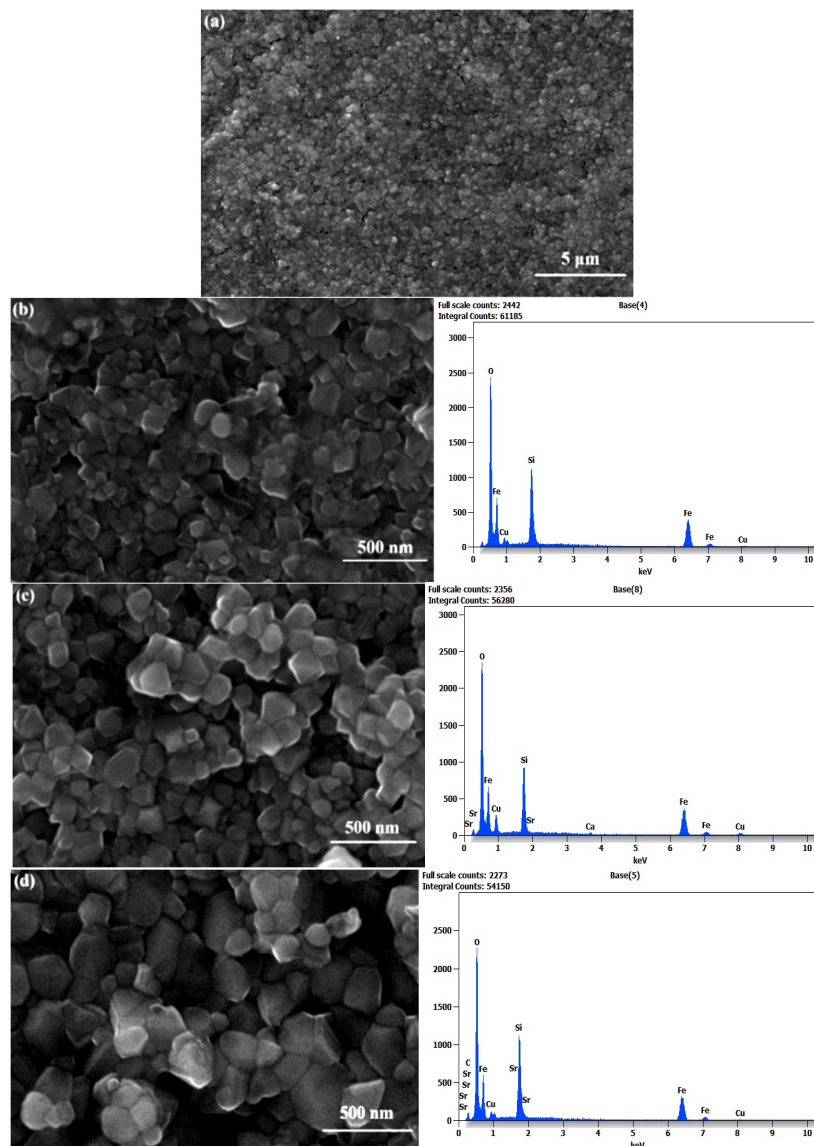


Figure III. 21 Images de balayage FE-SEM associées à l'analyse EDX pour les couches minces de CuFeO_2 pur et dopé au Sr. (a) Vue de dessus d'une couche mince de CuFeO_2 pur et vue rapprochée de (b) 0 %, (c) 3 % et (d) 5 % de couches minces de CuFeO_2 dopé au Sr.

De plus, une analyse EDX a été effectuée pour explorer les éléments de composition des couches préparés (voir la **figure III. 22**). Les données montrent la présence de quantités suffisantes des principaux éléments (Cu, Fe, O), indiquant la haute pureté et la nature quasi-stœchiométrique des échantillons riches en oxygène. De plus, le signal Si est détecté à partir du substrat de quartz en raison du volume d'interaction EDX élevé et de la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons. La présence de l'élément dopant Sr a été confirmée dans les couches dopées avec une quantité variable selon le pourcentage ajouté. D'autre part, une cartographie atomique élémentaire a été incluse pour visualiser la distribution des éléments sur les surfaces résultantes, permettant la quantification de chaque composant avec une grande

précision. Les images cartographiques démontrent une fois de plus la présence des principaux éléments avec une distribution quasi stoechiométrique. De plus, les images présentent une répartition uniforme des éléments avec une concentration plus élevée pour l'élément oxygène et une petite partie de l'élément Sr.

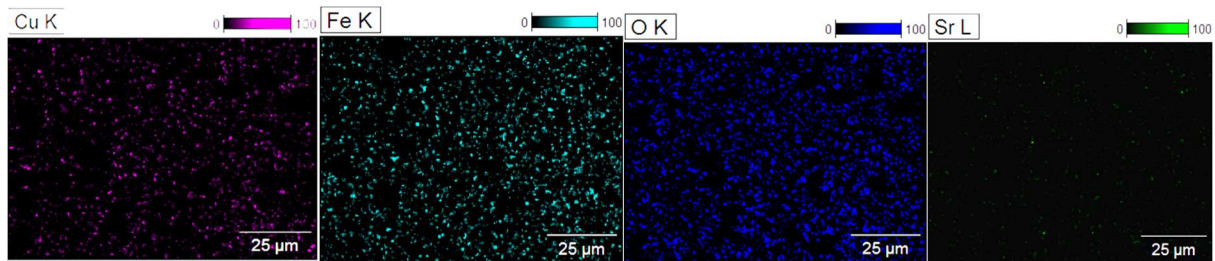


Figure III. 22 Images de cartographie atomique (Cu, Fe, O, Sr) de couches minces de CuFeO_2 dopé au Sr.

III.3.3 Propriétés optique

Les spectres UV-vis des couches minces de CuFeO_2 pur et dopé au Sr sont consignés sur la **figure III. 23(a)**. Toutes les couches présentent une forte absorption dans la région de la lumière UV (200-400 nm) avec une diminution notable dans la région visible. Elles continuent davantage de diminuer de façon exponentielle à mesure que la valeur de la longueur d'onde augmente dans la région du proche infrarouge (NIR). Il est à noter que le bord d'absorption de couches dopées est décalé vers des longueurs d'onde plus élevées, en particulier pour la couche CuFeO_2 dopé à 5% Sr. De plus, au fur et à mesure que les fractions de dopant étaient induites, l'absorption diminuait légèrement montrant l'effet du strontium sur la réduction de l'absorption de l'oxyde métallique. En résumé, le dopage au strontium a effectivement amélioré la qualité des couches. En particulier pour les 3% Sr qui impactent directement sa capacité d'absorption des photons. La bande interdite pour l'échantillon pur s'est avérée être de 1,34 eV (**figure III. 23(b)**). On voit que la bande interdite augmente au fur et à mesure que le premier rapport de dopant est induit et continue d'augmenter pour atteindre 1.75 eV pour 5% Sr. Le comportement de la bande interdite authentifie les résultats recueillis à partir de l'analyse XRD et FE-SEM concernant l'augmentation de taille des cristallites et l'amélioration des couches nanostructurés.

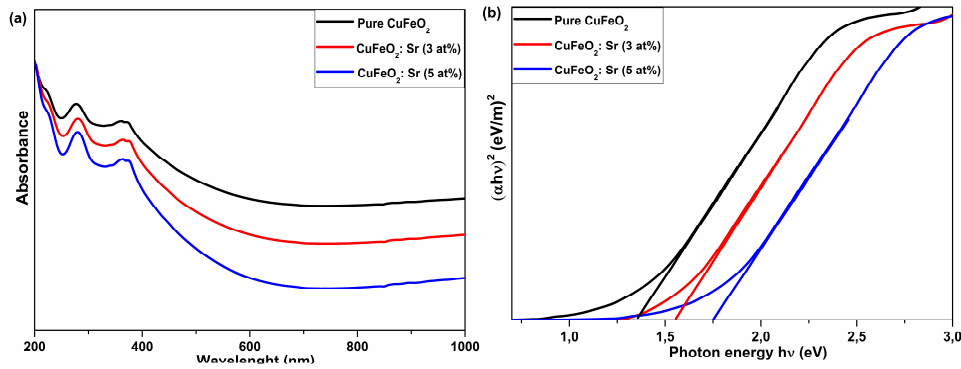


Figure III. 23 (a) Absorbance optique enregistrée en fonction de la longueur d'onde. (b) Tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des couches minces nanostructurées CuFeO_2 pures et dopées au Sr.

III.3.4 Propriétés électronique

La **figure III. 24** présente les structures de bande calculées pour le CuFeO_2 pur en utilisant à la fois les approximations GGA et GGA-SIC pour le spin up et le spin down. Le composé CuFeO_2 sans défaut est un semi-conducteur avec le maximum de bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) positionnés au centre du point Γ (0,0,0) de la zone de Brillouin, Cela indique que le semi-conducteur est à gap direct. Les bandes interdites calculées étaient respectivement de 1.08 et 1.76 eV pour les approximations GGA et GGA-SIC. La bande interdite obtenue pour GGA-SIC est en bon accord avec les valeurs expérimentales précédentes [21]. La valeur calculée indique la présence de défauts ponctuels par rapport à notre bande interdite observée expérimentalement (1.34 eV) à l'aide d'un spectromètre UV-vis.

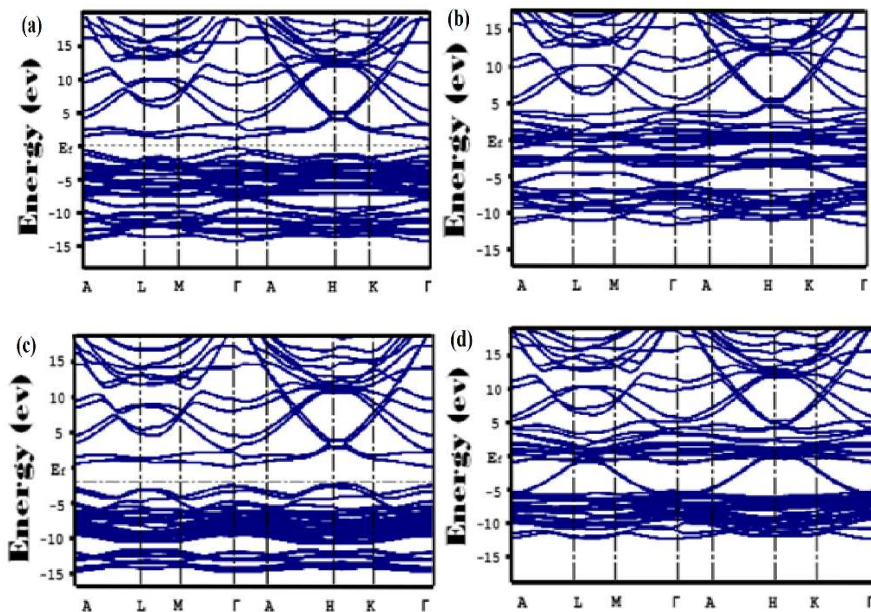


Figure III. 24 Structure de bande de la structure 2H- CuFeO_2 utilisant GGA-PBE (a) spin-up (b) spin down et approximation GGA-SIC (c) spin-up (d) spin down.

La **figure III. 25** affiche le DOS total et partiel (spin up and down) du CuFeO_2 pur et dopé au strontium en utilisant respectivement les approximations GGA et GGA-SIC. Il ressort clairement de la **figure III. 25a** que pour l'approximation GGA-PBE, les canaux spin up et spin down ne se chevauchent pas, indiquant un comportement semi-métallique de la structure primitive. Pour cette raison, l'auto-interaction corrigée (SIC) a été mise en œuvre pour réduire ce comportement au plus bas possible. Le DOS de la **figure III. 25b** révèle également que CuFeO_2 agit comme un demi-métal, et le même comportement a été observé pour le spin up. Par contre, pour le spin down, le comportement métallique est considérablement réduit et cela est dû au fait que la bande interdite de Fe s'est ouverte avec la correction SIC. Les minima de la bande de conduction (CB) de CuFeO_2 sont composés essentiellement d'états Fe-3d et de certains chevauchements entre Cu-3d et O-2p. Tandis que les maxima de la bande de valence (VB) sont largement dominés par les états Cu-3d avec une contribution mineure des états O-2p. Cependant, la contribution des états Cu-d devient importante dans la zone -0.5 à -0.3 eV. Une contribution importante a été repérée par les états Sr-3d car le dopage est induit avec une domination croissante des états Fe-3d pour les deux pourcentages de dopage. La bande interdite de CuFeO_2 pur s'est élargie et s'est établie à 1.22 eV pour 5 % Sr.

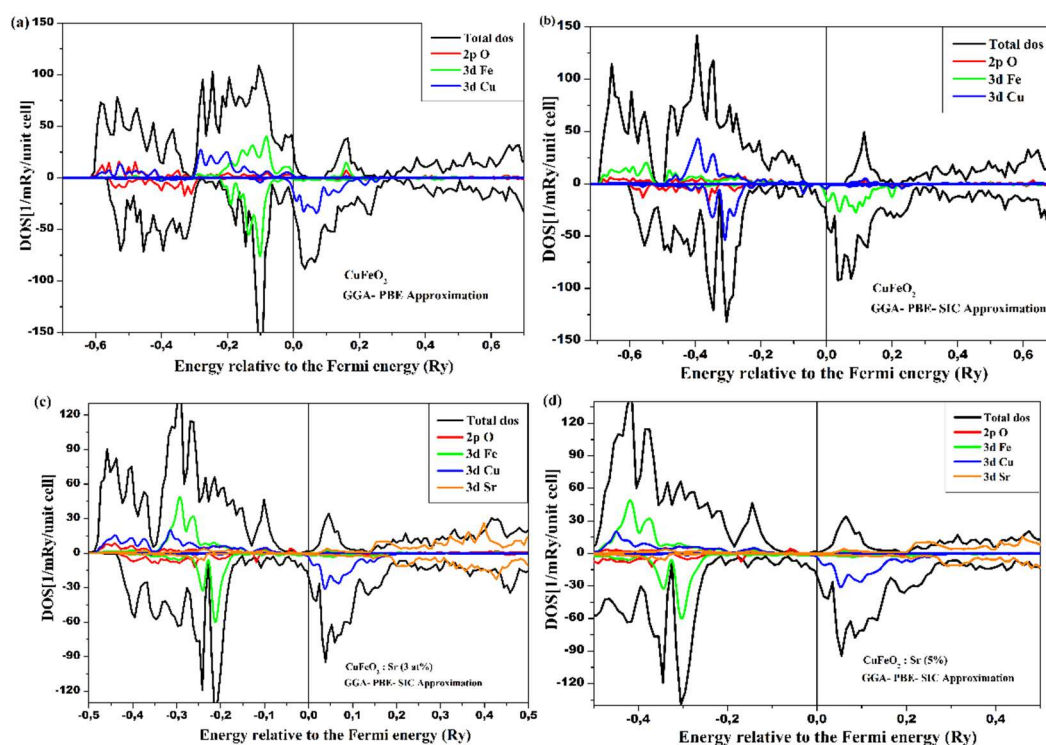


Figure III. 25 DOS partiel et total calculé du CuFeO_2 pur et dopé au Sr (a) 0 % avec GGA, (b) 0 % avec GGA-SIC, (c) 3 % Sr, (d) 7 % Sr.

III.3.5 Propriétés électrique

Afin de mieux comprendre l'effet du dopage sur les propriétés électriques des couches minces déposées, des mesures par effet Hall ont été effectuées à l'obscurité et à température ambiante. Les variations de ces propriétés électriques en fonction du taux de dopage par Sr sont regroupées dans la **figure III. 26**. Les mesures (coefficient de Hall (RH)) ont indiqué la nature de type p du composé CuFeO_2 . Une diminution intense de la résistivité électrique a été repérée lorsque le premier pourcentage de dopage a été induit, manifestant la capacité effective de dopage au Sr sur la diminution de la conductivité des oxydes métalliques. En outre, une croissance accrue avec la teneur en dopant de la mobilité des porteurs est observée, comme suggéré précédemment par les images SEM. La même tendance a été adoptée sur la concentration en porteurs car elle a fortement diminué en raison de dopage.

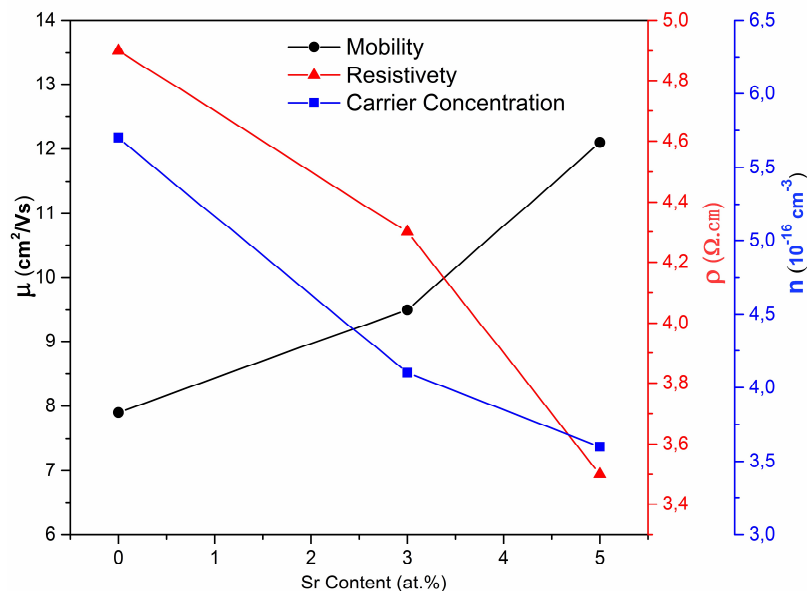


Figure III. 26 Résistivité, concentration en porteurs et mobilité des couches de CuFeO_2 pur et dopé au Sr en fonction de la teneur en Sr enregistrés à température ambiante.

C. Synthèse des couches mince de pérovskite de chalcogénure

III.4 Couches minces de pérovskite de chalcogénure CaSnS_3 à base de Sn

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous discuterons en détail la synthèse de couches mince de pérovskite de chalcogénure CaSnS_3 à base de Sn. L'amélioration des propriétés de ces couches a fait l'objet d'un défi continu pour de nombreuses études afin d'obtenir des couches minces applicables dans divers dispositifs électroniques en tant que photoabsorbeur hautement stable pour les applications optoélectroniques. La compréhension des différents mécanismes de

dépôt nous permet de contrôler la production des films ayant les propriétés recherchées. Ce travail a été publié dans le journal suivant :

Nom du Journal	Titre de l'article
<i>Journal of alloys and compounds</i>	Synthesis of the Sn-based CaSnS_3 chalcogenide perovskite thin film as a highly stable photoabsorber for optoelectronic applications

III.4.1 Propriétés structurale (XRD et Raman)

La **figure III. 27(a)** montre le diagramme XRD des couches minces d'oxyde de CaSnO_3 préparées chimiquement. Le spectre démontre la formation réussie de la phase d'oxyde cristallisant dans la phase orthorhombique. Cette étape de confirmation de l'oxyde était nécessaire pour démarrer le processus de sulfuration. La **figure III. 27(b)** représente le diagramme XRD relatif aux couches minces de CaSnS_3 traitées dans une atmosphère riche en soufre à 500°C . Sur la base des premiers calculs de principe précédents [13, 14], il est prévisible que CaSnS_3 cristallise dans la structure prototype $\text{Sn}_2\text{S}_3 / \text{NH}_4\text{CdCl}_3$. Après indexation des résultats, le diagramme de diffraction obtenu correspond à une structure orthorhombique, avec un groupe d'espace Pnma (groupe n° 62).

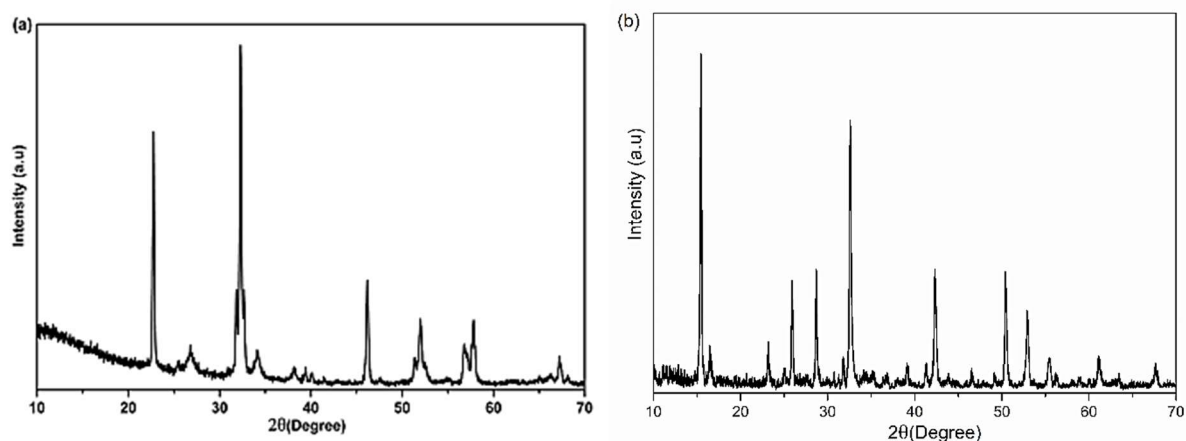


Figure III. 27 Diagrammes XRD de (a) Couches minces d'oxyde de CaSnO_3 et (b) de CaSnS_3 sulfuré à 500°C .

L'apparition de pics multiples, suggère une structure polycristalline sans orientation cristalline préférentielle et pratiquement aucune liée à des phases secondaires. Puisqu'il n'y a pas d'études structurales antérieures d'un tel matériau, le raffinement a été effectué sur ce modèle pour vérifier la structure obtenue. Aussi pour déterminer les paramètres de réseau cristallographique en utilisant le raffinement LeBail dans le logiciel Janna 2006. Avec la prise comme modèle de départ, la cellule unitaire orthorhombique avec symétrie Pnma. La **figure III. 28(a)** illustre le spectre raffiné résultant qui nous permet de comparer les résultats

expérimentaux et calculés. Le bon accord du raffinement ($R_{wp} = 10.48$, $\chi^2 = 1,31$) montre une synchronisation idéale entre les deux. Les paramètres de réseau se sont avérés être $a = 6,57630 \text{ \AA}$, $b = 6,96200 \text{ \AA}$, $c = 11,10920 \text{ \AA}$, indiquant que la couche mince synthétisée correspond à la phase orthorhombique CaSnS_3 .

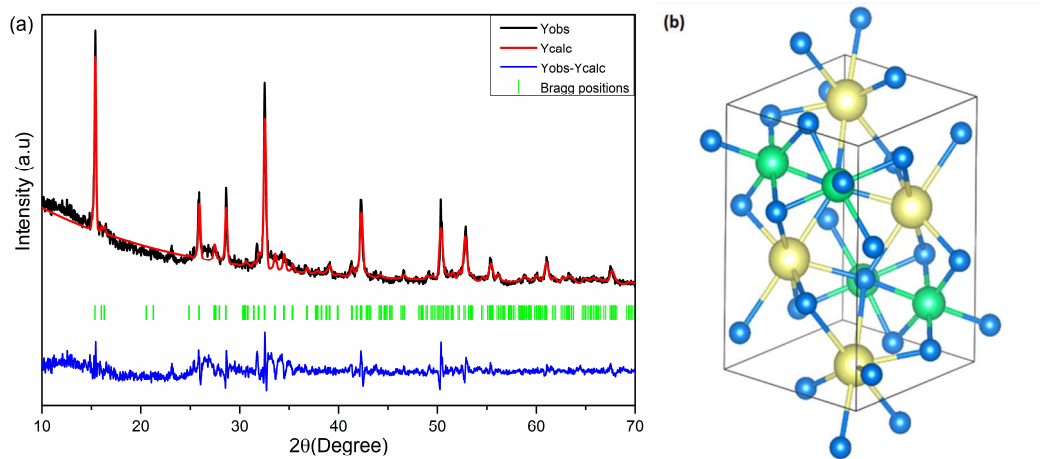


Figure III. 28 (a) Raffinement LeBail du diagramme de diffraction des rayons X CaSnS_3 . **(b)** Vue latérale de la présentation structurale de la mise en forme du réseau CaSnS_3 dans une structure de pérovskite déformée (Pnma). Code couleur : Ca=jaune, Sn=verte, O=bleu.

Pour mieux vérifier les résultats structuraux précédents, une analyse Raman a été effectuée dans le but d'étudier les changements dans la structure des couches minces d'oxyde sulfurés. La **figure III. 29** présente le spectre Raman enregistré à température ambiante du couche d'oxyde CaSnO_3 et des échantillons sulfurés à 400 et 500 °C. Sur la base de rapports théoriques et expérimentaux antérieurs [12], les modes Raman actifs pour la cristallisation de CaSnO_3 dans la structure orthorhombique ont été rapportés comme suite : $\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$. Ceux-ci correspondent correctement aux pics présentés à la **figure III. 29(a)** confirmant une fois de plus la formation réussie de la couche d'oxyde CaSnO_3 . Ces observations sont en parfait accord avec les résultats obtenus à partir de l'analyse XRD. Dans le premier processus de sulfuration à 400 °C, une différence majeure est détectée sur le spectre comme on peut l'observer sur la **figure III. 29(b)**. Ce dernier génère une nouvelle gamme de pics à différentes positions, indiquant les premiers signes de transformation de l'oxyde en phase CaSnS_3 qui correspondait à la structure orthorhombique. Mais ce n'est pas encore très décisif puisqu'aucune étude Raman antérieure de ce matériau n'est disponible. Après avoir augmenté la température du processus de sulfuration à 500 °C, l'analyse Raman a révélé un pic très intense sur la **figure III. 29(c)** enregistré à 304 cm^{-1} attaché à un pic beaucoup plus faible situé à 194 cm^{-1} . Ceci révèle que la phase obtenue est pure avec une disparition presque complète des impuretés comme indiqué précédemment par l'analyse XRD.

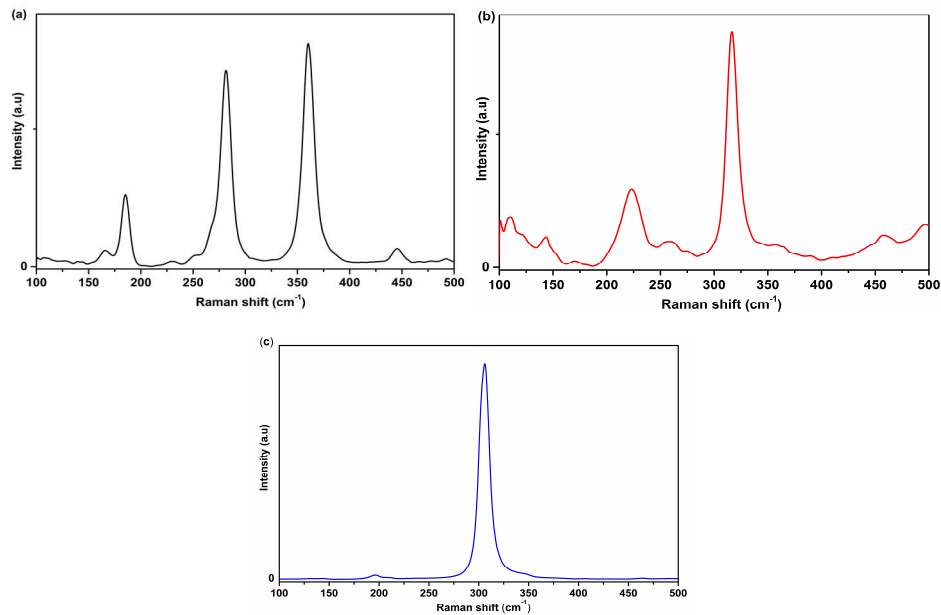


Figure III. 29 (a) Spectres Raman d'une couche mince de CaSnO_3 mesurés à température ambiante. (b), (c) Mesure Raman pour les couches sulfurés à 400 et 500 °C respectivement.

III.4.2 Morphologie et composition

La **figure III. 30.** regroupe les micrographies prises au FE-SEM de la surface des couches minces de CaSnS_3 . Ces micrographies montrent que les couches possèdent une grande uniformité avec une nature polycristalline. On peut clairement observer la formation de grains au niveau de la surface avec des tailles différentes. La taille et la forme des grains sont profondément modifiées en fonction des différentes conditions de transformation. Il convient de noter que les valeurs de température et la teneur en soufre ont affecté de manière majeure la morphologie de surface. À commencer par les tailles des fissures qui diffèrent d'un échantillon à l'autre et par le nombre de vides qui a diminué de manière majeure comme le montrent les images SEM pour les différentes couches préparées à 400 et 500°C. De plus, nous avons détecté une forte diminution du nombre de fissures. Ceci démontre une grande amélioration de la qualité des couches. L'épaisseur de la couche a été mesurée avec précision à 500 et à 520 nm respectivement, collectés à partir des images en coupe transversale de la **figure III. 30.(e), (f)**. La quantification du pourcentage de chaque élément est très essentielle pour analyser plus en détail la composition des couches produites. D'après la cartographie et l'analyse EDX de la **figure III. 31**, on remarque un changement drastique dans les pourcentages des principaux éléments, en particulier la teneur en soufre. Puisque l'élément oxygène a fortement diminué et a été remplacé par le soufre après avoir augmenté la température de traitement des couches à 500 °C. Par conséquent, la cartographie atomique révèle l'existence des éléments répartis également sur la surface avec une grande homogénéité.

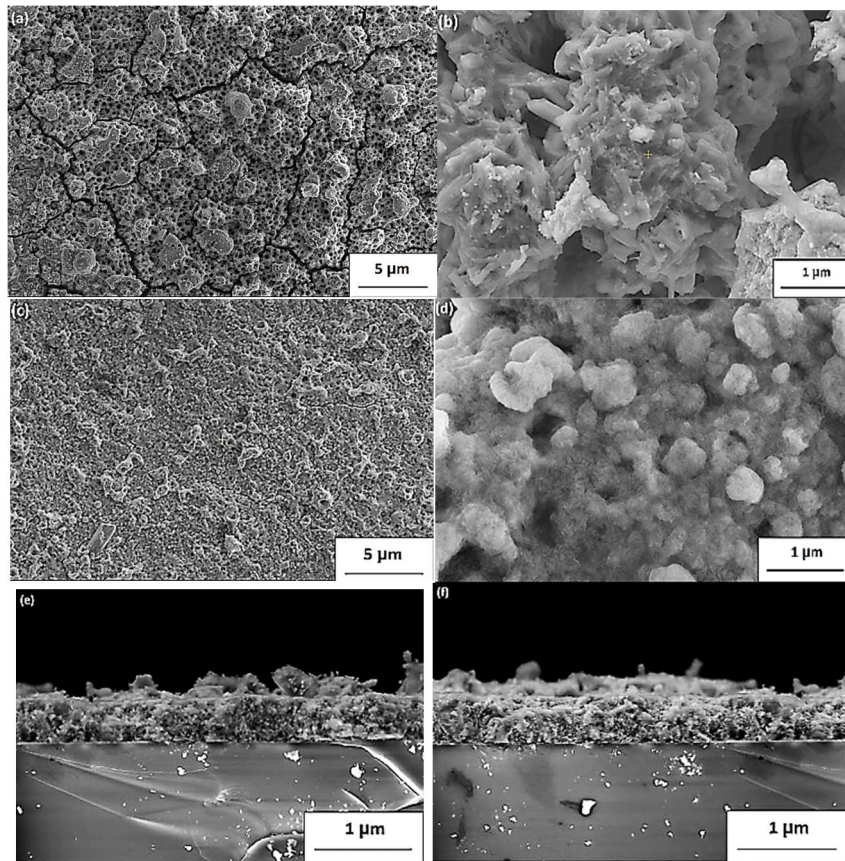


Figure III. 30 (a-d) Images MEB et (e,f) vue en coupe des couches minces polycristallines de CaSnS_3 sulfurées à 400°C (a,b,e) et 500°C (c,d,f).

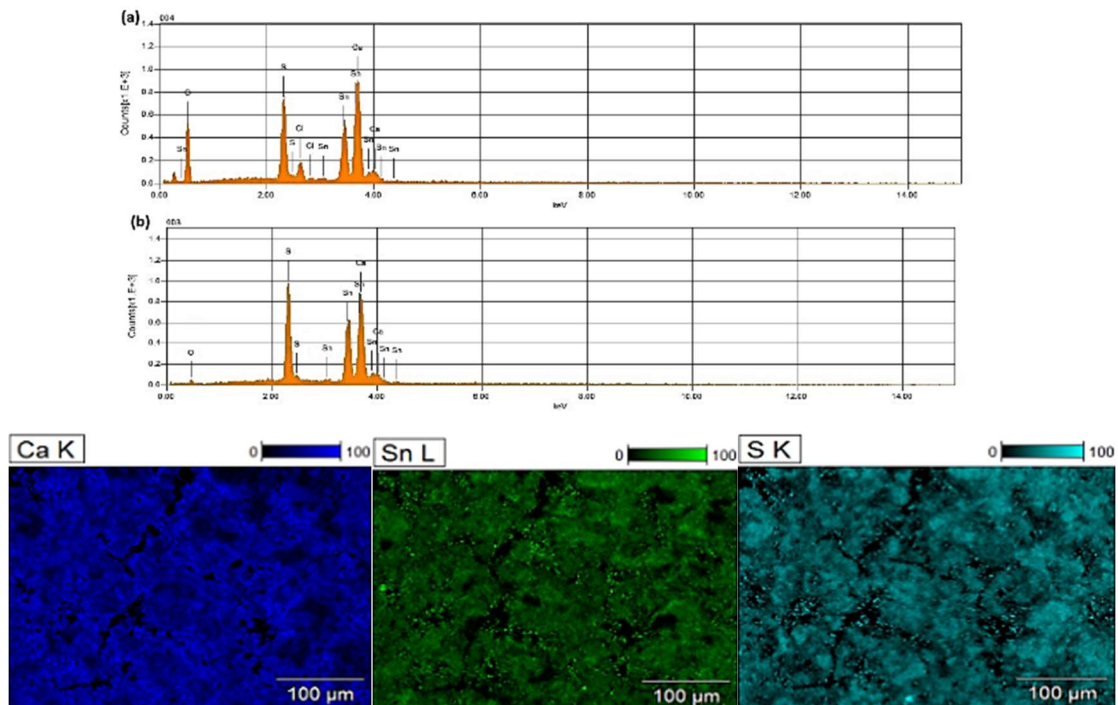


Figure III. 31 (a),(b) Cartographie et analyse EDX de couches minces de CaSnS_3 sulfuré à 400 et 500 °C respectivement.

III.4.3 Propriétés optique

Pour évaluer l'absorbance de couches minces déposées de CaSnS_3 sulfurés à 400 et 500 °C, des mesures UV-visible ont été réalisées (**figure III.32 (a)**). On constate une absorption élevée dans la région visible avec une différence notable entre les deux couches affectées par les conditions de traitement. La bande interdite optique (E_g) des couches a été déterminée à l'aide de l'équation de Tauc, comme décrit dans la **figure III. 32.(b)**. Les valeurs estimées ont révélé une bande interdite de 2.52 eV pour les couches traitées dans une atmosphère de soufre à 400 °C. Par contre, après avoir porté la température à 500 °C dans les mêmes conditions, la bande interdite a diminué à 1.72 eV, ce qui en fait un candidat intéressant pour les applications photovoltaïques.

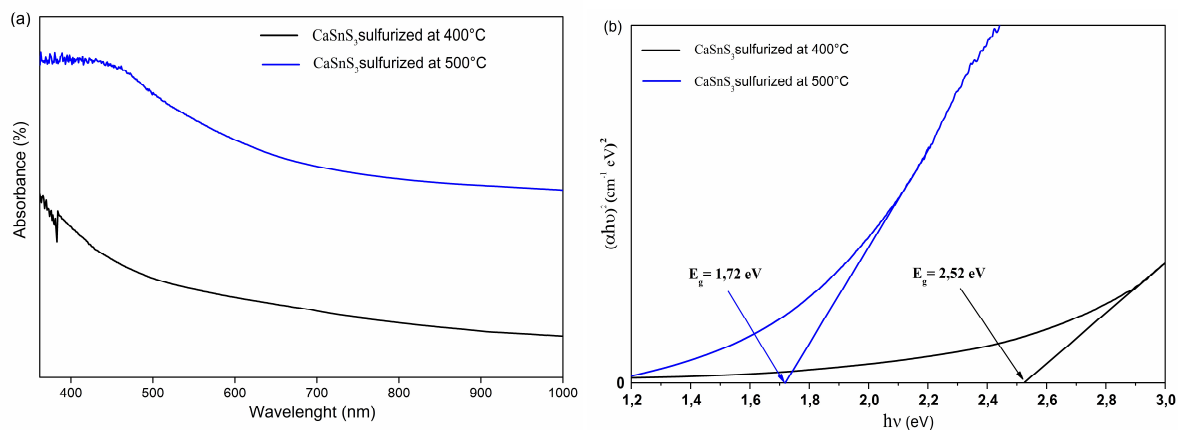


Figure III. 32 (a) Spectre d'absorption UV-Vis et **(b)** Bande interdite des couches sulfurées à 400 et 500 °C.

Les coefficients d'absorption expérimentaux tracés sont illustrés à la **figure III. 33.(a)**, où l'effet de la température de sulfuration peut être remarqué par une augmentation impressionnante de la valeur du coefficient d'absorption passant de 9.10^4 à $1.4.10^5 \text{ cm}^{-1}$. Tandis que celui calculé suggérait des valeurs inférieures de 10^4 cm^{-1} (voir la **figure III. 33.(b)**). Ces résultats démontrent que les couches minces de CaSnS_3 ont une forte absorption de la lumière par rapport aux autres matériaux pérovskites chalcogénures.

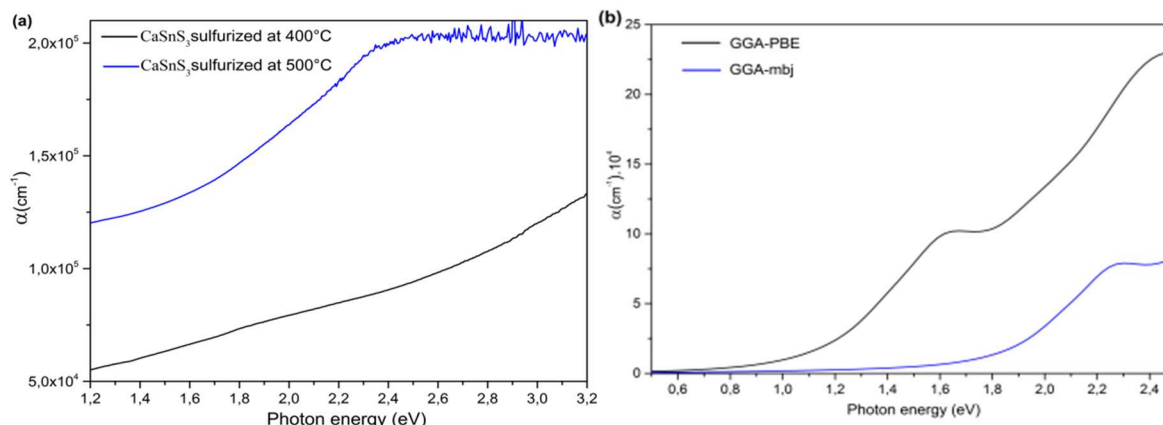


Figure III. 33 Coefficient d'absorption CaSnS_3 (a) expérimental et (b) calculé.

III.4.4 Propriétés électronique

Les structures de bandes électroniques calculées à l'aide de PBE-GGA et de mBJ-GGA sont présentées à la **figure III. 34 (a), (b)** respectivement. On montre que le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) sont situés au point Γ pour les approximations mBJ-GGA et PBE-GGA. Ce résultat nous indique que CaSnS_3 est un matériau à bande interdite avec une valeur de 0.54 eV pour (PBE-GGA). En effet, cette valeur calculée est beaucoup plus petite que les résultats expérimentaux. Ce qui est assez prévisible puisque les calculs de la méthode GGA-PBE sous-estiment toujours les valeurs de la bande interdite électronique. D'autre part, l'utilisation de la méthode mBJ-GGA a généré une bande interdite électronique plus élevée estimée à 1.35 eV, ce qui est tout à fait raisonnable. Cependant la bande interdite générée à l'aide de l'approximation PBE-GGA a été estimée à une valeur de 0.76 eV. Ce qui est très faible par rapport à mBJ-GGA, où la bande interdite optique a été trouvée à 1.74 eV. Ceci est en bon accord avec nos précédents résultats expérimentaux d'absorption de la lumière. Les densités totales et partielles des états de CaSnS_3 à l'aide de GGA-PBE sont illustrées à la **figure III. 35**. La bande de valence résulte principalement d'un mélange de Sn(p) et de S(p), tandis que la bande de conduction provient de Sn(s) et S(p) avec une petite contribution des états Ca(s) et Ca(p). Par ailleurs, Une légère différence peut être observée sur le DOS total et partiel avec une faible décroissance dans le Sn et Ca.

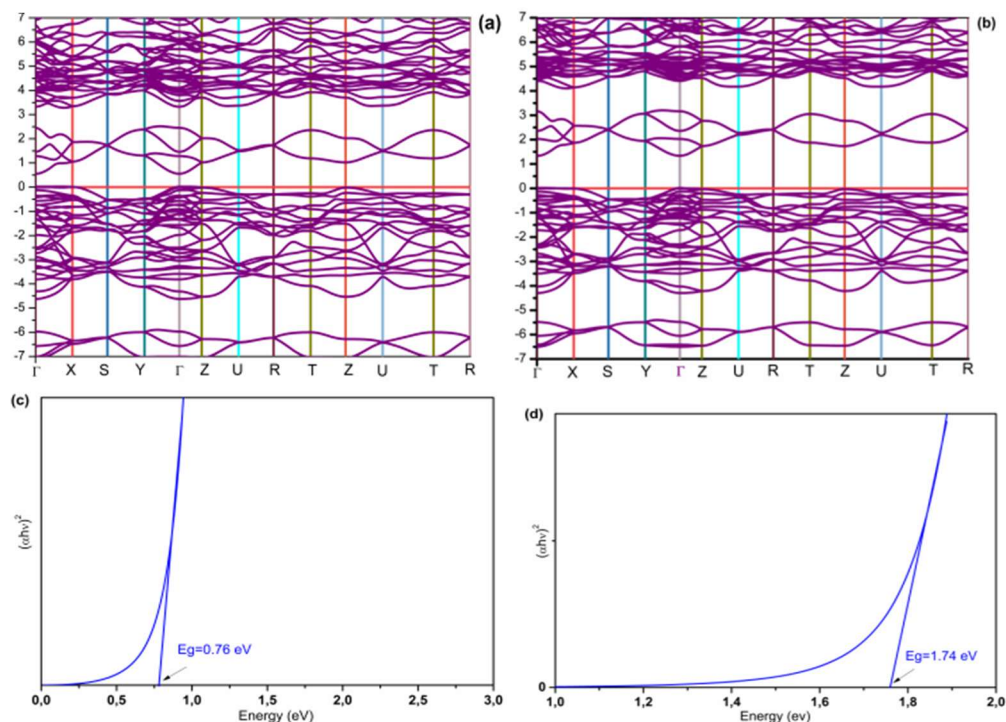


Figure III. 34 (a),(b) Structures de bande électronique et (c),(d) Bandes interdites optiques de CaSnS_3 en utilisant respectivement les approximations PBE-GGA et mBJ-GGA.

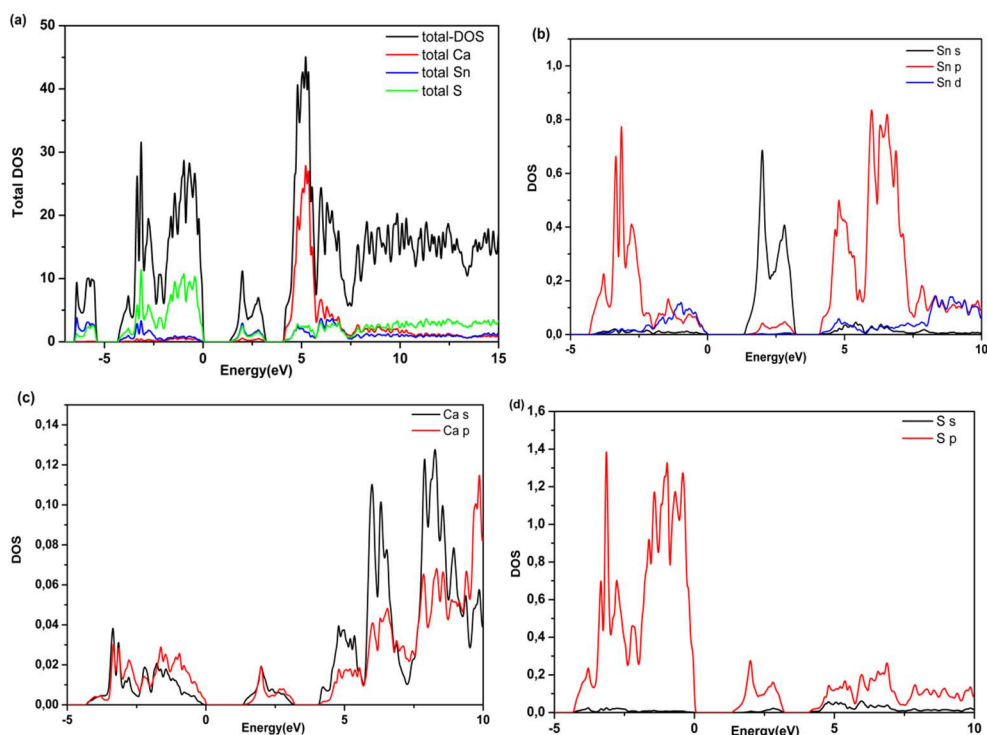


Figure III. 35 Densité totale des états (DOS) de CaSnS_3 et (b-d) DOS partielle de Ca, Sn et S respectivement, par la méthode GGA-mBJ.

III.4.5 Propriétés électrique

Les mesures à effet Hall ont été recueillies à température ambiante pour les deux couches sulfurées à 400 °C et 500 °C. Les mesures des propriétés électriques telles que : le type de conductivité, la concentration en porteurs, la mobilité et la résistivité sont groupés dans le **tableau III. 4**. Les couches minces de CaSnS_3 montrent une conductivité de type p avec une augmentation notable de la concentration en porteur passant de $1.498.10^{16}$ à $1.216.10^{17} \text{ Cm}^{-3}$ à mesure que la teneur en soufre et la température augmentaient. La remarque passionnante sur les résultats de l'effet Hall est la très forte augmentation de la valeur de mobilité passant de $3.262 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 400°C à une étonnante valeur de $1.315.10^2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 500°C. Ceci révèle une amélioration impressionnante de la cristallinité de couches résultantes comme suggéré précédemment par les images SEM. Pour la résistivité des couches, un grand décremént a été détecté ce qui signifie une grande amélioration de la conductivité à 500°C. Les propriétés électriques mesurées dévoilent en outre la compatibilité des couches minces de CaSnS_3 en tant que photoabsorbeur dans les applications de cellules solaires.

Conditions expérimentale	Type de conductivité	Concentration de carrier (Cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Résistivité (Ωcm)
Sulfuration at 400 °C	P	$1.498.10^{16}$	3.262	$1.277.10^2$
Sulfuration at 500 °C	P	$1.216.10^{17}$	$1.314.10^2$	$3.902.10^{-1}$

Tableau III. 4 Type de Conductivite, concentration de carrier, mobilite, et resistivite de couches sulfurées à 400 et 500 °C.

Un test de photoréponse est crucial pour évaluer son adéquation en tant que matériau optoélectronique. La photoconductivité a été déterminée en collectant les caractéristiques courant-tension (I-V) de couches minces de CaSnS_3 dans l'obscurité et sous une densité d'éclairage de 100 mW.cm^{-2} dans l'air à température ambiante. Et à l'aide du système de mesure Hall ECOPIA-AMP55T en l'absence de champs magnétiques. La réponse photocourant obtenue de la couche CaSnS_3 est présentée sur la **figure III. 36**. Les résultats montrent une amélioration du courant sous éclairage lumineux avec une différence significative par rapport à la courbe obtenue dans l'obscurité, suggérant une forte absorption de photons dans l'échantillon préparé

en raison de la conductivité de type p. Les résultats globaux démontrent le potentiel de la couche mince CaSnS_3 en tant que matériau prometteur pour les applications optoélectroniques.

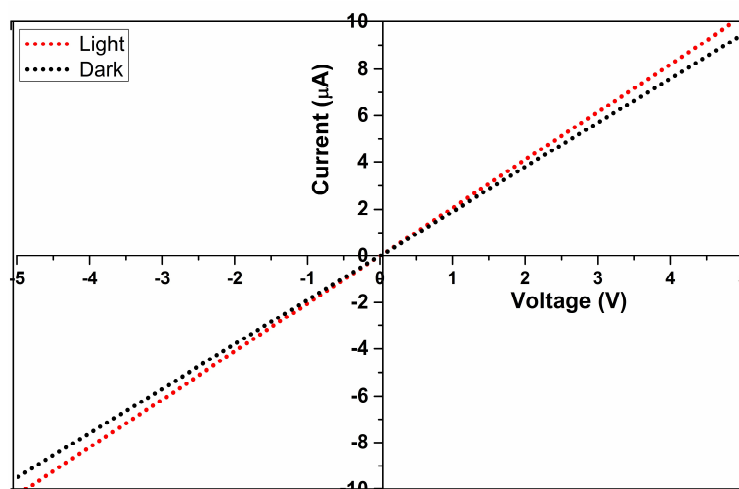


Figure III. 36 Mesure de courant (I)-tension (V) de la couche CaSnS_3 sulfuré à 500°C .

Reference:

- [1] Zhu, L.; Zeng, W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sens. and Actuators, A* **2017**, *267*, 242-261.
- [2] Chen, Y.; Meng, Q.; Zhang, L.; Han, C.; Gao, H.; Zhang, Y.; Yan, H. SnO_2 -based electron transporting layer materials for perovskite solar cells: A review of recent progress. *J. Energy Chem.* **2019**, *35*, 144-167.
- [3] Prathap, P.; Dahiya, A.S.; Srivastava, M.; Srivastava, S.K.; Sivaiah, B.; Haranath, D.; Vandana, P.; Srivastava, R.; Rauthan, C.M.S.; Singh, P.K. Anti-reflection In_2O_3 nanocones for silicon solar cells. *Sol. Energy* **2014**, *106*, 102-108.
- [4] Hwang, D.K.; Oh, M.S.; Lim, J.H.; Park, S.J. ZnO thin films and light-emitting diodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, R387-R412
- [5] Udawatte, C.P.; Kakihana, M.; Yoshimura, M. Preparation of Pure Perovskite-Type BaSnO_3 Powders by the Polymerized Complex Method at Reduced Temperature. *Solid State Ionics* **1998**, *108*, 23-30.
- [6] James, J.; Kumar, O.B.S.; Kumar, S. S.; Rao, P.P.; Nair, K.V.O. Nanoparticles of $\text{Ba}_2\text{MSnO}_{6-x}$ ($M=\text{Ce}$, La and Nd ; $x=0$ or 0.5): a new group of complex perovskite oxides. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3641-3647.
- [7] Zhong, F.; Zhuang, H.; Gu, Q.; Long, J. Structural evolution of alkaline earth metal stannates MSnO_3 ($M = \text{Ca}$, Sr , and Ba) photocatalysts for hydrogen production. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 42474-42481.
- [8] Guo, H.; Chen, H.; Zhang, H.; Huang, X.; Yang, J.; Wang, B.; Li, Y.; Wang, L.; Niu X.; Wang, Z. Low-temperature processed yttrium-doped SrSnO_3 perovskite electron transport layer for planar heterojunction perovskite solar cells with high efficiency. *Nano Energy* **2019**, *59*, 1-9.

- [9] Guo, H.; Zhang, H.; Yang, J.; Gong, W.; Chen, H.; Wang, H.; Liu, X.; Hao, F.; Niu, X.; Zhao, Y. Lanthanum-doped strontium stannate for efficient electron-transport layers in planar perovskite solar cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 7, 6889–6896
- [10] Myung, C.W.; Lee, G.; Kim, K.S. La-doped BaSnO_3 electron transport layer for perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 23071-23077.
- [11] Shin, S.S.; Yeom, E.J.; Yang, W.S.; Hur, S.; Kim, M.G.; Im, J.; Seo, J.; Noh, J.H.; Seok, S. II. Colloidally prepared La-doped BaSnO_3 electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells. *Science* **2017**, 356, 167-171.
- [12] Liu, Q.; Dai, J.; Zhang, X.; Zhu, G.; Liu, Z.; Ding, G. Perovskite-type transparent and conductive oxide films: Sb- and Nd-doped SrSnO_3 . *Thin Solid Films* **2011**, 519, 6059-6063.
- [13] Fan, F.Y.; Zhao, W.Y.; Chen, W.Y.; Yan, J.M.; Ma, J.P.; Guo, L.; Gao, G.Y.; Wang, F.F.; Zheng, R.K. Excellent structural, optical, and electrical properties of Nd-doped BaSnO_3 transparent thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, 113, 202102.
- [14] Liu, Q.; Jin, F.; Li, B.; Geng, L. Structure and band gap energy of CaSnO_3 epitaxial films on LaAlO_3 substrate. *J. Alloys Compd.* **2017**, 717, 55-61.
- [15] Ueda, K.; Shimizu, Y. Fabrication of Tb–Mg codoped CaSnO_3 perovskite thin films and electroluminescence devices. *Thin Solid Films* **2010**, 518, 3063-3066.
- [16] Alves, M. C. F.; Marinho, R. M. M.; Casali, G. P.; Li, M.S.; Deputier, S.; Viry, M. G.; Souza, A. G.; Longo, E.; Weber, I. T.; Santos, I. M. G.; Bouquet, V. Influence of the network modifier on the characteristics of MSnO_3 (M=Sr and Ca) thin films synthesized by chemical solution deposition. *J. Solid State Chem.* **2013**, 199, 34-41.
- [17] Shaili, H.; Salmani, E.; Beraich, M.; Essajai, R.; Battal, W.; Ouafi, M.; Elhat, A.; Rouchdi, M.; Taibi, M.; Ez-Zahraouy, H.; Hassanain, N.; Mzerd, A. Enhanced properties of the chemically prepared Gd-doped SrSnO_3 thin films: Experimental and DFT study. *Opt. Mater.* **2020**, 107, 110136.
- [18] Beraich, M.; Shaili, H.; Benhsina, E.; Hafidi, Z.; Taibi, M.; Bentisse, F.; Guenbour, A.; Bellaouchou, A.; Mzerd, A.; Zarrouk, A.; Fahoume, M. Experimental and theoretical study of new kesterite $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$ thin film synthesized via spray ultrasonic technic. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 527, 146800.
- [19] Shaili, H.; Beraich, M.; El hat, A.; Ouafi, M.; Salmani, E.; Essajai, R.; Battal, W.; Rouchdi, M.; Taibi, M.; Hassanain, N.; Mzerd, A. Synthesis of the Sn-based CaSnS_3 chalcogenide perovskite thin film as a highly stable photoabsorber for optoelectronic applications. *J. Alloys Compd.* **2021**, 851, 156790
- [20] Shaili, H.; Salmani, E.; Beraich, M.; Elhat, A.; Rouchdi, M.; Taibi, M.; Ez-Zahraouy, H.; Hassanain, N.; Mzerd, A. Revealing the impact of strontium doping on the optical, electronic and electrical properties of nanostructured 2H- CuFeO_2 delafossite thin films. *RSC Adv.* **2021**, 11, 25686-25694.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre général de la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés des matériaux en couche minces de pérovskite (CaSnO_3 , SrSnO_3 et CaSnS_3) et delafossite (CuFeO_2). L'objectif de cette thèse était:

- De discuter en détail l'élaboration et la caractérisation des couches minces d'oxyde pérovskite à base d'étain (CaSnO_3), (SrSnO_3) et delafossite à base de cuivre (CuFeO_2) déposées par la technique de spray ultrasonique sur divers types des substrats (Quartz et Si (100)). Ces types des matériaux peuvent être utilisés dans la fabrication des cellules photovoltaïques à haut rendement de conversion et dans les applications optoélectronique.
- D'améliorer les propriétés structurales et physiques des couches élaborées par l'optimisation des conditions expérimentales d'élaboration et des paramètres de dépôt (température, traitement thermique, type de substrat...). L'analyse de ces propriétés a été effectuée par différentes méthodes de caractérisations décrites dans le chapitre II. En plus, d'étudier le processus de transformation de phase oxyde pérovskite en chalcogénures pérovskite.
- D'explorer l'influence de la variation du taux de dopage utilisant les éléments terres rares (Nd, et Pr) et alcaline (Sr) sur les caractéristiques structurales, optiques, électronique et électriques de ces matériaux. Cette étude permet de mieux comprendre les phénomènes qui se déroulent lors de l'insertion des dopants dans la structure pure. Ainsi que les propriétés de matériaux chalcogénures pérovskite (CaSnS_3) après le traitement de sulfuration.
- D'introduire le concept de simulation numérique des propriétés optique et électronique des matériaux oxyde pérovskite et delafossite par l'utilisation de code « MACHIKANEYAMA » développé par le professeur Akai qui est basé sur la méthode de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) couplé à l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Concernent les propriétés des chalcogénures pérovskite, nous avons employé le code Wien2K utilisant l'approximation de gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) avec le modifiée de Beck Jonhson (mBJ).

Dans la première partie de ce travail de recherche, nous avons étudié l'influence des concentrations de dopage (Utilisant les terres rares) sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électronique et électriques des matériaux pérovskite à base d'étain : CaSnO_3 et SrSnO_3 . Des études complètes et détaillées des propriétés de ces couches minces déposées par spray ultrasonique sur des substrats de quartz et Si (100) sont rapportées. De plus, l'effet de substrat et l'incorporation de terre rare Nd^{3+} et Pr^{3+} sur l'ingénierie des caractéristiques des couches minces de CaSnO_3 et SrSnO_3 recuit à $800\text{ }^\circ\text{C}$ sont inclus respectivement. Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (XRD) ont révélé la structure orthorhombique de tous les échantillons avec une augmentation des paramètres du réseau en fonction de la substitution de Nd au site Ca et Pr au site Sr. L'analyse Raman et FT-IR a en outre confirmé les résultats structurels collectés via l'analyse XRD. Le balayage de surface à l'aide de la microscopie électronique à balayage à émission de champ a révélé la formation de grains quasi-orthorhombiques pour CaSnO_3 et des nanofils pour SrSnO_3 dont la taille augmentait à mesure que la teneur en dopant augmentait. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie a permis de quantifier les éléments et de visualiser leur distribution le long des surfaces. La spectroscopie UV-visible et les calculs de premier principe utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués et ont fourni une enquête approfondie sur les propriétés optiques et électroniques du matériau pur lors de l'insertion des dopants. Les propriétés électriques recueillies à température ambiante ont révélé une croissance de conductivité lors de l'augmentation du rapport de dopage avec une amélioration simultanée des concentrations de porteurs et de la mobilité.

La deuxième partie a donc portée sur l'étude des propriétés des couches minces de CuFeO_2 non dopé et dopé au Strontium (Sr : alcalino-terreux). L'objectif est d'étudier l'influence des concentrations de ce dopage sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de CuFeO_2 . Les couches minces sont déposées par la technique Spray Ultrasonique permettant le dépôt de couches minces nanostructurées 2H- CuFeO_2 de haute qualité.

La caractérisation structurale par XRD a montré une structure de delafossite hexagonale de CuFeO_2 avec une orientation préférentielle le long du plan (012) pour l'échantillon pur et le long du plan (101) pour les dopés. Les paramètres (a, b et c) du réseau ont diminué avec l'augmentation de la substitution de Sr au site de Cu. L'analyse Raman a en outre authentifié les résultats structurels collectés via l'analyse XRD. La caractérisation morphologique par le balayage de surface à l'aide de la microscopie électronique à balayage à émission de champ a

révélé la formation des couches mince de CuFeO_2 nanostructuré possédant une qualité cristalline élevée. En outre, la taille des nanocristaux augmente avec l'augmentation du pourcentage du dopant. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie a permis de quantifier la composition des éléments des couches préparées et la teneur en dopant dans chaque échantillon. Cette analyse a montré la présence des éléments principaux avec une distribution quasi stœchiométrique. Les propriétés optiques des échantillons ont indiqué une forte absorption de la lumière dans la région visible avec une diminution des valeurs de la bande interdite suite à l'insertion de Sr passant de 1.75 eV à 1.43 eV pour 5% Sr. Les calculs théoriques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués pour renforcer les résultats expérimentaux concernant la nature des liaisons dans le réseau hexagonal du composé CuFeO_2 et l'effet du dopage au Sr sur la variation de ses caractéristiques optique et électronique. Les propriétés électriques mesurées par l'effet Hall à température ambiante ont permis de montrer que la conduction est de type p avec une résistivité accordable. Tandis que les échantillons présentaient une augmentation de mobilité en fonction de pourcentage de dopant.

Nous avons rapporté, dans la dernière partie, la synthèse et la caractérisation des couches minces de pérovskite de chalcogénures de CaSnS_3 à base d'étain préparé par une voie chimique simple. Nous avons fourni en plus une étude théorique détaillée d'un tel matériau. Plusieurs tentatives ont été effectuées pour atteindre des conditions optimales, à partir du dépôt de couches minces d'oxyde jusqu'au processus de sulfuration. L'identification des cristaux par diffraction des rayons X et analyse Raman a indiqué la formation d'une couche polycristallin sans phases secondaires. Le criblage par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) a montré une amélioration notable sur les surfaces résultantes, tandis que la cartographie par spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a révélé le changement radical de la teneur en soufre avec une bonne distribution et homogénéité des éléments obtenus le long de la surface. Les mesures optiques ont affiché un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^5 cm^{-1} et une bande interdite directe de 1,72 eV en bon accord avec notre calcul théorique utilisant l'approximation généralisée du GGA de Becke-Johnson modifié (GGA-mBJ). Les mesures électriques ont révélé une conductivité de type p et une concentration de porteurs de $1.216 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ avec une mobilité de porteur exceptionnelle enregistrée à $1.314 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Le test de photoréponse a été réalisé en collectant la variation courant-tension (I-V) dans l'obscurité et sous éclairage, démontrant une forte photoabsorption avec une grande stabilité dans l'atmosphère ambiante. Les résultats ont fourni des bases d'une étude plus approfondie des

pérovskites à base de chalcogénures en tant que matériaux prometteurs pour les applications optoélectroniques.

Par conséquent, nos travaux expérimentaux et théoriques ont introduit des caractéristiques optiques électroniques et électriques intéressantes grâce à une voie de synthèse efficace et rentable pour la préparation de couches minces CaSnO_3 , SrSnO_3 , CaSnS_3 , et 2H-CuFeO_2 nanostructurées de haute qualité. Ces couches minces élaborées pourraient être utilisés dans de nouvelles applications optoélectronique et photovoltaïque.

Comme perspectives, on se propose de continuer sur la même voie en élaborant de nouveaux composés pérovskite et delafossite par spray ultrasonique et par la technique Spin-Coating. Et de se focaliser ensuite sur la fabrication des dispositifs photovoltaïque et optoélectronique complètes à base de ces matériaux.

Higher Conductivity and Enhanced Optoelectronic Properties of Chemically Grown Nd-Doped CaSnO_3 Perovskite Oxide Thin Films

Hamza Shaili,* Elmehdi Salmani, Mustapha Beraich, Mustapha Zidane, M'hamed Taibi, Mustapha Rouchdi, Hamid Ez-Zahraouy, Najem Hassanain, and Ahmed Mzerd

Cite This: *ACS Omega* 2021, 6, 32537–32547

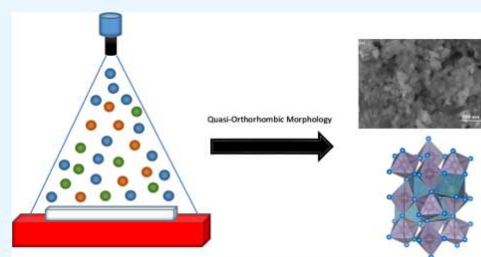
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: Stannous-based perovskite oxide materials are regarded as an important class of transparent conductive oxides for various fields of application. Enhancing the properties of such materials and facilitating the synthesis process are considered major challenging aspects for proper device applications. In the present paper, a comprehensive and detailed study of the properties of spray-coated CaSnO_3 thin films onto the Si(100) substrate is reported. In addition, the substrate effect and the incorporation of rare-earth Nd^{3+} on engineering the characteristics of CaSnO_3 thin films annealed at 800 °C are included. X-ray diffraction (XRD) analysis results revealed the orthorhombic structure of all the samples with an expansion of lattice spacing as the substitution of Nd at the Ca site increased. The Raman and FT-IR analysis further confirmed the structural results collected via the XRD analysis. Surface scanning using field-emission scanning electron microscopy revealed the formation of quasi-orthorhombic CaSnO_3 grains with an increase in size as dopant content increased. Energy-dispersive X-ray analysis allowed quantification of the elements, while atomic mapping permitted visualizing their distribution along the surfaces. UV–visible spectroscopy and first-principles calculations using density functional theory (DFT) were conducted, and a thorough investigation of the optical and electronic properties of the pure material upon Nd^{3+} insertion was provided. Electrical properties collected at room temperature revealed a growing conductivity upon doping ratio increase with a simultaneous enhancement in the carrier concentrations and mobility. The findings of the present work will help facilitate the synthesis procedure of large-area stannous-based perovskite oxide thin films through simple and efficient chemical solution methods for optoelectronic device applications.



1. INTRODUCTION

The extensive advancement in energy technologies devices demands the uncovering of novel types of transparent conductive oxides that possess superior functionalities in comparison with conventional and widely used oxides employed in the various fields of applications, particularly, in solar cell devices, LEDs.^{1–4} Despite their good performance, several limitations were attached with their applications, mainly the ones related to the scarcity of the employed elements (indium and gallium in the case of In_2O_3 and Ga_2O_3) and quality degradation. In order to fulfill such a quest, several criteria have to exist in the candidate, mainly the visible light transparency and the controllable conductivity. For that purpose, numerous candidates were the subject of extensive developments in order to find suitable TCOs capable of enhancing the efficiency of optoelectronic devices.

Perovskite oxides have attracted growing technological attention and have been rapidly developed as an emerging type of transparent conductive oxide with an aim of surpassing

the performance of conventional oxides. Stannous-based perovskite oxides ASnO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) are regarded as promising TCO candidates that attracted a considerable amount of interest to become a nontoxic alternative for their lead-based counterparts. Furthermore, this attractive type of oxides is considered as an important class of materials integrated into a wide range of applications such as in ceramic technology as components of dielectric materials and gas-sensing applications⁵ and also utilized as substrates for superconductor applications,⁶ in photocatalysis,⁷ and as an electron transport layer in heterojunction perovskite solar cells.⁸

Received: July 29, 2021

Accepted: November 9, 2021

Published: November 23, 2021



Cite this: *RSC Adv.*, 2021, **11**, 37019

Unraveling the microstructural and optoelectronic properties of solution-processed Pr-doped SrSnO₃ perovskite oxide thin films

Hamza Shaili,^a Elmechdi Salmani,^b Mustapha Beraich,^c M'hamed Taibi,^d Mustapha Rouchdi,^a Hamid Ez-Zahraouy,^b Najem Hassanain^a and Ahmed Mzerd^a

The inorganic stannous-based perovskite oxide SrSnO₃ has been utilized in various optoelectronic applications. Facilitating the synthesis process and engineering its properties, however, are still considered challenging due to several aspects. This paper reports on a thorough investigation of the influence of rare-earth (praseodymium) doping on the microstructural and optoelectronic properties of pure and Pr-doped SrSnO₃ perovskite oxide thin films synthesized by a two-step simple chemical solution deposition route. Structural analysis indicated the high quality of the obtained phase and the alteration generated from the insertion of impurities. Surface scanning illustrated the formation of homogenous and crack-free SrSnO₃ thin films with a nanorod morphology, with an augmentation in size as the dopant ratios increased. Optical properties analysis showed an enhancement in the samples optical absorption with wide-range bandgap tuning. First-principles calculations revealed the exchange interactions between the 3d–4f states and their impact on the electronic properties of the pristine material. Hall-effect measurements revealed an immense decrement in the resistivity of the films upon increment of doping ratios, passing from $7.3 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ for the undoped sample to $4.8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ for 7% Pr content, while a reverse trend was observed on the carrier mobility, rising from 2.5 to 7.6 cm² V⁻¹ s⁻¹ for 7% Pr content. The results emphasized the efficiency of the simple synthesis route to produce high-quality samples. The current findings will contribute to paving the way towards expanding the utilization of simple and cost-effective chemical solution deposition methods for the fast and large area growth of stannous-based perovskite oxides for optoelectronic applications.

Received 16th September 2021
 Accepted 27th October 2021

DOI: 10.1039/d1ra06945d

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

Conventional transparent conductive oxides (TCOs) are utilized in a wide range of applications, displaying good performance and high stability. Numerous TCOs, such as ZnO, In₂O₃, and SnO₂, have been implemented in many industrial devices with a great focus on optoelectronic devices like LEDs and solar cells.^{1–3} Nevertheless, the continuous demand for superior TCOs has been constantly rising with the aim of enhancing the efficiency of these devices. Therefore, novel, alternative, and highly transparent-conducting oxide materials are required in order to satisfy the huge demand for high-performance oxides in optoelectronic applications.

Inorganic stannous-based perovskite oxides ASnO₃ (A = Ca, Sr, Ba) represent a promising range of TCO candidates receiving growing interest as a non-toxic and eco-friendly alternative to their lead-based counterparts.^{4,5} Perovskite oxides are also regarded as very attractive hosts for doping, allowing for facile engineering of the characteristics of the pristine material. Furthermore, this attractive type of oxide is considered an important class of materials to be integrated into a wide range of applications, such as in ceramic technology as components of dielectric materials and gas-sensing applications,⁶ as substrates for superconductor applications,⁷ and in solar cell applications, mainly as electrodes for photostable perovskite solar cells.^{8–11} In contrast to other perovskites, such as the manganites AMnO₃, stannate compounds add to their usefulness the absence of Jahn–Teller distortion.^{12,13}

Among the stannous-based perovskite oxides, SrSnO₃ is drawing great interest owing to its superior physico-chemical properties with enhanced performance on doping. Additionally, the constraint of larger bandgaps in this type of perovskite can be potentially overcome through the insertion of impurity elements to generate visible-light-absorbing sub-gap states. Recently, rare-earth elements have been extensively employed

^aGroup of STCE-Energy Research Centre (ERC), Faculty of Science, Mohammed V University, B. P. 1014, Rabat, Morocco. E-mail: hamza.shaili3@gmail.com; Tel: +212604710051


^bLaboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences Department of Physics, Faculty of Sciences, Mohammed V University, Rabat, Morocco

^cLaboratory of Physics of Condensed Matter, Department of Physics, IbnTofail University, Kenitra, Morocco

^dCMS, LPCMIO, Ecole Normale Supérieure, Mohammed V University, Rabat, Morocco

Cite this: *RSC Adv.*, 2021, **11**, 25686

Revealing the impact of strontium doping on the optical, electronic and electrical properties of nanostructured 2H-CuFeO₂ delafossite thin films†

Hamza Shaili,^a *^a Elmehdi Salmani,^b Mustapha Beraich,^c Abderrahim Elhat,^a Mustapha Rouchdi,^a Mhamed Taibi,^d Hamid Ez-Zahraoui,^b Najem Hassanain^a and Ahmed Mzerd^a

Delafossite materials are considered to be a promising range of transparent conductive oxides for optoelectronic applications. The complications that have held back their implementation in practical devices lie in the complex growth methods that are required and in the formation of undesirable secondary phases. Herein, a fast, simple, and low-cost deposition method allowing the deposition of high-quality 2H-CuFeO₂ nanostructured thin films is employed. The effect of Sr doping on the properties of spray-coated CuFeO₂ thin film annealed at 850 °C is reported. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the delafossite structures of all the samples corresponding to the 2H-CuFeO₂ phase. The lattice spacing decreased with increasing substitution of Sr at the Cu site. Raman analysis further authenticated the structural results collected *via* XRD analysis. Surface scanning using field-emission scanning electron microscopy revealed the formation of nanostructured CuFeO₂ thin film possessing high crystalline quality, with the nanocrystal size increasing as the dopant content was increased. Energy-dispersive X-ray analysis allowed the quantification of the elements content *via* determining the ratios of the main elements as well as the dopant content in each sample. The optical properties of the samples showed strong light absorption in the visible region with a decrease in the band gap values with Sr insertion. First-principles calculations using density functional theory (DFT) were conducted to strengthen the experimental findings regarding the nature of the bonds in the hexagonal lattice of the CuFeO₂ compound and the effect of Sr doping on its characteristics. The electrical properties measured at room temperature revealed p-type conductivity with tunable resistivity, while the samples displayed increased electron mobility as a function of the dopant content. Consequently, our work introduced an efficient and cost-effective synthesis route for the preparation of high-quality nanostructured 2H-CuFeO₂ thin films, paving the way to facilitate further device applications.

Received 12th May 2021
Accepted 9th July 2021

DOI: 10.1039/d1ra03734j

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

In the past few years, there has been great demand for the development of a new and more efficient type of transparent conductive oxides (TCOs) for numerous fields of application. Several TCOs, such as ZnO, In₂O₃, and SnO₂, have been investigated extensively in recent decades and employed in industrial applications, as they demonstrate good performance in various

optoelectronic devices including LEDs, solar cells, and gas sensors.^{1–4} The need to enhance the efficiency of such devices has forced the research community to search for and develop other advanced types of TCOs that have the capability to boost device efficiency *via* enhanced optical and electrical properties.

One of the most promising classes of TCO candidates that has been studied and developed is the copper-based delafossite oxides CuMO₂ (M = Fe, Cr, Al, Ga, Mn, Co...), which exhibit interesting optical and electrical properties compared to conventional TCOs. This interesting type of semiconducting oxides has been considered for several applications, including photocatalysis for solar energy conversion,⁵ luminescent materials,⁶ thermoelectrics,⁷ gas sensors⁸, batteries⁹, and photocathodes to produce hydrogen *via* water splitting.¹⁰ Herein, the emphasis will be on the CuFeO₂ compound, which is composed of earth-abundant elements and has stable structural properties at room temperature and interesting electrical properties.⁷ CuFeO₂ also offers good optical properties, a tunable band gap,

^aGroup of STCE-Energy Research Center (ERC), Faculty of Sciences, Mohammed V University, B. P. 1014, Rabat, Morocco. E-mail: hamza.shaili13@gmail.com; Tel: +21 2604710051

^bLaboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences Department of Physics, Faculty of Sciences, Mohammed V University, Rabat, Morocco

^cLaboratory of Physics of Condensed Matter, Department of Physics, Ibn Tofail University, Kenitra, Morocco

^dCSM, LPCMIO, Ecole Normale Supérieure, Mohammed V University, Rabat, Morocco

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1ra03734j





Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

Synthesis of the Sn-based CaSnS_3 chalcogenide perovskite thin film as a highly stable photoabsorber for optoelectronic applications



Hamza Shaili ^{a,*}, Mustapha Beraich ^{b, c, d}, Abderrahim El hat ^a, Mouad Ouafi ^e, El mehdi Salmani ^f, Rida Essajai ^a, Wafaa Battal ^a, Mustapha Rouchdi ^a, M'hamed Taibi ^d, Najem Hassanain ^a, Ahmed Mzerd ^a

^a Group of Semiconductors and Environmental Sensor Technologies- Energy Research Center, Faculty of Science, Mohammed V University, B P 1014, Rabat, Morocco

^b Laboratory of Physics of Condensed Matter, Department of Physics, IbnTofail University, Kenitra, Morocco

^c Laboratory of Materials, Nanotechnology and Environment, Faculty of Sciences, Mohammed V University, Av. IbnBattouta, P.O. Box 1014, Agdal Rabat, Morocco

^d CSM, LPCMIO, Ecole Normale Supérieure, Mohammed V University, Rabat, Morocco

^e Materials and renewable Energies Laboratory (LMER), Ibn Zohr University, Agadir, Morocco

^f Laboratory of Condensed Matter and Interdisciplinary Sciences Department of Physics, Faculty of Sciences, Mohammed V University, Rabat, Morocco

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 May 2020

Received in revised form

17 August 2020

Accepted 18 August 2020

Available online 22 August 2020

Keywords:

CaSnS_3

Thin film

Chalcogenide perovskite

Hall effect

Absorption coefficient

ABSTRACT

We report the synthesis and characterization of the stannous based CaSnS_3 chalcogenide perovskite thin film prepared through simple chemical route, and providing a detailed experimental and theoretical investigation of such material. Several attempts were performed to reach optimal conditions, starting from the oxide thin film deposition to the sulfurization process. The crystal identification using X-ray diffraction (XRD) and Raman analysis indicated the formation of a polycrystalline film with no secondary phases detected within the detection limits of the characterization methods employed. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) screening displayed a notable enhancement on the resulted surfaces, while energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) mapping showed the drastic change in the sulfur content with good distribution and homogeneity of the elements on the obtained surfaces. Optical measurements indicated a direct band gap of 1.72 eV in good agreement with our theoretical calculation using the generalized gradient approximation of the modified Becke-Johnson (GGA-mBJ), alongside with an absorption coefficient in the order of 10^5 cm^{-1} . The Hall effect measurements revealed a p-type conductivity and a carrier concentration of $1.216 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ with an outstanding carrier mobility recorded at $1.314 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The photoresponse test was conducted by collecting the Current-Voltage (I-V) variation in dark and under illumination, demonstrating a strong photoabsorption with high stability in ambient atmosphere. The results set the foundations to further investigate the stannous based chalcogenide perovskites as a promising materials for optoelectronic applications.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Enhancing the performance of energy harvesting and sensing devices has kept the research community in constant progress, with an urge of boosting the efficiency and minimizing the energy lost in such devices. Starting with the conventional semiconductors that have been extensively utilized in the first and second generations of energy harvesting devices, particularly the photovoltaic

field. Currently, dominated by the Silicon based solar cells and a very small portion for CIGS based one, scientists aimed to discover new and better performing materials since the conventional ones have almost reached their full power conversion efficiency. The hybrid (organic-inorganic) lead halide perovskites are classified in the third-generation category of solar absorber, that emerged in the past few years as a new and promising optoelectronic materials due to their interesting chemical and physical properties, showing a tremendous efficiency progress as a photovoltaic material reaching 25.4% in 2019 [1], in 10 years only. However, this breakthrough efficiency was faced by several challenges presented by the toxicity

* Corresponding author.

E-mail address: hamza.shaili13@gmail.com (H. Shaili).

Résumé

L'inspection de nouveaux matériaux fonctionnels pour les applications de conversion d'énergie est essentielle puisque les matériaux conventionnels ont atteint leurs limites. Un intérêt majeur a été porté sur les matériaux pérovskite et delafossite en tant que matériaux absorbants et conducteurs transparents à haute performance adaptés aux applications photovoltaïques et optoélectroniques. Dans cette thèse, une attention particulière a été accordée aux matériaux pérovskite et delafossite (CaSnO_3 , SrSnO_3 , CuFeO_2) en tant qu'oxydes transparents conducteurs (OTC), ainsi qu'à la transformation de la phase oxyde de pérovskite en chalcogénures en tant que matériaux absorbants (CaSnS_3). En outre, ce travail vise d'une part à faciliter le processus de synthèse de ces matériaux par l'utilisation d'une méthode chimique simple et par l'inspectant les propriétés structurales, électroniques et physico-chimiques des oxydes conducteurs transparents. Et d'autre part, à étudier l'effet du dopage (terres rares et alcalins) sur l'amélioration de leurs propriétés. La nouveauté de cette thèse réside dans le processus de synthèse facile et la combinaison de l'investigation expérimentale et théorique de ces types de matériaux.

Abstract

Inspecting novel functional materials for energy conversion applications is essential since conventional materials have peaked their performance. A major interest was directed toward perovskite and delafossite materials as high-performance absorbing and transparent conductive materials suitable for photovoltaic and optoelectronic applications. In this thesis, Special consideration has been given to perovskite and delafossite materials (CaSnO_3 , SrSnO_3 , CuFeO_2) as transparent conducting oxides (TCO), and also transforming the perovskite oxide phase to chalcogenide perovskites (CaSnS_3) as absorbing materials. In addition, this work aims to facilitate the synthesis process of such materials by employing simple chemical methods for further device applications by inspecting the structural, electronic, and physical-chemical properties of transparent conducting oxides. At the same time, studying the effect of doping (Rare-earth and alkaline elements) on enhancing their properties. The novelty of this thesis lies in the facile synthesis process and the combination of experimental and theoretical investigation of these types of materials.