



HAL
open science

Synthèse et modélisation quantique de pérovskite à base de stannate substituée par des métalloïdes

Leila Ben Amor

► **To cite this version:**

Leila Ben Amor. Synthèse et modélisation quantique de pérovskite à base de stannate substituée par des métalloïdes. Autre. Université Montpellier; Université de Tunis El Manar, 2020. Français. NNT : 2020MONTTS113 . tel-03343538

HAL Id: tel-03343538

<https://theses.hal.science/tel-03343538>

Submitted on 14 Sep 2021

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard-ED 459

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt de Montpellier

En partenariat international avec l'Université de Tunis El Manar-Tunisie

Synthèse et modélisation quantique de pérovskite à base de stannate substituée par des métalloïdes.

Présentée par Leila BEN AMOR

Le 17 décembre 2020

Sous la direction de Mouna BEN YAHIA
et Rached BEN HASSEN

Devant le jury composé de

M. Jean-François HALET, Directeur de recherche, Université de Rennes 1

Mme. Ahlem KABADOU, Professeur, Université de Sfax

M. Romain BERTHELOT, Chargé de recherche, Université de Montpellier

Mme. Mongia ZINA SAID, Professeur, Université de Tunis El Manar

M. Rached BEN HASSEN, Professeur, Université de Tunis El Manar

Mme. Mouna BEN YAHIA, Maître de conférences, Université de Montpellier

Rapporteur

Rapportrice

Examineur

Examinatrice

Directeur de Thèse

Directrice de Thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Table de matières

Introduction générale	5
------------------------------------	---

Chapitre 1: État de l'art

I. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	9
I.1. Transparence dans les TCO.....	10
I.2. Conductivité et défauts ponctuels dans les TCO.....	12
I.3. Conductivité et masse effective.....	15
I.4. Exemples d'oxydes transparents conducteurs de type <i>n</i>	15
I.5. Exemples d'oxydes transparents conducteurs de type <i>p</i>	16
I.6. Jonction p-n et principe de fonctionnement	19
II. Structure pérovskite	22
II.1. Pérovskites à bases de stannates $ASnO_3$ ($A = Ba, Ca$ et Sr).....	25
II.2. Propriétés physico-chimiques de $SrSnO_3$	26
II.2.1. Propriétés structurales du stannate de strontium $SrSnO_3$	26
II.2.2. Propriétés électroniques du stannate de strontium $SrSnO_3$	26
II.2.3. Propriétés optoélectriques du stannate de strontium $SrSnO_3$	27
II.3. Défauts ponctuels dans les stannates de strontium $SrSnO_3$	29
II.3.1. Défauts intrinsèques	30
II.3.2. Défauts extrinsèques.....	30
II.4. Applications des stannates de strontium.....	31
III. Conclusions et objectifs des travaux	33

Chapitre 2: Méthodes expérimentales et théoriques

I. Méthodes expérimentales	42
I.1. Méthode de synthèse par voie sèche « solide-solide »	42
I.2. Techniques de caractérisation des pérovskites	44
I.2.1. Diffraction des rayons X	44

I.2.2.	Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	51
I.2.3.	Microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectrométrie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS)	52
I.2.4.	Spectroscopie Mössbauer	53
I.2.5.	Spectroscopie UV-visible-NIR.....	54
II.	Méthodes théoriques	55
II.1.	La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)	55
II.1.1.	Principe fondamental.....	55
II.1.2.	Approximation de Born-Oppenheimer.....	57
II.1.3.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	58
II.1.4.	Equations de Kohn-Sham.....	60
II.1.5.	Les fonctionnelles d'Echange-Corrélation	61
II.2.	DFT conceptuelle	63
III.	Conclusions	65
Chapitre 3: Études de la stabilité thermodynamique et des propriétés optoélectroniques des pérovskites $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)		
I.	Stabilité des solutions solides $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)	70
I.1.	Facteurs empiriques.....	70
I.2.	Diagramme de phase théorique	72
II.	Synthèse et caractérisations des poudres $SrSn_{1-x}Al_xO_3$.....	76
II.1.	Protocole expérimental	76
II.2.	Propriétés structurales des composés synthétisés	77
II.2.1.	Identification des phases par diffraction des rayons X.....	78
II.2.2.	Analyse EDX couplée à un microscope électronique à balayage (MEB).....	83
II.2.3.	Mesures Mössbauer.....	85
III.	Propriétés optoélectroniques	85
III.1.	Propriétés optiques	85
III.1.1.	Analyse des spectres UV-Visible-proche IR des composés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)	85

III.1.2. Détermination du gap optique des composés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)	87
III.2. Propriétés électroniques.....	89
III.2.1. Structures de bande	89
III.2.2. Densités des états électroniques	91
III.2.3. Fonction de localisation électronique (ELF) et la fonction de Fukui	94
IV. Modélisation des propriétés thermodynamiques des phases $SrSn_{1-x}Al_xO_3$	96
V. Conclusions	99

Chapitre 4: Etude comparative des propriétés physico-chimiques des phases $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga$ et In)

I. Stabilité des solutions solides $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga$ et In et $0 \leq x \leq 0,5$)	106
I.1. Facteurs empiriques.....	106
I.2. Diagramme de phase théorique	107
II. Synthèse et caractérisations de phases $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga$ et In).....	111
II.1. Protocole expérimental.....	111
II.2. Propriétés structurales des composés synthétisés.....	111
II.2.1. Identification des phases par diffraction des rayons X	111
II.2.2. Analyse EDX couplée à un microscope électronique à balayage (MEB)	117
III. Propriétés optoélectroniques	118
III.1. Propriétés optiques	118
III.1.1. Analyse des spectres UV-Visible-proche IR des composés $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$).....	118
III.1.2. Propriétés optiques dans la région UV-Visible des composés $SrSn_{0,8}M_{0,2}O_3$ ($M = Al, Ga$ et In).....	120
III.1.3. Propriétés optiques dans la région NIR des composés $SrSn_{0,8}Al_{0,2}O_3$ ($M = Al, Ga$ et In).....	121
III.2. Propriétés électroniques.....	122
III.2.1. Structures de bande	122
III.2.2. Densités d'états électroniques et Fonction de localisation électronique (ELF).....	125

IV. Modélisation des propriétés thermodynamiques des phases $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$).....	129
Conclusion générale	135
Annexe	141

Introduction générale

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) constituent l'un des principaux composants des technologies électroniques actuelles, telles que les diodes électroluminescentes, les écrans plats, les écrans tactiles ou encore les dispositifs photovoltaïques. Ces matériaux constituent une classe inhabituelle de matériaux alliant deux propriétés physiques antithétiques, une haute transparence optique dans la région ultraviolet-visible ($E_g > 3,1$ eV) et une forte conductivité électrique qui peut atteindre 10^4 S.cm⁻¹. La singularité de ces matériaux ainsi que la diversité de leurs applications motivent la communauté des chercheurs qu'ils soient expérimentateurs ou théoriciens à en concevoir de nouveaux de plus en plus performants. La conductivité dans les TCO est assurée par le dopage intrinsèque ou encore extrinsèque qui peut être soit *n* soit *p*. Actuellement, les TCO présentant les conductivités électriques les plus intéressantes, sont tous des oxydes à base des métaux de post-transition de type *n*, typiquement, ZnO:Al (AZO), Zn:Ga (GZO), SnO₂:F (FTO) et In₂O₃:Sn (ITO). Ce dernier est le plus utilisé en industrie de l'optoélectronique en raison de sa transmittance de plus de 80% et sa faible résistivité de 10^{-4} Ω.cm.

Malheureusement, l'indium est considéré comme appartenant à la liste des matières premières les plus critiques en raison de la rareté de ses gisements et son coût élevé (170\$/Kg). Son extinction annoncée dans les années à venir incite chercheurs et industriels à développer

de nouveaux matériaux innovants et alternatifs de type pérovskites, par exemple. Ces derniers ont des performances similaires à l'ITO mais avec un coût de matière première plus faible. Plus particulièrement, la pérovskite stannate de strontium $SrSnO_3$ (*SSO*), de par sa transmission UV-visible et sa stabilité thermique élevée ainsi que son coût raisonnable, suscite une attention croissante dans plusieurs domaines technologiques. Toutefois et malgré une littérature très riche, qui par ailleurs sera décrite dans la suite de ce manuscrit, les oxydes transparents conducteurs à base de *SSO* sont pour la plupart de type *n*. L'absence de matériau *SSO* de type *p* et plus généralement TCO de type *p* freine le développement de jonctions *p-n* transparentes nécessaires au développement de nombreux composants optoélectroniques. D'ailleurs à l'heure de l'écriture de ce mémoire, aucune diode transparente performante n'a encore été reportée dans la littérature encore moins implémentée dans un dispositif électronique.

L'objectif de ce travail, qui s'inscrit dans le cadre d'un projet Hubert Curien, est de développer de nouveaux oxydes de type $SrSn_{1-x}M_xO_3$ substitués par des métalloïdes de la colonne 13 ($M = Al, Ga \text{ et } In$) pouvant être transparents semi-conducteurs de type *p* et d'évaluer par la suite leurs performances. Notre méthodologie consiste à corréler une étude expérimentale de synthèse et de caractérisation à des calculs de modélisation des propriétés macroscopiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Cette approche nous permettra, dans un premier temps, de voir si parmi les éléments chimiques considérés, il en existerait au moins un qui obéirait aux critères stricts d'un TCO. Si la réponse est affirmative, nous chercherons, dans un second temps, à optimiser sa composition/synthèse et pourquoi pas orienter la synthèse vers de nouvelles phases encore plus performantes.

Mon travail de thèse abordera une étude théorique de stabilité thermodynamique des nouveaux matériaux de type *p* $SrSn_{1-x}M_xO_3$ substitués par des métalloïdes de la colonne 13 ($M = Al, Ga \text{ et } In$). Les résultats de cette étude nous emmèneront vers l'élaboration de ces matériaux à travers une synthèse céramique. Les caractérisations structurales des phases synthétisées seront effectuées principalement par la DRX et MEB-EDX. Les mesures des propriétés optiques seront confrontées, par la suite, aux modélisations des propriétés électroniques et thermodynamiques afin de confirmer la nature et la stabilité de ces nouvelles pérovskites de type *p*.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. L'état de l'art autour des oxydes transparents conducteurs et les matériaux de type pérovskite, plus particulièrement le stannate de strontium $SrSnO_3$ (*SSO*) ainsi que leurs propriétés exceptionnelles et leurs domaines d'application, seront abordés au premier chapitre.

Le second chapitre sera consacré à la description des protocoles expérimentaux généraux et les différentes techniques de caractérisation réalisées (DRX, MEB-EDX, Mössbauer et spectroscopie UV-Vis-NIR-IR) ainsi que les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisée dans ce travail pour la modélisation théorique des propriétés physiques des systèmes étudiés. Les méthodes de DFT conceptuelles utilisées pour comprendre la nature de la liaison chimique seront également introduites.

Le troisième chapitre abordera l'étude de la stabilité thermodynamique théorique de nouvelles phases semi-conductrices de type *p* à base de stannate de strontium $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ sous forme massive. Nous y détaillerons le protocole expérimental de synthèse et les résultats de caractérisations effectués sur poudres. La modélisation théorique et plus particulièrement l'utilisation de concept simple de liaison chimique nous permettra d'interpréter les très intéressantes propriétés optiques observées dans le domaine du proche infrarouge.

Le quatrième chapitre sera consacré à la comparaison des propriétés physiques des trois nouvelles phases de type $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) afin d'évaluer l'effet du substituant M^{3+} sur l'évolution des propriétés optoélectroniques d'un matériau initialement transparent et isolant (*SSO*).

État de l'art

Ce chapitre donne un bref aperçu des développements actuels autour des oxydes transparents semi-conducteurs de type n et p , ainsi que leurs applications. Nous présenterons les oxydes mixtes de type pérovskite de formule ABO_3 et introduirons celles à base de stannates $SrSnO_3$ pures et dopées/substituées qui feront l'objet de cette thèse pour une application en tant qu'oxydes transparents conducteurs (TCO) prometteurs.

I. Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les oxydes transparents conducteurs (TCO : Transparent Conductive Oxides) ont connu un fort engouement ces dernières décennies en raisons de leurs multiples applications en tant qu'électrodes transparentes dans les dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques, les

vitrages intelligents, les diodes électroluminescentes, les écrans plats ou encore les écrans tactiles (Figure.1).¹⁻⁷

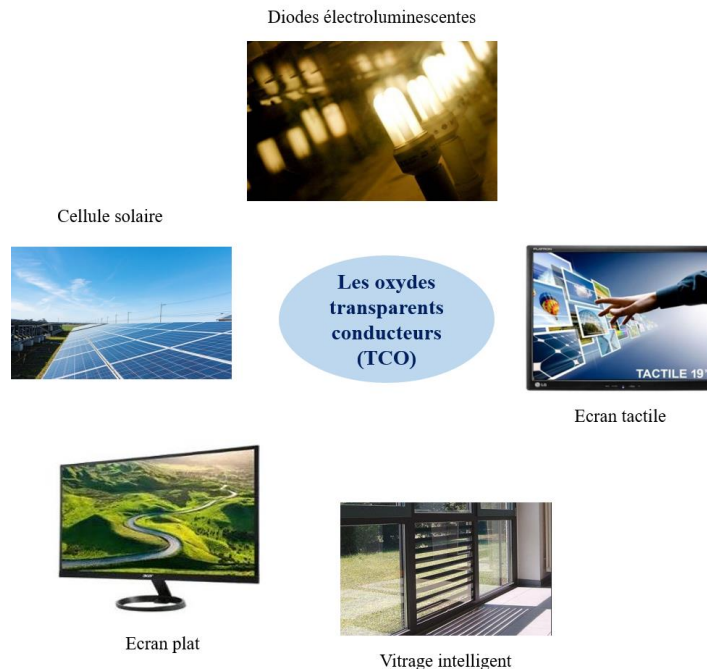


Figure.1 Illustration de quelques applications de TCO

La raison de ce gain d'intérêt réside dans leurs propriétés remarquables particulières et uniques qui sont la transparence dans le visible et la conduction électronique. Le premier TCO étudié est l'oxyde de cadmium (CdO) élaboré sous forme de couche mince en 1907 par le scientifique allemand K. Beadaker, ce composé n'a pas connu un réel succès en raison de sa toxicité.⁸ Depuis cette découverte, de nombreux travaux de recherches ont été menés dans ce domaine afin de trouver des TCO performants et peu toxiques. Ainsi, plusieurs matériaux ont été découverts depuis, et peuvent être classés en oxydes simples (un seul métal) : SnO_2 , In_2O_3 et ZnO ou encore en oxydes complexes (plusieurs métaux) comme Zn_2SnO_4 , $ZnSnO_3$, $Zn_2In_2O_5$, $Zn_3In_2O_6$, In_2SnO_4 et Cd_2SnO_4 .

I.1. Transparence dans les TCO

Comme déjà souligné, ces matériaux combinent deux propriétés antinomiques : la transparence dans la région du spectre UV-Visible et la conduction électronique. Au regard de la structure électronique, ces composés présentent un régime de type transfert de charge avec

un transfert formel total des électrons du métal vers les ligands ($M \rightarrow O$). La différence d'électronégativité entre ces métaux, souvent de type alcalino-terreux ou post-transitionnels et les oxygènes, conduit à une bande interdite large (E_g : Energy band gap > 3.1 eV) et par conséquent, à la transparence des TCO dans la région du visible et partiellement dans l'ultraviolet.

Notons que la bande interdite, communément appelée « Energy band gap » ou tout simplement « gap », est définie comme étant l'écart d'énergie entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM). Deux types de gap sont observés :

- Gap direct : les transitions optiques autorisées entre le VBM et le CBM se font au même point de la zone de Brillouin (Figure.2.a).
- Gap indirect : le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction se situent à deux endroits différents de la zone de Brillouin (Figure.2.b).

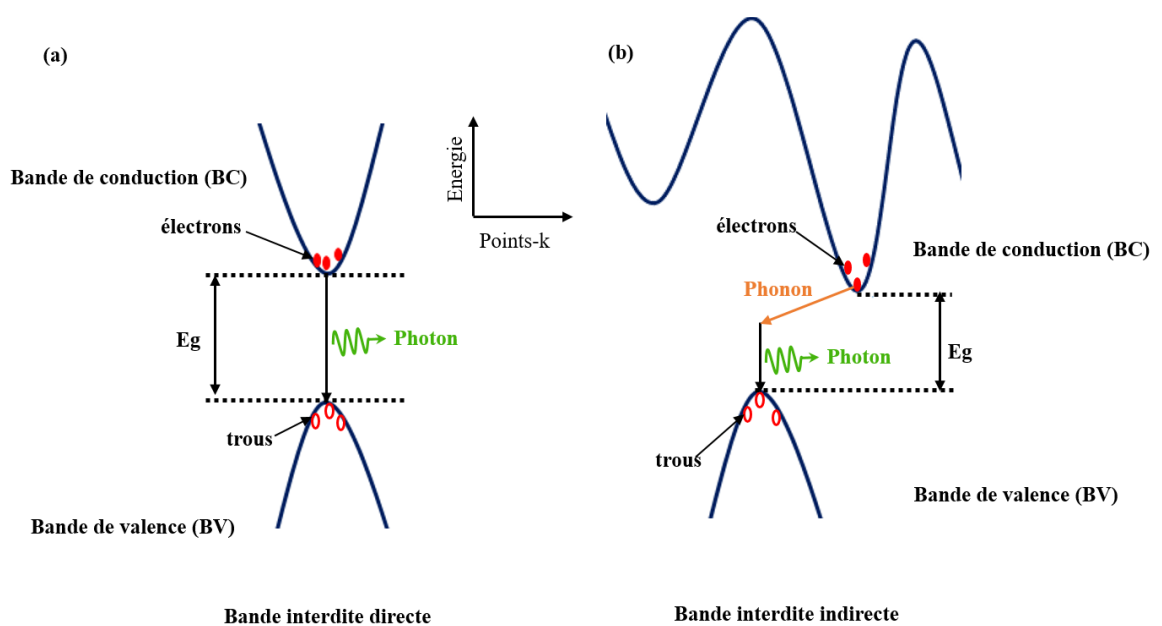


Figure.2 Structure de bande (a) à gap direct, (b) à gap indirect.

La transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction crée une paire *électron-trou* et cette recombinaison de l'électron de la bande de conduction avec un trou

de la bande de valence se fait nécessairement avec une conservation de l'énergie et de l'impulsion (vecteur quantité de mouvement).

Dans un semi-conducteur à gap direct et du fait que l'impulsion d'un photon est généralement négligeable devant celle de l'électron, la transition se fait verticalement et ne s'accompagne pas d'une modification du vecteur d'onde (quantité de mouvement $\hbar k$ constante). Le processus inverse de désexcitation et la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence peut facilement avoir lieu, en émettant un photon d'énergie $\hbar\theta$; ce processus de transition radiative est à l'origine du principe de fonctionnement de plusieurs dispositifs optoélectroniques, tels que les diodes électroluminescentes, les diodes laser ou encore les dispositifs de télécommunication.

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, la recombinaison électron/trou implique un changement du vecteur d'onde et donc la création d'un phonon du réseau cristallin (typiquement l'énergie d'un phonon est de l'ordre de 0,01 à 0,03 eV) pour assurer la conservation du vecteur quantité de mouvement total. Ainsi, les matériaux à gap indirect présentent des transitions radiatives plus faibles et plus lentes que ceux à gap direct et ce type de propriétés est assez recherché pour les matériaux photovoltaïques.

I.2. Conductivité et défauts ponctuels dans les TCO

Avec leurs larges gaps, les matériaux parfaits, décrits précédemment, ne présentent aucune conductivité et sont de ce fait isolants. La conduction résulte de l'introduction de défauts dont les états électroniques se placent énergétiquement proches de la bande de conduction lorsqu'ils sont donneurs, ou au-dessus de la bande de valence lorsqu'ils sont accepteurs. Ces défauts peuvent être de natures différentes, intrinsèques comme des lacunes, des interstitiels et des anti-sites ou encore extrinsèques qui résultent de l'incorporation d'impureté ou des dopants/substituants :

- Les lacunes correspondent à des sites atomiques inoccupés dans la structure. Ils jouent un rôle fondamental dans la diffusion ionique à l'état solide et dans le comportement du matériau notamment lors du traitement thermique.
- Les défauts interstitiels sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides n'appartenant pas au réseau cristallin. Ces défauts peuvent être de même espèce que les

atomes du réseau, dans ce cas, ils sont dénommés auto-interstiels ou encore de nature différente.

- Il est également possible qu'un atome du réseau occupe le site d'un autre atome, ce type de défaut est appelé anti-site.
- L'impureté, la substitution ou le dopage correspondent à l'ajout d'éléments chimiques distincts des constituants du cristal de départ. Ils adoptent les sites du réseau initialement occupés que ce soit de manière fortuite ou voulue. Il est à noter que les termes substitution ou/et dopage désignent un même mécanisme mais différent juste par les pourcentages d'incorporation qui sont faible dans le cas du dopage. Ces deux termes seront utilisés dans ce manuscrit pour désigner le même phénomène.

La figure.3 illustre ces différents défauts.

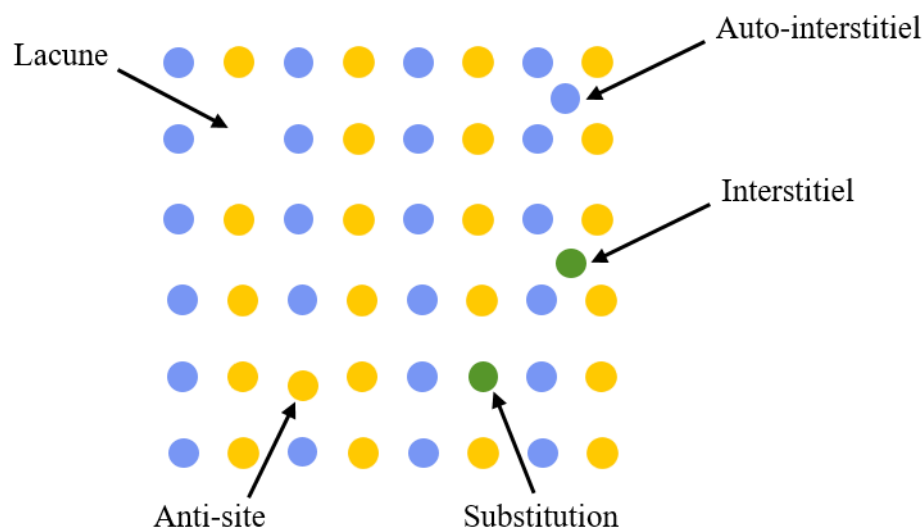


Figure.3 Différents défauts ponctuels présents dans un réseau cristallin.

La substitution ou le dopage peut être de nature n ou p :

- Le dopage de type n , correspond à l'introduction, dans la structure hôte, d'un élément possédant un excès d'électrons de valence. Les niveaux donneurs du dopant (assimilés sur la figure 4 à un niveau unique) seront situés à quelques dizaines de meV en dessous de la bande de conduction et le niveau de Fermi sera donc déplacé vers la bande de

conduction. Les transitions électroniques permises se produisent généralement à des niveaux donneurs vers les états vacants de la bande de conduction. Ce type de transitions nécessite généralement de faibles apports d'énergie et ce type de matériau sera doté d'une bonne conductivité électrique.

- Le dopage de type *p* correspond à l'adjonction d'un élément présentant un ou plusieurs électrons de valence en moins par rapport à la structure hôte de départ, le déséquilibre entre les charge négative et positive produit des trous dans la bande de valence et donc un ou plusieurs niveaux d'énergie accepteurs, qui vont se placer à quelques dizaines de meV au-dessus de cette bande. Le niveau de Fermi du semi-conducteur dopé *p* est déplacé vers la bande de valence. Ces trous se combinent facilement avec les électrons de la bande de valence pour assurer leurs mobilités. (Fig 4.b).

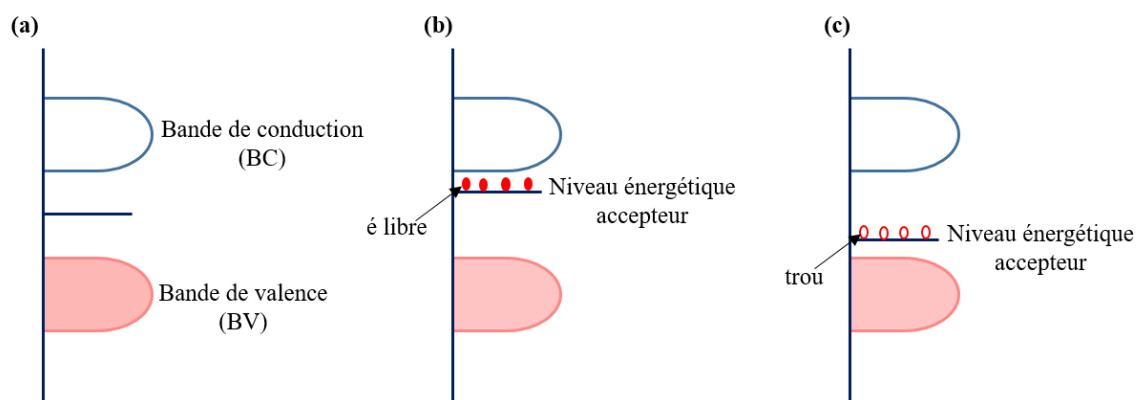


Figure.4 Structure de bande des semi-conducteurs (a) intrinsèque, (b) dopé *n* et (c) dopé *p*.

Dans le cas de la substitution, il est évident qu'on ne parlera plus d'un état donneur/accepteur mais de plusieurs états ou de continuum d'états qui peuvent induire ou pas une modification de la structure électronique de l'hôte. Dans le cas où la structure électronique bouge peu (modèle bandes-rigides), le niveau de Fermi va être translaté vers le haut ou vers le bas selon ce qu'on a gagné (type *n*) ou perdu (type *p*) des électrons. Ce déplacement, appelé décalage de Burstien-Moss, est défini en annexe A.

I.3. Conductivité et masse effective

Le concept de la masse effective est une notion importante pour la description de la dynamique du mouvement des électrons dans un cristal. Dans les semi-conducteurs, la présence du potentiel cristallin périodique modifie les propriétés des électrons, d'où une masse de l'électron qui est différente de la masse de l'électron libre m^0 . La masse effective (m^*), habituellement donnée en fonction de la masse de l'électron libre (m^*/m^0), renseigne sur les propriétés de transport et la mobilité des électrons dans le matériau. Pour un semi conducteur donné, ce rapport peut être légèrement supérieur ou inférieur à l'unité. La dérivation des équations de mouvement d'un électron nous permet de corréler la variation de l'énergie autour d'un point k donné à sa masse effective comme suit :

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1}$$

Cette relation montre que la masse effective du porteur est inversement proportionnelle à la courbure d'une bande électronique $E(k)$. Ceci implique qu'elle peut être déterminée à partir de la structure de bande électronique, ou de la relation $E(k)$ (courbes de densité d'états). Une petite masse effective, en un point k donné, correspondrait à des états fortement dispersés (forte covalence) et donc à des propriétés de transport électronique intéressantes. Cette corrélation masse effective/conductivité rend ce descripteur électronique relativement important à considérer dans notre étude.

I.4. Exemples d'oxydes transparents conducteurs de type n

Les TCO ont été rapportés pour la première fois en 1907 par le physicien allemand Baedeker, qui a élaboré l'oxyde de cadmium (CdO) de type n .⁸ Toutefois, malgré sa mobilité électronique élevée, de l'ordre de $200 \text{ cm}^2/Vs$,⁹ la forte toxicité de Cd a freiné le développement de ce matériau. D'autres TCO ont vu le jour depuis, avec des performances intéressantes. Actuellement, les TCO les plus utilisés sont des oxydes métalliques de type n , comme $In_2O_3:Sn$ (ITO), $SnO_2:F$ (FTO) et $ZnO:Al$ (AZO), où le caractère ionique des oxydes parents produit une bande de valence (VB) majoritairement développée sur les orbitales $2p$ d'oxygène (O^{2-}) et une bande de conduction (CB) de nature s , p ou d du métal, ce qui induit une large bande interdite optique ($> 3,1 \text{ eV}$) et simultanément une excellente conductivité de

type n lorsqu'il est dopé par un donneur.^{7,10} L'oxyde d'indium dopé par l'étain (ITO), découvert en 1951 par J.M. Mochel, est depuis, le matériau le plus répandu⁶ et ce grâce, à une transparence supérieure à 90% dans le visible et une faible résistivité électrique qui est de l'ordre de $10^{-4} \Omega\text{cm}$.² Cependant, la faible abondance et le coût élevé du métal brut (In) ont incité fortement les chercheurs, depuis une vingtaine d'années, à lui trouver un substituant. Des efforts de recherche ont été consacrés, par exemple, à l'exploitation des oxydes simples tels que $\text{SnO}_2 : F$, $\text{ZnO} : Al$ ^{1,6} et des oxydes complexes de type pérovskite, notamment le SrTiO_3 dopé au lanthane ou antimoine ($\text{SrTiO}_3 : La, Sb$),^{11,12} ZnSnO_3 dopé à l'antimoine ($\text{ZnSnO}_3 : Sb$),¹³ BaSnO_3 dopé au niobium ($\text{BaSnO}_3 : Nb$),¹⁴ CaTiO_3 dopé au niobium ($\text{CaTiO}_3 : Nb$)¹⁵ et SrSnO_3 dopé au lanthane, à l'antimoine ou au néodyme ($\text{SrSnO}_3 : La, Sb, Nd$)^{16,17} comme alternatives possibles à l'ITO.

1.5.Exemples d'oxydes transparents conducteurs de type p

De nombreuses applications potentielles des TCO sont encore limitées par manque de matériaux de type p , comme notamment le domaine de l'optoélectronique et particulièrement les jonctions $p-n$, pour les diodes électroluminescentes ou encore les cellules solaires.^{2,15,18-20} La rareté des TCO de type p est due à la structure électronique intrinsèque de ces oxydes métalliques où le haut de la bande de valence (VB) est constitué d'états fortement localisés sur les orbitales $2p$ de l'oxygène.^{21,22} L'oxygène est un atome relativement petit avec une électronégativité élevée, ce qui entraîne des difficultés à introduire des états accepteurs peu profonds avec des masses effectives de trous faibles. Des tentatives, avec des arrangements de type spinelles tels que ZnM_2O_4 ($M = Ir, Rh \text{ et } Co$)²³ ont été citées dans la littérature. Dans ces composés, les cations M^{3+} ayant une configuration d^6 présentent des transitions dans le visible limitant leurs propriétés optiques. Toutefois, les propriétés optiques de ces composés restent limitées ($E_g < 3 \text{ eV}$). D'autres TCO de type p comme des oxydes métalliques simples NiO ²¹ et ZnO ²⁴ ont été également rapportés par plusieurs chercheurs. Le premier TCO de type p sous forme de couche mince de NiO est caractérisé par une conductivité de l'ordre de 7 S.cm^{-1} et une transparence moyenne d'environ 40% dans la région visible à température ambiante. Les oxydes de zinc dopés par Al, Ga et In les plus connus sont des oxydes transparents de type n . De nombreux efforts ont été consacrés pour développer un ZnO de type p dopé, par exemple, à N et As.^{25,26} Toutefois, l'effet d'auto-compensation provoqué par les lacunes d'oxygène et par le zinc interstitiel conduit à de faibles valeurs de conductivité.

En 1997, Kawazoe et *al* ont rapporté CuAlO_2 comme TCO de type *p* présentant une conductivité de l'ordre 1 S.cm^{-1} et une transparence optique supérieure à 70%.²¹ Cette étude expérimentale a été appuyée par une étude théorique de référence, où des concepts de liaison chimique ont été proposés pour améliorer les performances des TCO de type *p*, et appelés « Modulation Chimique de la Bande de Valence » (CVBM : en anglais Chemical Modulation of the Valence Band). Cette étude conclue que, pour un design efficace de matériau de type *p*, certains critères sont à privilégier :

- ✓ Accroître l'hybridation (covalence) entre les états de l'oxygène et ceux du métal (M) en introduisant les orbitales *d* occupées aux mêmes niveaux d'énergie que ceux de l'oxygène (comme illustré dans la figure.5). Cela permet de diminuer l'interaction électrostatique $\text{O}^{2-} - \text{M}^{n+}$. Ainsi, le niveau accepteur s'approche de la bande de valence et les trous, activés thermiquement, peuvent migrer dans le réseau.

- ✓ Le cation de l'oxyde doit avoir une configuration avec une couche électronique externe *d* totalement remplie (exemples $\text{Cu}^+ : 3d^{10}$, $\text{Ag}^+ : 4d^{10}$) afin d'éviter la coloration due aux excitations intra-bandes (*d-d*) et par conséquent maintenir la transparence requise pour ce type de matériau.

- ✓ Privilégier des dopants en coordinance tétraédrique, en raison de la distance *O – M* plus courte donc une covalence et une mobilité plus importante.

- ✓ Substituer l'ion oxyde (O^{2-}) par des éléments dont les orbitales sont moins localisées (plus diffuses) comme les chalcogènes (*S, Se et Te*).^{21,22}

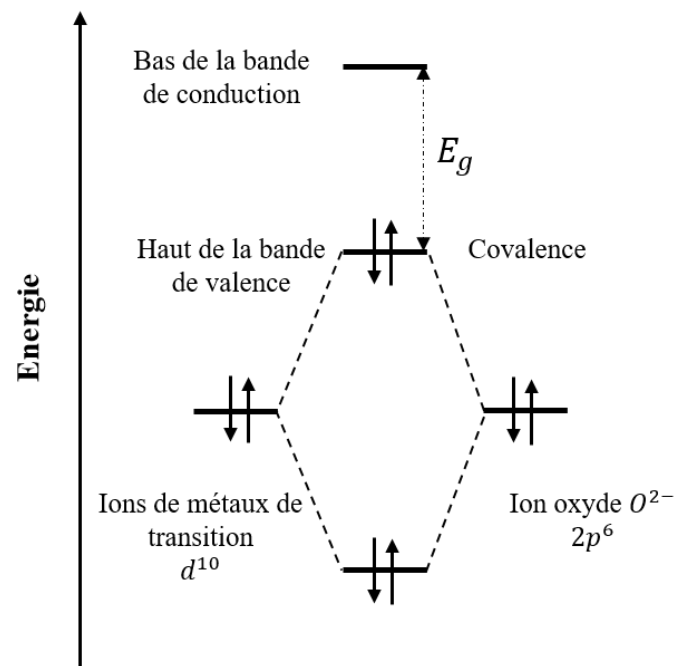


Figure.5 Illustration schématique de la liaison chimique entre un ion oxyde et un métal ayant une configuration saturée.

En se basant sur ces concepts théoriques (CVBM), de nouvelles séries de TCO de type p appartenant à la famille des délafossites d'une structure lamellaire ($R\bar{3}m$) et de formule générale $MCuO_2$ ($M = Al,^{5,21} Ga,^{27} In,^{28} Sc,^{28} Cr^{29,30}$) et non délafossites $SrCu_2O_2$ ³¹ ($I4_1/amd$), spinelles ou encore pérovskites ont été découvertes. Le tableau.1 récapitule les principaux oxydes transparents conducteurs de type p les plus connus dans la littérature ainsi que leurs propriétés physiques.

Tableau.1 Les principaux TCO de type *p* et leurs propriétés

Matériau	Structure	Epaisseur (nm)	T (%)	Gap optique E_g (eV)	Conductivité (σ / $S\text{cm}^{-1}$)	Réf
Cu_2O	Cubique	650	-	2,17	0,014	30
CuBO_2	Délafofite	200	75	4,5	1,65	31
CuAlO_2	Délafofite	230	70	3,5	0,34	23
CuGaO_2	Délafofite	300	80	3,6	0,02	24
CuScO_{2+x}	Délafofite	110	40	3,7	15	26
$\text{CuCr}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$	Délafofite	250	30	3,1	220	27
$\text{CuIn}_{0,93}\text{Ca}_{0,07}\text{O}_2$	Délafofite	100	40	3,7	0,006	25
$\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	Délafofite	100	41	3,5	1	32
SrCu_2O_2	Tétragonale	120	80	3,3	0,048	33
$\text{La}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{CuOS}$	Tétragonale	150	60	3,1	20	21
$\text{La}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{CuOSe}$	Tétragonale	40	-	2,8	910	34
ZnRh_2O_4	Spinnelle	100-300	55	2,74	2,75	35
ZnIr_2O_4	Spinnelle	100-300	61	2,97	3,39	35
$\text{Ba}_2\text{BiTaO}_6$	Pérovskite	120	90	4,5	0,005	36
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CrO}_3$	Pérovskite	80	55	4,6	15	37
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CrO}_3$	Pérovskite	50	43	4,6	56	37

I.6. Jonction p-n et principe de fonctionnement

Une jonction *p-n* est créée lorsque deux matériaux, l'un dopé *n* et l'autre dopé *p*, sont « mis en contact ». Cette juxtaposition entraîne un retour à l'équilibre du système constitué des semi-conducteurs *n* et *p*, qui implique nécessairement une égalisation des deux niveaux de Fermi. La conséquence de ce retour à l'équilibre se manifeste par une diffusion des électrons du matériau *n* vers le matériau *p*, ou inversement selon le sens de circulation du courant électrique. Ce mouvement d'électrons (inversement de trous) laisse derrière lui des charges de signes opposés sur les éléments dopants qui sont immobiles dans le cristal, chargés positivement côté *n* et chargés négativement côté *p*. Un champ électrique est alors créé entre ces deux zones, comme représenté en figure.6. Cette région est appelée la zone de déplétion ou zone de charge d'espace (ZCE). Le champ électrique va créer une barrière de potentiel V_e qui

empêche les porteurs (électrons ou trous) de diffuser vers le matériau de type opposé. Cette jonction est d'une grande utilité dans les circuits électroniques, cellules photovoltaïques, ... Contrairement aux jonctions $n-p$ classiques (non transparentes) qui sont largement employées, les jonctions transparentes sont peu performantes, ce qui limite les avancés dans les domaines qui font appel à l'électronique transparente.

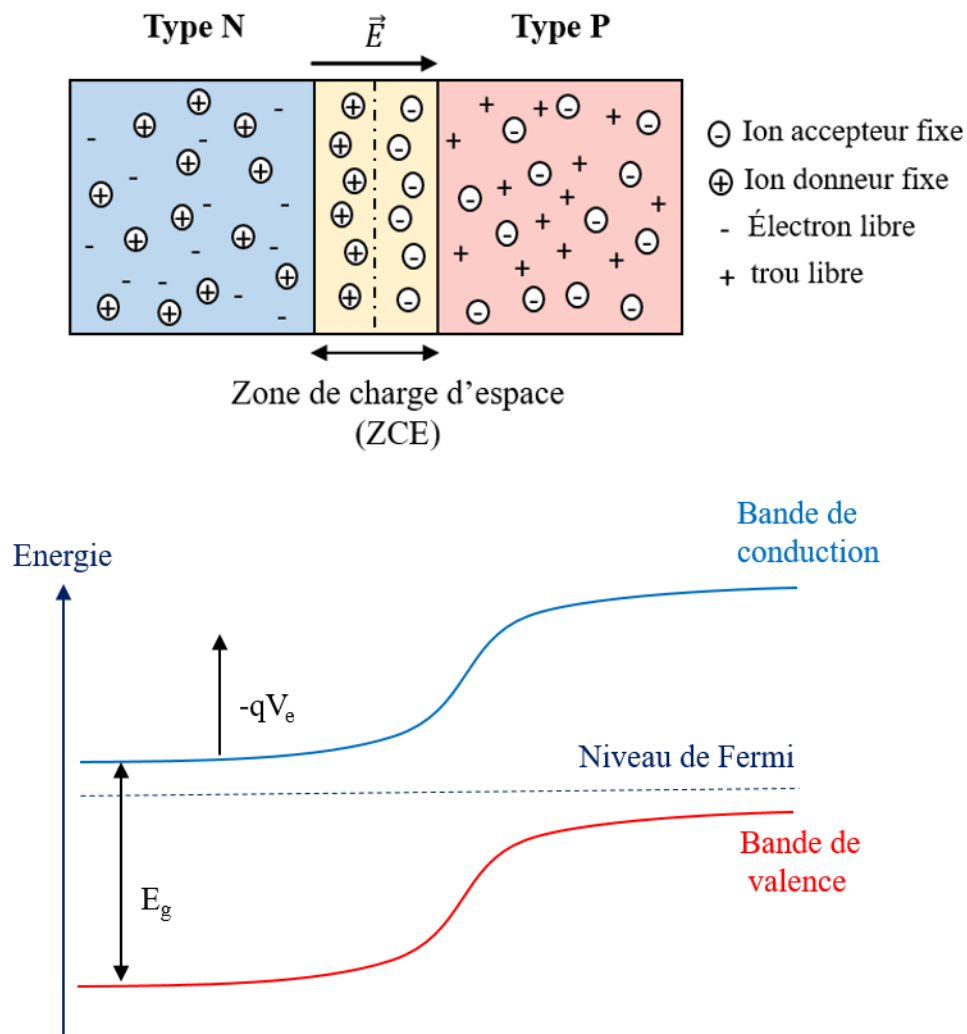


Figure.6 Schéma illustrant l'égalisation des niveaux de Fermi d'une jonction $p-n$ à l'équilibre.

Jusqu'à présent, le développement de nouveaux matériaux prometteurs de type p performants restent un défi majeur pour les expérimentateurs et les théoriciens, en raison de la nature localisée des états électroniques de la bande de valence majoritairement développés sur l'oxygène ($2p$). La faible expansion spatiale de ces orbitales rend l'introduction d'états énergétiques accepteurs peu profonds et donc accessibles dans cette zone proche du niveau de

Fermi, très difficile. De nombreux laboratoires de recherches internationaux en physico-chimie théoriques ont pressenti l'importance de ce type de trouvaille et ont donc focalisé leurs efforts pour trouver « le » matériau type p de demain.

L'engouement que suscite ce type de recherche a conduit les groupes de G. Ceder et Hautier ^{22,32-34} à utiliser des méthodes théoriques récentes dites « haut débit » (HT : high-throughput) couplées à la DFT. Ce type de méthode permet d'extraire à partir de bases de données cristallographiques, des candidats potentiels (phase mère) propices au dopage sur la base de critères physico-chimiques nécessaires à l'obtention d'un bon TCO de type p stable, comme illustré sur la figure.7.^{22,32,33,35-39} Ces études, extrêmement coûteuses, restent discutables et n'ont pas conduit, à l'heure de l'écriture de ce manuscrit, à la synthèse d'un nouveau matériau efficace.

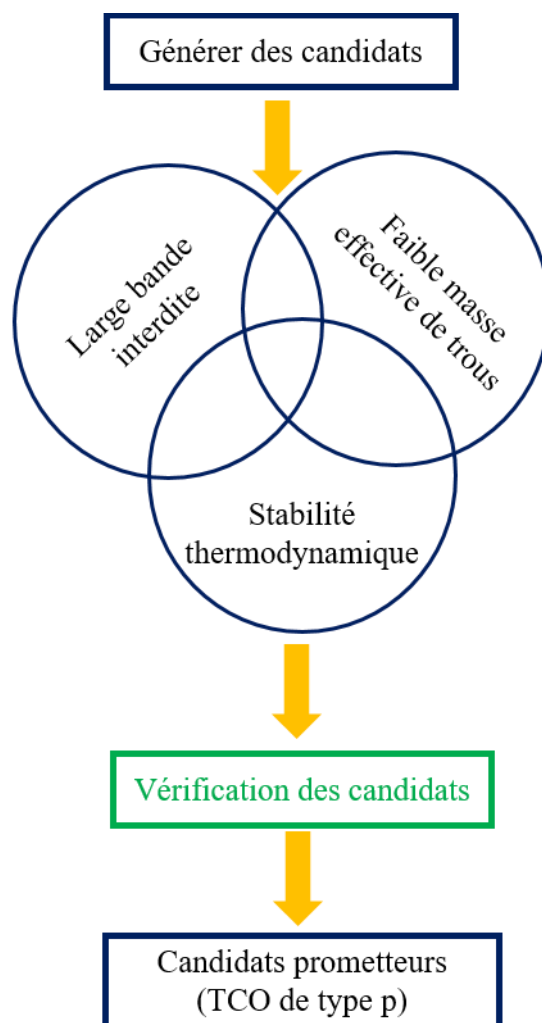


Figure.7 Critères d'identification des nouveaux TCO prometteurs de type p .

Une étude bibliographique, faite en amont de cette thèse, nous a permis de dégager un type structural relativement prometteur en raison de la diversité et de la richesse de ses propriétés (électrique, optique, magnétique,...) lorsqu'il est dopé. Ce type structural correspond à la famille des pérovskites.

II. Structure pérovskite

Le terme « **pérovskite** » correspond à une classe de matériau de formule générale ABO_3 qui a été pour la première fois utilisée pour désigner le minéral de titanate de calcium $CaTiO_3$ de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, découvert en 1839 par le minéralogiste allemand Gustav Rose et nommé par L.A. Perovski.⁴⁰ Ce composé est constitué d'un cation de grande taille A et de valence variant entre +1 et +3. L'étude de l'environnement autour de A montre qu'il est entouré, en premiers voisins, de 12 oxygènes formant un cubo-octaèdre O_{12} . Le second cation B, de plus petite taille et de valence variant de +3 à +6, occupe quant à lui un site octaédrique dont les sommets sont formés par des anions (O^{2-}). Ces octaèdres, occupant chaque nœud du réseau cubique, sont connectés via les sommets comme le montre la figure.8.

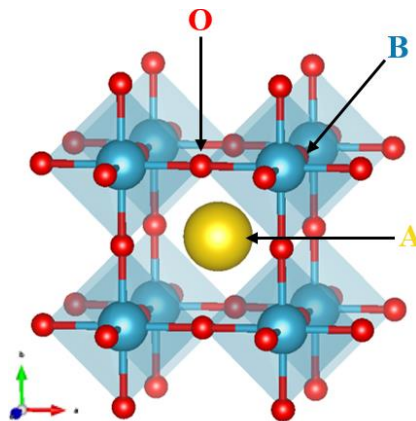


Figure.9 Représentation de la structure pérovskite idéale ABO_3 .

Ce composé présente une modularité structurale importante qui dépend de la nature des éléments A et B qui cohabitent. Le tableau des éléments de la figure.10 résume les éléments chimiques qui peuvent adopter ce type structural ainsi que leurs préférences d'occupations vis-à-vis des sites A et B. Comme on peut le remarquer, la stabilité structurale dépend non

seulement de la charge et de la taille mais aussi de la nature des atomes A et B. Par exemple, la plupart des métaux de transition et post-transitionnel ne peuvent être placés qu'en site B, alors que le site A est préféré par les métaux légers et les terres-rares.

Figure.10 Eléments de la classification périodique pouvant occuper les sites A et B d'une structure pérovskite simple. ⁴¹

La pérovskite cubique, citée précédemment, n'est pas très communément rencontrée dans les réservoirs minéraux, la plupart des matériaux de ce type présente de légères distorsions et déviations par rapport à cette structure idéale. Une étude structurale menée par Goldsmith en 1920, a conduit à proposer une corrélation entre la structure cristalline et la composition chimique^{40,42} appelée « facteur de tolérance ». Ce facteur est utilisé, depuis, pour prédire la disposition structurale et la stabilité pour une composition donnée de pérovskite. La viabilité de ce facteur empirique est généralement évaluée avant toute étape de synthèse. Il est défini par :

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

avec r_A , r_B et r_O , les rayons ioniques des atomes A, B et O.

L'étude menée par Goldsmith, a montré que pour une pérovskite donnée, le facteur de tolérance varie dans une gamme entre 0,75 et 1 et que la déviation entre les différents rayons

ioniques, conduit à des arrangements structuraux différents comme l'indique le tableau.1.⁴³ Toutefois, il y subsiste des exceptions à cette règle et certaines pérovskites sont stables même avec un facteur de tolérance en dehors de ce domaine.

Tableau.2 Différentes distorsions structurales en fonction de la valeur de facteur de Goldschmidt (t).⁴⁴

Facteur de tolérance	t<0,75	0,75<t<1,06 <i>Pérovskite</i>			t>1,06
<i>Distorsion</i>	<i>Trigonale (Ilménite)</i>	0,75<t<0,95 <i>Orthorhombique (CaTiO₃, GdFeO₃)</i>	0,96<t<0,99 <i>Rhomboédrique (Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃, BiFeO₃)</i>	0,99<t<1,06 <i>Cubique (SrTiO₃, BaZrO₃...)</i>	<i>Hexagonale (BaTiO₃, NaNbO₃)</i>

Il est également possible de définir un deuxième facteur de stabilité, qui est le facteur octaédrique et qui correspond au rapport des rayons ioniques de cation B et d'anion O :

$$\mu = \frac{r_B}{r_O}$$

Ce facteur décrit le degré de distorsion d'octaèdre BO₆, il doit être compris entre 0,414 et 0,732.⁴⁵

En plus de l'adéquation entre les différents éléments chimiques, l'arrangement adopté par une pérovskite dépend des conditions de synthèse et particulièrement de la température. La figure.11 illustre les transitions de phases possibles entre les différents polymorphes cristallins d'une phase pérovskite tridimensionnelle (3D). A haute température, les phases cubique (α) et quadratique (β) sont stabilisées tandis que la phase orthorhombique (γ) est obtenue à plus basse température. Le passage d'une structure cubique à une structure quadratique est provoqué par une rotation des octaèdres BO₆ selon l'axe c. Alors que la transition d'une structure quadratique à une structure orthorhombique est obtenue par une rotation de même amplitude des octaèdres selon les axes a et b. Ainsi, les rotations des octaèdres permettent à la pérovskite d'accommoder des ions de différentes tailles et par conséquent de conserver la structure tridimensionnelle.

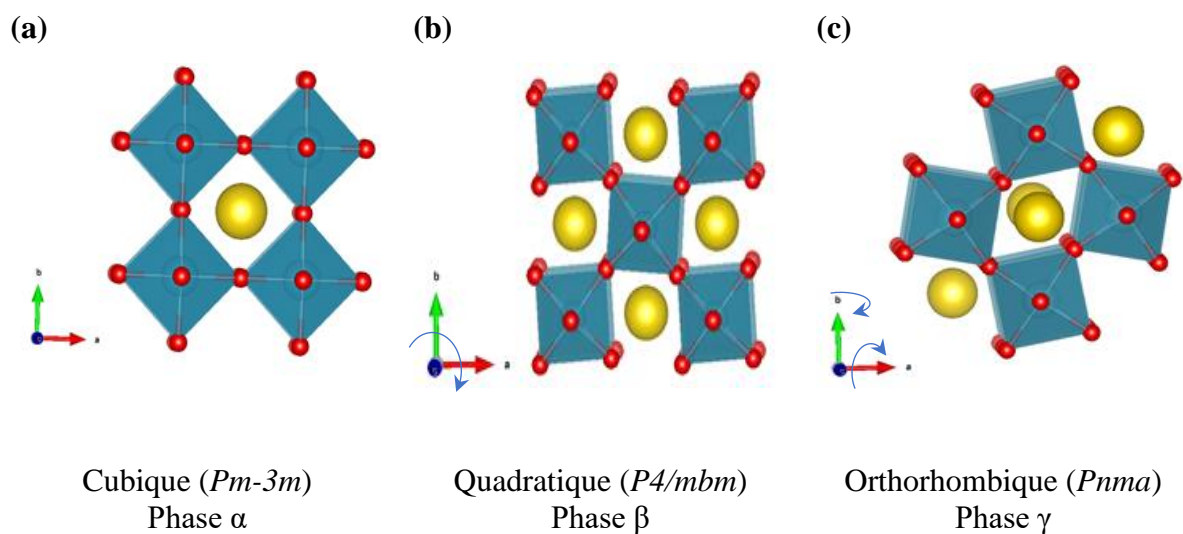


Figure.11 Transitions de phases observées entre les polymorphes pérovskites ABO_3 (a) cubique, (b) quadratique et (c) orthorhombique, montrant la rotation des octaèdres BO_6 autour des différents axes.

II.1. Pérovskites à bases de stannates $ASnO_3$ ($A = Ba, Ca$ et Sr)

Durant les dernières décennies, les pérovskites à base de stannate de formule générale $ASnO_3$ ($A = Ba, Ca$ et Sr) ont suscité beaucoup d'attention, en raison de leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes et leur large gamme d'applications en optiques et électroniques. Il a été montré que la variation de la taille du cation A, par exemple la diminution du rayon ionique en allant de Ba vers le Sr et Ca , donc, respectivement, de 1,61Å à 1,44Å et 1,34 Å,⁴⁶ induit une distorsion structurale et une transition de phase d'une structure cubique idéale dans la cas de $BaSnO_3$ à une structure orthorhombique déformée pour les composés $SrSnO_3$ et $CaSnO_3$, avec une augmentation du gap optique (E_g) de 3 à 4 et 4,4 eV.^{47,48} Le tableau.2 expose les différents paramètres de maille enregistrés pour ces phases $ASnO_3$.

Tableau.3 Paramètres structuraux des composés $ASnO_3$ ($A = Ba^{49}, Ca^{50}$ et Sr^{51})

	<i>Groupe d'espace</i>	<i>Paramètres de maille (Å)</i>	<i>Facteur de Goldschmidt (t)</i>	<i>E_g (eV)</i>
<i>BaSnO₃</i>	<i>Pm-3m</i>	a = 4,139	1,018	3
<i>CaSnO₃</i>	<i>Pnma</i>	a = 5,4941 b = 5,6760 c = 7,9280	0,927	4,4
<i>SrSnO₃</i>	<i>Pnma</i>	a = 5,709 b = 5,703 c = 8,065	0,961	4

Les propriétés optoélectroniques intéressantes des pérovskites $CaSnO_3$ et $BaSnO_3$ ont fait leurs succès ces dernières années contrairement au stannate de strontium $SrSnO_3$ (SSO) qui a été très peu étudié malgré sa transparence optique intéressante. Les présents travaux de thèse focaliseront sur le stannate de strontium (SSO) pour mieux comprendre ses propriétés structurales, électroniques et optiques et évaluer l'influence de la substitution sur ses propriétés macroscopiques.

II.2. Propriétés physico-chimiques de $SrSnO_3$

II.2.1. Propriétés structurales du stannate de strontium $SrSnO_3$

Les composés $SrSnO_3$ (SSO) possèdent une structure orthorhombique cristallisant dans le type structural $GdFeO_3$ avec les paramètres de maille suivants : a = 5,709 Å, b = 5,703 Å et c = 8,065 Å. Cette structure possède trois polymorphes en dehors de la structure cubique : une phase orthorhombique *Pnma* basse température ($T \leq 905$ K), une phase orthorhombique *Imma* haute température ($905 \text{ K} \leq T \leq 1062$ K) ainsi qu'une autre phase quadratique *I4/mcm* haute température ($1062 \text{ K} \leq T \leq 1295$ K). La transition de phase vers la structure cubique a été reportée à environ $T \geq 1295$ K. ^{51 46,52,53}

II.2.2. Propriétés électroniques du stannate de strontium $SrSnO_3$

D'une manière générale, le stannate de strontium non dopé est considéré comme un isolant avec une large bande interdite E_g comprise entre 3,5 et 4,5 eV. ^{48,54-56} La compréhension

de la structure électronique du composé SSO nécessite une analyse fine de sa structure de bande et des courbes de densité d'états (DOS). Quelques investigations théoriques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais : Density Functional theory) avec différentes fonctionnelles ont été rapportées dans la littérature.⁵⁷⁻⁵⁹ A titre de comparaison, Wang et *al* ont rapporté des calculs DFT des propriétés électroniques de $SrSnO_3(SSO)$ en utilisant deux fonctionnelles différentes.⁵⁹ Les auteurs ont montré que SSO a un gap indirect quel que soit la fonctionnelle. Le gap obtenu par la fonctionnelle HSE0 est de l'ordre de 3,29 eV, en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles.⁴⁷ En revanche, la fonctionnelle PBE conduit à un gap plus petit de l'ordre de 2,17 eV, cette sous-estimation est attribuée à l'utilisation de la fonctionnelle GGA. L'analyse des courbes de densité d'états du composé SSO , a permis d'attribuer les états électroniques occupés et vacants. Ces derniers sont, comme prévu, associés aux orbitales $5s$ de l'étain, tandis que la bande de valence est majoritairement occupée par des orbitales $2p$ d'oxygène.

II.2.3. Propriétés optoélectriques du stannate de strontium $SrSnO_3$

Les propriétés électroniques citées précédemment (large bande interdite $> 3eV$) confèrent au stannate de strontium une forte transparence ($> 90\%$) dans les régions visibles et proche-infrarouge du spectre solaire. Toutefois, les propriétés enregistrées sont très dépendantes de la morphologie et de la taille des cristallites, ainsi les couches minces de $SrSnO_3$ n'auront pas exactement les mêmes propriétés optiques que les céramiques massives.

Une fois dopé, $SrSnO_3$ peut être considéré comme un oxyde transparent conducteur (TCO) prometteur dans diverses applications électroniques et optoélectroniques. La littérature abonde de tentatives dans ce sens, plusieurs dopants ont été incorporés dans la phase pure $SrSnO_3$ afin d'apporter la conductivité tant désirée. Les oxydes transparents conducteurs les plus connus dans la littérature à base de pérovskite $SrSnO_3$ sont des TCO de type n , parmi eux $SrSnO_3$ dopé par La ,¹⁶ Ta ,⁶⁰ Sb et Nd ¹⁷ en site A (Sr), ou en site B (Sn).

Le dopage au lanthane La ($LSSO$) a été reporté en utilisant différentes techniques de synthèse de couches minces, telles que l'ablation laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition)^{16,61} et l'épitaxie par jet moléculaire (MBE : Molecular Beam Epitaxy).⁶² En 2015, Baba et al¹⁶ ont rapporté les propriétés optiques et électriques des films $La_xSr_{1-x}SnO_3$ déposés sur différents substrats $SrTiO_3$ (STO) et $NdScO_3$ (NSO). Tous les films présentaient une transparence intéressante $T \sim 95\%$ et un coefficient de Hall négatif confirmant le type n . Les

mesures de conductivité électrique à température ambiante pour ces matériaux présentaient des valeurs élevées jamais rapportées de l'ordre de $\sim 1000 \text{ S cm}^{-1}$. Cependant, la concentration des porteurs de charge n'était que de $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, soit 1/3 de la concentration de *La* [*La*], ce qui indique le faible taux d'activation de *La*. Ils ont conclu que la conductivité électrique peut donc être améliorée à condition que la solubilité des ions *La* soit renforcée dans le système $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SnO}_3$ (LSSO).

Plus récemment, Wei et al⁶³ ont élaboré des films LSSO déposés sur un substrat de *MgO* via la méthode PLD suivi d'un simple recuit à 790°C et sous vide ($< 10^{-2} \text{ Pa}$), afin d'améliorer la solubilité des ions *La* dans les films LSSO. En général, le frittage des semi-conducteurs à base d'oxyde de type *n* devient plus efficace lorsque le défaut ponctuel (lacune d'oxygène) est formé. Par conséquent, la formation des défauts ponctuels pendant le recuit sous vide induit une croissance du grain et augmente la solubilité des ions *La*, conduisant à une amélioration significative de la concentration des porteurs ($3,26 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), de la mobilité de Hall ($55,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et de haute conductivité électrique $> 3000 \text{ S cm}^{-1}$.

Les études menées par Qinzhuang Liu et al sur des films d'oxydes transparents conducteurs $\text{SrSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ et $\text{Sr}_{1-x}\text{NdSnO}_3$ élaborés par la technique d'ablation laser pulsé,¹⁷ ont montré une bonne conductivité électrique de type *n*. Les mesures spectrophotométriques réalisées sur ces films, ont montré une forte transmittance optique ($> 90\%$) dans la gamme spectrale du visible. A faible énergie et plus particulièrement dans la région proche-infrarouge, les auteurs ont constaté une légère diminution de transmittance des couches minces d'oxydes dopées par rapport à celle du SSO non dopé. Ces résultats révèlent une augmentation de la densité de porteurs de charge dans les phases dopées.

D'autres travaux ont étudié l'effet du Tantale (Ta^{5+}) sur les propriétés optiques et les propriétés de transport du SSO.⁶⁰ Dans cette étude, les auteurs ont préparé des films de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (SSTO) déposés sur un substrat *MgO* par la méthode PLD. Ils ont obtenu des films avec une transmittance optique supérieure à 90% dans une large gamme de longueurs d'onde 400-2000 nm. Les bandes interdites des films SSTO calculées à partir des spectres de transmittance optique augmentent progressivement de 4,45 à 4,63 eV avec l'augmentation de la teneur en *Ta*, ceci est expliqué à la fois par l'effet Burstein-Moss et par l'abaissement du degré d'ordre cristallin. Les auteurs ont pu également mesurer les propriétés de transport électriques tels que la résistivité, la mobilité de Hall et la concentration des porteurs, ils ont montré que les films SSTO possèdent une conductivité de type *n*. La mesure de résistivité en

fonction de la température des couches minces *SSTO* montre que la faible teneur en *Ta* est à l'origine de la transition métal-isolant. Ce point a été simulé et analysé sur la base des interactions de Coulomb et des effets de diffusion des électrons. Cependant et pour une forte teneur de dopage de *Ta*, les couches présentent un comportement semi-conducteur, qui a été décrit par le mécanisme de saut à distance variable (VRH : variable range hopping model). Pour un taux de 5% de *Ta* et à une température ambiante, le film *SSTO* a une faible résistivité de l'ordre de 3,33 mΩ/cm avec une mobilité de 18,5 cm²/Vs et une concentration de porteurs de charge d'environ 1,01.10²⁰cm⁻³.

Le tableau.4 récapitule les performances optoélectroniques discutées précédemment. Les différences enregistrées dans les mesures de mobilité de Hall peuvent être attribuées aux différentes techniques de dépôt, aux conditions de croissance et à la nature de substrat.

Tableau.4 Propriétés optoélectroniques des pérovskites à base de stannates de strontium.

<i>Dopants</i>	<i>Eg (eV)</i>	<i>R (Ω/cm)</i>	<i>σ(S/cm)</i>	<i>μ(cm²V⁻¹s⁻¹)</i>	<i>Trans(%)</i>	<i>Méthode de synthèse</i>
<i>SSO (pur)</i>	4	-	-	-	-	Céramique ⁴⁷
<i>xLa_{Sr}</i>	3,2	10 ⁻³	10 ³	40	~95	Ablation laser pulsé ^{16,63}
<i>xSb_{Sn}</i>	4,6	0,33.10 ⁻³	3.10 ³	55,8	>90	Ablation laser pulsé ¹⁷
<i>xNd_{Sr}</i>	4,53	23.10 ⁻³	43,48	0,329	>90	Ablation laser pulsé ¹⁷
<i>xTa_{Sn}</i>	-	21.10 ⁻³	47,62	0,104	>90	Ablation laser pulsé ¹⁷
<i>xTa_{Sn}</i>	4,63	3,33.10 ⁻³	300	18,5	>90	Ablation laser pulsé ⁶⁰
<i>xFe_{Sn}</i>	3,8	400.10 ⁹	2,5.10 ⁻	-	>80	Ablation laser pulsé ⁶⁴

II.3. Défauts ponctuels dans les stannates de strontium *SrSnO₃*

Comme on a pu le voir, la pérovskite *SrSnO₃* (dopée/substituée) suscite un intérêt croissant en raison de ses propriétés physiques et chimiques intéressantes. Toutefois, ce

matériau n'est difficilement voire jamais rencontré, dépourvu de défauts ponctuels qui peuvent être de nature intrinsèques et extrinsèques. D'ailleurs une synthèse de type monocristal n'a jamais été reportée dans la littérature.

II.3.1. Défauts intrinsèques

Dans le cas de $SrSnO_3$, les défauts rencontrés sont essentiellement les défauts antisites, pseudo-Schottky et Frenkel.

- **Défauts antisites** : Des calculs théoriques de type DFT ont montré que la formation de paire de défauts antisites $Sr - Sn$ est favorable dans le composé $SrSnO_3$,⁶⁵ dans lequel les cations Sr^{2+} et Sn^{4+} partagent le même site (Sr_{Sn} et Sn_{Sr} respectivement). Cela a été supporté expérimentalement par des mesures de rayons-X et de spectroscopie vibrationnelle.⁶⁶

- **Défauts pseudo-Schottky** : Ces défauts sont liés à la non-stœchiométrie de la composition qui introduit des niveaux accepteurs dans la bande interdite de SSO issus des lacunes de cation Sr^{2+} et des niveaux donneurs issues de lacunes d'anion O^{2-} (V_{Sr} et V_O respectivement). Plusieurs études théoriques et expérimentales ont confirmé la présence de lacunes de strontium et d'oxygène avec toutefois des énergies relativement faibles. Ces défauts sont générés lors de la croissance cristalline de $SrSnO_3$ qui peut provoquer la réaction d'évaporation de SrO lorsque la température dépasse généralement $900^\circ C$.^{65,67-70}

- **Défauts interstitiels** : Des calculs DFT ont montré que la formation des défauts de Frenkel de cations Sr^{2+} et Sn^{4+} (Sr_i et Sn_i), est énergétiquement défavorable dans ce matériau, en raison du faible niveau de défauts interstitiels et au caractère covalent des liaisons $Sn - O$ et $Sr - O$.^{65,71}

II.3.2. Défauts extrinsèques

Les défauts ponctuels extrinsèques sont provoqués par l'incorporation d'impuretés ou de dopants/substituants dans le but de modifier le comportement macroscopique du matériau. Plusieurs types de substitutions ont été rapportées dans la littérature pour la phase SSO , variant en fonction du choix du site dopé/substitué A (Sr) ou B (Sn) et la valence du dopant/substituant qui peut être aliovalente ou isovalente.

Substitution/dopage en site Sr^{2+} : Pour une substitution isovalente du site Sr^{2+} par un dopant M^{2+} , aucune compensation de charge n'est nécessaire. Par contre, pour une/un substitution/dopage aliovalente avec des charges de substituants/dopants variant de 3+ à 5+, plusieurs mécanismes de compensation de charge peuvent être présentés. L'introduction d'un ion trivalent de terre rare ($Er^{3+}, Y^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$) est énergétiquement favorable et la compensation de charge peut se faire via un défaut antisite de strontium (Sr_{Sn}).⁶⁵ Un dopage par des éléments tétravalents ou pentavalents (M^{4+} ou M^{5+}) est possible mais peut provoquer une compensation de charge à travers la création de défauts soit sous forme de lacunes d'oxygène (V_O) ou paradoxalement sous forme de lacunes cationiques de strontium (V_{Sr}), de lacunes d'étain (V_{Sn}), ou encore en créant des antisites (Sr_{Sn}).

- Substitution/dopage en site Sn^{4+} : lors d'un dopage ou une substitution isovalente du Sn^{4+} par un élément M^{4+} (M_{Sn}), aucune compensation de charge n'est nécessaire lors de la substitution, si on prend l'exemple du remplacement de Sn^{4+} par Ti^{4+} . Une caractérisation via diffraction de rayons X a confirmé la substitution de Ti^{4+} dans le site Sn^{4+} avec une diminution des paramètres de maille attendu en raison de la diminution du rayon ionique du Ti^{4+} (0,60 Å) par rapport à celui de Sn^{4+} (0,69 Å).⁷⁰ Une substitution aliovalente peut être envisagée par des dopants bivalents, trivalents ou pentavalents. L'incorporation d'ion M^{2+} tel que Ni^{2+} et Cu^{2+} dans le site Sn^{4+} a été expliquée par la similitude des rayons ioniques des dopants et du site visé, respectivement, 0,69 Å et 0,73 Å. La compensation de charge est assurée par la formation des lacunes d'oxygène.^{68,69} Des calculs DFT récents se sont également intéressés à tous les mécanismes possibles de compensation de charge lors de la substitution de site Sn^{4+} par un cation pentavalent (Ta^{5+}).⁶⁵ Les auteurs ont montré une solubilité élevée d'ions Ta^{5+} qui peut atteindre 0,10, avec une énergie de formation négative et ont attribué cela aux rayons ioniques de Ta^{5+} (0,64 Å) et Sn^{4+} (0,69 Å) proches. Liu et al,⁶⁰ ont confirmé ce point de vue et ont conclu que deux mécanismes de compensation sont susceptibles de se produire lors de substitution Ta^{5+}/Sn^{4+} comme la formation des défauts anti-site du strontium (Sr_{Sn}) et/ou de lacune d'étain (V_{Sn}).

II.4. Applications des stannates de strontium

Le stannate de strontium intéresse beaucoup la communauté scientifique en raison de la richesse des propriétés physiques comme la conductivité ionique, le magnétique, le

ferromagnétique, la luminescence, la transparence optique et la conductivité électrique lors de dopage/substitution. D'après la littérature, différents types de dopants/substituants ont été envisagés dans les sites cationiques (*Sr* ou *Sn*) de composé $SrSnO_3$ afin d'ajuster et moduler des propriétés physiques. La substitution de $SrSnO_3$ par des éléments de terres rares (*Tb, Ho, Yb, Er, Eu ...*) sur le site de *Sr* a été largement étudiée pour obtenir un bon matériau luminescent.⁷²⁻⁷⁵ A l'inverse, les composés $SrSnO_3$ dopés aux ions de métaux de transition (*Fe, V, Cr et Co ...*) présentent des propriétés optiques, magnétiques et photo-catalytiques intéressantes.^{3,76-79} La diversité et la richesse de leurs propriétés physiques rendent ce matériau un candidat prometteur pour différentes applications, notamment en tant qu'électrolyte ou électrode dans les piles combustibles à oxydes solides (SOFC), les diodes électroluminescentes (LED) et les cellules solaires (photovoltaïque), ... Nous allons détailler deux de ces applications.

- *Cellule solaire ou photovoltaïque :*

Le principe de fonctionnement des cellules solaires est basé sur l'effet photovoltaïque. Cet effet est le pouvoir d'un semi-conducteur (plus précisément une jonction p-n) de transformer un rayonnement solaire (énergie des photons : $E_{\text{photon}} = h\nu$) en énergie électrique. Les trois étapes de cette conversion d'énergie sont : l'absorption du rayonnement solaire, la séparation et la collecte des charges photo-générées.

Lorsqu'on soumet un semi-conducteur à un rayonnement dont l'énergie des photons est supérieure à sa bande interdite (E_g), ces photons vont être absorbés. Les électrons sont extraits de la bande de valence et promus dans la bande de conduction. Cette transition s'accompagne de la création d'un trou dans la bande de valence. À cause de la nécessité de dissiper l'énergie excédentaire liée à la création de la paire électron-trou, le trou positif créé va rapidement se recombiner avec un électron libre du réseau si aucune précaution spécifique n'est prise. Un dispositif photovoltaïque a pour but de limiter au maximum cette recombinaison et de récupérer les électrons arrachés pour produire du courant électrique. Une structure électronique à gap indirecte est intéressante pour ce type d'application.

- *Diode électroluminescent (LED) :*

Inversement à l'effet photovoltaïque qui caractérise les cellules solaires, le principe de fonctionnement des LED est basé sur l'effet électroluminescent. Il consiste à convertir l'énergie

électrique en énergie lumineuse. Généralement, une LED est une jonction p-n, la polarisation directe de la jonction p-n provoque un abaissement de la barrière de potentiel et permet un passage important d'un courant appelé courant de diffusion dû aux porteurs majoritaires (électrons ou trous). La présence de ce courant de diffusion déséquilibre le système et fait croître la population des porteurs minoritaires dans chaque zone. Si la tension de polarisation directe est suffisante, la probabilité de recombinaison radiative n'est plus négligeable et des photons sont émis par la recombinaison dans la jonction.

III. Conclusions et objectifs des travaux

Les oxydes transparents conducteurs de type *n* à base de stannates de strontium font l'objet d'une littérature abondante, tandis que ceux de type *p* sont quasiment absents, ce qui limite le développement de jonction p-n transparente. À l'heure actuelle, la synthèse des TCO de type *p* est considérée comme un challenge pour les expérimentateurs en raison de leurs propriétés électriques médiocres, qui proviennent de la forte localisation des orbitales d'oxygène au niveau de la bande de valence. Réussir la mise en œuvre d'un matériau type *p* est très délicat vu qu'il doit être stabilisé sans compensation de charge au risque de perdre toutes ses propriétés.

Cette thèse, qui s'inscrit davantage en chimie des matériaux et chimie théorique, se focalisera sur la recherche des nouveaux oxydes transparents conducteurs de type *p* stables. En ce sens, il s'agira d'étudier de point de vue théorique la stabilité thermodynamique des nouvelles pérovskites à base de stannate substituées par des éléments trivalents de la colonne 13 (*Al, Ga et In*) à travers la substitution aliovalente *Sn/Al* ; *Sn/Ga et Sn/In*. Notre travail sera orienté vers une confrontation théorique/expérimentale des propriétés optoélectroniques et thermodynamiques des matériaux synthétisés $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga, In$) afin d'étudier l'effet d'incorporation des cations M^{3+}/Sn^{4+} sur les propriétés chimiques mais également physiques et étudier les mécanismes de compensation possibles lors de ces substitutions.

Références Bibliographiques

- 1 C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, **91**, 1529–1598.
- 2 K. Ellmer, *Nature Photon*, 2012, **6**, 809–817.
- 3 E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono and D. C. Paine, *MRS Bulletin*, 2007, **32**, 242–247.
- 4 D. S. Ginley and C. Bright, *MRS Bulletin*, 2000, **25**, 15–18.
- 5 H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono and N. Hamada, *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**, 4159–4163.
- 6 T. Minami, *Semiconductor Science and Technology*, 2005, **20**, S35–S44.
- 7 G. J. Exarhos and X.-D. Zhou, *Thin Solid Films*, 2007, **515**, 7025–7052.
- 8 K. Bädeker, *Annalen der Physik*, 1907, **327**, 749–766.
- 9 A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang and T. J. Marks, *MRS Bull.*, 2000, **25**, 45–51.
- 10 P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan and R. M. Perks, *Dalton Trans.*, 2004, 2995–3002.
- 11 D. Olaya, F. Pan, C. T. Rogers and J. C. Price, *Applied Physics Letters*, 2002, **80**, 2928–2930.
- 12 H. H. Wang, F. Chen, S. Y. Dai, T. Zhao, H. B. Lu, D. F. Cui, Y. L. Zhou, Z. H. Chen and G. Z. Yang, *Applied Physics Letters*, 2001, **78**, 1676–1678.
- 13 T. Minami, H. Sonohara, S. Takata and H. Sato, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1994, **33**, L1693–L1696.
- 14 B. Li, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Liu and L. Geng, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **680**, 343–349.
- 15 R. P. Wang and C. J. Tao, *Journal of Crystal Growth*, 2002, **245**, 63–66.
- 16 E. Baba, D. Kan, Y. Yamada, M. Haruta, H. Kurata, Y. Kanemitsu and Y. Shimakawa, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, **48**, 455106.
- 17 Q. Liu, J. Dai, X. Zhang, G. Zhu, Z. Liu and G. Ding, *Thin Solid Films*, 2011, **519**, 6059–6063.
- 18 H. Ohta and H. Hosono, *Materials Today*, 2004, **7**, 42–51.
- 19 H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda and H. Hosono, *MRS Bulletin*, 2000, **25**, 28–36.
- 20 A. N. Banerjee and K. K. Chattopadhyay, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2005, **50**, 52–105.

- 21 H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono, *Nature*, 1997, **389**, 939–942.
- 22 G. Hautier, A. Miglio, G. Ceder, G.-M. Rignanese and X. Gonze, *Nature Communications*, 2013, **4**, 2292.
- 23 S. Samanta, *Optical Materials*, 2015, **45**, 141–147.
- 24 J. J. Lander, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1960, **15**, 324–334.
- 25 S. Golshahi, S. M. Rozati, R. Martins and E. Fortunato, *Thin Solid Films*, 2009, **518**, 1149–1152.
- 26 Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong and H. W. White, *Journal of Crystal Growth*, 2000, **216**, 330–334.
- 27 K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita and M. Hirano, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**, 1790–1793.
- 28 H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda and H. Hosono, *Applied Physics Letters*, 2001, **78**, 1583–1585.
- 29 R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight and J. Tate, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**, 8022–8025.
- 30 T. Arnold, D. J. Payne, A. Bourlange, J. P. Hu, R. G. Egdell, L. F. J. Piper, L. Colakerol, A. De Masi, P.-A. Glans, T. Learmonth, K. E. Smith, J. Guo, D. O. Scanlon, A. Walsh, B. J. Morgan and G. W. Watson, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 075102.
- 31 A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono and H. Kawazoe, *Applied Physics Letters*, 1998, **73**, 220–222.
- 32 J. B. Varley, A. Miglio, V.-A. Ha, M. J. van Setten, G.-M. Rignanese and G. Hautier, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 2568–2573.
- 33 G. Hautier, A. Miglio, D. Waroquiers, G.-M. Rignanese and X. Gonze, How Does Chemistry Influence Electron Effective Mass in Oxides?,
- 34 G. Brunin, F. Ricci, V.-A. Ha, G.-M. Rignanese and G. Hautier, *npj Comput Mater*, 2019, **5**, 63.
- 35 R. Kormath Madam Raghupathy, T. D. Kühne, C. Felser and H. Mirhosseini, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 541–549.
- 36 R. Woods-Robinson, D. Broberg, A. Faghaninia, A. Jain, S. S. Dwaraknath and K. A. Persson, *Chemistry of Materials*, , DOI:10.1021/acs.chemmater.8b03529.
- 37 J. Shi, T. F. T. Cerqueira, W. Cui, F. Nogueira, S. Botti and M. A. L. Marques, *Sci Rep*, 2017, **7**, 43179.

- 38 N. Sarmadian, R. Saniz, B. Partoens and D. Lamoen, *Sci Rep*, 2016, **6**, 20446.
- 39 N. Sarmadian, R. Saniz, B. Partoens, D. Lamoen, K. Volety, G. Huyberegts and J. Paul, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 17724–17733.
- 40 M. H. Harunsani, phd, University of Warwick, 2013.
- 41 T. Ishihara, in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, eds. S. Kasap and P. Capper, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 1–1.
- 42 M. Johansson and P. Lemmens, Crystallography and Chemistry of Perovskites,
- 43 J. P. Attfield, *Crystal Engineering*, 2002, **5**, 427–438.
- 44 J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, W. Mader, D. Topwal and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 144431.
- 45 A. Kumar, A. S. Verma and S. R. Bhardwaj, *Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxides*.
- 46 E. H. Mountstevens, J. P. Attfield and S. A. T. Redfern, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2003, **15**, 8315–8326.
- 47 W. Zhang, J. Tang and J. Ye, *Journal of Materials Research*, 2007, **22**, 1859–1871.
- 48 H. Mizoguchi, H. W. Eng and P. M. Woodward, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1667–1680.
- 49 Y. Zhang, J. Wang, M. P. K. Sahoo, T. Shimada and T. Kitamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 26047–26055.
- 50 M. Tsega and F. B. Dejene, *Bull Mater Sci*, 2017, **40**, 1347–1354.
- 51 M. A. Green, K. Prassides, P. Day and D. A. Neumann, *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, **2**, 35–41.
- 52 M. Glerup, K. S. Knight and F. W. Poulsen, *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**, 507–520.
- 53 Z. M. Wong, H. Cheng, S.-W. Yang, T. L. Tan and G. Q. Xu, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 26446–26456.
- 54 D. J. Singh, Q. Xu and K. P. Ong, *Applied Physics Letters*, 2014, **104**, 011910.
- 55 Q. Gao, H. Chen, K. Li and Q. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 27503–27509.
- 56 X. Zhang, J. Hu, Y. Cao, J. Xie, W. Jia, S. Wang and D. Jia, *Chemistry – A European Journal*, 2018, **24**, 14111–14118.
- 57 H. Chen and N. Umezawa, *International Journal of Photoenergy*, 2014, **2014**, 643532.
- 58 E. Moreira, J. M. Henriques, D. L. Azevedo, E. W. S. Caetano, V. N. Freire and E. L. Albuquerque, *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, **184**, 921–928.

-
- 59 C. Wang, Y. Liu, Y. Lu, P. Wu and W. Zhou, *Computational Materials Science*, 2018, **145**, 102–108.
- 60 Q. Liu, F. Jin, G. Gao and W. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **717**, 62–68.
- 61 M. C. F. Alves, S. Boursicot, S. Ollivier, V. Bouquet, S. Députier, A. Perrin, I. T. Weber, A. G. Souza, I. M. G. Santos and M. Guilloux-Viry, *Thin Solid Films*, 2010, **519**, 614–618.
- 62 T. Wang, L. R. Thoutam, A. Prakash, W. Nunn, G. Haugstad and B. Jalan, *Phys. Rev. Materials*, 2017, **1**, 061601.
- 63 M. Wei, A. V. Sanchela, B. Feng, Y. Ikuhara, H. J. Cho and H. Ohta, *Applied Physics Letters*, 2020, **116**, 022103.
- 64 Q. Liu, H. Li, B. Li, W. Wang, Q. Liu, Y. Zhang and J. Dai, *EPL (Europhysics Letters)*, 2014, **108**, 37003.
- 65 S. M. de Freitas, G. J. B. Júnior, R. D. S. Santos and M. V. dos S. Rezende, *Computational Condensed Matter*, 2019, **21**, e00411.
- 66 A. J. Griffiths and S. Kemmler-Sack, Perovskite Phases in the Systems AIIO–UVIO3. II. On The System ABIIUVIO6, with AII, BII = Ba, Sr, Ca,
- 67 S. Wang, M. Lu, G. Zhou, Y. Zhou, A. Zhang and Z. Yang, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **432**, 265–268.
- 68 D. Melo, R. M. M. Marinho, F. T. G. Vieira, S. J. G. Lima, E. Longo, A. G. Souza, A. S. Maia and I. M. G. Santos, *J Therm Anal Calorim*, 2011, **106**, 513–517.
- 69 M. K. Mahapatra, P. Singh, D. Kumar and O. Parkash, *Advances in Applied Ceramics*, 2006, **105**, 280–284.
- 70 S. Singh, P. Singh, O. Parkash and D. Kumar, *Advances in Applied Ceramics*, 2007, **106**, 231–234.
- 71 Y. Liu, Y. Zhou, D. Jia, J. Zhao, B. Wang, Y. Cui, Q. Li and B. Liu, *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **42**, 212–219.
- 72 Z. Kotan, M. Ayvacikli, Y. Karabulut, J. Garcia-Guinea, L. Tormo, A. Canimoglu, T. Karali and N. Can, *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **581**, 101–108.
- 73 N. Jain, R. Kr. Singh, S. Sinha, R. A. Singh and J. Singh, *Appl Nanosci*, 2018, **8**, 1267–1278.
- 74 E. Cortés-Adasme, M. Vega, I. R. Martin and J. Llanos, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 46796–46802.

- 75 S. Ouni, S. Nouri, J. Rohlicek and R. B. Hassen, *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **192**, 132–138.
- 76 G. Prathiba, S. Venkatesh and N. Harish Kumar, *Solid State Communications*, 2010, **150**, 1436–1438.
- 77 M. Muralidharan, V. Anbarasu, A. Elaya Perumal and K. Sivakumar, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2017, **28**, 4125–4137.
- 78 M. A. Sattar, M. Benkraouda and N. Amrane, *Physica B: Condensed Matter*, 2020, **590**, 412216.
- 79 D. Gao, X. Gao, Y. Wu, T. Zhang, J. Yang and X. Li, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019, **109**, 101–106.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales et théoriques

Ce chapitre est consacré au contexte expérimental et théorique de la présente thèse. En première section, la méthode de synthèse de type solide-solide ainsi que les différentes techniques de caractérisation englobant les analyses microstructurales (DRX, MEB-EDS), les mesures des propriétés optiques (Absorption UV-Visible-NIR), la spectroscopie vibrationnelle ou encore Mössbauer utilisées dans cette étude, seront détaillées. La seconde partie de ce chapitre sera allouée à une présentation générale des méthodes de mécanique quantique et plus particulièrement à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) principalement utilisée au cours de cette thèse. Les outils théoriques conceptuels utilisés pour élucider les propriétés

locales de la liaison chimique, telles que les fonctions de localisation électronique (ELF) et les fonctions de Fukui seront présentés à la fin de ce chapitre.

I. Méthodes expérimentales

I.1. Méthode de synthèse par voie sèche « solide-solide »

La voie solide est une méthode physique courante, la plus utilisée pour l'élaboration des céramiques oxydes. Elle consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange stœchiométrique de très haute pureté (99.99%) des éléments initiaux (précurseurs) sous forme de carbonates et/ou des oxydes. Ce mélange est porté à des températures de calcination et de recuit élevées pour autoriser la diffusion des ions et obtenir ainsi une poudre homogène. Parfois, les poudres peuvent nécessiter de multiples traitements thermiques haute température et plusieurs étapes de broyage intermédiaire pour atteindre une homogénéité acceptable. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs.

Les principales étapes de cette méthode de synthèse sont présentées dans la figure.1.

- [Chamottage ou calcination](#)

Le chamottage, ou calcination est la réaction de formation du matériau, dans sa forme la plus simple. Lors de cette étape, les mélanges de poudres sont soumis à un cycle thermique dans le but d'assurer la décomposition des éléments volatils (hydroxydes et carbonates), ainsi que la formation partielle ou totale du composé désiré.

- [Broyage](#)

Après le traitement thermique, la poudre obtenue appelée « *chamotte* » est broyée afin de l'homogénéiser, augmenter sa réactivité et réduire la taille des grains. Cette étape peut se faire en milieu sec ou humide en ajoutant quelques gouttes d'éthanol ou d'acétone. La porosité intra-granulaire est largement minimisée. Cette opération conduit à des grains dont la taille moyenne est voisine de 1 μm .

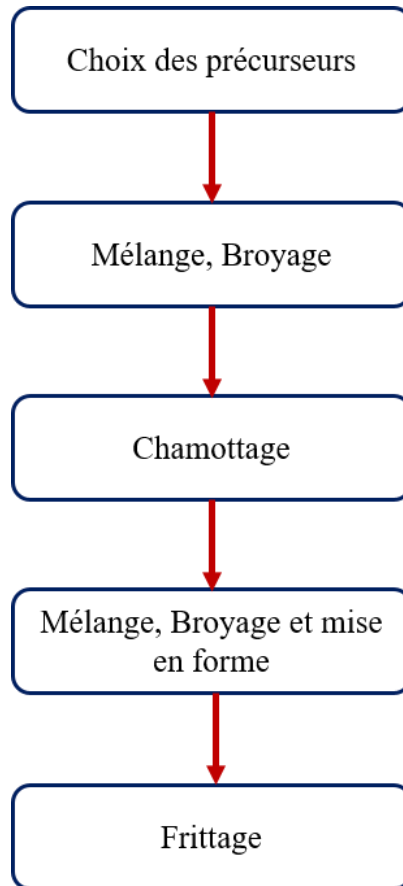


Figure.1. Les étapes de préparation par voie solide.

- Mise en forme

Après l'élaboration et la calcination de la poudre désirée, l'étape qui suit est la mise en forme. Lors de cette opération, la poudre est pressée sous forme de pastille de diamètre $\varphi=13\text{mm}$ et d'épaisseur d'environ 1 à 2 mm, sous une pression de 10 tonnes.

- Frittage

Les pastilles préparées sont traitées dans un four à des températures élevées et suffisantes pour la formation d'une phase pure. Les échantillons polycristallins auxquels nous nous sommes intéressés ont été élaborés à partir des constituants dont la pureté est supérieure à 99%. Tous les essais de synthèse ont eu lieu dans des nacelles en alumine afin d'éviter toute contamination ou formation de phase supplémentaire due à l'interaction avec la nacelle. De plus, ce type de nacelle est résistant à haute température. Les températures de traitements

thermiques sont inférieures aux températures de fusion des mélanges et sont notablement différentes selon les composés.

Enfin, les échantillons préparés sont contrôlés par diffraction de rayon X (DRX) pour vérifier la pureté des échantillons et identifier les phases synthétisées.

I.2. Techniques de caractérisation des pérovskites

I.2.1. Diffraction des rayons X

Depuis le jour de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, la radiographie a été largement utilisée dans la communauté scientifique comme un outil efficace pour étudier les propriétés des matériaux. Les rayons X ont une énergie relativement élevée et peuvent donc pénétrer dans les matériaux. Sa longueur d'onde est comparable aux distances interatomiques, on peut donc s'attendre à une forte interaction entre les rayons X et la matière. En fonction des différents processus d'interaction entre les rayons X et la matière, différentes techniques ont été développées pour sonder différents aspects de l'information structurale et microstructurale.

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique puissante non destructive principalement utilisée pour l'identification de phase d'un matériau cristallin et peut fournir des informations sur d'autres paramètres non-structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité ainsi que structuraux comme la taille de la maille unitaire (paramètres de maille a , b , c , α , β , et γ). Lorsque le rayon X est envoyé sur un échantillon, il interagit avec les électrons et se diffracte lorsque la loi de Bragg est vérifiée. Ces photons de rayons X diffusés n'ont aucune perte d'énergie et aucun changement de phase, de sorte qu'il y aurait interférence (constructive et destructive).

La condition de Bragg est exprimée par une équation simple, connue sous le nom d'équation de Bragg et schématisée en figure 4 :

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

Avec : d_{hkl} = distance inter-réticulaire,

θ = angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon,

n = ordre de diffraction,

λ = longueur d'onde des rayons X.

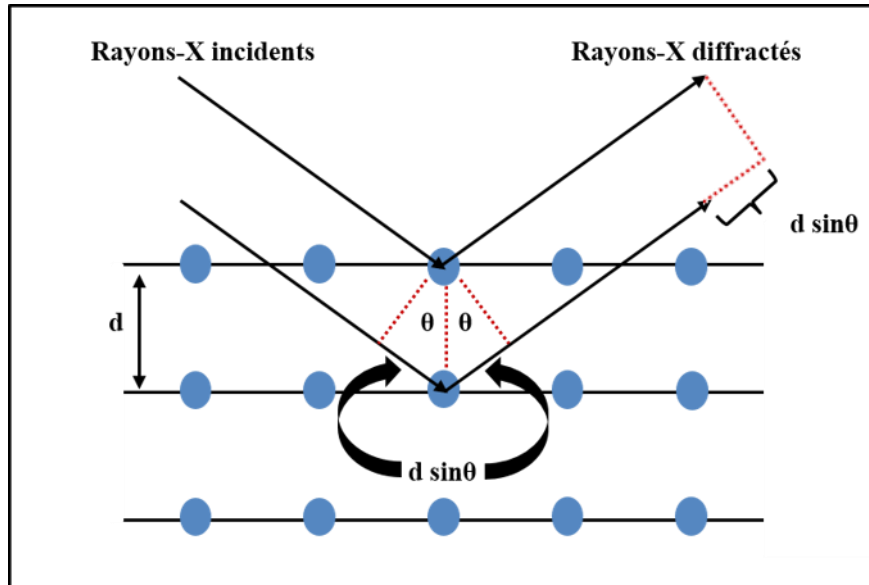


Figure.2 Illustration de la condition de Bragg

L'analyse radiocristallographique des échantillons synthétisés à température ambiante a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type "PANalyticalX'pert'Powder" de géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) avec une anode de cuivre ($K\alpha_1=1,5405980\text{\AA}$; $K\alpha_2=1,5444260\text{\AA}$) au sein du laboratoire des Matériaux et de l'Environnement pour le Développement Durable LR18ES10 (figure 5.a et 5.b).

Une fois le diagramme de diffraction des rayons X est enregistré, la méthodologie suivante a été appliquée :

- ✓ Indexation du diagramme de diffraction (relation de Bragg) qui implique la reconnaissance des systèmes cristallins.
- ✓ Affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrés.
- ✓ Affinement du profil total (Méthode de Le Bail) sans hypothèse structurale.

Cet affinement de profil est réalisé avec l'option "profil Matching" du logiciel FULLPROF¹ qui permet, sans connaissance préalable de la structure cristalline mais avec toutefois les paramètres de maille approximatifs, d'affiner les paramètres de profil : fond continu "Background", position et formes des raies de diffraction.

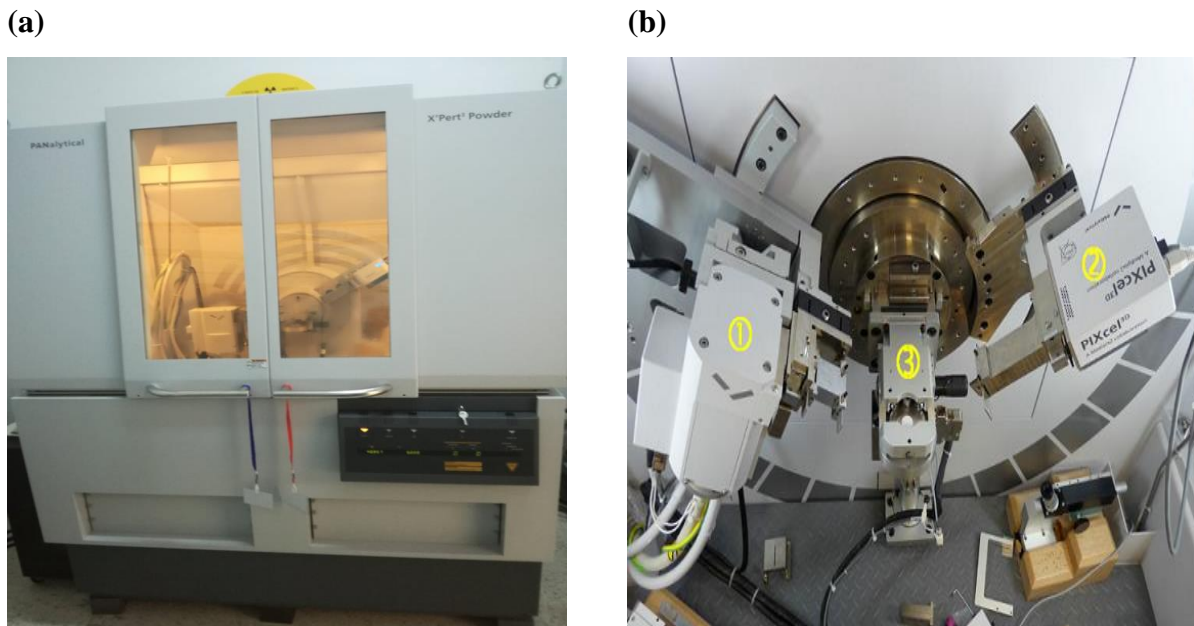


Figure.5 (a) Diffractomètre PANalytical “X’pert’ Powder”.(b) Échantillon plat en géométrie de Bragg-Brentano.

- Analyse Rietveld

Après une détermination précise des raies, il convient d’affiner avec précaution les paramètres structuraux. Une séquence a été définie et elle semblerait constituer une bonne indication quant à la façon de procéder :

- ✓ Affinement du facteur échelle
- ✓ Décalage du zéro ou décentrement de l’échantillon.
- ✓ Affinement des paramètres de maille.
- ✓ Affinement des positions atomiques.
- ✓ Ajustement des paramètres de profil et asymétrique.
- ✓ Ajustement des facteurs de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.
- ✓ Détermination du taux d’occupation atomique.
- ✓ Résolution du paramètre de déplacement atomique anisotrope.

I.2.1.1. Méthode de Rietveld

Depuis la fin des années 1970,² H. M. Rietveld a présenté une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction. Le principe consiste à comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en utilisant la totalité du profil. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des contributions de toutes les raies individuelles.

Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. Cependant, la méthode de Rietveld, comme nous l'avons dit, est une méthode d'affinement structurale par moindres carrés et nécessite donc une hypothèse structurale de départ au premier ordre. L'évolution des techniques d'acquisition et l'apparition des nouvelles sources (synchrotron) rendent également possibles les déterminations structurales à partir des données obtenues sur poudre.

I.2.1.2. Aspect théorique

Un diagramme de diffraction sur poudre peut être considéré comme un ensemble de profils d'intensités individuelles, chacune d'elles avec son maximum, sa position, sa largeur, sa forme, qui diminue graduellement en s'éloignant du maximum, sa surface, qui est proportionnelle à l'intensité de Bragg I_K où k représente les indices de Miller h, k, l . I_K est proportionnel au carré du module du facteur de structure $|F_{HKL}|^2$. En général, ces profils se chevauchent pour une bonne partie d'entre eux.

Il est important de noter ici que la méthode de Rietveld n'impose aucune condition préalable sur l'attribution d'une intensité observée à une intensité de Bragg donnée. Elle n'impose également aucune condition sur le chevauchement des intensités de Bragg. Par contre, cette méthode exige qu'un modèle de structure suffisamment probable soit imposé au préalable afin que l'affinement puisse être réussi.

I.2.1.3. Différents paramètres à affiner

❖ Les paramètres structuraux

Les paramètres structuraux que l'on peut affiner par la méthode de Rietveld sont : les paramètres de maille, les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope.

❖ Les paramètres de profil des raies (η , U , V , W)

La fonction de profil de réflexion a pour tâche de prendre en compte les effets de l'instrument comme l'asymétrie des profils. De nombreuses fonctions de profils ont été proposées. Elles sont en général dérivées des fonctions Gaussienne (G) et Lorentzienne (L).

❖ La fonction de Pseudo-Voigt

La fonction analytique la plus utilisée pour rendre compte de la forme des pics de diffraction des rayons X est la fonction de Pseudo-Voigt (PV), qui est une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et d'une fonction Lorentzienne (L):

$$PV = \eta L + (1 - \eta) G \quad (\text{EQ. 1})$$

η est le coefficient de mixage entre ces deux fonctions et son affinement permet de modéliser la forme des pics.

❖ La largeur à mi-hauteur

La dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur H d'une raie de diffraction k donnée, est une expression quadratique décrite par Caglioti :

$$H_k^2 = U * \text{tg}^2(\theta) + V * \text{tg}(\theta) + W * \quad (\text{EQ. 2})$$

Où, H_k suit une loi quadratique en fonction de $\text{tg}(\theta)$ et les variables U , V et W sont des paramètres à affiner qui sont caractéristiques du dispositif et de l'échantillon.

- [Correction de bruit de fond](#)

Le bruit de fond est exprimé par un ensemble d'intensités de fond sur l'intervalle de diffraction. Sa valeur réelle est calculée par une interpolation linéaire. Cette méthode permet de

décrire très efficacement des profils d'arrière-plan même très complexes. Mais il a besoin de l'aide de l'utilisateur pour le sélectionner correctement. De plus, cette première estimation du bruit de fond peut être combinée avec certaines des fonctions continues : polynômes de Legendre, polynômes de Chebyshev, etc.

L'affinement des paramètres de la fonction analytique est fondé sur la minimisation du résidu χ^2 obéissant à la loi de variation des moindres-carrés suivante :

$$\chi^2 = \sum_i W_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad (EQ. 4)$$

Avec :

y_i^{obs} : intensité pour un angle de diffraction 2θ ;

y_{ical} : intensité statistique de chaque mesure;

W_i : poids statistique de chaque mesure.

- Les facteurs de fiabilité

Enfin, l'ajustement du diagramme calculé au diagramme observé peut alors se traduire numériquement par des facteurs d'accord définis ci-contre :

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=l,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=l,n} y_i} \quad (EQ. 5)$$

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=l,n} W_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=l,n} W_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (EQ. 6)$$

$$R_F = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,h}' - F_{calc,h}|}{\sum_h |F_{obs,h}'|} \quad (EQ. 7)$$

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h}' - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}'|} \quad (EQ. 8)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (EQ. 9)$$

Avec :

N : nombre de points sur le spectre

P : nombre de paramètres affinés

C : nombre de contraintes

(N-P+C) définit le nombre de degré de liberté

Du point de vue purement mathématique, la valeur R_{wp} (facteur de profil pondéré) est la plus significative puisqu'elle contient au numérateur le résidu qui est minimalisé, défini précédemment (EQ.4). C'est aussi l'expression qui exprime le mieux l'évolution de l'affinement. Idéalement, R_{wp} doit s'approcher au plus près de la valeur du facteur d'accord attendu R_{exp} , indicatif de la qualité des données en termes de statistique de comptage. La qualité de l'ajustement, reflétée par la valeur du facteur GoF, défini par le rapport R_{wp}/R_{exp} , qui doit tendre vers 1. Ainsi, bien que R_{wp} et GoF ne soient pas les paramètres optimaux permettant la validation de la précision du modèle structural, ils traduisent le mieux l'avancement de l'affinement.

Les facteurs d'accords R_B et R_F sont utilisés pour juger de la qualité du modèle structural proposé. Ils s'avèrent les mieux adaptés pour comparer des affinements à partir de données d'origines différentes, en raison de leurs expressions qui ne tiennent pas compte de la contribution du fond continu.

Enfin, il convient de rappeler que les critères bien adaptés pour juger la qualité de l'affinement par la méthode de Rietveld sont également :

- ✓ L'ajustement du diagramme calculé aux données expérimentales, la courbe représentant la différence entre le diagramme calculé et observé est en effet un critère qualitatif.
- ✓ La cohérence du modèle structural obtenu en fin d'affinement, peut être évaluée par le calcul des distances inter-atomiques.

I.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse vibrationnelle de la matière. Cette technique repose sur l'absorption (ou la transmission) sélective par l'échantillon d'un rayonnement émis dans la région infrarouge. Si la fréquence du rayonnement incident correspond à la fréquence de vibration de l'un des modes de vibration des liaisons dans le matériau analysé, alors ce rayonnement est absorbé. Généralement, les principaux modes normaux de vibrations sont de types élongations (appelées stretching) ou déformations (appelées bending), mais d'autres modes sont observables comme le « rocking » ou encore le « twisting », ... L'interprétation d'un spectre d'absorption IR nous donne des renseignements précieux sur l'empreinte structurale du matériau analysé (liaison, groupement fonctionnel, environnement et structure).

Le dispositif présent dans notre laboratoire de recherche LR18ES10 'Laboratoire des Matériaux et de l'Environnement pour le Développement Durable' est un spectrophotomètre infrarouge à transformées de Fourier de type BRUKER « TENSOR 27 » (figure.6) balayant une gamme de nombre d'ondes de 400 à 4000 cm^{-1} . Les analyses sont réalisées en transmission sur pastille contenant du KBr.

Une pastille d'échantillon (E) contenant environ 5% de l'échantillon (finement broyé) et 95% de KBr. Ce dernier est utilisé comme dispersant solide (matrice) puisqu'il n'absorbe pas de radiation dans la zone de balayage. La pastille de référence (R) est quant à elle formée de 100% de KBr. Les radiations sont transmises après le passage à travers le monochromateur.



Figure .6 Spectrophotomètre infrarouge à transformées de Fourier.

I.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectrométrie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS)

Le Microscope Electronique à balayage MEB (en anglais SEM : Scanning Electron Microscopy) est une technique utilisée pour obtenir des images haute résolution de la surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur la détection des électrons rétrodiffusés (ESB : Back-Scattered electron) et secondaires (SE : Secondary electron) qui sont produits au sommet du microscope par un canon à électrons, qui frappe la surface d'un échantillon cible comme le montre la figure.7. L'électron secondaire, provenant de chocs inélastiques entre les électrons primaires du faisceau et ceux des atomes de l'échantillon, donnera des informations sur la topographie de la surface. L'électron rétrodiffusé est quant à lui issu de chocs quasi-élastiques et peut fournir des informations qualitatives sur le contraste chimique de l'échantillon étudié. Certains microscopes MEB sont équipés d'un spectromètre d'analyse dispersive en énergie EDS, qui permet l'analyse élémentaire des échantillons (analyse semi-quantitative. La microscopie électronique présentée dans ce manuscrit a été effectuée, à l'Université de Montpellier, à l'aide d'un microscope électronique à balayage FEI Quanta 200 FEG, combiné à un détecteur EDS à dérive au silicium SDD (Oxford Instruments X-Max 50mm²). Ce type de mesure nous permettra d'accéder à la composition chimique et à la taille des particules de nos échantillons.

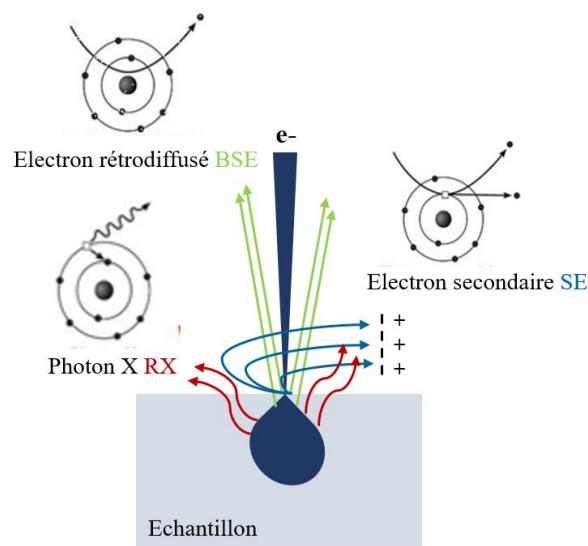


Figure.7 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

I.2.4. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est basée sur l'utilisation du rayonnement nucléaire pour les caractérisations chimiques. Cette méthode spectroscopique apporte des informations sur l'environnement chimique des atomes qui possèdent un isotope radioactif actif en Mössbauer, comme c'est le cas, par exemple, du fer et de l'étain. L'effet Mössbauer est l'émission et l'absorption résonnante des photons γ par le noyau.³ Les niveaux d'énergie nucléaire du noyau dépendent des champs électriques et magnétiques créés par son environnement (figure.8). Ces interactions dites hyperfines, de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} eV et détectables en Mössbauer, se décrivent grâce aux paramètres hyperfins suivants :

- Le déplacement isomérique ou déplacement chimique (δ en mm/s) qui reflète l'état d'oxydation de l'atome, son état de spin nucléaire, sa coordination, sa liaison chimique et la nature des ligands environnants.
- L'éclatement (séparation) quadripolaire (ΔE_Q en mm/s), qui reflète l'asymétrie des charges environnantes.
- Le champ hyperfin (B_{hyp} en T) qui résulte de l'interaction du moment magnétique du noyau avec son environnement magnétique.

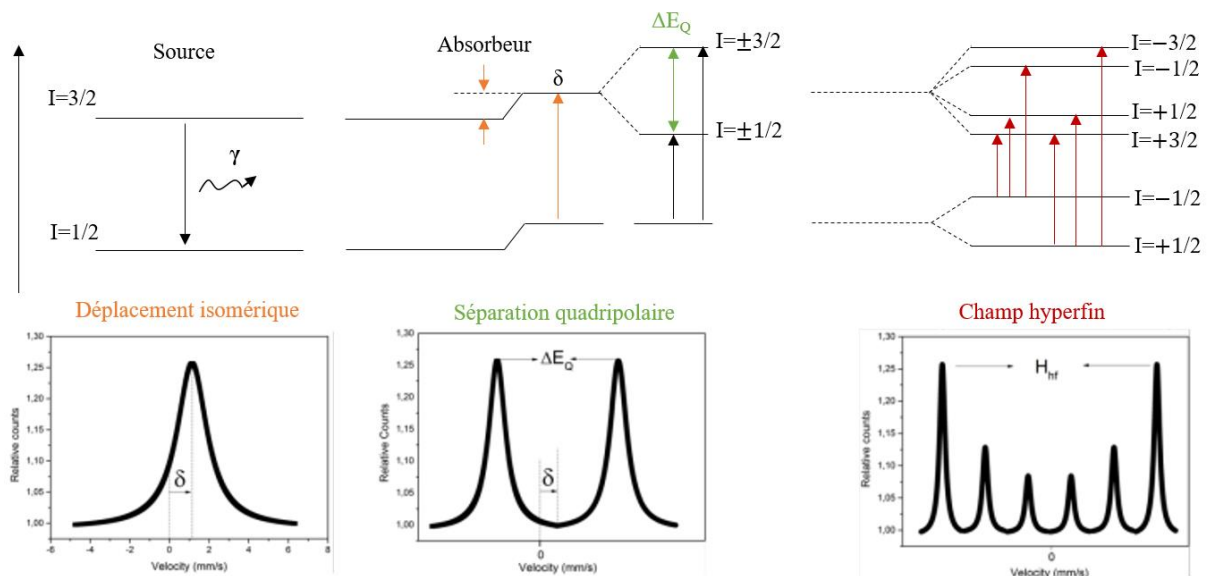


Figure.8. Les paramètres hyperfins de spectre Mössbauer liés aux niveaux d'énergie nucléaire.

Le spectre ^{119}Sn Mössbauer, présenté dans ce travail, a été collecté avec un spectromètre à accélération constante en utilisant une source de $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ en géométrie de transmission. L'absorbeur utilisé pour la détermination des paramètres hyperfins contenait 20 mg cm^{-2} de poudre synthétisée.

I.2.5. Spectroscopie UV-visible-NIR

La spectrophotométrie UV-VIS-NIR (UV-Visible-proche-Infrarouge) est une technique d'analyse rapide et non destructive, permettant d'étudier les propriétés optiques des poudres. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser, comme la transmission, l'absorption de la lumière et l'estimation de gap optique. Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type V770-UV/VIS/NIR 190-2700 nm.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique émis, avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera transmise ou absorbée par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet ou du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 400 à 800nm et de l'ultra-violet entre 200 et 400 nm.

- Détermination du gap optique

En se basant sur la relation empirique de Tauc et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, l'équation ci-dessous (EQ.10) relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α .^{4,5}

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^n \quad (\text{EQ. 10})$$

Où n est un entier dépendant de la nature de transition ; dans le cas d'un gap direct, $n = 1/2$ et alors que pour un gap indirect, $n = 2$. h est la constante de Planck, ν est la fréquence, A est une constante qui dépend des propriétés du matériau et (α) est le coefficient d'absorption déterminé à partir des mesures expérimentales de l'absorbance (A) suivant la relation :⁶

$$\alpha = \frac{2,3026A}{d} \quad (EQ. 11)$$

Où d est l'épaisseur de l'échantillon.

En extrapolant la courbe à ordonnée nulle c'est-à-dire pour $(\alpha h\nu)^n = 0$, nous en déduisons la valeur expérimentale du gap optique E_g .

II. Méthodes théoriques

Durant les dernières décennies, la révolution technologique en informatique a contribué à un développement considérable des codes de physique et chimie quantique, dont la précision et l'efficacité ont accru. Parmi les méthodes de modélisation théoriques les plus implémentées dans le domaine des sciences de matériaux, nous pouvons citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dont l'ingrédient principal est la densité électronique du système, qui est une observable physique. L'analyse fine de cette propriété microscopique et sa corrélation avec les propriétés macroscopiques nous permettra de mieux comprendre le comportement de nos matériaux afin d'orienter au mieux la synthèse.

II.1. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dont la réputation n'est plus à faire, est une méthode de modélisation quantique permettant d'étudier la structure électronique des systèmes polyélectroniques et polynucléaires dans leur état fondamental. Les coûts calculatoires de cette méthode restent relativement faibles en comparaison avec les méthodes basées sur les fonctions d'ondes telle que la théorie Hartree – Fock et ses dérivées. Les fondements, les avantages et les inconvénients de la méthode DFT vont être représentés dans les paragraphes qui vont suivre.

II.1.1. Principe fondamental

Les fondements de la DFT ont été posés par Hohenberg et Kohn dans les années soixante. Ces travaux ont valu à ce dernier le prix Nobel de chimie en 1998. Cette méthode permet d'étudier le comportement de tous les électrons d'un système, en principe de manière exacte. Pour comprendre cette approche, il faut remonter au postulat de la mécanique quantique

posée par Schrödinger en 1921 et qui est à la base de presque toutes les méthodes de chimie computationnelle :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{EQ. 12})$$

Où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien indépendant du temps, Ψ la fonction d'onde du système à N corps (électrons et noyaux) et E l'énergie associée.

L'opérateur Hamiltonien \hat{H} , possédant une dimension d'énergie, se développe comme la somme d'opérateurs d'énergie cinétique et potentielle des différentes particules en interaction :

$$\hat{H} = - \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_i^2 \right\} - \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right\} - \sum_{\alpha,i} \frac{z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha,\beta \neq \alpha} \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{EQ. 13})$$

Où ∇^2 , l'opérateur Laplacien. M et m correspondent aux masses associées aux noyaux et aux électrons et Z le numéro atomique des noyaux, α et β . $R_{\alpha\beta}$ et $r_{\alpha i}$ représentent, respectivement, les distances noyaux-noyaux et noyaux-électrons. Les indices de sommation i et α correspondent, respectivement, aux électrons et aux noyaux.

Le premier et deuxième terme de l'équation (EQ.13) correspondent aux opérateurs d'énergies cinétiques associés, respectivement, aux noyaux et aux électrons. Les trois opérateurs suivants décrivent les interactions coulombiennes noyaux-noyaux (α - α), électrons-noyaux(e- α), électrons-électrons (e-e). Cet hamiltonien peut être réécrit selon l'équation (EQ.14).

$$\hat{H} = \hat{T}_{\alpha} + \hat{T}_e + \hat{V}_{\alpha\alpha} + \hat{V}_{\alpha e} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{EQ. 14})$$

T et V sont les opérateurs énergie cinétique et potentiel associés aux différentes particules.

La résolution exacte de cette équation différentielle nous permet d'accéder aux deux inconnues qui sont l'énergie (valeur propre) et fonction d'onde (fonction propre) et donc, en principe, à toutes les propriétés physico-chimiques de notre système à N corps. Toutefois la fonction d'onde à plusieurs particules est relativement complexe. De plus, pour un système polyélectronique, la répulsion e-e ne peut être déterminée précisément, ce qui rend l'équation

de Schrödinger insoluble de manière exacte pour un système autre que l'hydrogène ou l'hydrogénoïde. Une résolution approchée est donc nécessaire tout en maintenant une précision acceptable. La première approximation que nous allons détailler est celle de Born-Oppenheimer.⁷

II.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation suppose qu'il existe une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires en raison d'une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons ($M \gg m$). Cette propriété nous permet de découpler le mouvement des noyaux de ceux des électrons et de réécrire la fonction d'onde en produit de deux fonctions d'onde indépendantes :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_\alpha(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{EQ. 15})$$

Où $\Psi_\alpha(\vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux électrons et où les noyaux sont en position \vec{R} .

L'énergie totale est alors écrite comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique.

$$E = E_\alpha(\vec{R}) + E_e(\vec{R}) \quad (\text{EQ. 16})$$

Cette approximation est connue sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born Oppenheimer. En raison de la faible vitesse moyenne des noyaux par rapport à celle des électrons, ces premiers sont supposés immobiles. L'équation de Schrödinger traitera donc les électrons indépendamment des noyaux qui deviennent des paramètres fixés. La fonction d'onde électronique, devient donc une fonction propre d'un hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_e \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{EQ. 17})$$

avec un hamiltonien électronique qui vaut :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{\alpha e} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{EQ. 18})$$

La résolution de cette équation de Schrödinger, permet de calculer les états quantiques de notre système. Le plus bas état quantique électronique est appelé état fondamental électronique, les autres sont nommés états excités. Les énergies associées à ces fonctions d'onde électronique et qui sont fonctions des positions des noyaux, sont appelées surface d'énergie potentielle (SEP). Cette dernière est essentielle pour comprendre les propriétés structurales de nos matériaux telles que notamment le polymorphisme, les transitions de phases ou encore la réactivité chimique.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, plusieurs méthodes ont été déployées de manière plus au moins efficace. Nous pouvons distinguer les méthodes dont la variable principale est la fonction d'onde comme Hartree-Fock et post-Hartree Fock. Ces méthodes sont très utiles pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont inadaptées pour le calcul des solides, en raison de leurs coûts. La méthode la plus répandue, pour résoudre cette équation, en raison du compromis coût/précision qu'elle peut apporter, est la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette méthode emploie un concept fondamental déjà développé par Thomas⁸ et Fermi⁹ qui stipulait que l'énergie d'un système peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. Hohenberg et Kohn ont par la suite réussi à démontrer ce point à travers deux théorèmes qui stipulent que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont entièrement déterminés par sa densité électronique au lieu de sa fonction d'onde.¹⁰

II.1.3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Considérons un système constitué d'électrons se déplaçant sous l'influence d'un potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, créé par les noyaux considérés fixés, et ressenti par les électrons.

- [Théorème 1](#)

Le potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ détermine la densité électronique du système et cette relation est bijective et univoque ($\rho \leftrightarrow v_{\text{ext}}$). De ce fait, les propriétés physiques qui en découlent

comme l'énergie à l'état fondamental, est une fonctionnelle unique et universelle de la densité $E[\rho(\vec{r})]$ et s'exprime de la manière suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (EQ. 19)$$

Où $\int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$ représente l'interaction noyau-électron et $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonction de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$, elle contient les contributions associées à l'énergie cinétique et coulombienne :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (EQ. 20)$$

$T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électron-électron qui inclut l'énergie Hartree $E_H[\rho(\vec{r})]$ (répulsion coulombienne entre une paire d'électron) et $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ correspond à l'énergie d'échange et de corrélation qui sera développée plus loin.

En résumé, ce théorème stipule que la seule connaissance de la densité électronique permet de déterminer les positions des noyaux, ainsi que toutes les propriétés physiques de notre système.

- [Théorème 2](#)

Pour un potentiel externe donné et un nombre d'électrons fixes, l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue de façon variationnelle : l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ et la densité électronique, qui minimise cette fonction, est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (EQ. 21)$$

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial [\rho(\vec{r})]} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = \mathbf{0} \quad (EQ. 22)$$

Bien que les théorèmes de Hohenberg-Kohn soient extrêmement puissants, ils n'offrent pas un moyen de calculer la densité d'un système dans la pratique. Environ un an après la

publication de méthode DFT par Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham¹¹ ont pu mettre en place les équations mathématiques nécessaires aux calculs DFT.

II.1.4. Equations de Kohn-Sham

L'idée développée par Kohn-Sham (KS) pour calculer la densité d'un système réel en interaction est de considérer paradoxalement un système fictif de N-électrons sans interactions (système de Kohn-Sham) mais qui génère la même densité électronique que le système réel. Dans ce modèle, les électrons du système fictif, qui seront traités séparément, se déplacent dans un potentiel externe local appelé « potentiel de Kohn-Sham $v_{KS}(r)$ ».

Le potentiel de Kohn-Sham $v_{KS}(r)$ est donné par :

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (EQ. 23)$$

Avec le potentiel d'Hartree $v_H(r)$:

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_H[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (EQ. 24)$$

Et le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}(r)$:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (EQ. 25)$$

L'énergie d'échange et de corrélation se développant comme suit, contient les contributions difficiles à évaluer :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = (T[\rho(\vec{\mathbf{r}})] - T_s[\rho(\vec{\mathbf{r}})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{\mathbf{r}})] - E_H[\rho(\vec{\mathbf{r}})]) \quad (EQ. 26)$$

Où $T_s[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$ est l'énergie cinétique de notre système fictif.

La densité de l'état fondamental est obtenue en résolvant l'équations de Schrödinger à un électron,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\vec{\mathbf{r}}) = E_i \psi_i(\vec{\mathbf{r}}), i = 1, \dots, N \quad (EQ. 27)$$

Déterminer l'état fondamental du système, consiste à résoudre, de manière auto-cohérente (itérative), l'ensemble des équations monoélectronique (EQ.27) connus sous le nom des équations de Kohn-Sham et où les fonctions d'ondes ψ_i sont appelées orbitales de KS ($\rho(r) = \sum_i \psi_i(\vec{r})^* \psi_i(\vec{r})$). Il est à noter que ces fonctions sont des fonctions fictives et ne peuvent être assimilées aux fonctions propres du système réel, ce ne sont que des supports pour obtenir $\rho(r)$.

La somme des trois termes $v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r)$ est le potentiel $v_{KS}(r)$ qui peut être caractérisé car il ne dépend que du paramètre r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange-corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, n'est pas connue et nécessite d'introduire des approximations tout en maintenant une description convenable des propriétés étudiées.

II.1.5. Les fonctionnelles d'Echange-Corrélation

Les réussites de la théorie de la fonctionnelle de la densité reposent sur le fait que l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} peut être approximée de manière efficace .

- [Les fonctionnelles LDA](#)

La première approximation de $E_{xc}[\rho(r)]$ proposée par Kohn et Sham dans le cadre de leur méthode est appelée « approximation de la densité locale » (LDA en anglais Local Density Approximation). Dans cette approche, la densité électronique $\rho(r)$ est supposée localement uniforme, ainsi :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) dr \quad (EQ. 28)$$

Cette énergie peut être décomposée en deux contributions,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \quad (EQ. 29)$$

E_x et E_c désignent respectivement les fonctionnelles d'échange et de corrélation.

La partie échange a été formulée par Dirac¹² comme égale à:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (EQ. 30)$$

Le paramétrage de partie corrélation est issu de calculs de Monte Carlo quantique, mis au point par Ceperley et Alder¹³ et interpolé par la suite pour obtenir une expression analytique

Les fonctionnelles LDA les plus connues sont celles Vosko-Wilk et Nusair et Ceperlay Alder,^{13,14} L'approximation LDA est relativement adaptée à l'étude des systèmes covalents (système homogène où la densité électronique varie lentement), mais est insuffisante pour les systèmes présentant des variations importantes de la densité électronique sur de courtes distances ce qui est fréquemment le cas dans les liaisons chimiques et plus particulièrement celles qui inclue des métaux.

- Les fonctionnelles GGA

Un perfectionnement de l'approximation LDA est nécessaire pour tenir compte des variations locales de la densité électronique. Une amélioration a été apportée à travers l'inclusion du gradient local de la densité $\nabla[\rho(r)]$. On parle alors de l'approximation du gradient généralisée (GGA en anglais Generalized Gradient Approximation). Dans ce cas, cette fonctionnelle se développe comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (EQ. 31)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont ainsi été proposées dans la littérature, les plus connues sont celles de la fonctionnelle de corrélation proposées par Lee, Yang et Par (LYP)¹⁵ et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88)¹⁶ ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91)^{17,18} ou encore celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE).¹⁹ Cette dernière est d'ailleurs très utilisée dans les systèmes périodiques. Les fonctionnelles GGA permettent une meilleure description des propriétés physico-chimiques mais échouent toutefois, tout comme la LDA, à décrire certaines propriétés comme le gap des semi-conducteurs ou encore la structure de bande des systèmes fortement corrélés.

- Les fonctionnelles hybrides

Finallement, il s'est avéré qu'il y a avait « du bon » à prendre dans la plupart des méthodes cherchant à décrire l'énergie d'échange et de corrélation, certains décrivant correctement la fonctionnelle d'échange, d'autres la fonctionnelle de corrélation. C'est ainsi que sont nées des méthodes hybrides basées sur des combinaisons linéaires de fonctionnelles, chacune d'elles ayant une contribution bien définie.

Par exemple, la description de la partie d'échange peut être extraite à partir de la méthode Hartree-Fock (E_x^{HF}), qui fournit une formulation exacte, tandis que la partie corrélation peut être décrite à partir des fonctionnelles LDA et GGA. Les taux des différentes contributions ont été optimisés de sorte à reproduire les propriétés d'une cinquantaine de molécules. La fonctionnelle la plus répandue est celle de « Becke's three parameters » (B3LYP).²⁰ Elle mixe différentes fonctionnelles et se développe comme suit :

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LDA} + bE_x^B + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{VWN} \quad (EQ. 32)$$

E_c^{LYP} et E_c^{VWN} sont les fonctionnelles de corrélation GGA de Lee-Yang-Parr et LDA de Vosko-Wilk et Nusair. E_x^B est la fonctionnelle d'échange de Becke. a , b et c sont trois paramètres proposés par Becke et valent, respectivement, 0,20, 0,72 et 0,81.

Les fonctionnelles hybrides fournissent une meilleure description des énergies de dissociation ainsi que des énergies de gap mais sont toutefois coûteuses d'un point de vue de calculatoire.

II.2. DFT conceptuelle

Afin de mieux appréhender la structure électronique de nos systèmes et plus particulièrement la nature de la liaison chimique et son évolution au cours de la substitution/dopage, nous avons utilisé des outils permettant de faire le lien entre les résultats calculatoires issus de la DFT et les concepts de « chimie » comme les orbitales frontières. Ces outils de DFT conceptuels introduits initialement par Parr et Yang²¹ ont conduit au développement de fonctions de Fukui ou encore à la fonction de localisation électronique (ELF).

- Fonction de Fukui

Cette fonction, définie dans l'équation EQ.33, permet d'évaluer la réponse électronique du système suite à une perturbation générée par la modification du nombre d'électron total, à potentiel extérieur constant (structure constante).

$$f(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{\text{ext}} \quad (\text{EQ. 33})$$

L'ajout d'une portion infinitésimale d'électron (f^+) permet de sonder les états les plus bas vacants, donc le centre électrophile de notre matériau ($f^+(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]^+$). Tandis que, l'extraction d'électron (f^-) permet d'accéder à la nature des derniers états occupés, à savoir le centre nucléophile $f^-(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]^-$). Ce descripteur est donc relativement puissant pour connaître la nature des atomes et orbitales frontières concernés par la substitution/dopage.

- Fonction de localisation électronique

Cette fonction définie pour la première fois par Becke et Edgcombe en 1990²² mesure la probabilité de trouver un électron au voisinage d'un autre de même spin en un point r donné.

Cette fonction se développe comme suit :

$$ELF(r) = \frac{1}{1 + \chi_\sigma^2(r)} \quad (\text{EQ. 34})$$

Où $\chi_\sigma(r)$ exprime la localisation électronique par rapport à un gaz uniforme d'électrons. Cette fonction est normée et bornée entre 0 et 1. La valeur de 1 correspond à la localisation parfaite. La topologie de cette fonction introduite par Savin,²³ est très intuitive pour un chimiste, pour les fortes valeurs de ELF, elle permet de rendre compte de la probabilité de présence de paire d'électrons et donc de « visualiser » le positionnement des paires libres ou encore les liaisons localisées.

III. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes expérimentales et théoriques déployées au cours de cette thèse. S'agissant de la partie expérimentale, les différentes techniques de synthèse et de caractérisation structurale sur poudre, comme la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie d'absorption infrarouge IR, la microscopie électronique à balayage couplée à un spectromètre d'analyse dispersive en énergie MEB-EDS, la spectroscopie Mössbauer ou encore les mesures UV-VIS-NIR-IR, ont été présentées.

Pour la partie modélisation, une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été proposée. Les différents outils de « caractérisation » de liaison chimique, tels que les fonctions de Fukui ou encore ELF ont été introduits. Ces descripteurs vont être associés à ceux déjà introduit au chapitre 1, à savoir les structures de bandes, les courbes de densité d'états (DOS) ou encore les masses effectives pour aboutir à une analyse fine de la structure électronique de nos systèmes.

Références Bibliographiques

- 1 T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, *MSF*, 2001, **378–381**, 118–123.
- 2 H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, 1969, **2**, 65–71.
- 3 S. Nasu, in *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book*, eds. Y. Yoshida and G. Langouche, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 1–22.
- 4 J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, 1971.
- 5 J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *physica status solidi (b)*, 1966, **15**, 627–637.
- 6 H. M. Pathan, J. D. Desai and C. D. Lokhande, *Applied Surface Science*, 2002, **202**, 47–56.
- 7 M. Born and R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln,
- 8 The calculation of atomic fields | Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society | Cambridge Core,
- 9 E. Fermi, 7.
- 10 P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871.
- 11 W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- 12 P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1930, **26**, 376.
- 13 D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**, 566–569.
- 14 Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, <https://cdnsiencepub.com/doi/abs/10.1139/p80-159>.
- 15 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- 16 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 17 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 6671–6687.
- 18 J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 13244–13249.
- 19 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 20 A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*, 1993, **98**, 1372–1377.
- 21 Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules | Annual Review of Physical Chemistry,
- 22 A. D. Becke and K. E. Edgecombe, *The Journal of Chemical Physics*, 1990, **92**, 5397–5403.

- 23 A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss and H. G. von Schnering,
Angewandte Chemie International Edition in English, 1992, **31**, 187–188.

Étude de la stabilité thermodynamique et des propriétés optoélectroniques des pérovskites $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Les différents oxydes transparents conducteurs ainsi que leurs remarquables propriétés optoélectroniques ont été décrits au cours du premier chapitre. Comme il a été soulevé précédemment, l'absence notable de TCO de type p limite actuellement le développement des composantes électroniques transparentes. La synthèse des TCO de ce type reste un challenge en raison des difficultés rencontrées, dues aux processus d'auto-combinaisons de trous qui produisent souvent des lacunes d'oxygènes.

Notre intérêt s'est porté sur la pérovskite $SrSnO_3$ substituée aux métalloïdes de la colonne 13. La substitution a été préférée au dopage afin de provoquer un changement notable de la structure électronique de la phase mère, en apportant la dispersion tant espérée. En effet, un dopage induirait un abaissement du niveau de Fermi dans des états initialement très localisés $O(2p)$ et ne modifierait pas la structure de bande du matériau préconisée par la méthode CVBM (voir chapitre 1) mais à contrario, déclencherait la formation d'espèce radicalaire instable entraînant le dégazage de O_2 . D'ailleurs, c'est la raison pour laquelle ces phases sont souvent répertoriées avec une sous-stœchiométrie en oxygène.

L'étude théorique de stabilité de nouvelles phases $SrSnO_3$ substituées par Al en site B, à différentes compositions, sera détaillée au début de ce chapitre. Les résultats issus des techniques de caractérisation physico-chimiques, DRX, spectroscopie IR, MEB-EDX, Mössbauer et spectroscopie UV-Vis-NIR seront reportés en seconde partie afin d'évaluer l'évolution des propriétés structurales et optiques induites par l'introduction d'un tel métalloïde. Ces résultats seront ensuite confrontés aux calculs DFT afin d'élucider l'effet de l'incorporation de l' Al sur les liaisons chimiques. Une étude thermodynamique des différents mécanismes de compensations possibles des défauts lors de la substitution, sera présentée en fin de ce chapitre.

I. Stabilité des solutions solides $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Le stannate de strontium est un matériau prometteur pour des applications se rapportant en particulier à l'effet photovoltaïque. En effet, il présente des arrangements structuraux variés en fonction de la température, à savoir une phase orthorhombique $Pnma$ ($T \leq 905K$), $Imma$ ($905 \leq T \leq 1062K$), quadratique ($1062 \leq T \leq 1295K$) et cubique ($T \geq 1295K$).¹ Cette flexibilité structurale conduit naturellement à des propriétés physiques relativement variées.

Afin de prévoir la stabilité des phases $SrSn_{1-x}Al_xO_3$, un calcul empirique, de type facteur de tolérance, a été initialement entrepris.

I.1. Facteurs empiriques

L'incorporation d'un ion de petite taille (Al^{3+}) dans le site B (Sn^{4+}) conduit inéluctablement à une distorsion structurale. La viabilité de cette distorsion a été évaluée à partir

du facteur de tolérance développé par Goldschmidt (t) et du facteur de distorsion octaédrique (μ). Pour les pérovskites $Sr^{2+}Sn_{1-x}^{4+}Al_x^{3+}O_3^{2-}$, ces facteurs sont déterminés comme suit :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad , \quad \mu = \frac{\langle r_B \rangle}{r_O}$$

Où $r_A = r_{Sr^{2+}}$ et r_O sont les rayons ioniques de Shannon associés au cation en site A et à l'oxygène. Les rayons utilisés sont les suivants : $r_{Sr^{2+}} = 1,44\text{\AA}$, $r_{Sn^{4+}} = 0,69\text{\AA}$, $r_{Al^{3+}} = 0,535\text{\AA}$ et $r_{O^{2-}} = 1,40\text{\AA}$. $\langle r_B \rangle$ est le rayon ionique moyen calculé en tenant compte de la composition xAl_{Sn} selon la relation $[\langle r_B \rangle = ((1-x)r_{Sn} + xr_{Al})]$.²

Les variations de ces facteurs en fonction du taux de substitution d'Al (xAl_{Sn}) sont reportées sur la figure.1.

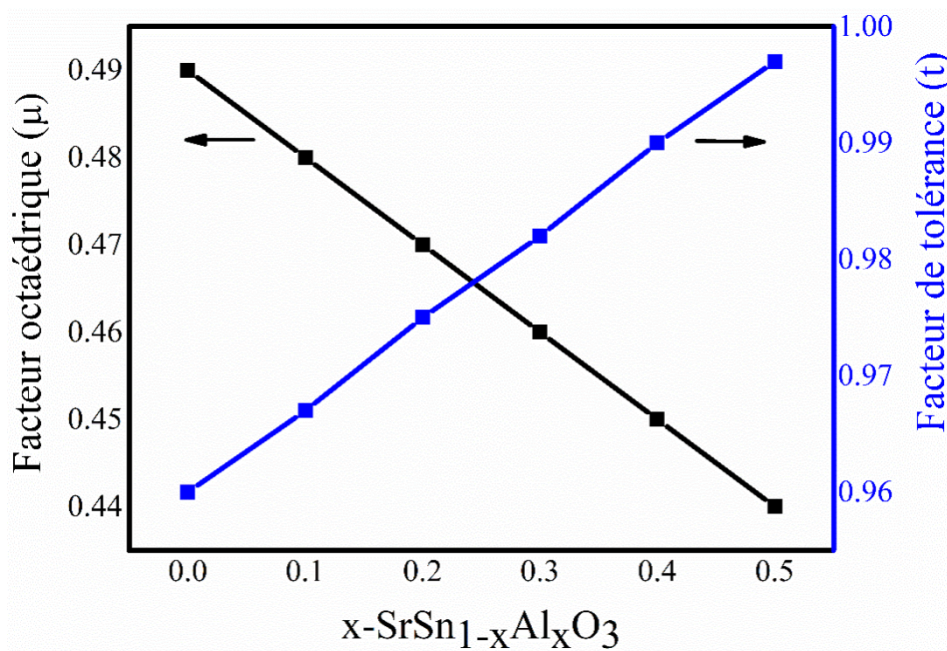


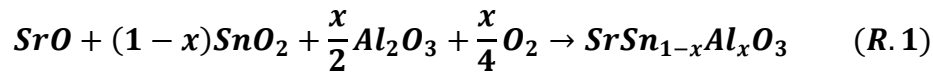
Figure.1 Variation des facteurs de tolérance (t) et octaédrique (μ) en fonction de xAl_{Sn} .

Pour toutes les compositions considérées ($x \leq 0,5$), le facteur de tolérance et le facteur octaédrique varient, respectivement, dans les intervalles $[0,96-0,99]$ et $[0,49-0,44]$, confirmant

de ce fait, la stabilité de ces nouvelles structures de type pérovskites. Nous remarquons que le facteur de tolérance augmente lorsque le taux d'aluminium augmente et converge vers une valeur de $t = 0,997$ pour $x = 0,5$, annonçant une probable transition de phase de la symétrie orthorhombique vers une symétrie pseudo-cubique/cubique.

I.2. Diagramme de phase théorique

Pour limiter les tentatives d'échec lors de la synthèse de ces matériaux, nous avons évalué au préalable la stabilité théorique de nos systèmes, en se basant sur une étude de l'énergie libre de formation des phases $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ à partir des précurseurs et en présence O_2 , et ce, en considérant l'équation suivante (R.1) :



L'énergie $\Delta_r G$ de cette réaction se développe comme suit :

$$\Delta_r G = \Delta G_{SrSn_{1-x}Al_xO_3(s)} - \left(\frac{x}{4}\right)\Delta G_{O_2(g)} - \left(\frac{x}{2}\right)\Delta G_{Al_2O_3(s)} - (1 - x)\Delta G_{SnO_2(s)} - \Delta G_{SrO(s)} \quad (EQ. 1)$$

$$\text{avec : } \Delta G(T, P, n_i) = \Delta H(T, P, n_i) - T\Delta S(T, P, n_i) \quad (EQ. 2)$$

$$= \Delta U(T, x_i) + P\Delta V(x_i) - T\Delta S(T, P, x_i) \quad (EQ. 3)$$

Les variables T, P et n_i correspondent à la température, la pression et la quantité de matière du constituant i ($n_i = x_i \cdot n$; où n est la quantité de matière totale et x_i est la fraction molaire du constituant i). ΔH , ΔU , ΔV et ΔS sont, respectivement, les variations d'enthalpie, d'énergie interne, de volume et d'entropie associées à la réaction. Dans les phases condensées, les variations volumiques sont négligeables et valent environ $\sim 10^{-5}$ eV. Les variations entropiques, de l'ordre de $k_B T$ (~ 25 meV à 300K), sont faibles devant l'énergie interne U (plusieurs eV) et peuvent être négligées. L'énergie libre de chaque phase solide peut, en première approximation, être assimilée à son énergie interne. À contrario, les contributions

volumiques et entropiques ne sont plus à négliger pour la phase gaz (O_2), en raison de leur forte dépendance en température et pression. En résumé et pour toutes les phases considérées, nous ferons les approximations suivantes :

✓ Pour les phases condensées : ($P\Delta V$ et $T\Delta S \approx 0$).

$$\Delta G_{SrSn_{1-x}Al_xO_3}(T, P, x_i) \approx \Delta H_{SrSn_{1-x}Al_xO_3}(T, P, x_i)$$

$$\Delta G_{Al_2O_3}(T, P, x_i) \approx \Delta H_{Al_2O_3}(T, P, x_i)$$

$$\Delta G_{SnO_2}(T, P, x_i) \approx \Delta H_{SnO_2}(T, P, x_i)$$

$$\Delta G_{SrO}(T, P, x_i) \approx \Delta H_{SrO}(T, P, x_i)$$

✓ Pour la phase O_2 gaz : ($P\Delta V$ et $T\Delta S \neq 0$), la pression a été fixée à $P_{O_2} = P^\circ = 1 \text{ atm}$ et la température à $T = 300 \text{ K}$.

$$G_{O_2}(T, P, x_i) = \mu_{O_2(g)}(T, P, x_i) = \mu_{O_2(g)}^\circ(T) + k_B T \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right) \quad (EQ. 4)$$

$$\mu_{O_2(g)}^\circ = \Delta h_{O_2(g)}^\circ - T\Delta s_{O_2(g)}^\circ \quad (EQ. 5)$$

μ_{O_2} et $\mu_{O_2(g)}^\circ$ correspondent, respectivement, au potentiel chimique de O_2 à pression P et P° . $\Delta h_{O_2(g)}^\circ$ et $\Delta s_{O_2(g)}^\circ$ représentent les variations de l'enthalpie de formation et l'entropie standard de la phase O_2 gaz.

L'énergie de formation de la molécule de dioxygène est connue pour être mal reproduite en DFT en raison notamment du caractère magnétique de cette molécule et du caractère mono-déterminantal de la méthode théorique utilisée.³⁻⁵ Pour évaluer correctement cette contribution, nous avons calculé la variation des enthalpies de formation de divers oxydes SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SrO , SnO_2 , In_2O_3 et SeO_2 en utilisant la fonctionnelle GGA adaptée aux solides PBEsol et comparé par la suite, nos résultats aux enthalpies de formation expérimentale reportées dans les tables de thermochimie.⁶

Cette variation est reproduite dans la figure.2 ci-dessous, avec des énergies exprimées en electron-volt (eV).

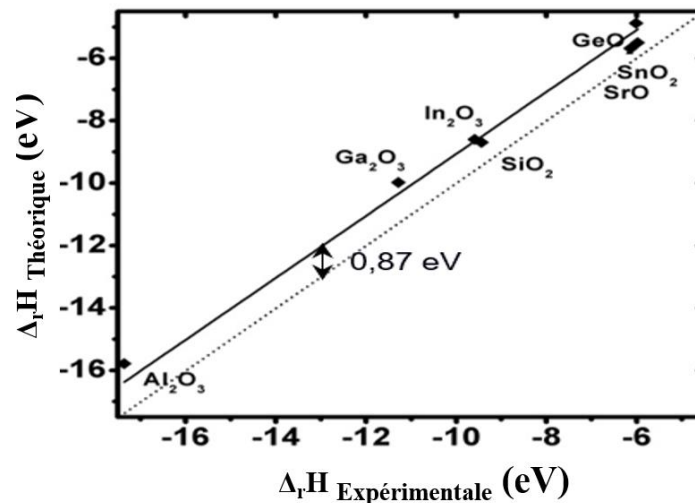


Figure. 2 Enthalpie expérimentale de formation d'une série d'oxydes en fonction de l'enthalpie de formation calculée. La déviation de la pente $y = x$ permet d'évaluer la correction à appliquer à l'énergie de O_2 .

De même, cette figure montre que la fonctionnelle PBEsol a tendance à sous-estimer l'énergie de formation de la molécule d'oxygène. Cet écart a été évalué à $-0,87$ eV par molécule O_2 . Notre correction est similaire à celle obtenue par Mellan et *al.*⁷ En revanche, Wang et al ont proposé une valeur plus grande de $1,36$ eV⁸ associant à la fonctionnelle GGA-PBE qui peine à reproduire correctement la corrélation électronique et notamment l'ajout d'électrons à l'orbitale $2p$ de l'oxygène lorsque O^{2-} est formé à partir d' O_2 . Pour la suite, une correction de $-0,87$ eV sera appliquée systématiquement à l'énergie calculée de formation d' O_2 .

Le diagramme de stabilité des phases $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ calculé à partir l'équation (EQ.1), est reporté sur la figure.3. Ce diagramme a été construit à partir du processus de génération de phases implémenté dans Basin-Hopping (BH) et couplé au code VASP. La génération des structures modèles a été effectuée à partir de supercellule de taille $2 \times 1 \times 2$ en considérant des permutations Al/Sn aléatoires. Les optimisations de géométrie ont ensuite été entreprises en

DFT. Pour plus de détails concernant les paramètres de calculs théoriques et la méthode BH, il y a lieu de se reporter à l'annexe C. Les énergies des phases modèles (hypothétiques)

$SrSn_{1-x}Al_xO_3$ obtenues pour chaque ratio xAl/Sn sont placées par rapport à une droite de référence. Cette dernière est construite à partir des énergies des précurseurs qui sont a priori connues. A $x=0$, on retrouve, respectivement, les phases initiales (SnO_2/SrO) qui vont être consommées au profit des phases finales ($Al_2O_3/SrO/O_2$) lorsque le degré d'avancement x augmente et atteint la valeur de 1. Ce type de diagramme est appelé double référence.

Les structures, dont les énergies se trouvent dans l'intervalle $\pm k_B T = 25$ meV, seront classées comme métastables, du fait qu'elles peuvent être stabilisées via activation thermique à température ambiante. Ainsi, les structures avec des énergies $> k_B T$ seront considérées comme instables alors que celles $< k_B T$ meV seront stables.

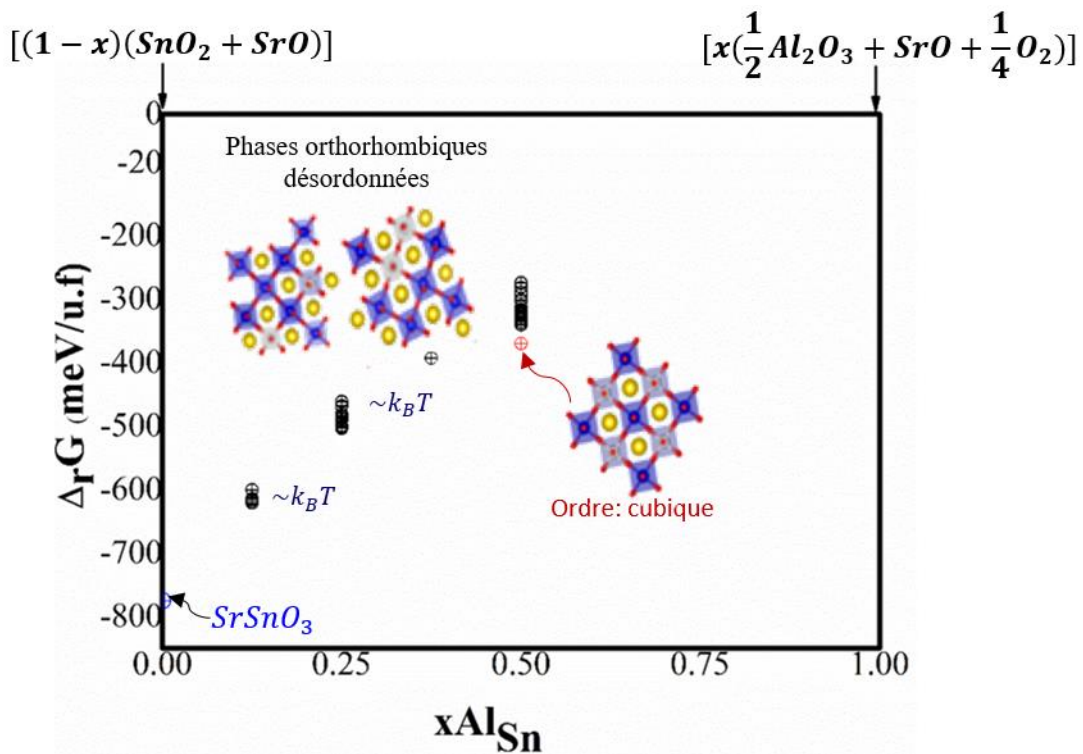
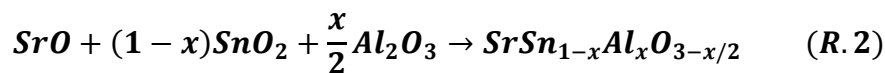


Figure.3 Diagramme de stabilité de phases $SrSn_{1-x}Al_xO_3$.

L'énergie de formation de $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ calculé à $xAl_{Sn}=0$ vaut -775 meV en accord avec la stabilité de la phase $SrSnO_3$. L'analyse de ce diagramme montre que toutes les enthalpies libres de formation pour $x \leq 0,5$ sont toutes négatives, prouvant la stabilité des phases

générees (+100 phases pour chaque composition) et la solubilité du substituant dans la phase SSO sans dégazage. Nous remarquons que, pour $x < 0,5$, les énergies des phases modélisées évoluent dans une gamme d'énergie de l'ordre de l'activation thermique $\sim k_B T$, laissant présager un désordre structural dans cette gamme de composition. En revanche, pour $x = 0,5$, une phase plus stable de 40 meV apparaît (point rouge sur le diagramme), correspondant à une nouvelle structure théorique de type cubique ordonnée dont les paramètres de mailles sont $a = b = c = 7,859 \text{ \AA}$. Ces résultats sont en parfait accord avec la valeur empirique précédente du facteur de tolérance pour $x = 0,5$, ce qui prédit une transition de phase vers la phase cubique relative à cette composition.

De même, nous avons également considéré la réaction qui fait apparaître un défaut d'oxygène dans les nouvelles phases qui est la suivante :



Pour une composition $x = 0,25$, l'énergie libre de cette réaction est stable de -463 meV. La comparaison avec l'énergie de R.1, obtenue précédemment pour une même composition $xAlSn$, montre que cette dernière est plus favorable thermodynamiquement ($\Delta_r G = -505 \text{ meV}$). La proximité de ces deux énergies de formations annonce une compétition, assez attendue, entre les deux mécanismes : 1) stabilisation de trous et formation $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ou 2) formation d'une phase sous-stœchiométrique en oxygène $SrSn_{1-x}Al_xO_{3-x/2}$. Au vu de ces résultats théoriques, qui sont a priori en faveur du mécanisme (1), il est intéressant d'entreprendre la préparation expérimentale de ces nouvelles phases et d'analyser leurs propriétés physico-chimiques.

II. Synthèse et caractérisations des poudres $SrSn_{1-x}Al_xO_3$

II.1. Protocole expérimental

Les poudres associées à $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ pour les compositions $x = 0, 0,2$ et $0,5$ ont été synthétisés par un procédé de réaction à l'état solide à haute température ; ces travaux ont été effectués au Laboratoire des Matériaux et de l'Environnement pour le Développement Durable de l'Institut Supérieur des Sciences Biologiques Appliquées de Tunis. La synthèse de ces

matériaux est à multi-étapes, l'organigramme, représenté dans la figure.4 résume ces différentes étapes.

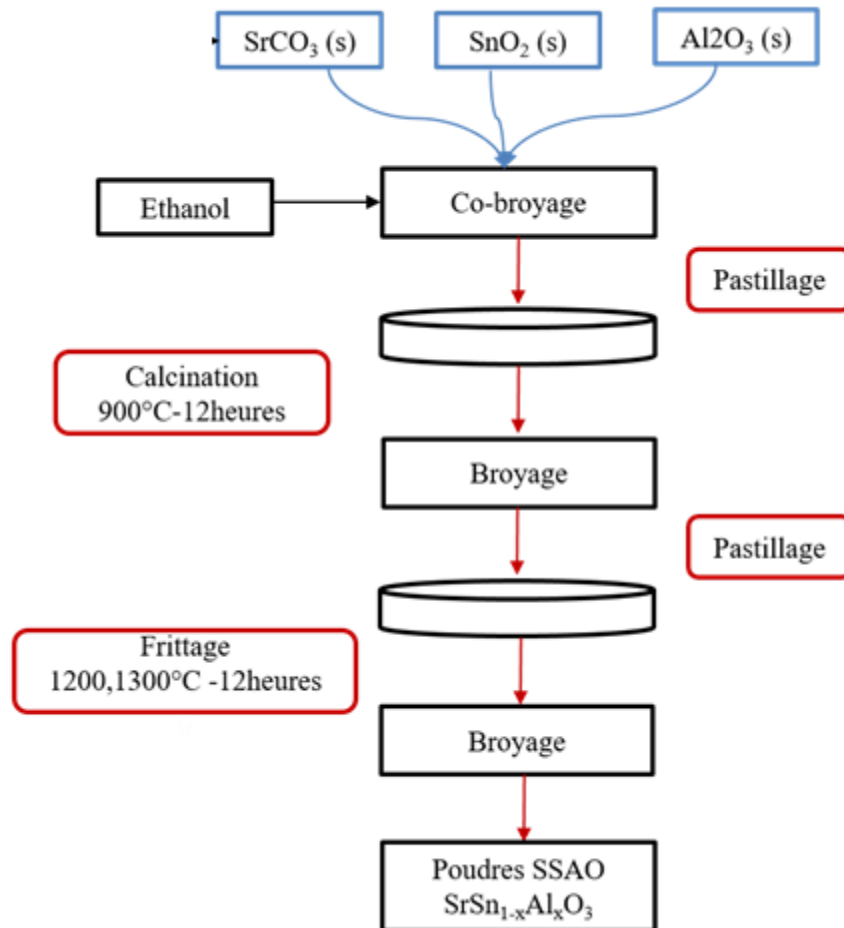


Figure.4 Schéma synthétique de la synthèse des poudres $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0; 0,2$ et $0,50$).

Les différents précurseurs utilisés pour l'élaboration de nos matériaux sont : Al_2O_3 (99.99%), SnO_2 (99.99%) et $SrCO_3$ (99.99%). Ces précurseurs ont été introduits en quantités stoechiométriques et l'éthanol a été ajouté à des fins d'amélioration de l'homogénéité.

II.2. Propriétés structurales des composés synthétisés

Afin de déterminer les propriétés structurales des composés synthétisés et identifier la réactivité éventuelle entre les précurseurs, une analyse par diffraction de rayons-X sur poudre (DRX) a été effectuée, suivie par une analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge, une

analyse morphologique moyennant un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur de rayons X (EDX) à dispersion d'énergie et une analyse par spectroscopie Mössbauer.

II.2.1. Identification des phases par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre ont été entreprises afin de permettre l'identification des phases présentes ainsi que la détermination des paramètres structuraux. Les collectes obtenues sont exploitées à l'aide du logiciel HighScore, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques JCPDS.

Les diagrammes de diffraction des poudres $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) obtenues par la méthode céramique, sont présentés sur la figure.5.a. Ils montrent une bonne cristallisation des échantillons préparés.

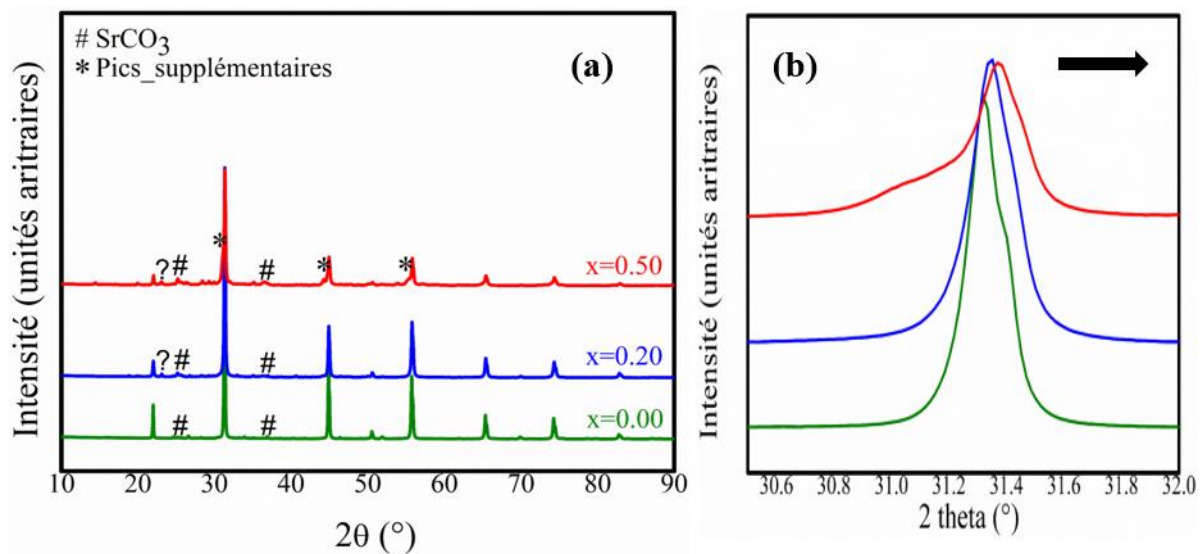


Figure.5 (a) Diffractogrammes des composés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$), (b) Elargissement du pic principal dans le domaine $2\theta = [30,5^\circ - 32^\circ]$.

L'analyse des diffractogrammes des composés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0,2$) par la méthode de Le Bail « profile matching » (figure.6) nous a permis de confirmer la formation d'une phase pérovskite majoritaire de type structurale $SrSnO_3$ cristallisant dans le système orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ (n°62). Toutefois, un léger décalage du pic le plus intense vers les

valeurs de θ élevées (figure.5.b) lors de la substitution de Sn^{4+} (0,69Å) par l' Al^{3+} (0,54 Å) a été constaté, confirmant de ce fait, l'incorporation de substituant de plus petite taille Al^{3+} dans nos phases synthétisées.

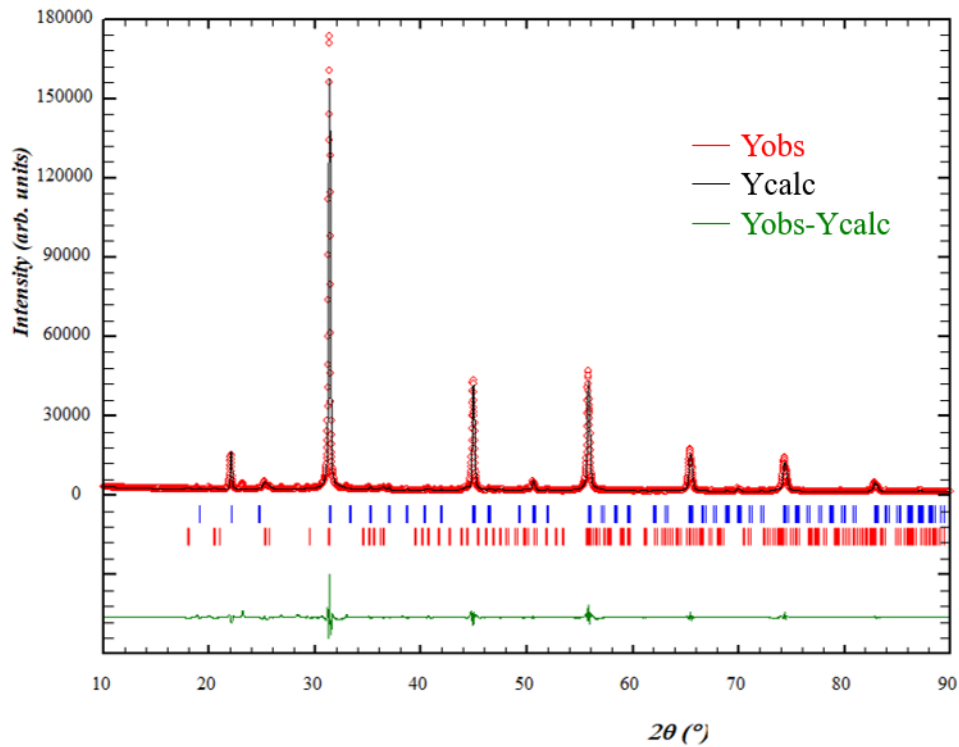


Figure.6 Comparaison des diffractogrammes observés et calculés ainsi que la courbe différence des rayons X du composé $SrSn_{0,8}Al_{0,2}O_3$ après affinement profil matching.

Le tableau 1 reporte les paramètres de mailles affinées par la méthode de Le Bail « profil matching » et ceux calculés en DFT ainsi que les distances Sn/Al-O et les angles modélisés.

Pour trouver un compromis entre le coût calculatoire et la précision, notre modèle théorique, reporté dans le tableau 1, a été construit pour une composition de $x = 0,25$ proche de la composition expérimentale de $x = 0,2$. Modéliser une structure avec un taux inférieur nécessiterait de faire appel à une maille de très grande taille, engendrant de ce fait un coût computationnel conséquent.

Tableau.1 Paramètres structuraux optimisés et affinés des composés *SSO* ($SrSnO_3$) et *SSAO* ($SrSn_{0,75}Al_{0,25}O_3$).

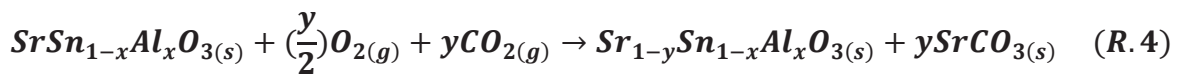
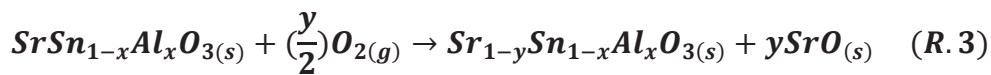
		$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/b	$V(\text{Å}^3)$	$Sn/Al-O$ (Å)	$Sn/Al-O-Sn$ (°)
<i>SSO</i>	<i>Exp</i>	5,708	8,067	5,703	0,71	262,63	2,07 x2	156
	<i>DFT</i>	5,788	8,128	5,738	0,71	269,99	2,08 x4	155
	<i>Erreur (%)</i>	1	1	1	0	3		
<i>SSAO</i>	<i>Exp</i>	5,706	8,052	5,703	0,7	262,10	2,10 x2	175
	<i>DFT</i>	5,634	8,113	5,614	0,69	256,68	2,05 x4	151
	<i>Erreur (%)</i>	1	1	2	1	2	1,95 x2 1,91 x4	175

La comparaison expérience/théorie montre un excellent accord avec des erreurs qui n'excèdent pas les 3%, validant de ce fait le choix de la fonctionnelle PBEsol pour la modélisation des paramètres structuraux de ces phases. L'incorporation d'Al dans le site Sn introduit, expérimentalement, une légère contraction de la maille ; cette contraction est plus significative en modélisation et elle est de l'ordre de 5%. Le rapport c/b diminue légèrement de 0,71 à 0,69. Pour accommoder l'insertion d'un ion plus petit, la liaison $Sn-O$ axiale (selon l'axe b) s'allonge de 2,07 à 2,10 Å alors que les liaisons $Sn-O$, situées dans le plan ac , se raccourcissent de 2,08 à 2,05 et les angles $Sn-O-Sn$ augmentent de 155 à 175°. Ces contractions des liaisons et les augmentations des angles $Sn-O-Sn$ devraient contribuer à l'optimisation du recouvrement et à l'augmentation de covalence de la liaison $Sn-O$ et donc à la dispersion des bandes de valence. La diminution de rapport c/b est en accord avec l'augmentation du facteur de Goldschmidt ($t = 0,96$ pour *SSO* et 0,98 pour $xAlSn=0,25$) et la transition progressive de la phase orthorhombique à la phase cubique prévue pour les grands taux de xAl_{Sn} .

De même, des pics de diffractions de faibles intensités sont détectés et notés par #. L'indentification de ces pics nécessite une recherche bibliographique dans les bases de données et dans la littérature sur toutes les phases possibles, qui peuvent être existées ou formées lors de notre synthèse et qui sont SrO , SnO_2 , Al_2O_3 , $SrCO_3$ et la phase spinelle Sr_2AlO_4 ,

- ✓ Commenant par les précurseurs utilisés pour l'élaboration de nos phases désirées qui sont SrO , SnO_2 et Al_2O_3 , nos pics recherchés ne correspondent pas à ces phases binaires. De ce fait, l'absence des précurseurs révèle la totalité de nos réactions de synthèse.
- ✓ D'après la littérature, le carbonate de strontium ($SrCO_3$) est une impureté souvent rapportée lors des synthèses du composé $SrSnO_3$. La formation de $SrCO_3$ a été attribuée à la réaction du cation Sr^{2+} avec l'oxygène et le dioxyde de carbone atmosphériques.^{9,10} Par conséquent, ces pics de faibles intensités correspondent probablement à une impureté de type $SrCO_3$. La présence de cette phase parasite ($SrCO_3$) est également confirmée par des mesures en spectroscopie vibrationnelle (IR) (Voir annexe D).

La confirmation expérimentale de la présence de ce type d'impureté à partir de la technique de diffraction de rayons X (DRX) et la spectroscopie d'absorption infrarouge, révèle que nos phases sont toutes déficitaires en strontium (V_{Sr}). Pour confirmer cette idée et comprendre l'origine de ce type de défauts, nous avons entrepris de modéliser deux réactions probables, faisant intervenir, chacune, des défauts de strontium (R.3 et R.4). La première consiste à former du SrO et la seconde du $SrCO_3$:



Les énergies libres de ces réactions sont définies respectivement par :

$$\Delta_r G = \Delta G_{Sr_{1-y}Sn_{1-x}Al_xO_3} + y\Delta G_{SrO} - \Delta G_{SrSn_{1-x}Al_xO_3} - \left(\frac{y}{2}\right)\Delta G_{O_2} \quad (EQ.6)$$

$$\Delta_r G = \Delta G_{Sr_{1-y}Sn_{1-x}Al_xO_3} + y\Delta G_{SrCO_3} - \Delta G_{SrSn_{1-x}Al_xO_3} - \left(\frac{y}{2}\right)\Delta G_{O_2} - y\Delta G_{CO_2} \quad (EQ.7)$$

Où $\Delta G_{Sr_{1-y}Sn_{1-x}Al_xO_3}$, ΔG_{SrCO_3} , $\Delta G_{SrSn_{1-x}Al_xO_3}$, ΔG_{O_2} et ΔG_{CO_2} sont les énergies libres associées, respectivement, aux phases $Sr_{1-y}Sn_{1-x}Al_xO_3$, $SrCO_3$, SrO , $SrSn_{1-x}Al_xO_3$, O_2 et CO_2 .

Comme précédemment, les variations volumiques et entropiques des phases condensées ont été négligées. Cela permet de simplifier ces équations en :

$$\Delta G_{Sr_{1-y}Sn_{1-x}Al_xO_3}(T, P, x) \approx \Delta H_{Sr_{1-y}Sn_{1-x}Al_xO_3}(T, P, x)$$

$$\Delta G_{SrSn_{1-x}Al_xO_3}(T, P, x) \approx \Delta H_{SrSn_{1-x}Al_xO_3}(T, P, x)$$

$$\Delta G_{SrCO_3}(T, P, x) \approx \Delta H_{SrCO_3}(T, P, x)$$

$$\Delta G_{SrO}(T, P, x) \approx \Delta H_{SrO}(T, P, x)$$

S'agissant de la phase gaz O_2 , la correction obtenue dans la section (I.2) a été employée. En revanche, la phase CO_2 n'a pas été corrigée. Contrairement à O_2 , le calcul de l'énergie interne ne présente pas de problématique particulière, en effet la molécule de CO_2 est diamagnétique.

Les calculs des enthalpies de la réaction R.3 pour les deux compositions $xAlSn = 0$ et $0,25$ montrent que la formation de SrO est défavorable ($\Delta_r G > 0$) et vaut respectivement 231 et 217 meV.

Les résultats obtenus pour la réaction R.4 sont reportés dans le tableau.2 ci-contre. Les valeurs d'énergie négative obtenues, quel que soit $x \leq 0,5$ et pour un défaut $V_{Sr} = 0,0625$, révèlent que la formation de $SrCO_3$ est favorable à la fois pour les composés dopés et non dopés, avec toutefois, des valeurs plus basses pour les phases SSAO. L'analyse du tableau.2. montre que la teneur en impureté $SrCO_3$ est favorable, elle augmente jusqu'au $xAlSn = 0,25$ et diminue légèrement par la suite. La structure hôte semble pouvoir s'accommoder avec un nombre de trous maximal imposé par la coexistence de lacunes de Sr et la substitution Al/Sn . Cette limite est atteinte pour un nombre de trous de 0,375/unité formulaire. Au-delà de cette limite, le nombre de trous dans la structure est important et l'enthalpie de formation de carbonate de Sr remonte.

Tableau.2 Energie libre de formation de défauts de strontium pour les phases $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,25$ et $V_{Sr} = 0,0625$).

xAl_{Sn}	$\Delta_r G$ (meV)
0	-162
0,0625	-170
0,125	-171
0,25	-191
0,375	-174
0,5	-164

En outre, un pic parasite de faible intensité situé à $2\theta \sim 23^\circ$ pour les phases $SrSnO_3$ substituées par Al est détecté et noté par ? sur la figure.5 (a), ce pic n'appartenant à aucune des phases considérées jusqu'à ici.

Enfin, notons que des réflexions supplémentaires non identifiées apparaissent sur la figure 5.a, pour la composition $xAl_{Sn} = 0,5$. L'affinement Rietveld, qui n'a malheureusement pas été concluant, ne nous a pas permis d'attribuer formellement l'origine de ces raies. Toutefois, plusieurs hypothèses sont avancées, elles pourraient correspondre à des raies de sur-structure ou encore à la formation et/ou coexistence d'une nouvelle structure en adéquation avec les résultats du diagramme de phase théorique et l'obtention d'une phase cubique (section I.2). Cette dernière idée corroborerait avec les résultats de Waerenborgh et al qui se sont intéressés à l'effet de substitution d' Al^{3+}/Fe^{4+} dans $SrFeO_3$. Les auteurs ont réussi à caractériser une phase cubique à $xAl_{Fe} = 0,5$.¹¹ Bien sûr, nous ne pouvons pas exclure le fait que ces pics soient la conséquence de l'atteinte du taux de solubilité maximal de Al dans Sn . Des synthèses supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ou infirmer ce point.

II.2.2. Analyse EDX couplée à un microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation topographique des poudres $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0 ; 0,2$ et $0,5$) par microscope électronique à balayage (MEB) peuvent nous renseigner sur la forme et la taille des agrégats des composés analysés. Ces images, représentées sur la figure.7, montrent une surface homogène et la formation d'agglomérats de tailles micrométriques

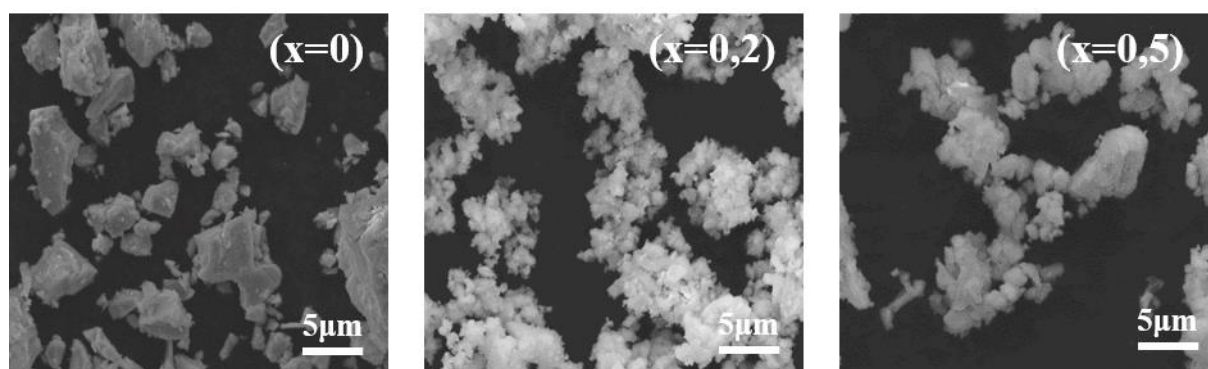


Figure.7 Images obtenues par MEB des composés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0 ; 0,2$ et $0,5$) avec grandissement $5\mu m$.

Les spectres EDX collectés pour les divers composés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0 ; 0,2$ et $0,5$) sont présentés sur la figure.8. Pour vérifier l'homogénéité des échantillons, deux zones différentes ont été choisies. Les pics observés correspondent bien aux éléments attendus (Sr, Sn, Al et O) et les spectres associés aux deux régions sont similaires, prouvant une répartition uniforme des éléments chimiques dans ces matériaux. Un signal intense de carbone est observé, qui diminue de manière significative lorsqu'on opte pour un échantillonnage de type pastille. Ceci nous emmène à penser que la première méthode d'échantillonnage sur un film graphitique en est la principale raison. Le maintien, même faible, de ce signal de carbone confirme la présence d'impureté de type $SrCO_3$ dans les résultats précédents de DRX et IR.

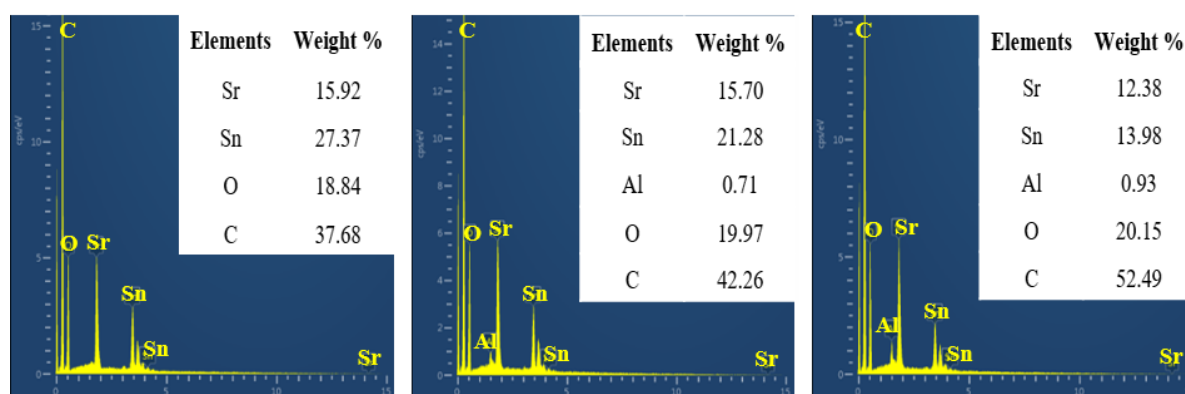


Figure.8. Spectres EDX des composés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0 ; 0,2$ et $0,5$).

Les pourcentages massiques ont été reportés à titre informatif sur les figures 8. En effet, pour ces matériaux, l'analyse EDX n'est pas quantitative en raison de la présence des éléments légers tels que l'oxygène ou encore aluminium.

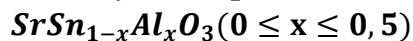
II.2.3. Mesures Mössbauer

Pour mieux interpréter l'évolution des propriétés physico-chimiques de ces matériaux, nous avons entrepris des mesures Mössbauer de l'étain (^{119}Sn) afin d'évaluer, dans un premier temps, sa charge. Le spectre Mössbauer obtenu en transmission pour la phase dopée $SrSn_{0,8}Al_{0,2}O_3$ est reporté en annexe.E. Il s'agit d'un singulet fin avec une déplacement isomérique de l'ordre 0,01mm/s, indiquant que la charge formelle d'atome d'étain est bien +IV. Ces résultats, en accord avec une étude théorique précédente, écarte la présence d'autres états de valence de l'étain dans ce type de pérovskite.¹²

III. Propriétés optoélectroniques

III.1. Propriétés optiques

III.1.1. Analyse des spectres UV-Visible-proche IR des composés



L'absorbance optique a été mesurée pour chaque échantillon dans la gamme UV-Visible- proche IR en utilisant un spectrophotomètre V770-UV/Vis/NIR. La figure.9 regroupe les spectres d'absorption dans le domaine spectral [190-2600 nm] obtenus pour différentes compositions de $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0; 0,2 \text{ et } 0,5$). Ces mesures, relativement intéressantes à étudier, devraient nous permettre d'évaluer l'influence de la teneur en aluminium sur les l'évolution des propriétés optiques de notre phase mère $SrSnO_3$.

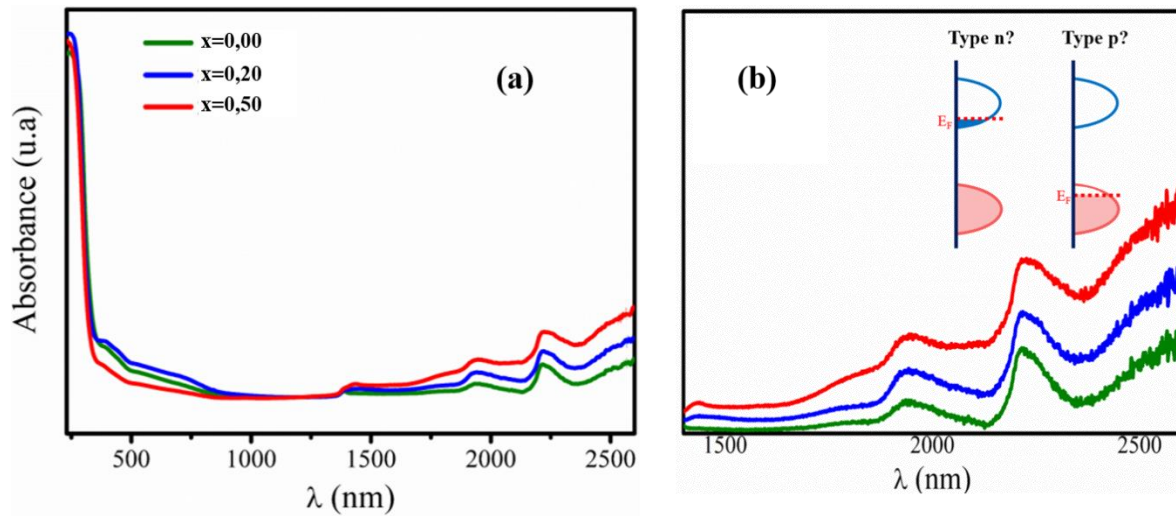


Figure.9. (a) Absorbance des composés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0 ; 0,2$ et $0,5$), (b) Elargissement de la région proche infrarouge [1400-2600 nm].

D'une manière inattendue, les spectres présentent une allure quasi-similaire et se composent de deux zones distinctes :

✓ Une zone de forte absorption dans l'ultraviolet, sur une gamme de longueurs d'onde allant de 270 à 400 nm (Figure.9.b), attribuée aux transition inter-bandes émanant du maximum de bande de valence BVM (majoritairement occupée par les états $O(2p)$) au minimum de bande de conduction BCM (états $Sn(5s)$ prédominants). Un léger décalage du pic prédominant vers les basses longueurs d'onde (blue-shift) est observé lorsque xAl_{Sn} augmente.

La large bande enregistrée aux alentours de 500 nm, peut être attribuée aux impuretés de type carbonates.¹³ Nous remarquons que l'amplitude de cette bande augmente dans un premier temps, lorsque la teneur en Al croit de $x = 0$ à $x = 0,2$; ensuite, elle diminue sensiblement lorsque le taux passe de 0,2 à $x = 0,5$, en accord avec les résultats précédents de la section (II.2.1) qui prévoient un taux de formation de $SrCO_3$ maximal à $x = 0,25$. Toutefois, nous remarquons que les amplitudes d'absorption à $x = 0$ et $x = 0,5$ ne sont pas identiques alors que les énergies de formations le sont. D'autres études sont nécessaires pour éclaircir ce point et l'analyse de la structure de la phase synthétisée à $x = 0,5$ pourra nous guider à interpréter la raison de l'amélioration de la transparence dans cette zone.

✓ Les pics supplémentaires observés dans la région proche IR [1400-2600 nm] n'ont jamais été reportés dans la littérature y compris pour la phase mère *SSO* qui est censée présenter un gap à transfert de charge et donc être isolante. Ces transitions électroniques de faible énergie, probablement intra-bandes, qui augmentent avec l'augmentation xAl_{Sn} , laissent présager des propriétés de conductivité électronique intéressantes à évaluer et dont l'origine ou encore le type (n ou p) reste encore à démontrer.

III.1.2. Détermination du gap optique des composés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la pérovskite *SSO* est caractérisée par un gap indirect. Néanmoins, l'estimation du gap des composés élaborés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$) a été effectuée en appliquant la relation de Tauc (EQ.8) pour un gap direct et des transitions permises à des fins de comparaison et ceci pour deux raisons. La première est que la différence entre le gap direct et indirect de *SSO* est négligeable, et est de l'ordre de 0,5 eV. La seconde est que les composés substitués présentent tous un gap direct.

$$(\alpha hv) = A[hv - E_g]^{1/2} \quad (EQ.8)$$

La valeur estimée de E_g est déduite par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv sur l'axe des abscisses (hv), comme le montre la figure.10.(a) et (b).

Les valeurs obtenues de E_g en fonction de x sont reportées sur la figure 11. Nous remarquons que E_g augmente lorsque x augmente. Ce comportement s'apparente à un effet de Burstien-Moss, rencontré lors des processus de dopage et produisant un abaissement du niveau de Fermi dans la bande de valence dû à la création de trous lorsqu'on substitue Sn^{4+} par Al^{3+} .

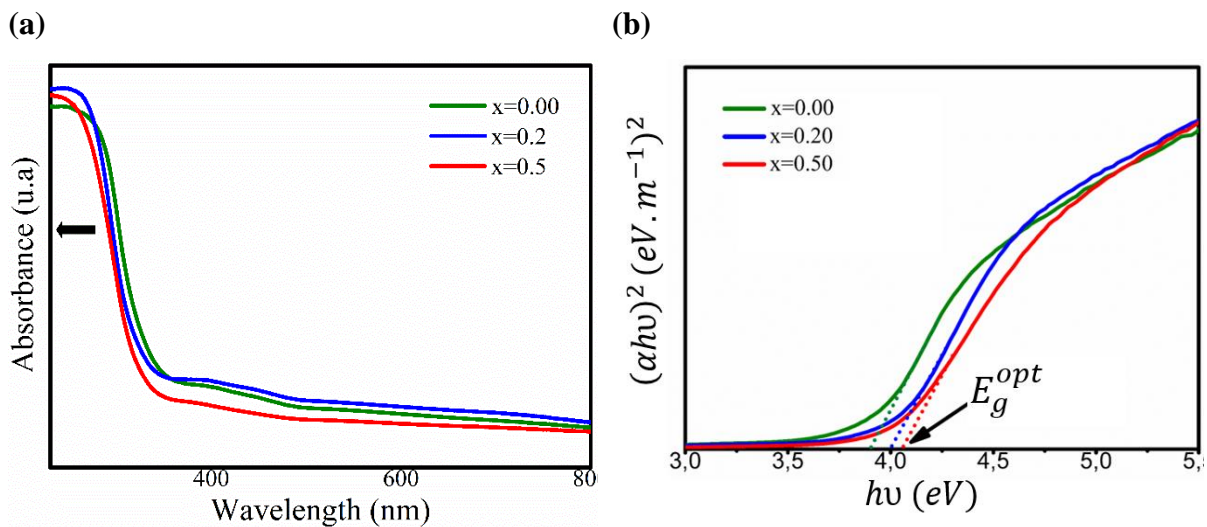


Figure.10.(a) Elargissement de la région UV-Visible [270-800 nm], (b) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0 ; 0,2$ et $0,5$)

Si ce type de raisonnement est adopté, cela veut dire que la structure électronique n'a subi aucune modification alors qu'une telle substitution (Sn/Al) impacterait fortement la distance et la nature des liaisons en raison de la différence de rayons et d'électronégativité entre le substitué et le substituant. Aussi, d'autres incompréhensions subsistent encore, à savoir :

- La raison pour laquelle les phases *SSAO* et *SSO* présentent les mêmes allures spectrales, avec tout juste un continuum de transitions qui augmente ?
- Pourquoi la phase mère $SrSnO_3$ présente-elle des transitions électroniques de basse énergie, jamais rapportées dans la littérature, alors qu'elle devrait être isolante ?
- Les mesures de transmittance correspondent-elles bien à un dopage de type-*p* ou des combinaisons de défauts apparaissent-elles lors de la synthèse le basculant finalement en type-*n* et faisant accroître les transitions en proche infrarouge et en UV ?

Afin de répondre le plus fidèlement possible à ces questions, une confrontation théorique/expérimentale est nécessaire pour bien interpréter les comportements de ces systèmes relativement complexes. De ce fait, des analyses fines de la structure électronique

ou encore des modélisations poussées des propriétés thermodynamiques s'avèrent indispensables et devront être entreprises au cours de ce travail de thèse.

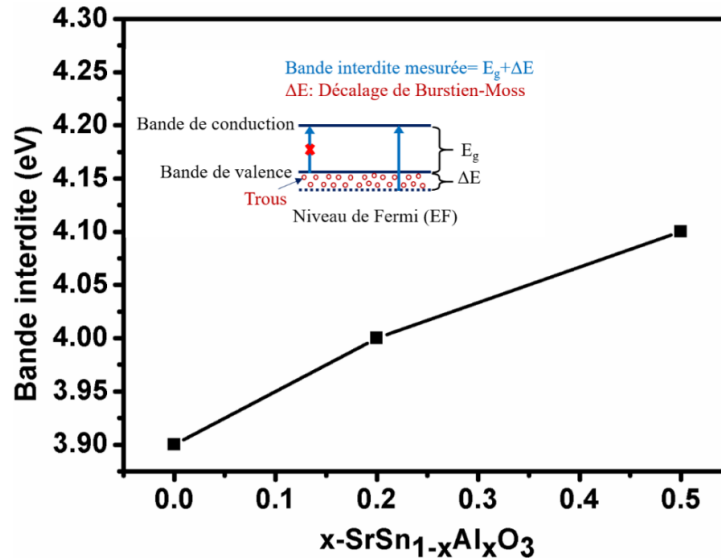


Figure.11 Variation de la largeur de bande interdite en fonction de teneur en Al et schéma de principe de l'effet de Burstien-Moss.

III.2. Propriétés électroniques

La modélisation de la structure électronique, des composés $SrSnO_3$ et $SrSn_{0,75}Al_{0,25}O_3$, dont les paramètres structuraux ont été présentés dans le tableau 1 (II.2.1) de ce chapitre, a été réalisée avec le programme CRYSTAL17 et la fonctionnelle hybride B3LYP.

III.2.1. Structures de bande

Les calculs des dispersions électroniques le long de différentes directions de haute symétrie ont été effectués en utilisant un échantillonnage fin de 150 points dans la zone irréductible de Brillouin (ZBI). Les points particuliers $\Gamma(0,0,0)$, $X(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $M(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $Y(0, \frac{1}{2}, 0)$, $R(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $Z(0, 0, \frac{1}{2})$ et $R(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ont été analysés.

De ce fait, les structures de bandes associées aux composés *SSO* et *SSAO* sont représentées sur les figures.12.

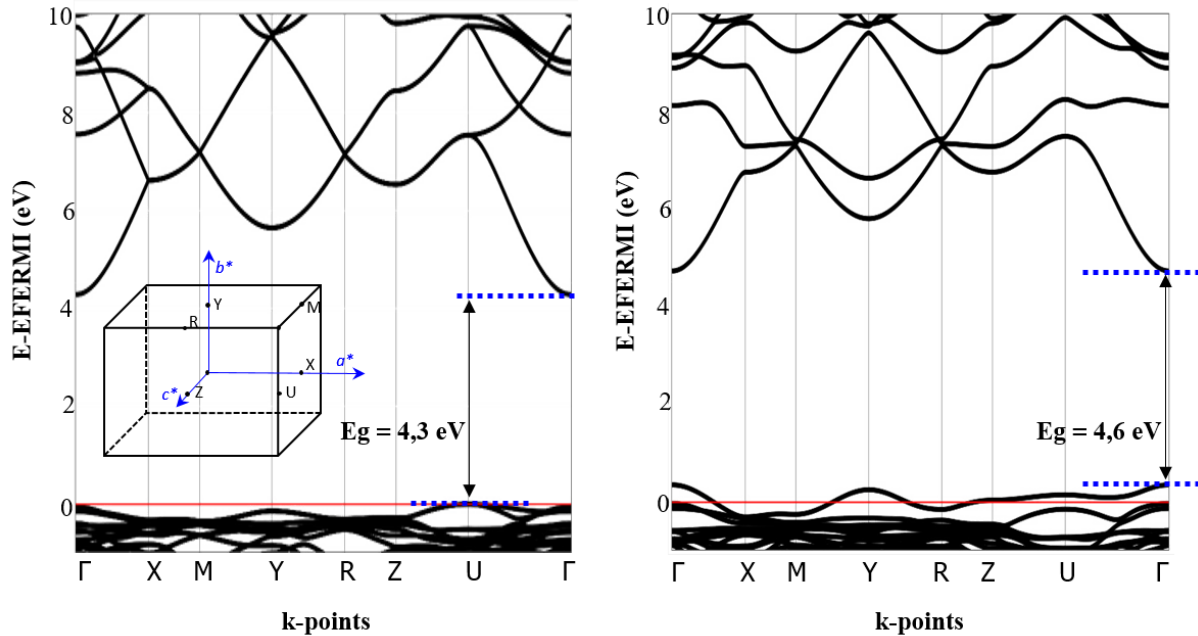


Figure.12 Structures de bandes des composés $SrSnO_3$ pur (à gauche) et $SrSn_{0,75}Al_{0,25}O_3$ (à droite) calculées par B3LYP.

Ainsi, *SSO* est caractérisé par un large gap indirect, qui sépare les états occupés des états vacants. Le maximum de la bande de valence (VBM) se situe au point U, alors que le minimum de la bande de conduction (CBM) est localisé au point Γ . En revanche, le composé dopé *SSAO* possède un gap direct au point Γ . Les valeurs calculées de les gap DFT pour *SSO* et *SSAO* sont, respectivement, de 4,3 eV et 4,6 eV. À titre de comparaison, les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs du gap et le blue-shift expérimental observé dans la figure.10, validant notre choix de fonctionnelle, malgré l'échec de la DFT à reproduire les états Kohn Sham vacants (états excités). Ces résultats sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques menés auparavant avec la fonctionnelle hybrides HSE0¹⁴ ou encore la méthode GW.¹⁵

L'incorporation d'un aluminium plus ionique en lieu et place de l'étain induit une augmentation du gap DFT mais également et contre toute attente, accroît sensiblement la dispersion des états de valence.

Pour quantifier la dispersion des états de valence, les masses effectives associées ont été calculées en mesurant la courbure des bandes $\left(m^* \propto \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\right)$ avec une approximation polynomiale à l'ordre 3 dans les directions Γ -X, Y-M, Z-R et U- Γ de la ZBI. Ce descripteur est souvent utilisé pour évaluer théoriquement les propriétés de transport des matériaux.¹⁶

Tableau.3 Masses effectives de trous des composés $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0$ et $0,25$) dans différentes directions de ZBI.

m_h/m_0	Γ -X	Y-M	Z-R	U- Γ
<i>SSO</i>	0,80	0,50	1,76	4,77
<i>SSAO</i>	0,62	0,43	0,67	1,34

Le tableau.3 ci-contre, montre que les masses effectives associées aux trous sont anisotropes dans les différentes directions de la ZBI, présentant des propriétés de conductions différentes en fonction de la direction. Elles sont plus importantes le long de U- Γ qui constitue une direction parallèle au plan (ac), le long des doublets. Les chemins Γ -X, Y-M et Z-R présentent des valeurs de masse effective inférieures à 1 et donc des propriétés de conduction relativement intéressantes selon ces directions. Quelque soit le chemin choisi, nous remarquons une diminution des valeurs par rapport à la phase non dopée SSO, ce constat est en parfait accord avec l'augmentation de la dispersion des états de valence qui est dûe principalement à la contraction des liaisons $Sn - O$ et à l'ouverture des angles $Sn - O - Sn$ soulignée en section II.2.1 et qui font accroître le caractère covalent des liaisons.

III.2.2. Densités des états électroniques

Nous représentons dans la figure.13 ci-dessous les courbes de densités d'états partielles (PDOS, Partial Density of states) projetées sur les atomes respectivement $O, Al, Sn, et Sr$ et les densités d'états totales (TDOS : Total density of states) des composés *SSO* et *SSAO*.

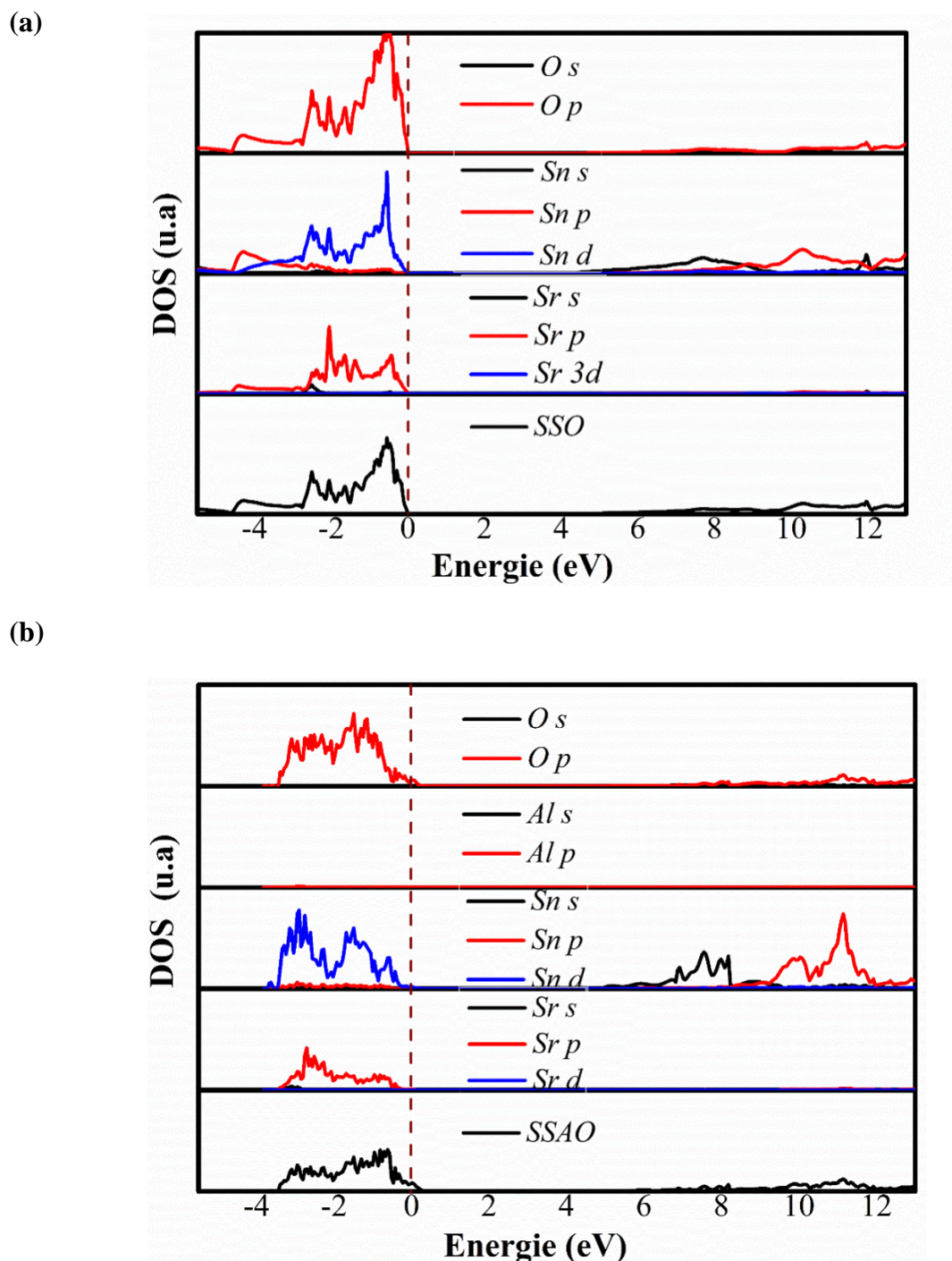


Figure.13 Densités d'états électroniques totales et partielles des composés (a) $SrSnO_3$, (b) $SrSn_{0,75}Al_{0,25}O_3$.

L'analyse des TDOS et PDOS montre que le niveau de Fermi, translaté à zéro, intercepte le haut de la bande de valence qui est majoritairement développée sur les orbitales $2p$ des atomes d'oxygène. La bande de conduction est, quant à elle, principalement localisée sur les orbitales $5s$ de Sn . Toutefois la présence d'états associés à Sn au-dessous du niveau de Fermi, suggère un recouvrement $Sn - O$ et une liaison légèrement covalente dans les deux phases. Les états d' Al sont également présents mais en très faibles proportions. L'analyse de la bande de l'oxygène dans le composé dopé et non dopé, montre un changement d'allure, le pic intense aux alentours de zéro semble diminuer et se déplacer vers le bas. Ces états, assez localisés, sont, en partie, attribués aux doublets non liants autour des oxygènes.

Les trous, dûs à la substitution Al/Sn , touchent principalement les états des oxygènes directement liés à l'atome d' Al comme le montre les projections de la figure.14 où une différenciation des oxygènes, liés à l' Al et Sn , et ceux liés uniquement à Sn , a été entreprise. Nous remarquons que les atomes d'oxygènes connectés $Sn - O - Al$ (courbe rouge) sont sensiblement déplacés vers le haut par rapport à ceux liés à Sn (courbe noire). Ce déplacement résulte de la diminution de l'interaction électrostatique autour de O lors de la substitution de Sn^{4+} par un atome de charge formelle plus petite comme Al^{3+} .

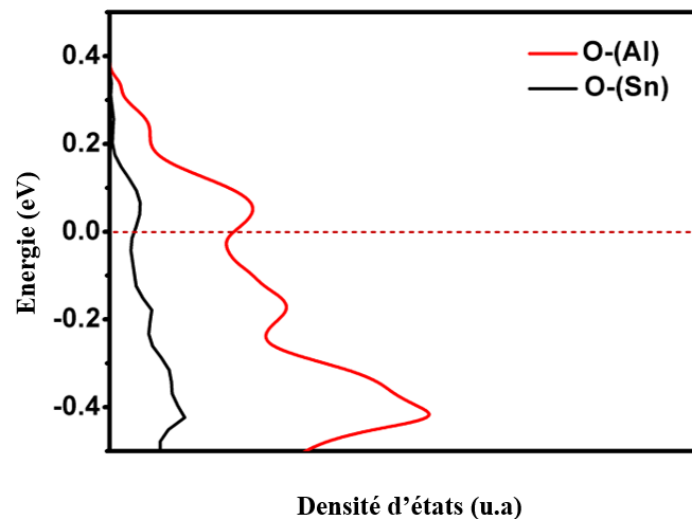
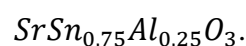


Figure.14 Densités d'états électroniques projetées sur les atomes d'oxygène connectés à l'étain ($Sn - O - Sn$) et l'aluminium et étain ($Al - O - Sn$) dans le composé modèle



III.2.3. Fonction de localisation électronique (ELF) et la fonction de Fukui

D'autres moyens ont été utilisés pour analyser l'évolution des liaisons au sein de ces matériaux comme les fonctions ELF et Fukui introduites au chapitre 1.

La figure.15 présente l'analyse topologique de la fonction ELF de *SSO* et *SSAO*. L'oxygène dans *SSO* présente autour de lui un anneau, de coloration jaune, qui correspond topologiquement aux deux paires libres. Cet anneau est également présent dans *SSAO*. Ces bassins correspondent aux orbitales $2s$ et $2p$ d'oxygène, qui ne sont pas impliquées dans les liaisons covalentes avec l'atome d'étain (Sn) ou l'aluminium (Al) et sont cohérents avec la structure de Lewis de l'oxygène attendue dans un tel environnement local. Nous ne notons pas de bassin le long de la liaison Sn-O en raison probablement de la nature délocalisée de cette dernière. Par ailleurs, l'effet de substitution d'un élément moins électronégatif Al ($\chi_{Al} = 1,5$) dans le site de Sn ($\chi_{Sn} = 1,8$) fait apparaître un troisième bassin autour de l'atome d'oxygène, se localisant le long de la liaison Al-O. La proximité de ce doublet vis à vis de l'oxygène révèle la formation d'une liaison dative (fortement iono-covalente) provoquant une perte d'interactions covalentes au sein du réseau.

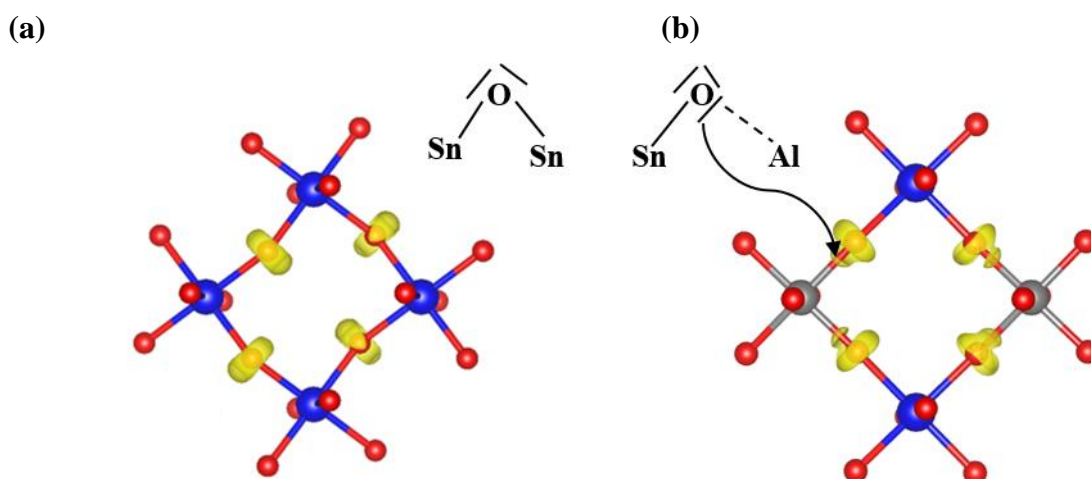


Figure.15 Analyse topologique ELF dans le plan (ac) et représentation de Lewis Sn – O – M (M = Sn ou Al) de (a) $SrSnO_3$ (ELF=0,84), (b) $SrSn_{0,75}Al_{0,25}O_3$ (ELF=0,75).

La représentation graphique de la fonction de Fukui de *SSO* et *SSAO* (figure.16) donne un aperçu qualitatif des états les plus hauts occupés de la bande de valence (VBM) qui sont certes principalement localisés sur l'oxygène, mais adoptant une distribution spatiale très

différente lorsque le matériau est substitué. Pour SSO , les états concernés sont les orbitales $2p$ des oxygènes et plus particulièrement les $O(2p)$ non-liantes perpendiculaires aux plans (ac) et dirigés selon l'axe b . Pour la phase dopée $SSAO$, nous observons une polarisation plutôt dans le plan (ac) et en direction de Sn indiquant une interaction $Sn - O$ plus importante au niveau de Fermi par comparaison à la phase pure (SSO).

La confrontation de ces fonctions de Fukui avec les structures de bandes des phases dopée et non dopée montre que les zones sondées de la IBZ sont différentes. Alors que le haut de la bande de valence est localisé en U pour SSO et donc principalement sur les doublets non-liants de l'oxygène, la substitution Al/Sn modifie drastiquement la structure électronique qui, à travers un abaissement de symétrie, est maintenant localisé en Γ et donc sur la liaison $Sn - O - Al$. Ces résultats, qui sont en parfait accord avec les informations issues des DOS et ELF, sont relativement cruciaux pour la stabilité des trous et donc la possibilité de synthétiser ces composés sans défauts d'oxygène. En effet, les trous formés ne sont plus situés sur des états très localisés (doublets non-liants) donc très réactifs, mais sur des états qui peuvent permettre leur délocalisation et leur stabilisation sans processus d'auto-compensation. Pour confirmer ou infirmer cette structure électronique qui correspond à un type p , des calculs thermodynamiques sont primordiaux.

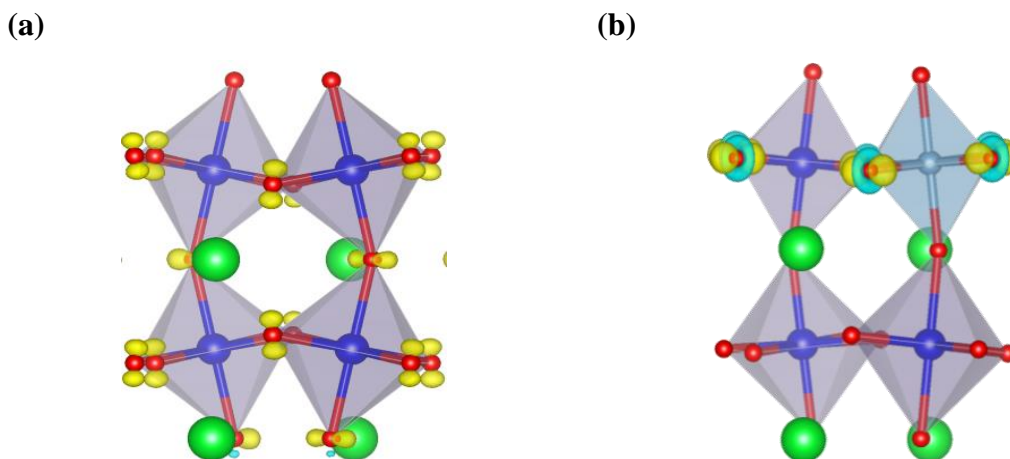


Figure.16 Représentation graphique de la fonction Fukui (f^+) projetée dans le plan (bc) de (a) $SrSnO_3$, (b) $SrSn_{0,75}Al_{0,25}O_3$ où Sn, Al et O sont représentés , respectivement, en en bleu, gris et rouge.

IV. Modélisation des propriétés thermodynamiques des phases $SrSn_{1-x}Al_xO_3$

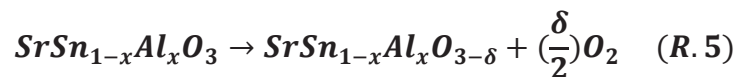
Comme nous avons souligné dans le premier chapitre, plusieurs études ont rapporté l'existence de défauts dans la structure pérovskite à base de stannate $SrSnO_3$. Ces principaux défauts sont les lacunes de strontium (V_{Sr}), d'étain (V_{Sn}) et d'oxygène (V_O). Néanmoins, le rôle et l'effet de ces défauts sur les propriétés physico-chimique de SSO restent mal définis. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude de la stabilité thermodynamique des lacunes les plus probables, à savoir V_{Sr} et V_O , dans les phases SSO et $SSAO$. Les défauts de Sn n'ont pas été considérés, plusieurs études dans la littérature montrent que ce type de lacune est très peu stable.^{12,17} Les résultats que nous obtiendrons nous permettront d'identifier la nature des transitions électroniques observées dans les spectres d'absorption (Figure.9.b) dans le domaine du proche Infrarouge et de conclure quant au type de substitution (n ou p).

- [Formation d'une phase déficitaire en strontium \(\$V_{Sr}\$ \)](#)

Nous avons montré en section II.2.1 que la formation de lacunes de Sr est thermodynamiquement favorable, à la fois dans les phases dopées et non dopée. Ce résultat a été confirmé par les résultats DRX, IR, et EDX.

- [Formation d'une phase déficitaire en oxygène \(\$V_O\$ \)](#)

Pour étudier la stabilité des lacunes d'oxygènes, nous avons considéré la réaction de dégazage suivante (R.5) :



$$\text{Avec } : \Delta_r(\Delta G) = \Delta G_{SrSn_{1-x}Al_xO_{3-\delta}} + \left(\frac{\delta}{2}\right)\Delta G_{O_2} - \Delta G_{SrSn_{1-x}Al_xO_3} \quad (EQ. 10)$$

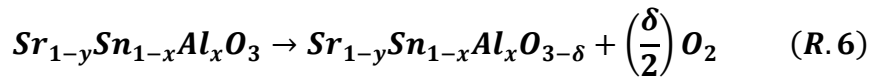
Les résultats sont présentés en figure 17.

- [Formation d'une phase déficitaire en oxygène \(\$V_O\$ \) et en strontium \(\$V_{Sr}\$ \)](#)

Il est à rappeler que les formations de lacunes d'oxygènes (V_O) ne sont pas les bienvenues car elles compenseraient les états accepteurs peu profonds nouvellement créés par les défauts

de Sr ou encore par la substitution de Al_{Sn} , alors que ces derniers sont bénéfiques et renforcent le comportement de type p . Dans ce contexte, nous avons étudié, de point de vue thermodynamique, la stabilité des phases $SrSn_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ défectueuses en oxygène avec et sans présence de défauts de strontium en fonction du nombre des porteurs de charges (trous/oxygène) (EQ.11), afin de déterminer la limite de stabilité des lacunes d'oxygène et d'attribuer la nature des transitions électroniques à faible énergie observées dans les spectres d'absorption.

L'analyse de la réaction (R.6), nous permet d'établir une relation directe entre les variables y , x et δ (avec y et x : taux de Sr et d' Al et δ : ratio de dégazage) d'une part, et d'identifier le type des porteurs de charges prédominants dans nos matériaux, d'autre part.



pour $V_{Sr}=0$ et $V_{Sr}=0,0625$; $\delta = 0,125$ et $0 \leq x \leq 0,625$

Avec
$$\Delta_r G = \Delta_r G_{Sr_{1-y}Sn_{1-x}Al_xO_{3-\delta}} + \left(\frac{\delta}{2}\right)\Delta_r G_{O_2} - \Delta_r G_{Sr_{1-y}Sn_{1-x}Al_xO_3} \quad (EQ.11)$$

Le comportement de type p ou de type n est attendu, respectivement, pour $y + \frac{x}{2} > \delta$ ou $y + \frac{x}{2} < \delta$. Autrement dit, pour un type p , les trous induits par les défauts de Sr et la substitution de Al/Sn l'emportent sur l'excès d'électrons produit par les défauts d'oxygène. Pour un type n , c'est le phénomène inverse qui a lieu, les porteurs de charge de type (e^-) sont en excès par rapport aux trous formés par les défauts de Sr et la substitution Al/Sn .

Si nous reprenons notre composition modèle $SrSn_{0,75}Al_{0,25}O_3$, un calcul rapide de charge montre qu'un dégazage de $\delta = 0,125$ est attendu pour avoir un équilibre entre les trous et les électrons. Dans ce cas, le niveau de fermi est situé tout en haut de la bande de valence et le composé ne portera aucun caractère p ou n , cette frontière est représentée par un trait vertical (pointillé) sur la figure.17 ci-dessous et correspond à un nombre de trous/O de 0,083 ($\frac{2y+x}{3}$ /oxygène). Cette figure rapporte l'évolution de l'énergie libre de dégazage (EQ.10) en fonction de xAl_{Sn} en absence de défaut de Sr (courbe noire) et en présence de lacune de $V_{Sr} = 0,0625$ (courbe rouge) et pour un défaut de l'oxygène de $\delta = 0,125$.

Les deux courbes, noire et rouge quasi-confondues, révèlent étrangement un comportement énergétique identique quelques soit la nature des trous (*Sr* ou *Al*). Ces résultats traduisent la présence de liaison chimique *Al – O* et *Sr – O* quasi de même nature.

Les valeurs positives de l'enthalpie libre ($\Delta_r G > 0$) obtenues jusqu'à un nombre de porteurs de charges égale à 0,13, suggèrent que les SSAO de type *p* pourraient être stabilisés dans un domaine étroit de 0,087 jusqu'à 0,13, sans aucun phénomène de dégazage. Au-delà de cette valeur critique, un dégazage peut avoir lieu ($\Delta_r G < 0$) mais le système reste toutefois de type *p* ($y + \frac{x}{2} > \delta$) jusqu'à un nombre de trous/O au moins égal à 0,22 ($x_{Al}=0,62$).

Il est à noter, qu'augmenter le dégazage (augmenter la valeur de δ) déstabiliserait l'énergie libre. Par contre, une valeur de δ plus petite, stabilise l'énergie libre mais déplace aussi la frontière vers la gauche. Ce qui nous emmène à conclure qu'un léger phénomène de dégazage reste possible mais ne modifierait pas le caractère *p* du composé.

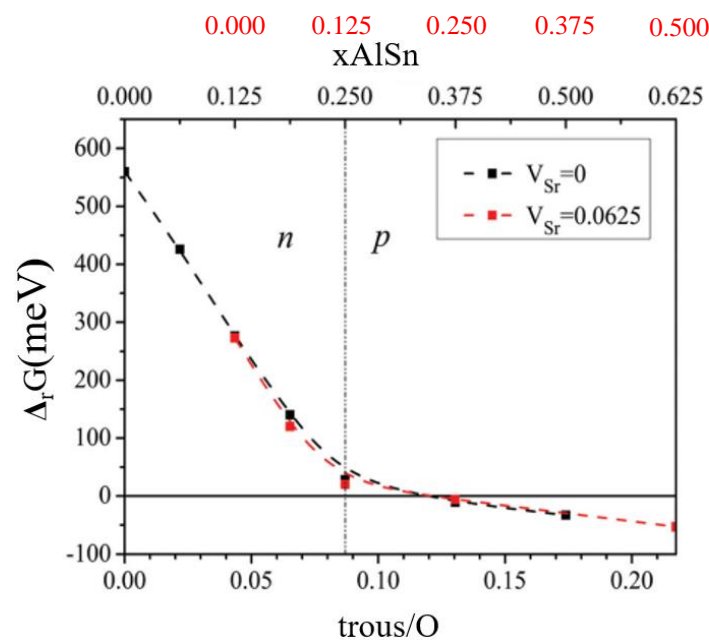


Figure.17 Domaine de stabilité de comportement *p* et *n* des phases $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,625$) en fonction de nombre des porteurs de charges (trou/O). La composition de $xAlSn$ est reportée en noire pour $V_{Sr} = 0$ et en rouge pour $V_{Sr} = 0,0625$.

En accord avec le spectre d'absorption (figure 9 (b)), la modélisation théorique des propriétés thermodynamiques et électroniques de phase mère $SrSnO_3$ et des nouvelles phases $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ nous emmènent à conclure que les transitions électroniques observées à basse énergie sont attribuées à une substitution de type p et donc à des transitions intra-bande localisées sur les liaisons $Al/Sn - O$. L'augmentation d'intensité du continuum d'absorption en proche IR avec celle du taux de substituant xAl_{Sn} est due à l'accroissement de concentration des porteurs de charges (trous) lors de la substitution.

Pour confirmer ces propriétés de transport très prometteuses, des mesures de Seebeck et de conductivité sont nécessaires. Notons que ces mesures n'ont pas été possibles car elles nécessitent une densification de matériaux $> 95\%$. Une telle densification, n'est obtenue qu'après une procédure de frittage, qui d'après ce qui est mentionné dans la littérature, nécessite une élévation de température de l'ordre de 1100K.^{18,19} Malheureusement une température aussi élevée favoriserait le dégazage et fausserait toutes mesures. Pour éviter ce phénomène, des synthèses de type couches minces s'avèrent nécessaires.

V. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons d'abord étudié la stabilité des nouvelles pérovskites de type p $SrSn_{1-x}Al_xO_3$. Ensuite, un protocole expérimental par voie sèche a été réalisé pour élaborer ces matériaux.

La caractérisation structurale par diffraction de rayons X, spectroscopie IR et MEB-EDX confirme la formation de phases déficitaires en strontium de structures orthorhombiques ($Pnma$) iso-structurales à $SrSnO_3$.

Les mesures d'absorbance révèlent deux caractéristiques importantes :

- ✓ Une augmentation de la bande interdite optique (3,9-4,1eV) avec l'accroissement du taux de xAl_{Sn} , et donc une persistance de la transparence.
- ✓ Une apparition de transitions électroniques à basse énergie (proche-infrarouge : 1400–2700 nm) qui augmente avec xAl_{Sn} .

Ces mesures ont mis en exergue un phénomène qui n'a jamais été commenté dans la littérature pour notre phase mère $SrSnO_3$. Ainsi, une corrélation expérimentale/théorique a été

envisagée pour comprendre nos résultats expérimentaux et identifier la nature de ces transitions électroniques.

Les structures de bande calculées avec la fonctionnelle hybride B3LYP reproduisent bien le blue-shift observé expérimentalement au niveau du gap optique, ceci est expliqué par l'abaissement de niveau de Fermi dans la bande de valence, dû à la création de trous. La substitution de Sn par un élément de plus petite taille comme Al , conduit paradoxalement à une amplification de covalence de la liaison $Sn - O$ et par conséquent à une augmentation de la dispersion de bande de valence.

Une étude théorique des propriétés thermodynamiques des phases non dopées $SrSnO_3$ et dopées $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ confirme leur stabilité thermodynamique et un comportement de type p . Ainsi, avons-nous montré que la phase $SrSnO_3$ est initialement dopée p en raison de la présence de défaut de Sr . Ce comportement de type p augmente avec l'accroissement de xAl_{Sn} .

Ces résultats prometteurs illustrent l'intérêt de la substitution chimique d'un élément Al^{3+} ($xAl \geq 0,1$) dans le site de Sn^{4+} au lieu de dopage ($0 \leq x \leq 0,1$) pour résoudre le problème lié à la stabilité thermodynamique des trous d'oxygène dans la bande de valence.

En conclusion, nous avons réussi dans ce chapitre, à mettre en place une synthèse de nouvelles pérovskites $SrSn_{1-x}Al_xO_3$ de type p , destinées à des diverses applications optoélectroniques.

Références Bibliographiques

- 1 Z. M. Wong, H. Cheng, S.-W. Yang, T. L. Tan and G. Q. Xu, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 26446–26456.
- 2 A. Kumar, A. S. Verma and S. R. Bhardwaj, *Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxides*.
- 3 R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, 1989, **61**, 689–746.
- 4 D. C. Patton, D. V. Porezag and M. R. Pederson, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 7454–7459.
- 5 B. Hammer, L. B. Hansen and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 7413–7421.
- 6 O. V. Dorofeeva, V. P. Novikov and D. B. Neumann, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2001, **30**, 475–513.
- 7 T. A. Mellan, K. P. Maenetja, P. E. Ngoepe, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow and R. Grau-Crespo, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 14879–14887.
- 8 L. Wang, T. Maxisch and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 195107.
- 9 G. L. Lucena, J. J. N. Souza, A. S. Maia, L. E. B. Soledade, E. Longo, A. G. Souza and I. M. G. Santos, *Cerâmica*, 2013, **59**, 249–253.
- 10 F. T. G. Vieira, A. L. M. Oliveira, D. S. Melo, S. J. G. Lima, E. Longo, A. S. Maia, A. G. Souza and I. M. G. Santos, *J Therm Anal Calorim*, 2011, **106**, 507.
- 11 J. C. Waerenborgh, D. P. Rojas, A. L. Shaula, G. C. Mather, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton and J. R. Frade, *Materials Letters*, 2005, **59**, 1644–1648.
- 12 S. M. de Freitas, G. J. B. Júnior, R. D. S. Santos and M. V. dos S. Rezende, *Computational Condensed Matter*, 2019, **21**, e00411.
- 13 M. Saleem, N. G. Choi and K. H. Lee, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2015, **95**, 592–608.
- 14 C. Wang, Y. Liu, Y. Lu, P. Wu and W. Zhou, *Computational Materials Science*, 2018, **145**, 102–108.
- 15 M. B. Saddique, M. Rashid, A. Afzal, S. M. Ramay, F. Aziz and A. Mahmood, *Current Applied Physics*, 2017, **17**, 1079–1086.
- 16 W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*, Courier Corporation, 2012.

- 17 Y. Liu, Y. Zhou, D. Jia, J. Zhao, B. Wang, Y. Cui, Q. Li and B. Liu, *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **42**, 212–219.
- 18 S. Singh, P. Singh, O. Parkash and D. Kumar, *Advances in Applied Ceramics*, 2007, **106**, 231–234.
- 19 M. K. Mahapatra, P. Singh, D. Kumar and O. Parkash, *Advances in Applied Ceramics*, 2006, **105**, 280–284.

Etude comparative des propriétés physico-chimiques des phases $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$)

Compte tenu des résultats fort encourageants obtenus pour l'élément *Al*, nous avons extrapolé cette étude aux éléments *Ga* et *In*. Ce chapitre englobera une étude comparative des propriétés structurales et optoélectroniques de ces nouvelles pérovskites substituées par des éléments de la colonne 13 du tableau périodique, de structure générale $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$). A l'instar de *Al*, la stabilité thermodynamique théorique de ces nouvelles phases sera évaluée au préalable, afin de s'assurer de la faisabilité de la synthèse qui sera réalisée en seconde étape selon le protocole présenté au chapitre III. Une comparaison théorie/expérience des propriétés structurales et optoélectroniques sera entreprise pour élucider les mécanismes de transport et affirmer ou infirmer la nature de semi-conducteur de type *p* de ces matériaux. Comme il est mentionné dans le chapitre 1, l'élaboration d'oxydes transparents conducteurs de type *p* reste un défi permanent pour les scientifiques et la réussite de cette synthèse ouvrira la voie à de nouveaux matériaux prometteurs.

I. Stabilité des solutions solides $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In \text{ et } 0 \leq x \leq 0,5$)

L'étude de la stabilité des nouveaux matériaux semi-conducteurs de type p $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) à partir d'un calcul empirique du facteur de tolérance et un calcul ab-initio du diagramme de phase théorique, seront entreprises dans cette section.

I.1. Facteurs empiriques

Comme soulevé précédemment, le facteur de tolérance représente un premier critère de stabilité d'une pérovskite. La substitution de Sn^{4+} par un ion M^{3+} de la colonne 13 comme Al, Ga ou encore In devrait induire une distorsion structurale fortement corrélée à la taille du substituant. L'étude de la variation du facteur de tolérance (t) (EQ.1), ainsi que celle du facteur octaédrique (μ) (EQ.2) en fonction de l'élément chimique et de sa composition sont présentées sur la figure.1.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)} \quad (EQ. 1) \quad , \quad \mu = \frac{\langle r_B \rangle}{r_O} \quad (EQ. 2)$$

avec $r_A = r_{Sr^{2+}}$, $\langle r_B \rangle = (1-x)r_{Sn} + xr_M$ et r_O les rayons ioniques de Shanon associés, respectivement, aux cations des sites A, B et à l'oxygène et valent $r_{Sr^{2+}} = 1,44\text{\AA}$, $r_{Sn^{4+}} = 0,69\text{\AA}$, $r_{Al^{3+}} = 0,535\text{\AA}$, $r_{Ga^{3+}} = 0,62\text{\AA}$, $r_{In^{3+}} = 0,80\text{\AA}$ et $r_{O^{2-}} = 1,40\text{\AA}$.¹

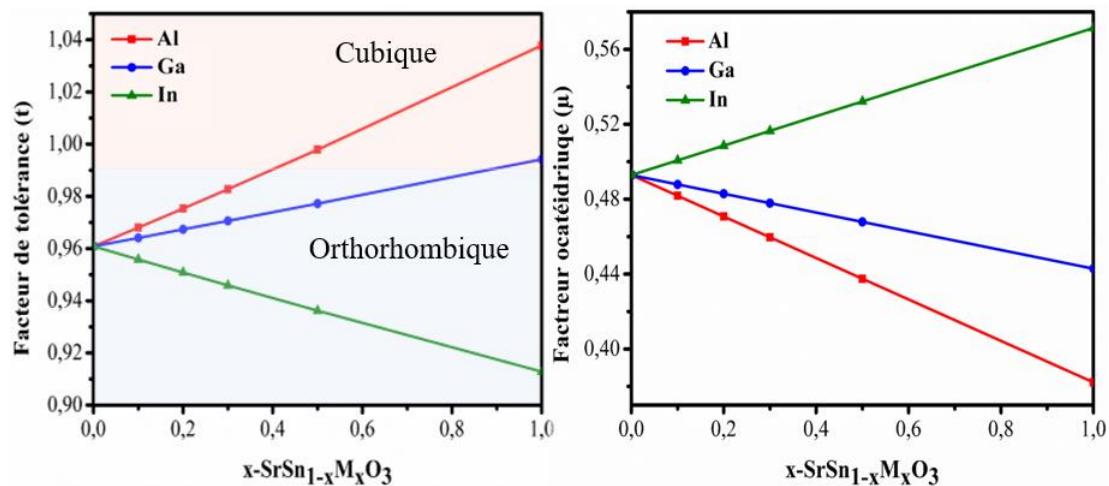


Figure.1 (a) Variation des facteurs de tolérance (t), (b) octaédrique (μ) en fonction de x_M ($M = Al, Ga \text{ et } In$).

L'analyse de ces deux figures nous permet de déduire que :

- ✓ Avec une gamme de stabilité prévue entre 0,91 et 1,04 pour le facteur de tolérance, les différentes synthèses devraient être possibles.
- ✓ Plus particulièrement, la substitution de Sn^{4+} par un ion de plus petite taille comme Al^{3+} devrait conduire à une augmentation du facteur de tolérance. Cette augmentation devrait s'accroître avec le taux de substitution d' Al qui vaut 0,99 pour $x=0,5$. Avec une aussi grande valeur de t , on devrait s'attendre à une transition de phase orthorhombique → cubique. Ce point a déjà été détaillé au chapitre III.
- ✓ La substitution d'un élément Ga^{3+} de taille proche de Sn^{4+} ferait varier peu le facteur de tolérance et octaédrique, et une solution solide devrait être obtenue.
- ✓ L'incorporation d'un élément de plus grande taille comme In^{3+} diminuerait le facteur de tolérance et augmenterait le facteur octaédrique.

I.2. Diagramme de phase théorique

L'évaluation de la stabilité thermodynamique théorique de ces pérovskites $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) a été entreprise avant d'envisager toute tentative de synthèse qui peut ne pas être fructueuse. Comme au chapitre précédent, nous avons entamé cette étude par évaluer les énergies libres de formation de ces composés à partir des différents précurseurs selon la réaction suivante (R.1) :



L'énergie libre de formation s'écrit (EQ.3) :

$$\Delta_r G = \Delta G_{SrSn_{1-x}M_xO_3} - \left(\frac{x}{4}\right)\Delta G_{O_2} - \left(\frac{x}{2}\right)\Delta G_{M_2O_3} - (1 - x)\Delta G_{SnO_2} - \Delta G_{SrO} \quad (EQ.3)$$

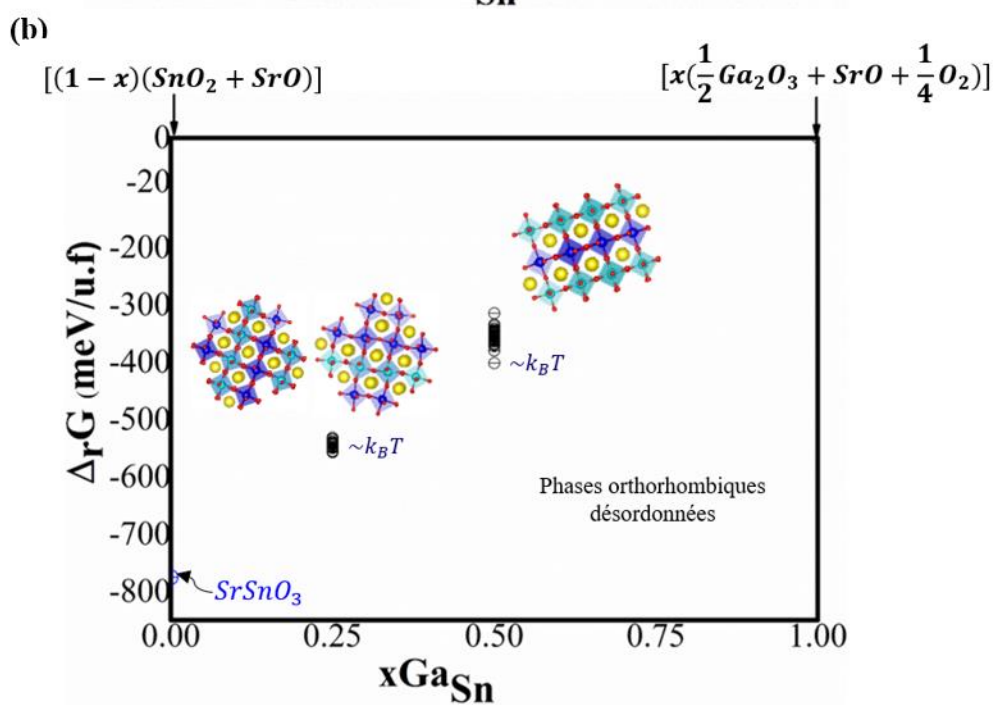
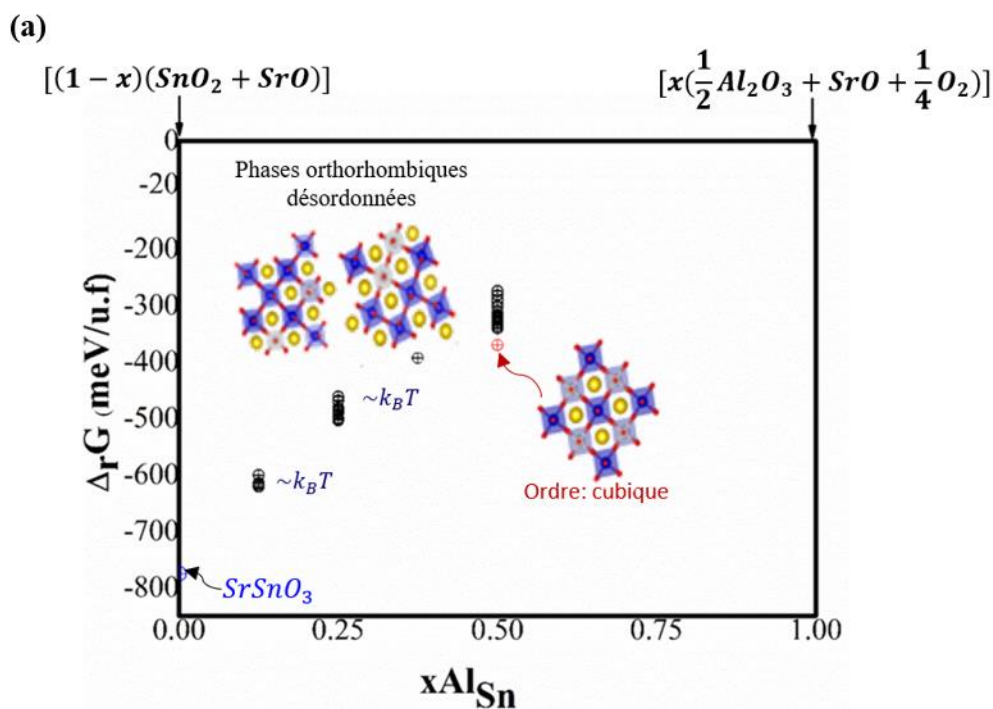
Les approximations utilisées au chapitre précédent ont été appliquées et sont aussi valables dans ce qui suit. L'exploration de la surface d'énergie potentielle de $SrSn_{1-x}M_xO_3$ pour chaque substituant et composition a été effectuée avec le code Basin-Hopping. Des structures hypothétiques ont été générées à partir d'une supercellule de taille

2x1x2, en considérant des permutations M/Sn aléatoires. Les optimisations de géométrie ont été ensuite entreprises en DFT. Pour chaque structure, nous avons calculé l'énergie de formation à partir de l'EQ. 3 et les différentes valeurs trouvées ont été placées par rapport à la droite de référence dont les limites correspondent aux énergies des phases $SrO + SnO_2$ ($x=0$) et $SrO + \frac{1}{2}M_2O_3 + \frac{1}{4}O_2$ ($x=1$). Ces calculs très coûteux (environ une journée par structure) ne peuvent être envisagés avec une fonctionnelle hybride, la fonctionnelle PBESol (GGA) a été préférée.

Les valeurs d'énergie libre, toutes négatives quel que soit le dopant, confirme la plausible synthèse de ces nouvelles phases. La comparaison des trois digrammes de stabilité des phases, illustrés en figure.2, montre toutefois quelques différences.

Pour la composition $x = 0,25$ et quel que soit le métalloïde considéré, les phases hypothétiques générées par nos calculs ont toutes des énergies proches, avec des valeurs comprises entre 530 et 560 meV pour Ga (figure 2.(b)) et 450-470 meV pour In (figure 2.(c)) . Les énergies de formation dans le cas de *Ga* sont cependant plus basses que dans le cas de *Al* ou encore *In*, probablement en raison de la taille et de l'électronégativité du *Ga*, proche de celle de *Sn*, donc plus facile à insérer. La faible dispersion des points à $x = 0,25$ laisse présager un désordre Sn/M et une entropie de configuration importante quel que soit le dopant.

Pour $x = 0,5$, des différences entre les trois dopants sont observées. Les points sont peu dispersés dans le cas de *In* et les énergies, même si elles sont encore négatives (80-100 meV), s'approchent de la droite de référence. Cette déstabilisation est probablement due à la taille de l'*In*, beaucoup plus importante que celle de *Sn* limitant ainsi la solubilité *In/Sn* à fort taux de substitution et la cohésion du cristal formé. La synthèse doit être encore possible jusqu'à $x = 0,5$ et un désordre devrait être enregistré sur le site métallique *Sn/In* du produit formé.



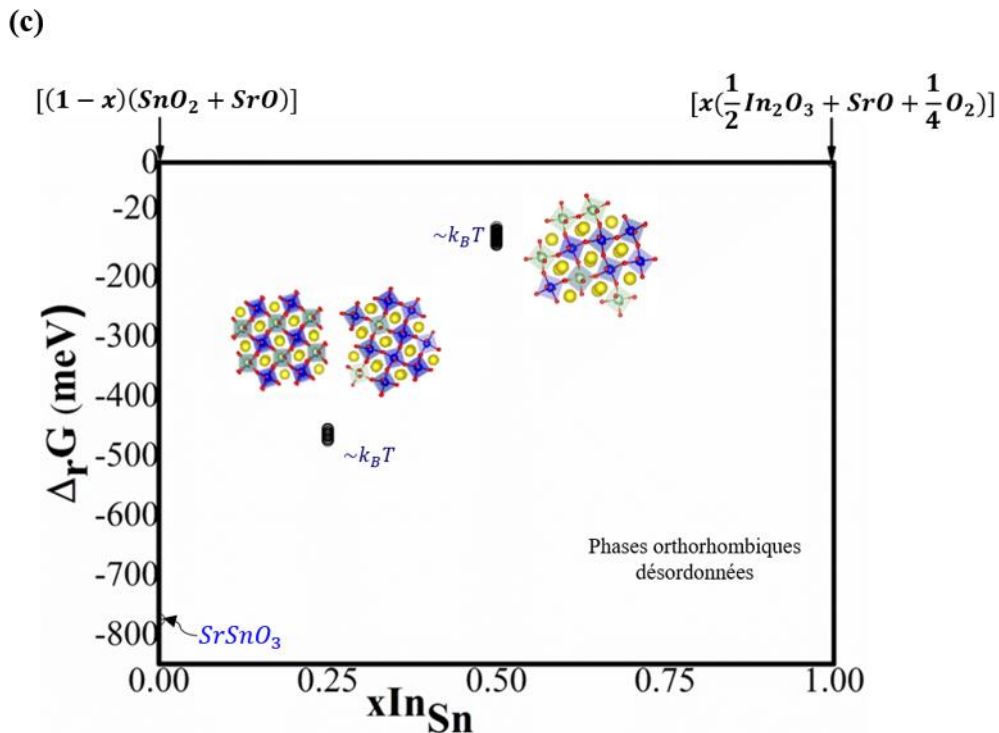


Figure.2 Diagrammes de stabilité des phases (a) $SrSn_{1-x}Al_xO_3$, (b) $SrSn_{1-x}Ga_xO_3$ et (c) $SrSn_{1-x}In_xO_3$. Les structures illustrées représentent un échantillon des phases obtenues.

L'analyse des diagrammes de phase de *Ga* à $x = 0,5$, montre un nuage de points moins dispersés que dans le cas de la phase contenant l'*Al* avec des énergies variant dans la gamme [300-400 meV] et [270-370 meV] respectivement pour *Ga* et *Al*. Ces larges intervalles d'énergies laissent présager une transition désordre/ordre qui est plus marquée dans le cas de *Al* que dans le cas de *Ga*. Toutefois l'analyse des phases les plus stables obtenues pour *Ga* et dans la gamme de l'énergie d'activation thermique à 300K ($k_B T = 25\text{meV}$), ne montre pas de changements structuraux importants contrairement à *Al*, ce qui laisse prévoir que la structure synthétisée devrait rester orthorhombique en concordance avec les calculs des facteurs de tolérance empiriques.

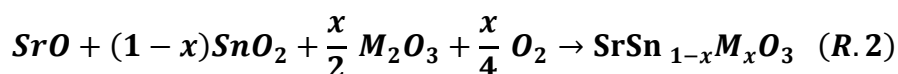
Aux vues de ces résultats et ceux obtenus précédemment pour *Al*, nous avons tout naturellement tenter la synthèse de ces phases qui reste malgré tout un challenge.

II. Synthèse et caractérisations de phases $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$)

II.1. Protocole expérimental

Les phases $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Ga, In$) et $x = 0; 0,20; 0,30$ ont été synthétisées par une réaction à l'état solide et à haute température identique à celle utilisée au chapitre précédent. Cette étape a été effectuée au laboratoire des Matériaux et de l'Environnement Durable de l'Institut Supérieur des Sciences Biologiques Appliquées de Tunis.

Les précurseurs Ga_2O_3 (99.99%), In_2O_3 (99.99%), SnO_2 (99.99%), et $SrCO_3$ (99.99%) ont été utilisés pour synthétiser nos poudres selon la réaction chimique suivante (R.2) :



avec ($M = Ga \text{ et } In$)

Pour ces phases, nous avons reporté la composition $xM_{Sn} = 0,3$, car nos tentatives de synthèse de la composition $x = 0,5$ n'ont pas été fructueuses pour Ga et In . L'origine de cet échec, n'a pas été encore élucidée.

II.2. Propriétés structurales des composés synthétisés

Les composés $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Ga \text{ et } In$) obtenus ont été, par la suite, analysés par diffraction de rayons X (DRX) sur poudre, associé à un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un détecteur de rayons X (EDX) à dispersion d'énergie afin d'identifier les phases présentes. La phase à base de Al est reportée à titre de comparaison.

II.2.1. Identification des phases par diffraction des rayons X

L'identification des phases présentes ainsi que les différents paramètres structuraux ont été faits à l'aide du logiciel HighScore, faisant appel à la base de données cristallographiques JCPDS.

La figure.3 représente les diffractogrammes des échantillons $SrSnO_3$ et $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) à $x = 0,20$. Tous les échantillons substitués sont bien cristallisés et ont une empreinte analogue à celle du composé mère $SrSnO_3$ avec un léger décalage des pics vers la droite ou vers la gauche selon le substituant.

L'analyse des diffractogrammes des composés $SrSnO_3$ et $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) à $x = 0.20$ par la méthode de Le Bail « profil matching » nous a permis de confirmer la formation d'une phase pérovskite majoritaire de même type structural que $SrSnO_3$ cristallisant dans le système orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ (n°62). En d'autres termes, nos échantillons présentent bien un domaine de solution solide qui s'étale jusqu'au moins $x = 0,2$. Ce désordre structural est en accord avec les résultats des diagrammes de phases théoriques à $x = 0,25$ développés dans la section.I.2.

L'agrandissement du pic le plus intense de la pérovskite, correspondant aux indices de Miller $hkl = 200$, illustre un déplacement vers les hautes positions angulaires lors de la substitution de Sn^{4+} par des éléments de plus petites tailles (Al^{3+} et Ga^{3+}), ce qui devrait entraîner une diminution des paramètres du réseau et une compression de la cellule unitaire. Dans le cas de In^{3+} , un léger décalage des pics de diffractions vers les bas 2θ est observé, en accord avec l'incorporation de substituant M^{3+} de plus grande taille.

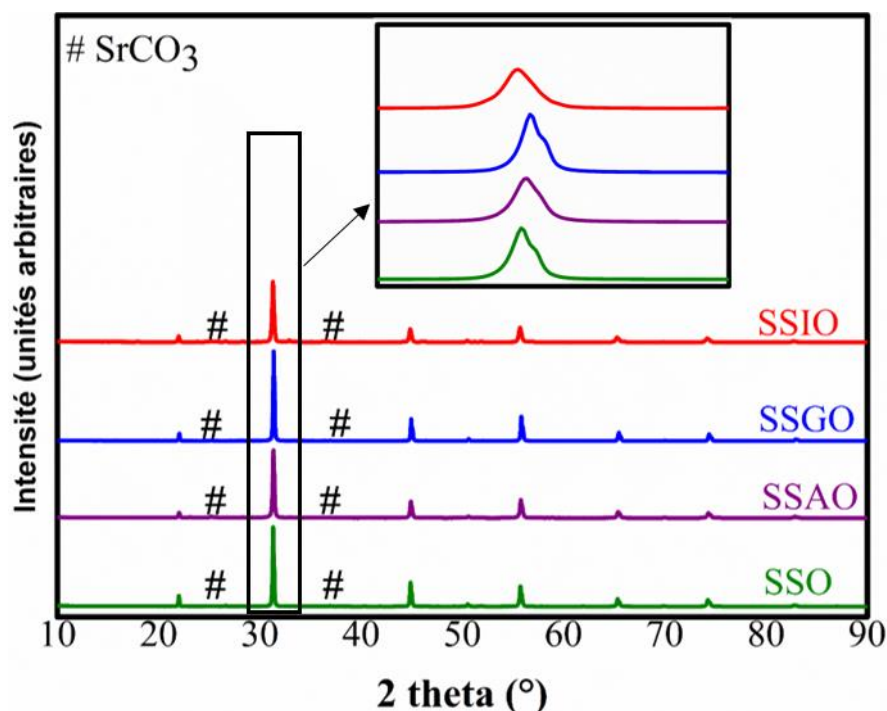


Figure.3 Diffractogrammes des composés $SrSnO_3$ et $SrSn_{0,8}M_{0,2}O_3$ ($M = Al, Ga, In$).

L'élargissement correspond à l'évolution de pic 100% dans le domaine $2\theta = [30,5^\circ-32^\circ]$.

Les paramètres de mailles affinés ($x = 0,2$) par la méthode de Le Bail « profil matching » et ceux calculés en DFT sont regroupés dans le tableau.1. Rappelons que, comme pour Al et pour des raisons de coût, notre modèle théorique a été construit à $x = 0,25$ pour s'approcher le plus possible de la composition expérimentale. Les angles $Sn/M - O - Sn$ et les distances $Sn/M - O$ modélisés sont également reportés.

La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par les calculs montre un excellent accord pour les paramètres de maille et les volumes avec des erreurs qui n'excèdent pas les 5%.

En particulier, nous remarquons que l'incorporation de Ga^{3+} change quasiment peu le volume de maille expérimental de la phase SSO qui reste à $262,627 \text{ \AA}^3$. Ce constat, également reproduit par les calculs, est attribué à des rayons de Ga^{3+} et Sn^{4+} très proches.

Tableau.1 Paramètres structuraux optimisés des composés $SrSnO_3$ et $SrSn_{0,75}M_{0,25}O_3$ ($M = Sn, Al, Ga$ et In).

Composé		a(Å)	b(Å)	c(Å)	c/b	V(Å ³)	$d_{Sn/M-O}$ (Å)	$Sn/M - O - Sn$ (°)
SSO	Exp	5,708	8,067	5,703	0,71	262,62 7	2,07 x2	156
	DFT	5,788	8,128	5,738	0,71	269,99	2,08 x4	155
	Erreur (%)	1	1	1	0	3		
SSAO	Exp	5,706	8,052	5,703	0,7	262.10		175
	DFT	5,634	8,113	5,614	0,69	256 ,68	2,10 x2 2,05 x4	151
	Erreur (%)	1	1	2	1	2	1,95 x2 1,91 x4	175
SSGO	Exp	5,701	8,052	5,695	0,70	262,62 7	2,04 x2	161
	DFT	5,691	8,102	5,684	0,70	262,10	2,06 x4	153 164
	Erreur (%)	0,17	0,6	0,19	0	0,2	2,01 x2 1,98 x4	
SSIO	Exp	5,712	8,079	5,704	0,71	263,23 2	2,05 x2 2,10 x4	154 156
	DFT	5,836	8,204	5,811	0,71	278,24	2,16 x2	155
	Erreur (%)	2	2	2	0	5	2.17 x4	

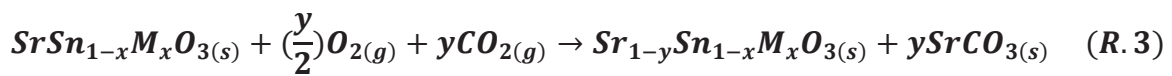
L'insertion de In^{3+} augmente légèrement le volume qui passe expérimentalement de 262,63 à 263,23 Å³. Cette augmentation est reproduite de manière plus marquée par les calculs qui prévoient une évolution de 269,99 à 278,24 Å³.

Dans le cas de Al^{3+} , une contraction de la maille a été observée. Elle est principalement due à la diminution des distances moyennes $Sn - O$, qui est plus significative dans le cas de Al^{3+} que dans le cas de Ga^{3+} . Comme nous avons déjà vu dans le cas de Al, la liaison $Sn - O$ axiale (selon l'axe b) s'allonge de 2,07 à 2,10Å, alors que la liaison $Sn - O$ dans le plan (ac) se raccourcit de 2,08Å à 2,05Å. Les angles $Sn - O - Sn$ dans le plan bougent très peu mais augmentent de 155° à 175° selon b . L'allongement de distance $Sn - O$ et l'augmentation de l'angle $Sn - O - Sn$ selon b sont nécessaires pour diminuer la distorsion due à l'insertion de l'aluminium de plus petite taille. La diminution du rapport c/b qui passe de 0,71 à 0,69 est en accord avec l'augmentation de facteur de Goldschmidt ($t = 0,96$ pour SSO et 0,98 pour $xAl_{Sn} = 0,25$) et la transition progressive de la phase orthorhombique vers la phase cubique prévue pour les grands ratios de xAl_{Sn} . Enfin, la contraction de liaisons $Sn - O$ dans le plan (ac) et l'ouverture des angles $Sn - O - Sn$ contribuent à l'augmentation de covalence de la liaison $Sn - O$ ainsi que la dispersion de bande de valence.

La substitution de Sn^{4+} (0,69) par un ion de rayon proche comme Ga^{3+} (0,62), provoque un léger raccourcissement des distances $Sn - O$ selon l'axe b et dans les plans (ac) respectivement, 2,07 à 2,04 et 2,08 à 2,06 ainsi qu'une ouverture de l'angle $Sn - O - Sn$ le long d'axe b qui passe de 156° à 161° . L'ensemble de ces modifications structurales changent très peu le rapport c/b qui passe de 0,71 à 0,70 en accord avec le facteur de tolérance qui évolue faiblement ($t = 0,96$ pour SSO et 0,98 pour $xGa_{Sn} = 0,25$); un maintien de la structure orthorhombique est donc attendu. Enfin, ces légers changements structuraux peuvent impacter légèrement la dispersion des bandes.

L'incorporation d'un élément tel que l' In^{3+} de taille plus grande que Sn^{4+} montre paradoxalement une faible évolution du rapport c/b (0,71) par rapport à la phase mère. Ceci s'explique par l'augmentation à la fois des deux paramètres de maille c et b . Le volume en est également affecté, il passe théoriquement de 269,99 à 278,24 Å³ pour respectivement SSO et $SSIO$. Nous remarquons que globalement les angles $Sn - O - Sn$ évoluent très peu, ce qui va dans le sens du maintien de la structure orthorhombique initiale. Nous notons également un léger raccourcissement de la liaison $Sn - O$ axiale (selon l'axe b) de 2,07Å à 2,05Å et un allongement de la liaison $Sn - O$ dans le plan ac de 2,08 à 2,10Å. Ainsi l'ajout d'un ion de plus grande taille tout en maintenant l'angle $Sn - O - Sn$, expliquerait ces évolutions selon les trois directions à $x = 0,25$.

L'analyse du profil des pics de diffraction pour toutes les phases synthétisées montre la présence systématique d'une faible teneur de phase parasite $SrCO_3$, signalée par #. Cette impureté est très souvent présente lors de la synthèse de ce type de pérovskite, en raison de la facilité qu'a le strontium à réagir avec l'oxygène et le dioxyde de carbone atmosphériques créant de ce fait une sous-stœchiométrie en strontium.² Comme dans le cas de Al , nous nous sommes donc intéressés à étudier la stabilité de cette réaction (R.3) afin de confirmer la présence de cette impureté du point de vue théorique (DFT).



avec $M = Al, Ga$ et In et $y = 0,0625$

Les valeurs des enthalpies libres des réactions étudiées à 300K pour la composition $x = 0,25$ et pour différents substituants sont regroupées dans le tableau.2. De même que pour Al , l'énergie de formation de l'impureté $SrCO_3$ en présence de Ga et In est favorable avec des valeurs de $\Delta_r G < 0$. Les valeurs des énergies de formation de carbonate de strontium augmentent dans le sens $\Delta_r G(In) > \Delta_r G(Ga) > \Delta_r G(Al)$. Ainsi, remarque-t-on, que la formation de $SrCO_3$ devient moins favorable lors de la substitution de Sn^{4+} par un élément de plus grande taille comme In^{3+} . Cela peut s'expliquer par un environnement autour de Sr , qui est plus petit dans le cas de Al en raison de la contraction de maille et donc un environnement autour de Sr plus contraint que celui enregistré dans le cas de In (canaux disponibles sont plus larges). Le gallium présente, quant à lui, quasi la même énergie de formation de V_{Sr} que celle enregistrée dans le cas de la phase mère.

Tableau.2 Energie libre de formation de défauts de strontium pour les phases $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga, In$; $0 \leq x \leq 0,5$ et $V_{Sr} = 0,0625$)

xM_{Sn}	$\Delta_r G (Al)$ (meV)	$\Delta_r G (Ga)$ (meV)	$\Delta_r G (In)$ (meV)
0	-162	-162	-162
0,25	-191	-168	-155

II.2.2. Analyse EDX couplée à un microscope électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB des composés $SrSn_{0,8}M_{0,2}O_3$ ($M = Al, Ga, et In$) présentés sur la figure.4 montrent la formation d'agglomérats de tailles micrométriques.

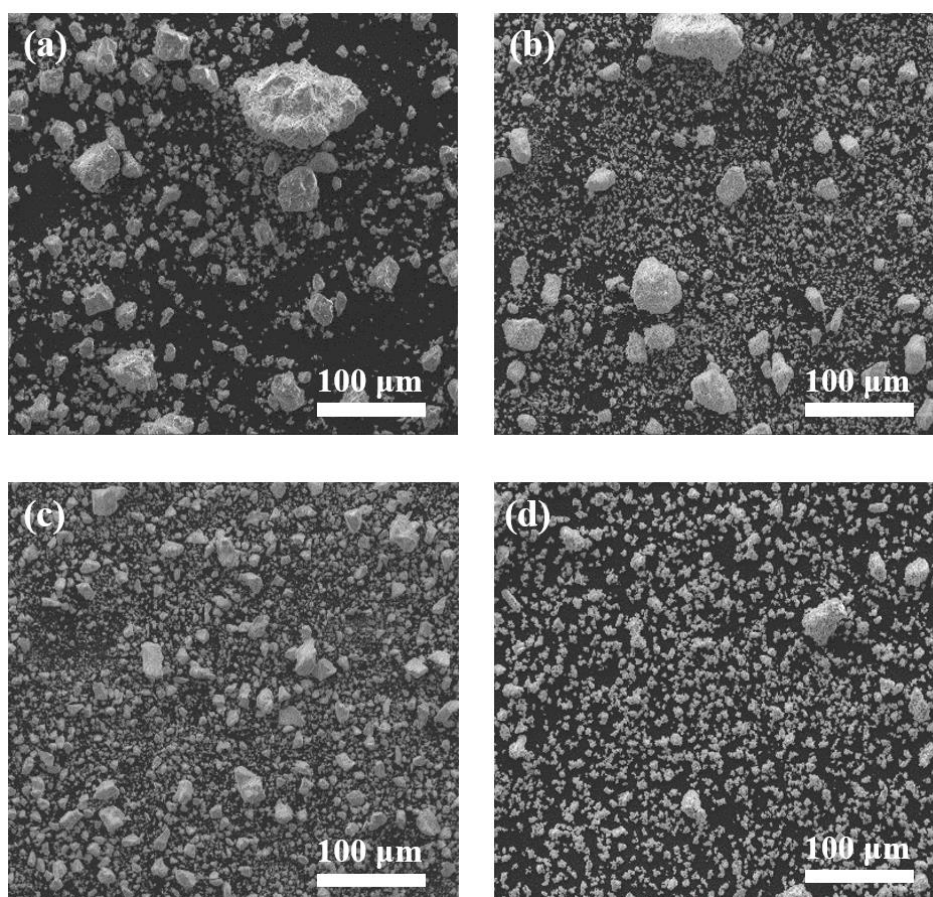


Figure.4 Images obtenues par MEB des composés (a) $SrSnO_3$, (b) $SrSn_{0,8}Al_{0,2}O_3$, (c) $SrSn_{0,8}Ga_{0,2}O_3$ et (d) $SrSn_{0,8}In_{0,2}O_3$ avec un agrandissement de 100 μm .

Les spectres EDX collectés pour les divers composés $SrSn_{0,8}M_{0,2}O_3$ ($M = Al, Ga$ et In) sont présentés sur la figure.5. Pour vérifier l'homogénéisation des échantillons, nous avons analysé deux zones différentes. Les pics correspondent bien aux éléments Sr, Sn, M et O , avec $M = Al, Ga$ et In et les spectres des deux zones coïncident parfaitement, ce qui signifie que les échantillons sont uniformes et les éléments sont répartis de manière homogène dans le matériau.

Nous observons, toutefois, un signal non négligeable du carbone, attribué à la méthode d'échantillonnage utilisée et qui consistait à pulvériser nos produits sur un film de graphite. Le

passage de ce type de mise en forme à un échantillonnage sous forme de pastilles, montre une diminution drastique du signal carbonique mais qui cependant ne disparaît pas complètement. Cette observation conforte les résultats de DRX quant à la présence de $SrCO_3$ comme impureté.

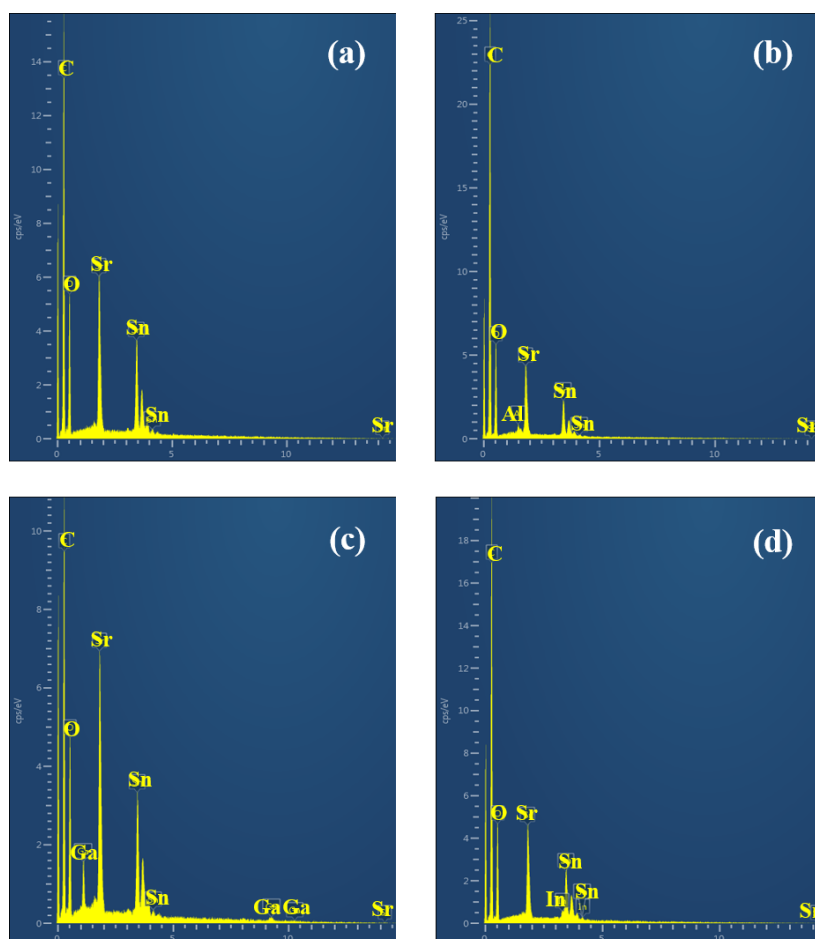


Figure.5 Spectres EDX des composés (a) $SrSnO_3$, (b) $SrSn_{0,8}Al_{0,2}O_3$
 (c) $SrSn_{0,8}Ga_{0,2}O_3$ et (d) $SrSn_{0,8}In_{0,2}O_3$.

III. Propriétés optoélectroniques

III.1. Propriétés optiques

III.1.1. Analyse des spectres UV-Visible-proche IR des composés $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Les mesures d'absorption optique faites sur les phases $SrSnO_3$ et $SrSn_{0,8}M_{0,2}O_3$ ($M = Al, Ga$ et In) sont représentées sur la figure.6.

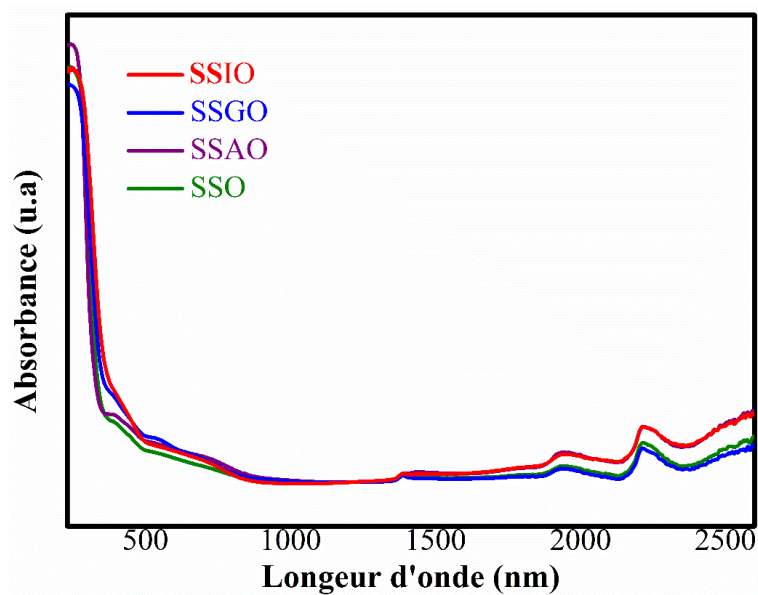


Figure.6 Absorbance des composés $SrSnO_3$ et $SrSn_{0,8}M_{0,2}O_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$).

Ces courbes montrent une allure étrangement similaire quel que soit la nature du substituant avec toutefois des amplitudes de transitions qui diffèrent dans la région NIR. Comme dans le cas de *Al* seul, nous allons décomposer ce spectre en deux régions distinctes qui peuvent être interprétées séparément : la région du visible et la région NIR.

III.1.2. Propriétés optiques dans la région UV-Visible des composés $SrSn_{0,8}M_{0,2}O_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$)

Pour calculer les gaps optiques, nous avons utilisé la même formule de Tauc pour les gaps directs développé dans le chapitre.3. Les résultats sont reportés sur la figure.7.

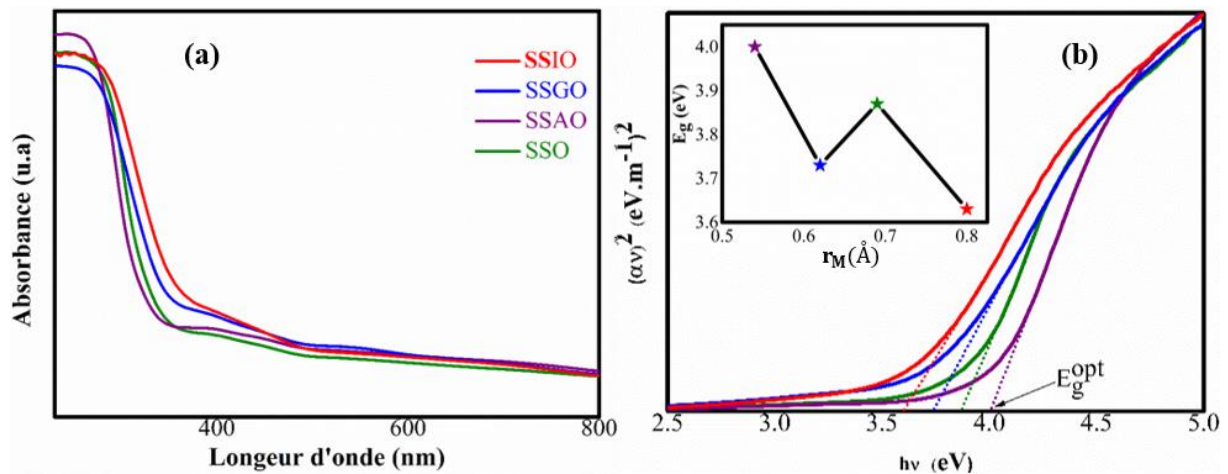


Figure.7 (a) Elargissement du spectre UV-Visible dans la gamme [260-800 nm], (b) $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour $SrSn_{0,8}M_{0,2}O_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) et variation de la largeur de bande interdite en fonction du rayon ionique du dopant M.

Nous remarquons que les gaps optiques augmentent dans le sens $E_g(Al) = 4,0 \text{ eV} > E_g(Sn) = 3,9 \text{ eV} > E_g(Ga) = 3,7 \text{ eV} > E_g(In) = 3,6 \text{ eV}$. Malgré la diminution des énergies de transition dans le visible pour le *Ga* et l'*In* par rapport à la phase non dopée, la transparence de ces matériaux est confirmée et par conséquent, l'une des propriétés maitresses des TCO est retrouvée. L'évolution des gaps obtenue en fonction du dopant ne peut se justifier uniquement par l'évolution de l'électronégativité puisque $\chi_{Al} = 1,61$, $\chi_{Ga} = 1,81$, $\chi_{In} = 1,78$ et $\chi_{Sn} = 1,96$ et les mécanismes semblent plus complexes. Néanmoins le gap évolue de manière inversement proportionnelle au rayon du substituant, aussi plus le rayon est petit, plus le gap est grand. Ces résultats nécessitent une étude poussée des structures électroniques de ces différentes phases pour comprendre ces corrélations. Cette partie sera abordée en section III.2.

III.1.3. Propriétés optiques dans la région NIR des composés $SrSn_{0,8}M_{0,2}O_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$)

Les réponses en transmission de ces phases dopées et non dopées dans la région proche infrarouge sont reportées sur la figure.8.

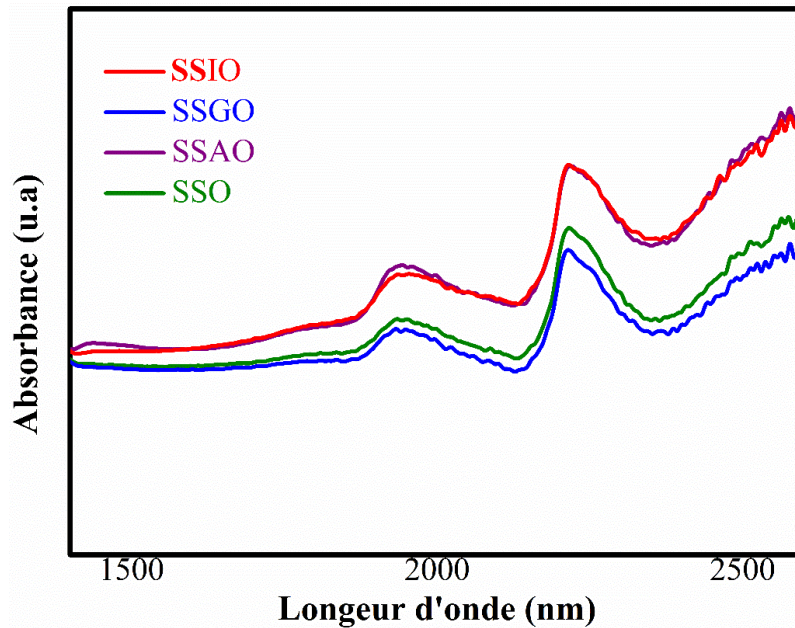


Figure.8 Elargissement du spectre d'absorbance dans la gamme proche infrarouge [1400-2600 nm].

Nous remarquons, que les spectres se superposent deux à deux. La phase mère est quasi confondue avec la phase $xGa_{Sn} = 0,2$, alors que le composé $xAl_{Sn} = 0,2$ se superpose à $xIn_{Sn} = 0,2$. Ainsi, les phases substituées par *Ga* et *In* doivent présenter le même type de substitution que *Al*, c'est-à-dire *p*, avec des propriétés plus intéressantes en faveur de *In* mais toutefois et de manière inattendue, identique à *Al*. Pour comprendre ces résultats surprenants, une analyse de la structure électronique associée à une étude thermodynamique des défauts les plus stables ont été entreprises.

III.2. Propriétés électroniques

Les fonctionnelles GGA sont bien connues pour sous-estimer l'énergie de gap DFT, les structures théoriques $SrSn_{0,75}M_{0,25}O_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) ont été réoptimisées en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP implémentée dans le code de calcul Crystal17 et qui est connue pour sa bonne reproduction des gaps des isolants et des semi-conducteurs. La comparaison des deux fonctionnelles montre très peu de variation structurale (voir annexe B).

III.2.1. Structures de bande

Les résultats de l'analyse des structures de bandes pour les deux phases xIn_{Sn} et $xGa_{Sn} = 0,25$ sont reportés sur les figures.9, les composés $xAl_{Sn} = 0,25$ et la phase non dopée sont reportés à titre de comparaison.

Nous notons, que seule la phase non dopée (SSO) a un gap indirect selon la direction $\Gamma \rightarrow U$. En revanche, toutes les phases dopées $SrSn_{0,75}M_{0,25}O_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) possèdent un gap direct au point Γ . Les gaps DFT pour les phases SSO et $SSMO$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) augmentent dans le sens $E_g^{DFT}(Al) = 4,6 \text{ eV} > E_g^{DFT}(Sn) = 4,3 \text{ eV} > E_g^{DFT}(Ga) = 4,2 \text{ eV} > E_g^{DFT}(In) = 4,1 \text{ eV}$. Ces résultats sont en accord avec les valeurs des gaps optiques et leur sens d'évolution en fonction du dopant (figure 7). Ce résultat concordant théorie/expérience valide notre choix de fonctionnelle (B3LYP) pour la reproduction des propriétés optiques, malgré l'échec de la DFT à reproduire les états vacants.

Nous avons montré au chapitre.3, que la substitution de Sn^{4+} par un élément de plus petite taille et plus électropositif comme Al^{3+} induit une augmentation du gap DFT. Cette augmentation est due à deux phénomènes antinomiques qui sont et contre toute attente l'accroissement sensible de la dispersion des états de valence en raison des contractions des liaisons $Sn - O$, couplé à un abaissement du niveau de Fermi. En revanche, l'incorporation d'un élément plus électronégatif que Al^{3+} mais moins électronégatif que Sn^{4+} comme Ga^{3+} ou In^{3+} entraîne une diminution du gap DFT allié à une augmentation de la dispersion des états de valence par rapport à $SrSnO_3$. Même si, cette diminution, peut se justifier par une réduction des interactions électrostatiques ($Sn^{4+}/M^{3+} - O^{2-}$), ces résultats soulèvent quelques incompréhensions, au niveau, en particulier des dispersions qui augmentent lorsqu'on rajoute un élément plus électropositif que Sn .

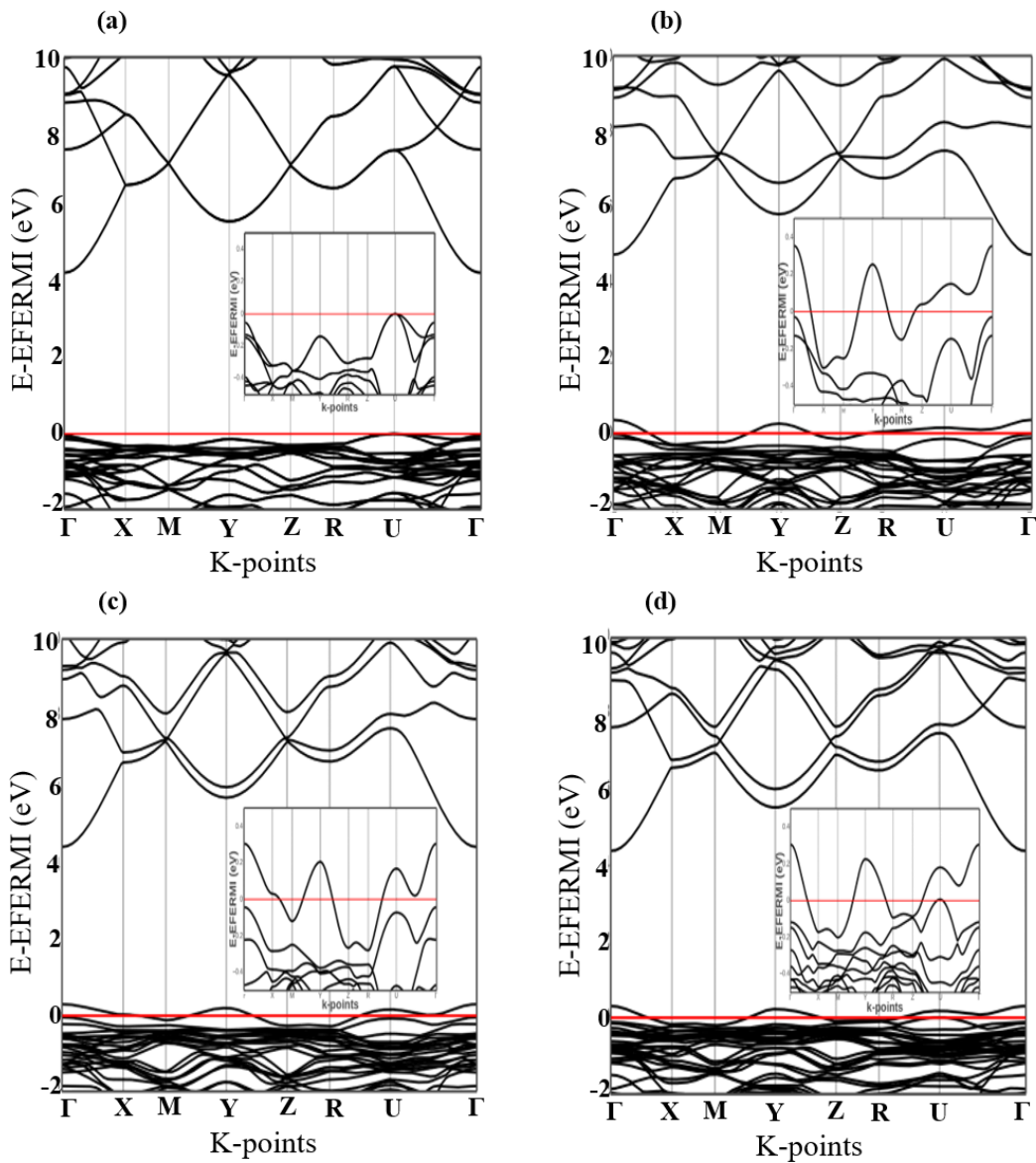


Figure.9 Structures de bandes électroniques des composés et élargies dans une gamme de 1 eV de (a) $SrSnO_3$, (b) $SrSn_{0,75}Al_{0,25}O_3$ (c) $SrSn_{0,75}Ga_{0,25}O_3$ et (d) $SrSn_{0,75}In_{0,25}O_3$.

Pour quantifier ces dispersions, les masses effectives des trous ont été calculées au voisinage du maximum des bandes de valence ($m^* \propto \frac{1}{\partial^2 E}$) en appliquant un ajustement parabolique (approximation polynomiale à l'ordre 3) de l'énergie en fonction du vecteur d'onde dans les différentes directions Γ -X, Y-M, Z-R et U- Γ de la ZBI. Les résultats sont reportés dans le tableau.3 ci-contre.

Tableau.3 Masses effectives associées aux bandes de valences situées au-dessus de E_f et dans les différentes directions de ZBI. Les gaps calculés et expérimentaux des composés $SrSn_xM_{1-x}O_3$ ($x = 0$ et $0,25$; $M = Al, Ga$ et In) sont également reportés.

m_h/m_0	Γ -X	Y-M	Z-R	U- Γ	$\langle m_h/m_0 \rangle$	E_g^{DFT} (eV)	E_g (eV)
<i>SrSnO₃</i>	0,80	0,50	1,76	4,77	1,02	4,3	3,9
<i>SrSn_{0,75}Al_{0,25}O₃</i>	0,62	0,43	0,67	1,34	0,57	4,6	4
<i>SrSn_{0,75}Ga_{0,25}O₃</i>	1,39	0,41	0,73	1,13	0,84	4,2	3,7
<i>SrSn_{0,75}In_{0,25}O₃</i>	0,61	0,23	0,90	1,57	0,58	4,1	3,6

Le tableau.3 montre que les masses effectives sont anisotropes, traduisant des propriétés de conduction différentes en fonction de la direction choisie. Elles sont plus importantes le long de U- Γ qui constitue une direction parallèle du plan (ac), le long des doublets. Les chemins Γ -X, Y-M et Z-R présentent des valeurs de masses effectives inférieures à 1 et donc des propriétés de conduction relativement intéressantes selon ces directions. Quelleque soit la nature du dopant, et faisant abstraction de la direction Γ -X pour Ga , nous constatons une diminution des masses par rapport à la phase non dopée SSO . Ce constat est en parfait accord avec la sensible augmentation de la dispersion des états de valence. Toutefois, nous ne notons pas, pour une direction donnée, de tendance systématique en fonction des éléments chimiques. Nous avons donc choisi de discuter l'évolution de la masse relative moyenne selon les directions de conduction les plus intéressantes Γ -X, Y-M et Z-R (tableau.3). Les valeurs moyennes les plus élevées sont enregistrées pour Sn ($\langle m_h/m_0 \rangle = 1,02$) suivi de Ga ($\langle m_h/m_0 \rangle = 0,84$), cette diminution ne corrobore pas complètement avec des spectres confondus en NIR pour ces deux composés. Les valeurs calculées pour In ($\langle m_h/m_0 \rangle = 0,58$) et Al ($\langle m_h/m_0 \rangle = 0,57$) sont plus faibles mais étonnement identiques. Cette coïncidence pourrait justifier des énergies de transitions proches en NIR et donc les spectres de transmittance confondus pour $SSAO$ et $SSIO$.

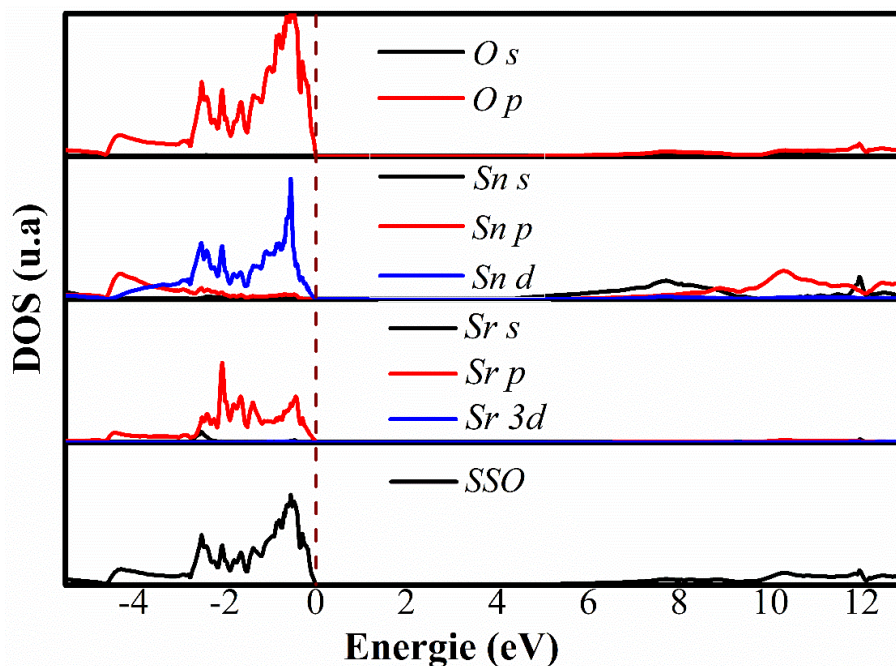
Rappelons que l'augmentation de la dispersion (diminution des masses effectives) dans le cas de Al , a été attribuée à la contraction structurale qui fait accroître le caractère covalent des liaisons $Sn - O$. Pour Ga , la faible diminution de la masse moyenne peut aussi être justifiée par un léger raccourcissement des liaisons $Sn - O$ et une légère ouverture des angles (tableau

1). Cependant cette explication n'est plus légitime dans le cas de In , puisque les distances $Sn - O$ modélisées augmentent globalement en concomitance avec une fermeture des angles $M/Sn - O - Sn$ ce qui, en premier abord, va à l'encontre de l'augmentation de la covalence de la liaison. Dans le cas de In , l'origine de l'augmentation de la dispersion des états n'est pas encore comprise à ce stade et nécessite une analyse fine de la liaison chimique. Les signatures optiques similaires enregistrées pour SSO et $SSGO$ en NIR et non reproduites pas les variations des valeurs de masse peuvent être attribuées à notre modèle théorique qui présenterait une composition xGa_{Sn} théorique surestimée par rapport à la réalité. Néanmoins et au regard de tous ces résultats, nous pouvons considérer que la masse effective moyenne est un descripteur très pertinent pour évaluer l'évolution des transitions dans le proche infrarouge.

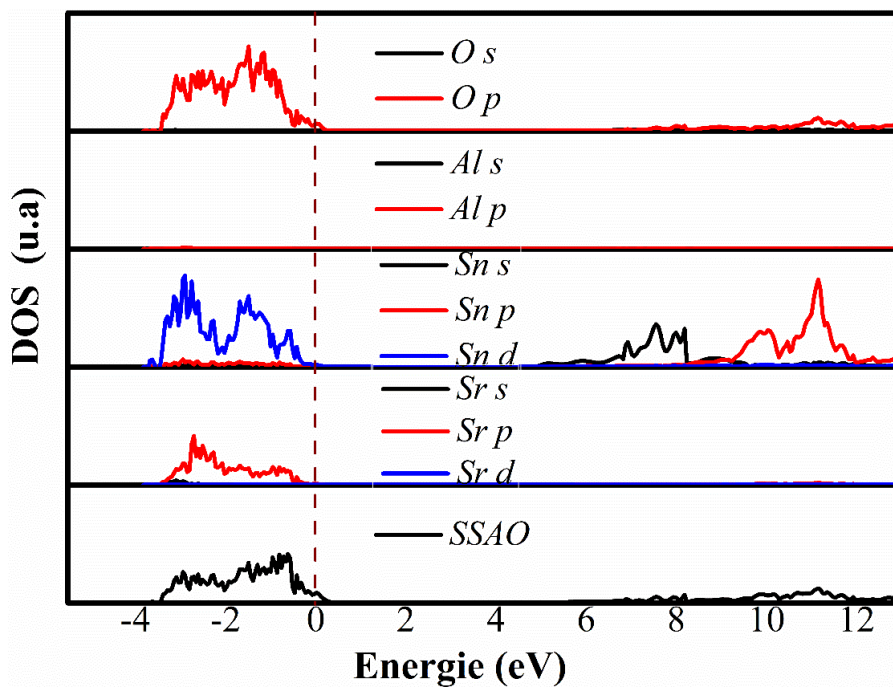
III.2.2. Densités d'états électroniques et Fonction de localisation électronique (ELF)

Pour comprendre la nature des liaisons chimiques et plus particulièrement le comportement de In , les projections partielles de la densité des états sur les atomes Sr, Sn, M ($Al, Ga \text{ et } In$) et O pour les phases SSO et $SSMO$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) ainsi que les DOS totales (noires) sont reportées en figure.11. L'analyse de ces courbes montre que la bande de l'oxygène dans les composés dopés, a changé d'allure où, plus particulièrement :

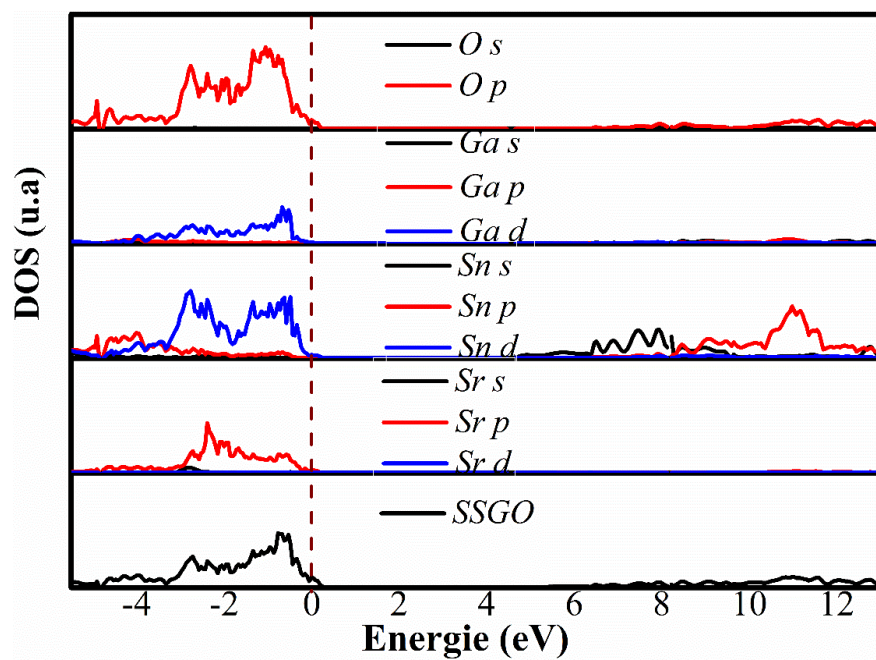
(a)



(b)



(c)



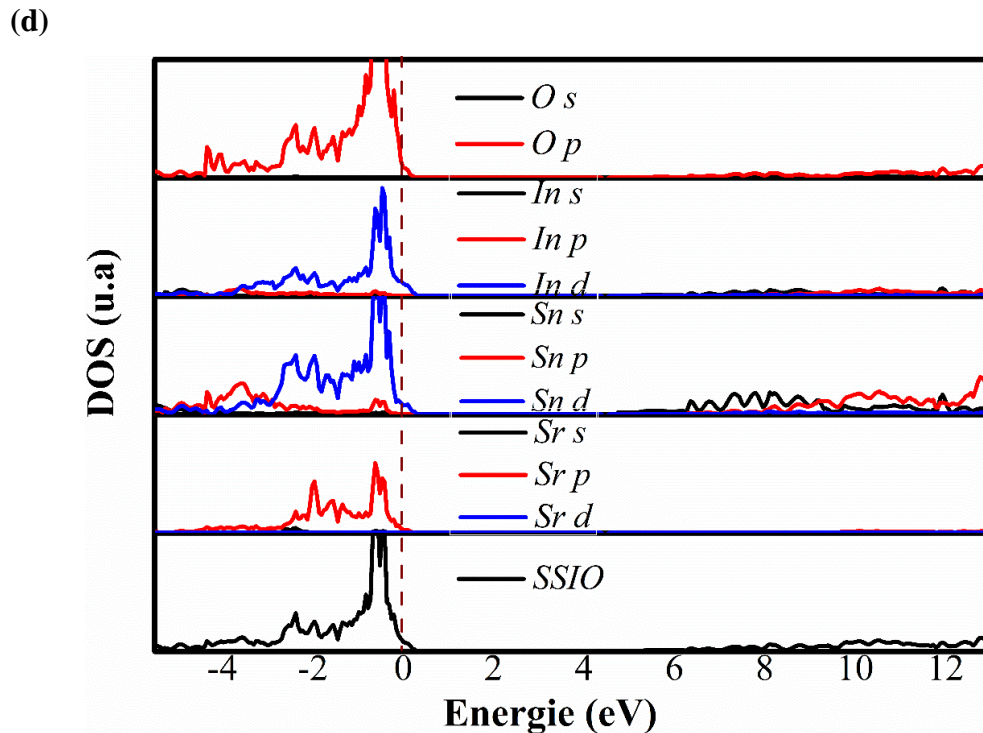


Figure. 11. Densité d'états électroniques totales et partielles des composés (a) $SrSnO_3$, (b) $SrSn_{0,75}Al_{0,25}O_3$ (c) $SrSn_{0,75}Ga_{0,25}O_3$ et (d) $SrSn_{0,75}In_{0,25}O_3$.

✓ $SrSn_{0,75}Ga_{0,25}O_3$ présente une DOS totale très similaire à celle de $SrSnO_3$ avec la bande de valence majoritairement dominée par les orbitales $2p$ des atomes d'oxygène. Tandis que, la bande de conduction est principalement occupée par les orbitales $5s$ des atomes Sn^{4+} . Comme dans SSO , nous remarquons la présence des états associés aux atomes Sn et Ga , principalement d , au-dessus du niveau de Fermi, reflétant un recouvrement $Sn/Ga - O$. Toutefois la bande de valence est légèrement plus large dans le cas de Ga , ce qui va dans le sens de la légère augmentation de la covalence du réseau et la diminution des valeurs des masses effectives. Ce dernier point est conforté par les analyses topologiques ELF qui ne présentent pas de bassin de localisation le long de la liaison $Ga - O$ (figure 12.a).

✓ $SrSn_{0,75}In_{0,25}O_3$ révèle une bande de valence essentiellement formée par les orbitales $2p$ de l'atome d'oxygène, avec une proportion d'état $In(4d)$ non négligeable. La bande de conduction est quant à elle développée sur les orbitales $5s$ des atomes Sn^{4+} . Les similitudes observées entre les projections $In(d)$ et $O(2p)$, en dessous du niveau de Fermi, confirme une forte hybridation $p-d$ qui est probablement à l'origine de l'augmentation des dispersions de

bande enregistrées pour ce composé. L'absence de bassin ELF le long de la liaison In-O confirme la nature délocalisée de cette dernière (figure 12.b).

✓ Les bandes de valence de tous les composés montrent une participation des états p de Sr, cette contribution est légèrement plus importante dans le cas In . Ces résultats prouvent que la liaison $Sr - O$ n'est pas purement ionique mais plutôt iono-covalente et donc que le Sr n'est pas formellement $2+$.

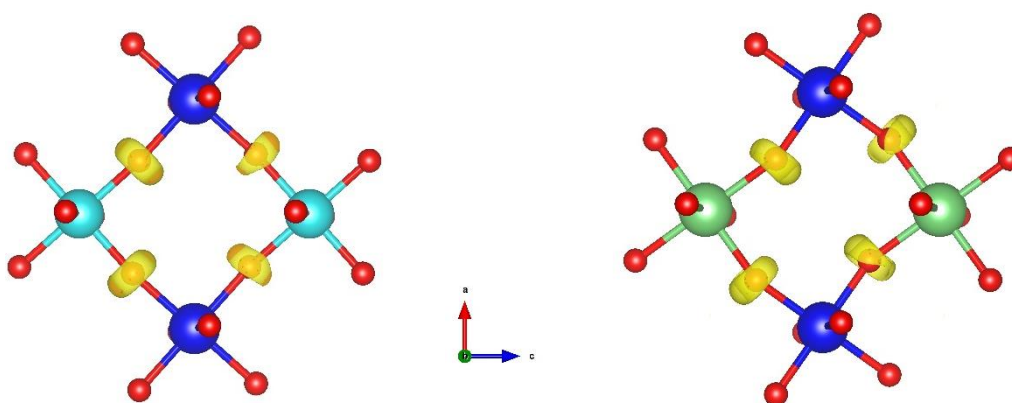


Figure.12 Analyse topologique ELF (ELF=0,84) dans le plan (ac) de
 (a) $SrSn_{0,75}Ga_{0,25}O_3$ et (b) $SrSn_{0,75}In_{0,25}O_3$.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus au chapitre précédent, nous concluons que la bande de valence des phases non dopées SSO et dopées $SSAO$, $SSGO$ et $SSIO$ est majoritairement occupée par les orbitales $O(2p)$, avec une contribution des orbitales d des métaux, particulièrement non négligeable dans le cas de In . Une participation des orbitales p de Sr est également relevée. La bande de conduction est de même nature quelle que soit la nature du dopant, elle est principalement localisée sur les orbitales $5s$ des atomes Sn^{4+} .

En conclusion, la substitution de Sn^{4+} par un cation M^{3+} ($Al, Ga \text{ et } In$) induit un déplacement du niveau de Fermi à l'intérieur de la bande de valence. Le haut de cette bande est alors partiellement vidé, entraînant la création de trous majoritairement oxygène plus au moins hybridés avec les orbitales $M(d)$.

En accord avec le spectre d'absorption, la modélisation théorique des propriétés électroniques de la phase mère $SrSnO_3$ et celle des nouvelles phases $SrSn_{0,75}M_{0,25}O_3$ nous

amène à conclure que les transitions électroniques intra-bande de basse énergie observées en proche IR sont attribuées à un dopage de type p et la similitude des spectres de Al et In est attribuée à des origines différentes.

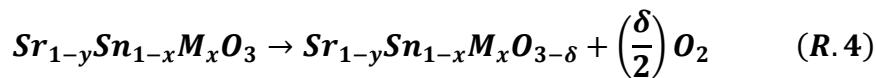
Les propriétés de transport remarquables obtenues pour Al , sont provoquées par l'insertion d'un atome Al^{3+} plus petit que Sn^{4+} , entraînant une contraction structurale, et par la suite une augmentation de l'hybridation des orbitales $Sn-O(2p)$. *Ces propriétés sont donc dûes à un effet indirect du substituant.*

Dans le cas de In , nous n'avons pas constaté de contraction de maille, bien au contraire les distances de liaison $Sn - O$ augmentent malgré un accroissement de la dispersion des états de valence. Cette augmentation de la covalence, recherchée pour stabiliser ce type de matériau, a été attribuée à la présence des états $In(d)$ au niveau de Fermi qui se recouvrent avec les orbitales $O(2p)$. *L'amélioration des propriétés est attribuée à un effet direct cette fois-ci du substituant.*

Enfin et comme dans le cas de Al , une étude thermodynamique a été entreprise pour confirmer la stabilité de ce dopage p .

IV. Modélisation des propriétés thermodynamiques des phases $SrSn_xM_{1-x}O_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$)

Pour identifier le type des porteurs de charges prédominants dans nos matériaux, nous avons considéré la réaction chimique suivante et l'énergie libre qui lui est associée :



avec $M = Ga \text{ et } In$, pour $V_{Sr} = 0$ et $V_{Sr} = 0,0625$

$$\delta = 0,0625 \quad \text{et} \quad 0 \leq x \leq 0,0625$$

Avec $\Delta_r(\Delta G) = \Delta_r G_{Sr_{1-y}Sn_{1-x}M_xO_{3-\delta}} + \left(\frac{\delta}{2}\right) \Delta_r G_{O_2} - \Delta_r G_{Sr_{1-y}Sn_{1-x}M_xO_3}$ (EQ.4)

En considérant un équilibre entre les charges formelles de chaque élément chimique, l'analyse de la réaction (R.4) nous permet d'établir une relation entre les variables y, x et δ (avec y et x : taux de V_{Sr} et de M^{3+} et δ : ratio de dégazage), cette relation vaut $2y + x = 2\delta$. Le nombre de trous disponibles par unité formulaire (u.f.) est égal à $= 2y + x$

(ou $\frac{2y+x}{3}$ /oxygène) et le nombre d'électrons par u.f. correspond à 2δ (ou $\frac{2\delta}{3}$ /oxygène) .

Pour une valeur fixée de $\delta = 0,0625$, l'équilibre entre les charges positives et négatives est atteint pour un nombre de trous de 0,041/Oxygène. Cette valeur, qui correspond à la limite n/p, est définie par un trait vertical sur les figures 13 (a) et 13 (b). Dans la région « n », les porteurs de charges majoritaires sont les e-, dans la région « p », ce sont les trous.

L'axe x_2 , représenté en haut sur les deux figures, correspond à la corrélation entre la composition xM_{Sn} et le nombre de trous/oxygène, pour $V_{Sr} = 0$ (échelle noire) et $V_{Sr} = 0,0625$ (échelle rouge).

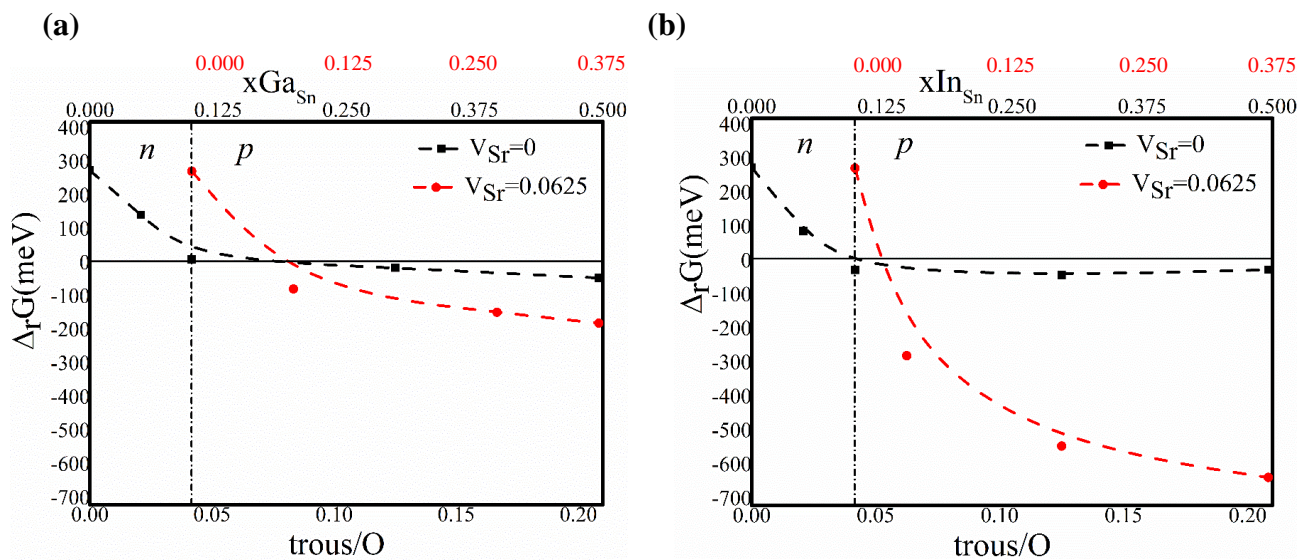


Figure.13 Domaine de stabilité du comportement *p* et *n* des phases (a) $SrSn_{1-x}Ga_xO_3$, (b) $SrSn_{1-x}In_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,625$) en fonction du nombre des porteurs de charges (trous/O) pour $V_{Sr}=0$ et $V_{Sr}=0,0625$.

L'analyse de ces deux courbes montre que :

✓ Contrairement à *Al*, les courbes en noir ($V_{Sr}=0$) et en rouge ($V_{Sr}=0,0625$) de *Ga* et *In* ne sont pas confondues (figure.13) ; en d'autres termes, les trous issus de V_{Sr} et ceux issus de la substitution xM_{Sn} ($M = In \text{ et } Ga$) ne sont pas identiques, ce résultat est en accord avec la nature de liaison $Ga/In - O$ qui est assez différente de $Sr - O$.

✓ En l'absence de défaut de Sr , les deux courbes noires sont similaires et le dégazage n'est favorable qu'à partir d'environ 0,08 trous/oxygène pour Ga et 0,045/trous par oxygène pour In (région où le matériau est de type p). Nous pouvons toutefois remarquer que ces courbes restent proches de 0, ceci permet de prévoir qu'en l'absence de défauts de Sr , ceux d'oxygène ne sont probablement pas stables. Notons que, le dégazage serait encore moins favorisé si l'on considère un taux de δ plus grand ($\delta > 0,0625$).

✓ En présence de lacunes de strontium et d'oxygène de 0,0625, le dégazage en présence de Ga n'est stabilisé qu'à partir de 0,08 trous/oxygène (idem que pour $V_{Sr}=0$). Comme dans le cas de Al , le défaut d'oxygène, n'engendrerait pas une modification du type de substitution qui reste p . Pour un taux de défaut d'oxygène plus grand, les courbes seront déplacées vers le haut et le dégazage serait encore moins favorable.

✓ En présence de V_{Sr} , le dégazage n'est pas favorable dans le cas de l' In jusqu'à un nombre de trous d'environ 0,052/oxygène, Cependant dans cette région, les porteurs de charges majoritaires sont les trous, donc notre matériau est bien de type p .

✓ Pour un même taux de $V_{Sr} = 0,0625$, nous remarquons que la courbe de dégazage de In est plus basse que celle de Ga . Ce point est probablement corrélé à l'énergie de cohésion des deux matériaux qui est plus faible dans le cas de In , en raison de son rayon plus élevé provoquant l'expansion du volume et des liaisons dans ce matériau. Il est aussi relié aux interactions $Sr - O$, plus importantes dans le cas de In que dans le cas de Ga d'après les DOS, qui dès lors où des lacunes de Sr sont créés, font déstabiliser le réseau d'oxygène. Ces résultats thermodynamiques, laisse entrevoir qu'il est intéressant de synthétiser une phase $SSIO$ qui est dépourvu de lacunes de Sr .

Les confrontations des différentes techniques de caractérisation, les mesures optiques et les calculs DFT, nous emmènent à conclure, que les transitions électroniques observées pour xGa_{Sn} et $xGa_{Sn} = 0,2$ en proche infrarouge, sont bien attribuées à une substitution de type p et donc à des transitions intra-bandes maintenant développées sur les liaisons $M/Sn - O$ et non plus sur les doublets non liants de l'oxygène. Ces interactions $M - O$ liantes au niveau de Fermi devraient pouvoir permettre la délocalisation des trous nouvellement formés et éviter ainsi la formation d'espèces radicalaires instables.

Enfin, les légères augmentations de l'intensité du continuum d'absorption en proche IR avec les taux de substituant xIn_{Sn} et xGa_{Sn} sont dûe à l'accroissement de la concentration des porteurs de charges (trous) lors de la substitution comme le montre les figures 14. Notons que ces accroissements sont moins marqués que dans le cas Al en raison des compositions qui sont ici plus faibles ($x=0,3$).

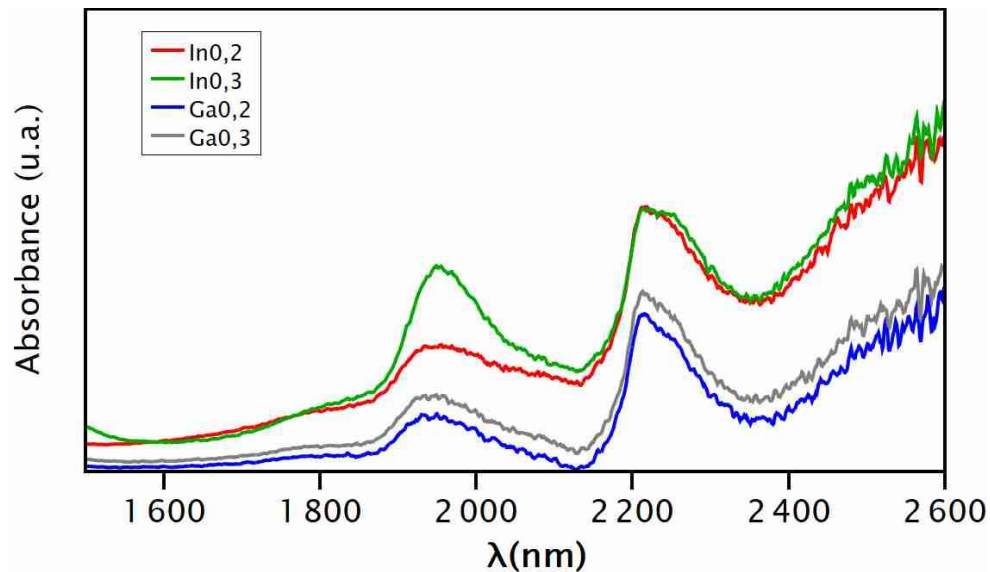


Figure.14 Elargissement du spectre d'absorbance dans la gamme proche infrarouge [1400-2600 nm] des composés $SrSn_{1-x}Ga_xO_3$ et $SrSn_{1-x}In_xO_3$ avec ($x = 0,20$ et $0,30$).

L'augmentation du continuum de transitions avec le ratio xGa_{Sn} , même si elle est faible, conforte que la liaison $Ga - O$ est légèrement plus covalente que la liaison $Sn - O$. Des compositions supérieures sont toutefois indispensables pour confirmer ce point.

Comme dans le cas de Al, des synthèses de type couches minces sont à envisager pour quantifier les propriétés de conduction de ces matériaux.

Références Bibliographiques

- 1 A. Kumar, A. S. Verma and S. R. Bhardwaj, *Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxides*.
- 2 G. L. Lucena, J. J. N. Souza, A. S. Maia, L. E. B. Soledade, E. Longo, A. G. Souza and I. M. G. Santos, *Cerâmica*, 2013, **59**, 249–253.

Conclusion générale

Cette thèse a été accomplie dans le cadre d'une collaboration entre l'université de Tunis El Manar et l'université de Montpellier. Elle a été consacrée au développement des nouveaux oxydes transparents conducteurs (TCO) de type p à base de stannate ($SrSnO_3$) substitués par des métalloïdes *Al, Ga et In*.

Mes travaux de recherches englobaient deux parties ayant nécessité des compétences distinctes, une partie relative à la synthèse et à la caractérisation expérimentale et une autre partie se rapportant à la modélisation théorique des propriétés physico-chimiques en théorie de fonctionnelle de la densité. L'objectif de ce projet Huber Curien est de comprendre l'impact du dopage/substitution sur les propriétés macroscopiques, particulièrement structurales et optoélectroniques afin de pouvoir les moduler et d'orienter ensuite la synthèse vers de nouveaux matériaux encore plus performants.

Nous avons entamé ce travail par une présentation bibliographique générale sur la situation actuelle des oxydes transparents et leurs principales propriétés qui sont la transparence dans le visible et la conduction électrique. Nous avons également mis l'accent sur la raison principale qui freine leur mise en œuvre et qui est essentiellement attribuée à la nature

intrinsèque des oxydes ainsi que la présence d'états localisés au niveau de Fermi qui se recombinent lors de la synthèse et empêchent toute stabilisation de matériau de type p . Pour aboutir à ces résultats, les consignes présentées dans la littérature concluent pour la plupart, qu'il faut moduler les états de valence pour accroître leurs dispersions afin de pouvoir délocaliser facilement les trous nouvellement formés. Partant de ce constat et le fait que le dopage n'affecte que très faiblement la structure électronique, nous avons privilégié la substitution. Nous nous sommes intéressés particulièrement à la phase isolante $SrSnO_3$ (ABO_3) en raison de sa transparence dans le visible ($E_g > 4$ eV). Comme tout matériau pérovskite, il est possible de moduler ses propriétés macroscopiques en jouant sur la substitution /dopage des sites A ou B. Pour aboutir à la propriété de conduction électronique tant recherchée, nous avons opté pour la modification de la liaison la plus « covalente » du système $Sn - O$ et donc la substitution de Sn^{4+} par des atomes moins donneurs d'électron comme les métalloïdes M^{3+} .

Pour élaborer nos nouveaux matériaux pérovskites p $SrSn_{1-x}M_xO_3$ substitués par des éléments de la colonne 13 ($M = Al, Ga$ et In) à différentes compositions, nous avons entrepris une démarche qui consistait, dans un premier temps, à évaluer de point de vue *ab initio*, leurs propriétés thermodynamiques et ainsi leur faisabilité. Les résultats probants obtenus, suite à la modélisation des diagrammes de phase nous ont incité à franchir l'étape de synthèse.

La synthèse a été entreprise à des compositions $x \leq 0,5$ via une réaction solide-solide et à température de $1300^\circ C$. Les mesures DRX, MEB-EDX, IR et Mössbauer, nous ont permis, d'une part, de confirmer l'incorporation des substituants M^{3+} dans le site Sn^{4+} , cristallisant dans une maille iso-structurale à $SrSnO_3$ ($Pnma$) et un domaine de solution solide jusqu'à au moins $x = 0,3$. Et d'autre part de révéler la formation de phases déficitaires en strontium. Pour $xAl_{Sn} = 0,5$ de nouveaux pics apparaissent dans le diffractogramme et pouvant être attribuer à un nouvel polymorphe cristallin de structure cubique, plus stable que la phase orthorhombique ou encore à une limite atteinte de solution solide.

Les mesures des propriétés optiques ont été, par la suite, entreprises et confrontées aux modélisations *ab initio* des propriétés électroniques et thermodynamiques des défauts, afin de confirmer la stabilité de ces nouvelles pérovskites de type p .

Les mesures d'absorbance en UV-VIS-NIR des phases $SrSn_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga$ et In) ont montré le maintien des propriétés optiques de notre phase pure SSO

initialement transparente avec une augmentation du gap optique en fonction de la composition Al_{Sn} telle que $E_g(xAl_{Sn} = 0) > E_g(xAl_{Sn} = 0,25) > E_g(xAl_{Sn} = 0,5)$ et du substituant pour la composition $xM_{Sn}=0,2$ $E_g(Al) > E_g(Ga) > E_g(In)$.

La zone proche infrarouge met en exergue des transitions électroniques jamais reportées pour la phase mère $SrSnO_3$. Étonnamment, un comportement identique est observé quel que soit le métalloïde avec toutefois une amplitude de continuum (de transition) qui augmente en fonction de la nature du substituant et de son ratio x . Ces résultats extrêmement encourageants, convergent vers un type identique de substitution à savoir n ou p .

Pour comprendre et déterminer l'origine de ces transitions, une comparaison entre l'étude théorique et l'étude expérimentale a été nécessaire. Une analyse détaillée des structures électroniques de nos matériaux a été entreprise en faisant appel aux structures de bandes, aux courbes de densité d'état, de masses effectives et aux fonctions de localisation électronique et de Fukui.

Nos calculs reproduisent fidèlement l'évolution expérimentale des gaps optiques et montrent en outre la formation de trous dans les bandes de valence qui voient leurs dispersions augmenter en fonction du taux x et de la nature du substituant.

L'augmentation des dispersions de ces états, pour un élément Al^{3+} moins électronégatif que Sn^{4+} , s'explique par sa taille, qui est plus petite, provoquant un raccourcissement des distances $Sn - O$ et une contraction du réseau, optimisant de ce fait les recouvrements inter-atomiques pour cette phase. L'augmentation de la covalence du réseau In n'est pas due à une contraction du réseau, bien au contraire, mais à la présence d'orbitales d au niveau de Fermi qui se recouvrent avec les orbitales p de l'oxygène. Ces résultats nous permettent de comprendre la raison de l'observation d'une signature optique identique pour Al et In dans la zone NIR, dont l'origine est toutefois différente ; elle est indirectement due à Al dans le cas de $SSAO$ et directement impactée par In dans $SSIO$.

Le gallium montre également une légère augmentation de la covalence de la liaison, cependant le fait qu'il ait une réponse optique quasi-identique à la phase mère est dû probablement à une composition théorique surestimée par rapport la phase expérimentale. D'ailleurs nous avons remarqué que lorsque xGa_{Sn} augmente, les transitions en NIR augmentent.

Pour confirmer la nature p de ces éléments, une modélisation thermodynamique des défauts les plus probables a été entreprise sur $SrSnO_3$ et les phases substituées

$Sr_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$). Cette étude nous a permis de conclure que nos matériaux présentent bien un comportement de type p , en raison de la probabilité d'occurrence des défauts de Sr , y compris pour la phase $SrSnO_3$ à laquelle se rajoutent les trous véhiculés par la substitution xM_{Sn} . Une sous-stœchiométrie en oxygène est toutefois possible mais ne devrait pas impacter la nature p de nos matériaux.

Ces résultats prometteurs illustrent l'intérêt de la substitution chimique d'un élément M^{3+} ($x \geq 0,1$) dans le site de Sn^{4+} au lieu du dopage ($0 \leq x \leq 0,1$) pour résoudre le problème courant de la stabilité thermodynamique des trous d'oxygène dans la bande de valence.

D'autres compositions devraient être considérées pour définir le domaine de solubilité xM_{Sn} maximal et déterminer les rapport xM_{Sn} /propriétés macroscopiques optimales pour chaque substituant.

Pour quantifier l'amélioration des propriétés de transport de ces matériaux, des mesures de conductivité devraient être entreprises et la synthèse en couches minces de ces nouvelles pérovskites de type p $Sr_{1-x}M_xO_3$ ($M = Al, Ga \text{ et } In$) devrait être envisagée.

Enfin, les résultats obtenus pour Al et In , nous amène à conclure que pour améliorer encore plus les propriétés de ces matériaux, il faudra choisir un substituant qui présente à la fois un rayon ionique petit et des orbitales d suffisamment bien positionnées pour renforcer le recouvrement avec les orbitales $O(2p)$.

Annexe A

- *Le décalage de Burstien-Moss*

L'effet Moss-Burstein résulte du principe d'exclusion de Pauli, il est considéré dans les semi-conducteurs, comme un déplacement du niveau de Fermi dans la bande de conduction pour un dopage de type n (un décalage de Burstein négatif) ou dans la bande de valence pour un dopage de type p (un décalage de Burstein positif). Dans les deux cas, l'écart de la bande interdite mesurée entre les sommets de la bande de valence et les états inoccupés dans la bande de valence, augmente et est défini comme suit : Bande interdite mesurée = Bande interdite réelle + |décalage de Moss-Burstein| (comme illustré sur la figure.1A). Par conséquent, le gap mesuré, en dopage n ou p , sera déplacé vers les hautes énergies (« blueshift »).

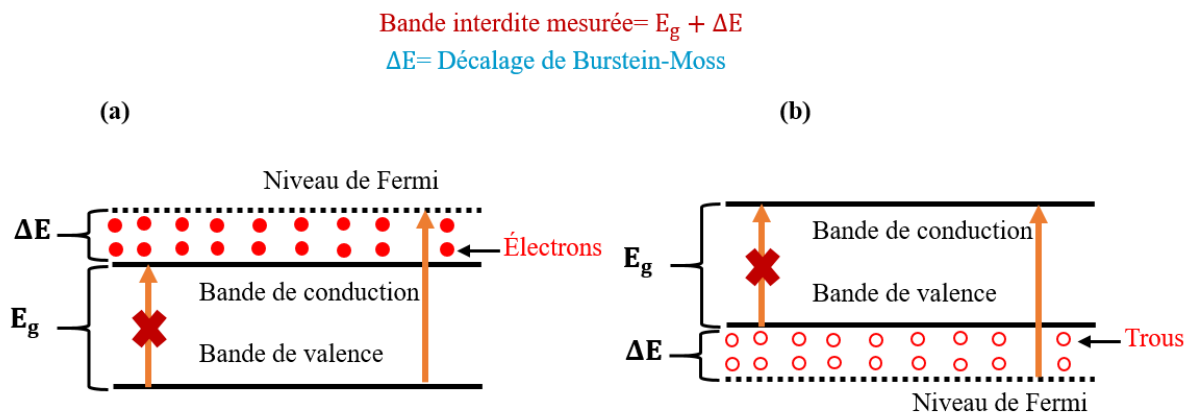


Figure.1A. (a) Schéma de principe d'un décalage négatif de Burstein-Moss et d'un (b) décalage positif de Burstein-Moss.

Annexe B

Selon les propriétés physiques recherchées ou la nature du système étudié, ainsi que la précision que l'on souhaite obtenir, il existe une grande variété de programmes de chimie théorique, faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité, capable de décrire les systèmes périodiques. Chacun de ces programmes possède ses avantages et ses inconvénients. Dans ce travail, nous avons opté pour deux codes de chimie quantique : le code Vienne Ab initio Software Package (VASP) développé par Kresse et Hafner¹⁻⁵ et le code CRYSTAL17.⁶

La différence principale entre ces deux programmes réside dans leur manière de décrire la fonction d'onde atomique de départ. VASP traite cette fonction comme une superposition de pseudo-potential, ici PAW (Projector Augmented Wave), associé à des fonctions d'onde planes alors que CRYSTAL17 utilise des bases localisées tous-électrons de type gaussienne.

- [Ondes planes](#)

L'utilisation de fonctions de type ondes planes (PW : plane wave) permet d'écrire les fonctions de KS décrites au chapitre II ($\rho(r) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})$), comme une combinaison linéaire d'onde planes sous la forme de $\psi_i(r) \propto \sum_k c_{i\vec{G}} e^{i\vec{G}r}$, où $c_{i\vec{G}}$ correspondent aux différents coefficients associés à chaque onde plane, cette sommation porte sur l'ensemble des vecteurs \vec{G} de la zone réciproque. Le caractère délocalisé de ce type de base rend son utilisation, dans les systèmes périodiques, assez efficace et assez répandu. Cette somme infinie est

généralement tronquée en imposant une énergie cinétique limite ($\frac{-\hbar^2 G_{seuil}^2}{2m}$). Cette énergie, appelée énergie de coupure (E_{cut}), doit être suffisamment grande pour reproduire les propriétés macroscopiques de notre cristal. Toutefois, une très large valeur de E_{cut} , ferait augmenter considérablement le temps de calcul ; un compromis entre coût et précision reste donc à trouver.

- Pseudo-potentiel PAW

Du fait de leurs caractères délocalisés, les ondes planes sont inaptes à décrire les fortes oscillations dans la région proche du noyau. Ce type de base est communément couplé à l'utilisation de pseudo-potentiels permettant de reproduire, à moindre coût, les brusques variations dans cette région. Cette méthode consiste à décomposer la fonction d'onde en deux parties : une région de cœur et une région de valence. L'approche pseudo-potentiel permet de substituer la fonction d'onde de cœur et le potentiel de cœur par des fonctions simplifiées comme schématisé ci-contre :

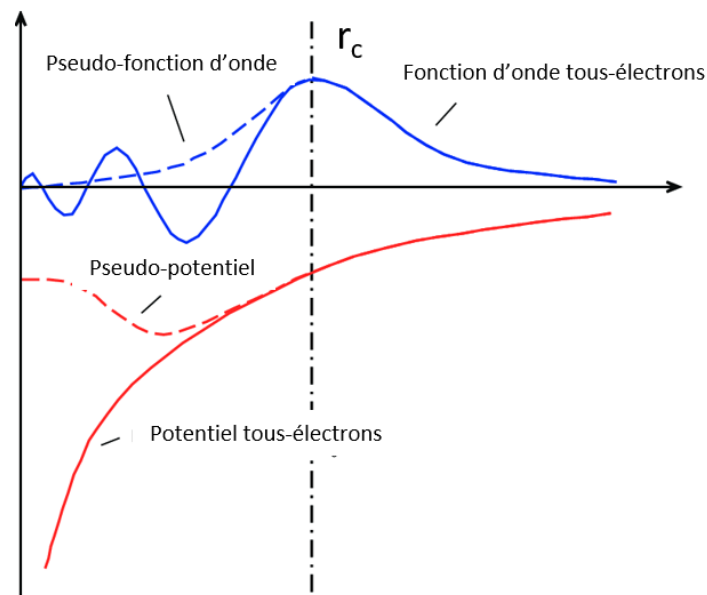


Figure 1B : Illustration de l'approche pseudo-potentiel : pour un rayon $< r_c$, la fonction d'onde et potentiel de cœur sont remplacés par des fonctions lissées (pseudo).

L'utilisation de pseudo-potential peut parfois entrainer des imprécisions de calcul dues à la non-prise en compte des fines variations dans la région du noyau. Ce point peut être contourné par l'utilisation de pseudo-potential de type PAW (Projector Augmented Wave).

Le formalisme PAW allie l'avantage des pseudo-potentiels, à ceux des bases tous-électrons à travers une procédure de transformation linéaire. Ce type de pseudo-potential permet de décomposer la région de cœur en différentes régions (différentes fonctions) :

$$|\psi_c\rangle = |\psi_c^{PS}\rangle - |\phi_c^{PS}\rangle + |\phi_c\rangle$$

Où $|\psi_c^{PS}\rangle$, $|\phi_c^{PS}\rangle$ et $|\phi_c\rangle$ sont respectivement la pseudo-fonction d'onde de cœur identique à la fonction de cœur réelle, la pseudo-fonction d'onde partielle des états de cœur et la fonction d'onde tous-électrons du potentiel du cœur. Cette manière de décomposer permet de reproduire tous les nœuds de la région de cœur.

- Bases localisées

Les fonctions d'onde de KS ψ_i sont décomposées en utilisant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, cette approximation LCAO permet de réécrire la fonction d'onde monoélectronique comme suit :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \chi(\vec{r}j)$$

où C_{ij} correspondent aux coefficients des orbitales atomiques χ_j dans la fonction d'onde moléculaire ψ_i .

La particularité des fonctions atomiques réside dans le fait qu'elles décroissent exponentiellement en fonction de la distance (r). Les fonctions gaussiennes s'écrivant comme $g(r) \propto e^{-\alpha r^2}$ permettent de mimer ce comportement, en plus de faciliter le calcul des intégrales biélectroniques. Toutefois une seule gaussienne ne permettra pas une reproduction fidèle de la fonction d'onde atomique. L'idée est de développer cette dernière sur une base de combinaison linéaire de plusieurs gaussiennes qui se développe comme suit :

$$\chi_j(GTO) = \sum_k d_{kj} g_k \propto \sum_k d_{kj} e^{-\alpha r^2}$$

α est un exposant positif. Cette somme est appelée contraction et d_{kj} correspondent aux coefficients de contraction associés à chaque gaussienne.

La nomenclature associée, par exemple, à une base double-zeta (DZ) est la suivante N- $n_a n_b G$ où le trait d'union sépare les fonctions de cœur de celles de valence et N désigne le nombre de gaussiennes primitives utilisées pour décrire la seule gaussienne de cœur.

Les fonctions de valence sont décrites par deux gaussiennes. La première correspond à une contraction de n_a gaussiennes primitives et la seconde à n_b gaussiennes primitives. Notons que n_b est généralement égal à 1. Il est également possible d'inclure des fonctions de diffusion notées (+) ou des fonctions de polarisation notées (*).

L'avantage de ce type de fonctions d'ondes réside dans la reproduction de l'aspect « local » des liaisons chimiques. En contrepartie, elles font appel à plusieurs paramètres et sont donc relativement coûteuses par comparaison aux fonctions de type ondes planes couplées aux pseudopotentiels PAW.

- [Validation des paramètres de calculs](#)

Afin de valider notre choix de fonctionnelles et bases (PW, tous-électrons), nous avons commencé notre étude par une optimisation géométrique de la phase pure $SrSnO_3$ et comparé nos résultats aux structures expérimentales disponibles. Pour effectuer ce benchmark, nous avons considéré des fonctionnelles de types GGA : PBE et PBEsol et hybride B3LYP. Une énergie de coupure de 600 eV a été utilisée pour tronquer le nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes électroniques dans le code VASP. Les fonctions gaussiennes (tous-électrons) de type 976633-111G* (TZP)⁷, 97654-11G* (DZP),⁸ 86-21G* (DZP),⁹ 86-4111G* (QDZ),¹⁰ 976631-311G* (TZP)¹¹ et 8-411G* (TZP)¹² ont été employées pour décrire les atomes *Sn, Sr, Al, Ga, In et O* dans le code CRYSTAL17. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau.1E.

Tableau.1E Paramètres structuraux optimisés et expérimentaux des composés $SrSnO_3$ (*SSO*).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)	$\langle Sn - O \rangle$ (Å)	$\langle O - O \rangle$ (Å)
SrSnO₃-PBE	5,814	8,185	5,781	275,44	2,09	2,98
(PW-PAW) (%)	(1,9)	(1,5)	(1,2)	(4,6)	(1,9)	(3)
	(1,8)	(1,4)	(1,3)	(4,6)	(1,9)	(3)
SrSnO₃-PBEsol	5,747	8,091	5,717	265,87	2,07	2,95
(PW-PAW) (%)	(0,7)	(0,3)	(0,1)	(1,2)	(0,9)	(2)
	(0,6)	(0,3)	(1,2)	(1,1)	(0,9)	(2)
SrSnO₃-PBE	5,807	8,141	5,765	272,52	2,08	2,94
(Bases localisées-tous électrons)	(1,8)	(0,9)	(0,9)	(3,5)	(1,4)	(1,7)
(%)	(1,7)	(0,9)	(1)	(3,6)	(1,4)	(1,7)
SrSnO₃-B3LYP	5,788	8,129	5,738	269,99	2,07	2,93
(Bases localisées-tous électrons)	(1,4)	(0,8)	(0,5)	(2,7)	(0,9)	(1,3)
(%)	(1,4)	(0,8)	(0,6)	(2,7)	(0,9)	(1,3)
Exp¹³	5,704	8,064	5,711	262,689	2,05	2,89
Exp¹⁴	5,709	8,067	5,705	262,781	2,05	2,89

La comparaison des paramètres structuraux optimisés avec ceux reportés dans la littérature^{13,14}, montre que toutes les fonctionnelles reproduisent assez fidèlement les propriétés structurales de la phase *SSO* avec une erreur relative inférieure globalement à 5%. Toutefois les calculs PW-PAW-PBEsol ainsi que Bases localisées-tous électrons-B3LYP reproduisent mieux le volume. Pour des raisons de coût évident, la fonctionnelle PBEsol a été choisie pour rationaliser les propriétés thermodynamiques qui ont nécessité l'utilisation de super-maillages.

Cependant, ce type de fonctionnelle sous-estime l'énergie de gap ($E_{DFT}^{PBEsol}(SSO) = 1,97 \text{ eV}$ et $E_g^{exp}(SSO) = 3,9 \text{ eV}$). S'agissant donc de comprendre la structure électronique des semi-conducteurs et particulièrement les propriétés optiques, nous avons préféré la fonctionnelle hybride B3LYP implémentée dans le code CRYSTAL17 couplée à des bases tous-électrons.

Annexe C

- [Module Basin Hopping et modélisation des propriétés thermodynamiques](#)

Pour explorer de manière la plus efficace possible la surface d'énergie potentielle (SEP) et de s'assurer d'aboutir à la structure la plus probable aux différentes compositions xM_{Sn} ($M = Al, Ga \text{ et } In$), nous avons utilisé le code Basin Hopping adapté aux systèmes périodiques.¹⁵ Ce module adopte une approche aléatoire autorisant une exploration complète de l'espace des phases. Il permet, à partir d'une structure initiale de taille suffisamment grande, d'appliquer des déplacements aléatoires d'atomes, couplés ou non à des permutations, pour pouvoir construire un ensemble de nouvelles phases cristallines très différentes. Chaque structure hypothétique générée a suivi d'une procédure de minimisation d'énergie afin d'obtenir une nouvelle structure (nouveau minimum local) à partir de laquelle de nouvelles structures peuvent être à leur tour générées. Cette méthode augmente les chances de découvrir, pour une composition donnée, de nouveaux minima dans la SEP. Les procédures de relaxations structurales (paramètre de maille et positions) ont été réalisées avec le code VASP et la fonctionnelle PBEsol. Les fonctions d'ondes atomiques ont été décrites à l'aide d'une base d'ondes planes couplée à des pseudo-potentiels de type PAW. Une densité de point-k de 4 points/0,10 Å a été employé et un critère de convergence 10^{-3} eV/Å a été appliqué pour les forces.

Annexe D

- *Spectroscopie d'absorption infrarouge*

Les spectres de transmission dans la gamme infrarouge [400-4000 cm^{-1}] des poudres $\text{SrSn}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$ et In) obtenus par la méthode céramique, sont présentés sur la figure.1D. Ils montrent une bonne cristallisation des échantillons préparés. L'analyse de ces spectre font apparaitre des bandes vers 860, 1090 et 1470 cm^{-1} , qui sont attribuées, dans la littérature, aux vibrations du carbonate de strontium.¹⁶⁻¹⁸

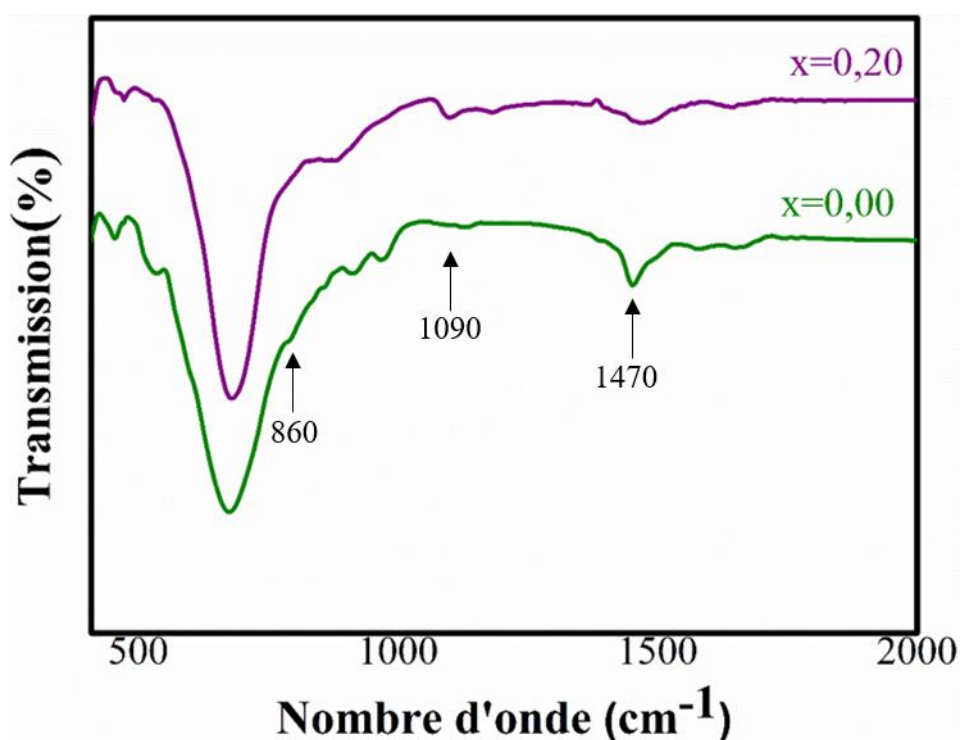


Figure.1D Spectres infrarouge des composés $\text{SrSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al}$ et $x = 0,00$ et $0,20$).

Annexe E

- [Mesure Mössbauer](#)

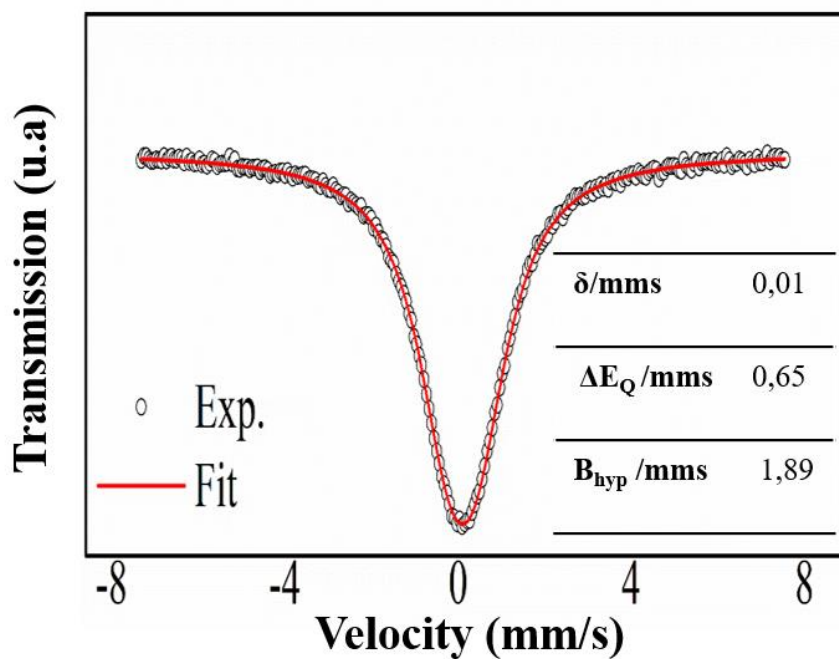


Figure.1E Spectre Mössbauer de composé $SrSn_{0,8}Al_{0,2}O_3$.

L'analyse du spectre Mössbauer, confirme la présence de Sn^{4+} dans le composé préparé $SrSn_{0,8}Al_{0,2}O_3$.

Références Bibliographiques

- 1 G. Kresse and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1994, **6**, 8245–8257.
- 2 G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 558–561.
- 3 G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational Materials Science*, 1996, **6**, 15–50.
- 4 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 11169–11186.
- 5 G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 1758–1775.
- 6 R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro and B. Kirtman, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*.
- 7 Mike Towler's CRYSTAL resources page, https://vallico.net/mike_towler/crystal.html.
- 8 J. Laun, D. V. Oliveira and T. Bredow, *Journal of Computational Chemistry*, 2018, **39**, 1285–1290.
- 9 B. Montanari, B. Civalleri, C. M. Zicovich-Wilson and R. Dovesi, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2006, **106**, 1703–1714.
- 10 R. Pandey, M. Causa, N. M. Harrison and M. Seel, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1996, **8**, 3993–4000.
- 11 J. Rothballer, F. Bachhuber, S. M. Rommel, T. Söhnel and R. Wehrich, *RSC Advances*, 2014, **4**, 42183–42189.
- 12 J. Scaranto and S. Giorgianni, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2008, **858**, 72–76.
- 13 S. Ouni, S. Nouri, H. Khemakhem and R. Ben Hassen, *Materials Research Bulletin*, 2014, **51**, 136–140.
- 14 K. P. Ong, X. Fan, A. Subedi, M. B. Sullivan and D. J. Singh, *APL Materials*, 2015, **3**, 062505.
- 15 R. Khatib, A.-L. Dalverny, M. Saubanère, M. Gaberscek and M.-L. Doublet, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 837–849.
- 16 G. L. Lucena, J. J. N. Souza, A. S. Maia, L. E. B. Soledade, E. Longo, A. G. Souza and I. M. G. Santos, *Cerâmica*, 2013, **59**, 249–253.
- 17 S. C. de Souza, M. C. F. Alves, A. L. M. de Oliveira, E. Longo, F. Ticiano Gomes Vieira, R. M. Gomes, L. E. B. Soledade, A. G. de Souza and I. M. Garcia dos Santos, *J Therm Anal Calorim*, 2009, **97**, 185–190.

- 18 M. C. F. Alves, S. C. Souza, H. H. S. Lima, M. R. Nascimento, M. R. S. Silva, J. W. M. Espinosa, S. J. G. Lima, E. Longo, P. S. Pizani, L. E. B. Soledade, A. G. Souza and I. M. G. Santos, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **476**, 507–512.

Synthèse et modélisation quantique de pérovskite à base de stannates substituée par des métalloïdes.

Résumé

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) constituent l'un des principaux composants des technologies électroniques actuelles tels que les diodes électroluminescentes, les écrans plats, les écrans tactiles ou encore les dispositifs photovoltaïques. Ces matériaux constituent une classe inhabituelle de matériaux alliant deux propriétés physiques antithétiques, une haute transparence optique dans la région ultraviolet-visible ($E_g > 3$ eV) et une forte conductivité électrique, qui peut atteindre 10^4 S. cm⁻¹. La singularité de ces matériaux ainsi que la diversité de leurs applications motivent la communauté des chercheurs qu'ils soient expérimentateurs ou théoriciens à en concevoir de nouveaux de plus en plus performants. De nos jours, les TCO de type n, font l'objet d'une littérature abondante tandis que les TCO de type p sont quant à eux étudiés de façon plus confidentielle mais commencent à susciter un engouement notamment dans l'objectif d'envisager une jonction p-n transparente.

L'objectif de cette thèse est de développer de nouveaux oxydes de type $SrSn_{1-x}M_xO_3$ substitués par des métalloïdes de la colonne 13 (M = Al, Ga et In) pouvant être transparents semi-conducteurs de type p, et d'évaluer par la suite leurs performances. Notre méthodologie consiste à corréler une étude expérimentale de synthèse et caractérisation à des calculs de modélisation basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Cette approche nous a permis, d'une part, de comprendre l'origine des propriétés originales observées pour ces différents oxydes, et d'autre part, de définir le substituant idéal pour l'obtention de matériaux présentant les caractéristiques recherchées afin d'orienter la synthèse vers des matériaux encore plus performants.

Mots-clés: Oxyde transparent conducteur, TCO de type p, pérovskite $SrSnO_3$, synthèse, DFT.

Synthesis and quantum simulation of stannates based perovskite substituted by metalloids.

Abstract

Transparent conductive oxides (TCO) are one of the main components of current electronic technologies such as light-emitting diodes, flat screens, touch screens and photovoltaic devices. These materials constitute an unusual class of materials combining two antithetic physical properties, high optical transparency in the ultraviolet-visible region ($E_g > 3 \text{ eV}$) and high electrical conductivity, which can reach 10^4 S. cm^{-1} . The uniqueness of these materials as well as the diversity of their applications motivates the community of researchers, whether they are experimenters or theorists, to design new and increasingly efficient ones. Nowadays, n-type TCOs are the subject of an abundant literature while p-type TCOs are studied in a more confidential manner but are starting to arouse infatuation, in particular with the objective of considering a transparent pn junction.

The goal of this thesis is to develop new $SrSn_{1-x}M_xO_3$ oxides substituted by metalloids from 13rd column ($M = \text{Al, Ga and In}$) that can behave as transparent p-type semiconductors and subsequently evaluate their performances. Our approach consists in correlating an experimental study of synthesis and characterization with theoretical calculations based on density functional theory (DFT). This methodology allowed us to understand the microscopic origin of the innovative properties of our materials and define the ideal substituent for exhibiting the desired characteristics in order to guide the synthesis towards even more efficient materials.

Keywords: transparent conducting oxide, p-type TCO, perovskite $SrSnO_3$, synthesis, DFT.