



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'université Toulouse III – Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par Maëva LALANNE

Le 30 novembre 2010

Titre

*Etude de phases de la fessite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$:
vers de nouveaux TCO de type p.*

JURY

B. DOMENICHINI

Professeur – Université de Bourgogne, Dijon

Rapporteur

M. TRARI

Professeur – Université USTHB, Alger

Rapporteur

J. MARTINEZ-VEGA

Professeur – Université Paul Sabatier, Toulouse

Examineur

A. JACOB

Docteur – IMRA Europe, Sophia Antipolis

Examineur

J.F. PIERSON

Maître de conférences – Ecole des Mines, Nancy

Examineur

A. BARNABE

Professeur – Université Paul Sabatier, Toulouse

Examineur

P. DEMONT

Professeur – Université Paul Sabatier, Toulouse

Examineur

P. TAILHADES

Directeur de recherche CNRS – CIRIMAT, Toulouse

Examineur

Ecole doctorale : Sciences de la Matière

Unité de recherche : Institut Carnot CIRIMAT

Directeur(s) de thèse : A. BARNABE et P. DEMONT

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein de l'Institut Carnot CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux) de l'Université de Toulouse, dans l'équipe Oxydes à Valences Mixtes. Je tiens avant tout à remercier Monsieur Philippe Tailhades, Directeur de Recherche CNRS, pour m'avoir accueillie au sein du CIRIMAT et d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse, mais surtout pour sa générosité et ses précieux conseils dispensés au cours de ces trois années de thèse.

Je remercie vivement Messieurs B. Domenichini, Professeur à l'Université de Bourgogne, et M. Trari, Professeur à l'Université USTHB d'Alger, pour avoir jugé ce travail mais également pour l'intérêt qu'ils y ont porté ainsi que pour les commentaires qu'ils ont formulés.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur J. Martinez-Vega, Professeur à l'Université de Toulouse, d'avoir accepté la présidence de ce jury de thèse.

Je remercie Messieurs A. Jacob, ingénieur à IMRA Europe, et J.F. Pierson, Maître de Conférences à l'Ecole des Mines de Nancy, pour avoir participé au jury de cette thèse mais aussi pour leur expertise respectivement dans les domaines de la delafossite et des couches minces.

Je tiens à adresser tout particulièrement mes profonds remerciements à mes encadrants, Messieurs A. Barnabé, Professeur à l'Université de Toulouse, et Ph. Demont, Professeur à l'Université de Toulouse. Je les remercie pour leur disponibilité malgré leurs nombreuses responsabilités et leur bonne humeur. Au cours de ces trois années de thèse, j'ai pu découvrir et apprendre à leur côté le métier de chercheur, et pour cela, je leur en suis très reconnaissante.

Enfin, je remercie chaleureusement tous les membres du CIRIMAT dont la sympathie m'a permis de passer trois années formidables. Un grand merci à Marie-Claire pour son rire et son aide précieuse, à Abdé pour sa bonne humeur et sa disponibilité, Simon C. et Benjamin pour leur dépannage sur le D5000 qui n'en fait qu'à sa tête, merci à Patrice, Pierre-Louis, Christophe T., Valérie, Nicole, Murielle, Christiane, Isabelle et bien d'autres...

Je tiens à remercier particulièrement les membres de la « PVD Team » : Isabelle P. pour son aide technique et scientifique mais aussi pour nos discussions matinales qui vont me manquer, Lionel pour son aide lors de la rédaction et pour sa théorie des "Courbes en Cloche", Corine pour son dynamisme, Michel pour sa bonne humeur, Hoa pour m'avoir fait découvrir les rouleaux de printemps, Fahd pour nos discussions dans le bureau, Cong-Cong, Laurent H.

Quelques personnes, très spéciales à mes yeux, ont fait de ces trois années, une expérience unique. Je pense bien évidemment à Justine, ma super coloc', sans laquelle ces trois années n'aurait pas été les mêmes. Toujours là dans les bons comme dans les mauvais moments. Merci pour nos éclats de rires, nos sorties ciné, shopping et tes CD en boucle. Je

n'oublie pas Audrey que je remercie pour sa grande générosité, son soutien sans faille et son aide précieuse pendant la période de rédaction. Je n'oublierai pas les "pique-niques" tous les midis dans ton bureau, notre entre-aide et nos fous rires. Je remercie également Jamie (alias Super Jamie), ma coloc' de bureau (trop vite partie vers d'autres horizons), pour sa joie de vivre, nos instants "mode" et notre franglais bien particulier. Merci aussi à Elodie, Elise, Julie, Rongying et Julien E. pour leur gentillesse et leur soutien.

Pour finir, je tiens à remercier mes parents, mon frère et ma sœur qui ont toujours cru en moi, qui m'ont soutenu à distance dans les moments difficiles. Merci pour tout.

Merci à tous.

Introduction	1
---------------------	----------

Chapitre I

Introduction bibliographique

A. Les oxydes conducteurs transparents	3
I. Historique	3
II. Généralités sur les TCO	4
II.1. Propriétés électriques et optiques des TCO	4
II.2. Conditions nécessaires à l'obtention d'un TCO	7
III. Applications et enjeux économiques	7
IV. Vers de nouveaux TCO pour l'électronique transparente	10
IV.1. De nouveaux TCO de type n	10
IV.2. Les TCO de type p	12
IV.3. Jonctions p-n	14
B. La delafossite : un TCO de type p	16
I. Historique et intérêt	16
II. La structure delafossite	17
II.1. La structure delafossite	17
II.2. Sites d'insertion d'oxygène dans les delafossites	20
III. Synthèse des delafossites	22
III.1. Elaboration de poudres	22
III.2. Elaboration de couches minces	24
IV. Propriétés électriques des delafossites	27
IV.1. Conduction par saut de polaron	27
IV.2. Structure électronique	29
IV.3. Conduction dans les delafossites CuMO_2	29
IV.4. Influence de la sur-stœchiométrie en oxygène	31
IV.5. Influence du dopage	32
V. Propriétés optiques des delafossites	34
Référence	36

Chapitre II

Techniques expérimentales

A. Techniques de synthèse	49
I. Elaboration de poudres par voie solide	49
II. Technique d'élaboration des couches minces	49
II.1. Elaboration de couches minces par pulvérisation cathodique	49

II.2. Caractéristiques des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence	52
II.3. Elaboration des couches minces	57
B. Techniques de caractérisation	60
I. Analyses radiocristallographiques	60
I.1. Sur poudres et massifs	60
I.2. Sur couches minces	63
II. Analyses thermogravimétriques	63
III. Dosage par microsonde électronique	63
IV. Analyses microscopiques	64
IV.1. Microscopie électronique à balayage	64
IV.2. Microscopie électronique en transmission	65
IV.3. Microscopie à force atomique	65
V. Mesures électriques	66
V.1. Spectroscopie diélectrique dynamique	66
V.2. Mesures électriques 4 pointes	70
VI. Autres techniques	71
VI.1. Mesures thermoélectriques	71
VI.2. Mesures optiques	72
Références	74

Chapitre III

Elaboration et stabilité des poudres de delafossite

A. La solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$	77
I. Elaboration de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$	77
II. Caractérisations structurales des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$	78
III. Caractérisations microstructurales des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$	83
B. Stabilité des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$	86
I. Stabilité des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sous atmosphère oxydante	87
I.1. Composés simples CuFeO_2 ($x = 0$) et CuCrO_2 ($x = 1$)	89
I.2. Composés intermédiaires $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)	97
I.3. Stabilité de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sous atmosphère oxydante	101
II. Stabilité des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sous atmosphère réductrice	103
II.1. Composés simples CuFeO_2 ($x = 0$) et CuCrO_2 ($x = 1$)	104
II.2. Composés intermédiaires $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)	108
II.3. Stabilité de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sous atmosphère réductrice	113
II.4. Etude de la réduction des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ par électrochimie	114
III. Conclusion	118
C. Les composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopés au magnésium	120
I. Les poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopées Mg	120
I.1. Elaboration et caractérisation	120
I.2. Propriétés électriques	122
II. Les céramiques $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopées Mg	132

II.1. Elaboration et caractérisations	132
II.2. Propriétés électriques	134
III. Propriétés optiques des oxydes $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopées Mg	136
D. Conclusions	138
Références	140

Chapitre IV

Elaboration et caractérisations de couches minces de TCO

A. Introduction	143
B. Elaboration des dépôts de delafossite par pulvérisation cathodique	144
I. Elaboration des cibles	144
II. Conditions de dépôt	146
III. Influence des paramètres d'élaboration sur la vitesse de dépôt	148
C. Dépôts élaborés à partir de la cible $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$	149
I. Caractérisations physico-chimiques des couches minces brutes	149
I.1. Microstructure des couches minces brutes	149
I.2. Analyse chimique par microsonde électronique	153
I.3. Analyses structurales	155
II. Analyses structurales des couches minces traitées thermiquement	157
II.1. Dépôts recuits sous vide	157
II.2. Dépôts recuits sous air	160
III. Propriétés physiques des couches minces	161
III.1. Propriétés électriques	161
III.2. Propriétés optiques	162
D. Dépôts élaborés à partir de la cible $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$	165
I. Caractérisations physico-chimiques des couches minces brutes	165
I.1. Microstructure	165
I.2. Analyses chimiques par microsonde électronique	167
I.3. Analyses structurales	168
II. Caractérisations des couches minces traitées thermiquement	169
II.1. Influence de la durée	171
II.2. Influence de la température	173
III. Propriétés physiques des couches minces	175
III.1. Propriétés électriques	175
III.2. Propriétés optiques	179
E. Vers des jonctions p-n transparentes	183
I. Dépôts de ZnO:Ga	183
I.1. Elaboration de la cible	183
I.2. Conditions de dépôt	184
II. Caractérisations des dépôts de ZnO:Ga	185
II.1. Analyses structurales	185
II.2. Caractérisations électriques	188

II.3. Propriétés optiques	194
III. Jonctions $p\text{-CuCrO}_2\text{:Mg} / n\text{-ZnO:Ga}$	195
<i>F. Conclusions</i>	198
<i>Références</i>	200
<i>Conclusion</i>	203

Introduction

Introduction

Parmi les films minces, les oxydes transparents et conducteurs (TCO = Transparent Conducting Oxides) reçoivent beaucoup d'attention du fait de leurs applications diverses. Malgré une économie mondiale fluctuante, le marché des conducteurs transparents est grandissant. Ceci est dû principalement à la popularité des écrans plats et/ou tactiles, au développement des cellules photovoltaïques et des verres fonctionnels, qui requièrent tous des TCO en tant qu'électrode.

Plus récemment, la découverte d'une conductivité électrique de type p dans ces TCO, en 1997¹, a ouvert de nouvelles perspectives d'applications dans le domaine de l'optoélectronique. L'utilisation de conducteurs transparents comme composants actifs devient alors possible. De nouvelles applications voient ainsi le jour comme les diodes électroluminescentes transparentes. Bien que la fabrication de circuits électriques tout inorganiques et transparents soit encore, à ce jour, au stade de recherche en laboratoire, des dispositifs constitués de jonctions $p-n$ inorganiques transparentes devraient apparaître dans quelques dizaines d'années. Ces nouvelles applications nécessitent donc le développement de nouveaux TCO aussi bien de type n que de type p .

De nombreuses recherches portent actuellement sur des oxydes semi-conducteurs transparents de type p , et plus particulièrement sur ceux à structure delafossite. Un grand nombre d'oxydes appartient à cette famille car la structure delafossite peut accueillir des cations M^{3+} ayant un rayon compris entre 0,53 Å (Al_{VI}^{3+}) et 1,03 Å (La_{VI}^{3+}). Des comportements chimiques et physiques variés sont engendrés par cette disparité des rayons ioniques acceptés. Plus particulièrement, les delafossites présentant des cations M^{3+} de petites tailles (tels que Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+}) sont les candidats les plus prometteurs aux applications TCO.

Le composé $CuFeO_2$ présente la plus grande conductivité électrique de la famille des delafossites qui peut être augmentée par une légère sur-stœchiométrie en oxygène. En

revanche, sa transmission dans le domaine du visible est relativement faible pour des applications TCO mais peut être intéressante pour des applications photovoltaïques, en utilisant ce matériau comme absorbeur. Le composé CuCrO_2 , appartenant à la première catégorie, présente une conductivité plus faible que CuFeO_2 mais celle-ci peut être largement augmentée grâce à un dopage approprié. De plus, CuCrO_2 présente une meilleure transparence dans le domaine du visible. Pour ces raisons, nous nous sommes intéressés aux composés de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Les applications technologiques envisagées nécessitent l'élaboration des phases delafossite sous forme de films minces, sur des substrats de verre ordinaire de grande taille. Cette mise en forme particulière des matériaux permet de poursuivre des études fondamentales tout en se rapprochant des applications technologiques. Lors de ce travail, des synthèses originales d'oxydes transparents et conducteurs par pulvérisation cathodique radio-fréquence ont été entreprises. L'influence des différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques structurales et microstructurales des composés, et par conséquent sur leurs propriétés physiques, notamment optoélectroniques, a été étudiée. Les phénomènes se produisant au cours des dépôts par pulvérisation cathodique étant relativement complexes, une étude fondamentale sur poudres a également été menée afin de mieux appréhender les mécanismes d'oxydation et de réduction des phases du système $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Cette étude nous a permis d'optimiser les propriétés électriques en jouant sur la stœchiométrie en oxygène, mais également de déterminer les domaines de stabilité des composés, conduisant ainsi au choix de la meilleure composition pour des applications TCO.

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres. Le premier est consacré à une introduction bibliographique. Le second regroupe les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ce travail. La synthèse des poudres de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ainsi que l'étude de la stabilité de ces phases delafossite sous atmosphère oxydante et réductrice, et de leurs propriétés électriques sont présentées dans le troisième chapitre. Enfin, la dernière partie traite de l'élaboration par pulvérisation cathodique et de la caractérisation des couches minces de delafossite. Les premiers essais de fabrication de jonctions *p-n* transparentes y sont aussi décrits et commentés.

¹ **H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono**, Nature, 389 (1997) 939, "*P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2* ".

Chapitre I

Introduction bibliographique

A. Les oxydes conducteurs transparents

La coexistence des propriétés de transparence et de conduction est observée pour deux classes de matériaux inorganiques. Le premier groupe est composé de films très fins (~ 10 nm) de métaux, tels que l'argent, l'or, le platine ou le cuivre. Dans ce cas, lorsque le métal est intercalé entre des couches anti-reflets, sa transmission optique peut atteindre 50 % ou plus. La conductivité dépend fortement de l'épaisseur et est, par conséquent, très faible pour ces films très minces. La seconde catégorie correspond aux semi-conducteurs à large gap. Ces matériaux n'absorbent pas la lumière visible et sont conducteurs électriques du fait de la présence de défauts structuraux (lacunes, atomes interstitiels) ou d'un dopage approprié. Ces *oxydes conducteurs et transparents* (lorsqu'ils sont élaborés sous forme de films minces) sont communément appelés *TCO* (Transparent Conducting Oxides).

I. Historique

La coexistence d'une conductivité électronique et d'une transparence optique dans le visible a été observée pour la première fois en 1907 sur des couches d'oxyde de cadmium, CdO ¹. Les avancées dans le domaine des oxydes transparents et conducteurs n'ont réellement émergé que dans les années 1930-1940, avec notamment deux brevets portant sur l'oxyde d'étain (SnO_2) non dopé et dopé déposés respectivement en 1931² et 1942³. Durant la Seconde Guerre Mondiale, de tels films ont d'ailleurs été utilisés pour le dégivrage de vitres sur les avions. La décennie suivante a vu le développement de TCO à base d'oxyde d'indium, comme l'oxyde d'indium dopé à l'étain, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO = Indium Tin Oxide)⁴. En 1971, l'élaboration de films de ZnO dopé à l'aluminium ($\text{ZnO}:\text{Al}$) a été rapportée pour la première fois. Depuis lors, l'élaboration et les propriétés des films à base de SnO_2 , In_2O_3 et ZnO ont été en constante amélioration. Ces vingt dernières années, des TCO complexes ont vu le jour, incluant des oxydes mixtes à deux voire trois cations (Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, solution solide $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$). En 1997, Kawazoe et al.⁵ ont étudié des films minces de CuAlO_2 , se distinguant des autres oxydes semi-conducteurs transparents par son mode de conduction (TCO de type *p*) et offrant ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine de l'optoélectronique.

II. Généralités sur les TCO

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans la région allant de 380 à 750 nm ; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV (exemple, le verre). La plupart de ces matériaux présentent donc un caractère isolant. D'autre part, les métaux qui sont des matériaux très conducteurs, réfléchissent une grande partie du spectre électromagnétique, dont la partie du visible, ce qui est dû aux électrons libres. La coexistence de la transparence (qui nécessite une faible densité de porteurs et un fort gap) et de la conductivité (qui nécessite au contraire une forte densité des porteurs et un faible gap) semble donc impossible et inattendue (Figure I.1). Pourtant, un petit nombre d'oxydes, les TCO, possèdent à la fois une grande transparence dans le visible et une conductivité électrique élevée, mais leur existence nécessite certaines conditions.

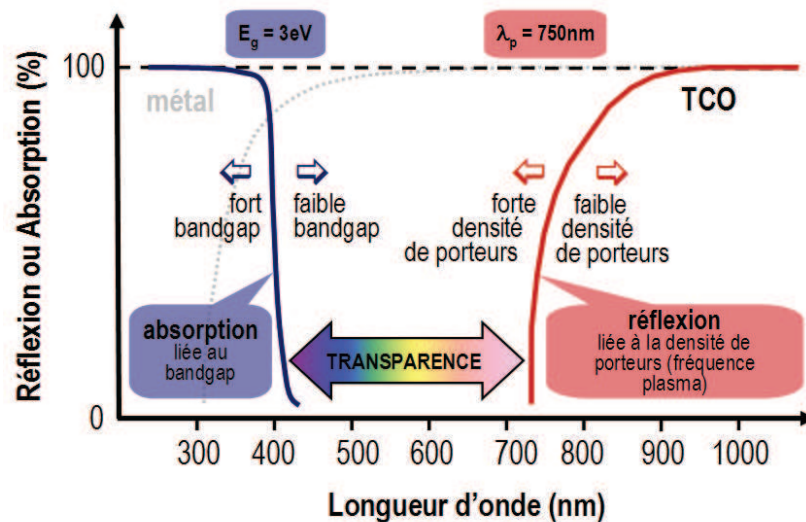


Figure I.1 : La transparence des matériaux dans le domaine du visible.

II.1. Propriétés électriques et optiques des TCO

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ , s'exprimant en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, est le produit de la densité de porteurs de charge N (cm^{-3}), de la mobilité de porteurs de charge μ ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (C) (équation 1).

$$\sigma = Nq\mu \quad (1)$$

La résistivité ρ , définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega \cdot \text{cm}$. Une propriété de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance par carré R_{\square} (Ω) définie comme le rapport entre la résistivité et l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_{\square} = \rho / e \quad (2)$$

La conductivité des TCO, de type n ou p , est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stœchiométrie de l'oxyde, soit à un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs libres de façon à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés. Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs.

Une autre façon d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité des porteurs. Toutefois, la mobilité est intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion et ne peut être, par conséquent, contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un paramètre important influençant la conductivité.

L'existence d'une fenêtre optique couvrant tout le domaine du visible est une caractéristique importante des TCO. La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise et l'intensité de la lumière incidente. La Figure I.2 représente schématiquement le spectre de transmission typique d'un TCO.

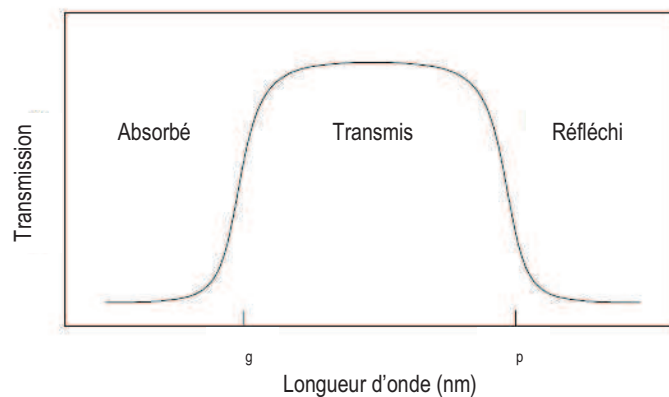


Figure I.2 : Spectre de transmission typique d'un TCO.

La fenêtre de transmission est limitée par deux domaines. Dans le domaine du proche ultra-violet (UV) ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est dominée par les transitions de bande à bande. Les photons incidents ayant une énergie égale ou supérieure à celle du gap seront absorbés par des électrons de la bande de valence, ce qui leur permet de passer dans la bande de conduction. Dans le domaine du proche infra-rouge (IR) ($\lambda > \lambda_p$, λ_p étant la longueur d'onde plasma), la lumière est réfléchi. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude⁶.

Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être considérés comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence plasma Ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon l'équation :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\Omega_p} \quad (3)$$

où c correspond à la célérité de la lumière.

Les propriétés optiques des TCO sont affectées par les propriétés électriques. La fréquence plasma n'a pas une valeur fixe, mais peut varier en fonction de la concentration des porteurs. Elle est définie par l'équation suivante :

$$\Omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\epsilon_0 \epsilon_r m^*}} \quad (4)$$

avec, N : densité de porteurs de charge

q : charge électrique de l'électron

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ_r : permittivité relative du matériau

m^* : masse effective de l'électron dans le matériau

La longueur d'onde λ_p correspondante peut être ajustée et ainsi contrôler la transparence du matériau dans les domaines du visible et de l'infrarouge.

II.2. Conditions nécessaires à l'obtention d'un TCO

La coloration des oxydes est principalement due aux cations des métaux de transition du fait de l'excitation des électrons entre les niveaux non dégénérés des orbitales atomiques d . Afin d'éviter toute coloration du matériau, le niveau d de ces métaux doit être complètement rempli. Les TCO sont donc principalement des oxydes à base de cations présentant une configuration électronique de type d^{10} comme Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} et Sn^{4+} ^{7, 8}.

En outre, dans le cas des TCO de type p , pour obtenir une grande mobilité des porteurs de charge, la bande de valence doit être large. De manière générale, la forte localisation des porteurs de charge dans les oxydes métalliques vient de la forte ionicité des liaisons métal-oxygène. Afin de réduire cette localisation des porteurs de charge, il est nécessaire d'augmenter la covalence de ce type de liaison en choisissant un cation métallique dont les orbitales d occupées ont une énergie proche de celle des orbitales $2p$ de l'oxygène⁵, comme les cations Cu^+ et Ag^+ , par exemple. Ainsi, la force attractive des ions oxygène diminue et les trous sont délocalisés.

En respectant ces conditions, les deux propriétés de conduction électrique et de transparence dans le visible *a priori* exclusives sont obtenues simultanément.

Dans la littérature, les TCO sont généralement caractérisés par leur conductivité et leur transmission. Il est convenu qu'un TCO pouvant être utilisé dans des dispositifs électroniques doit présenter une conductivité supérieure à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ et une transmission moyenne dépassant les 80 % dans le domaine du visible^{9, 10}. Afin de mesurer quantitativement les performances d'un TCO selon ces deux principales propriétés, une figure de mérite a été proposée et définie comme étant le rapport entre la conductivité électrique (S.cm^{-1}) et le coefficient d'absorption (cm^{-1})⁸. Ainsi, si l'absorption du TCO est faible et si sa conductivité est élevée, la figure de mérite va avoir une forte valeur, or plus cette figure de mérite est grande, meilleur est le TCO.

III. Applications et enjeux économiques

A ce jour, les TCO les plus connus, performants et utilisés sont des oxydes simples tels que In_2O_3 , ZnO ou SnO_2 , et/ou leurs dérivés comme par exemple $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$ ou encore $\text{SnO}_2:\text{F}$. Notons que tous ces oxydes sont des conducteurs de type n .

Les TCO de type n sont déjà largement industrialisés et utilisés en tant qu'électrodes transparentes dans de nombreuses applications comme les écrans plats, les panneaux photovoltaïques, les dégivrateurs de vitres dans les automobiles, les dissipateurs d'électricité statique des photocopieurs, les écrans tactiles, les vitrages "intelligents" ou toutes autres applications optoélectroniques (Figure I.3).



Figure I.3 : Illustration de quelques applications des TCO.

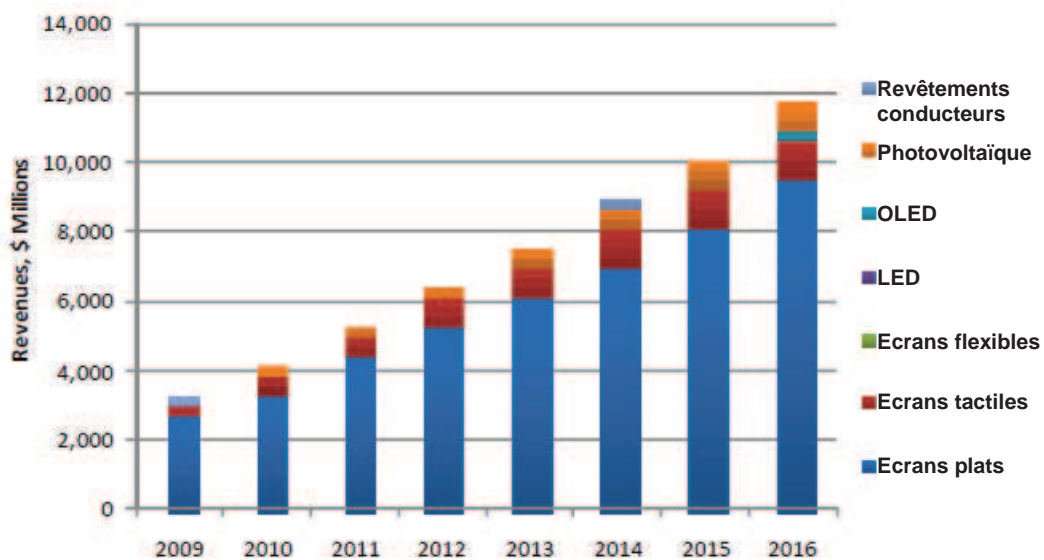


Figure I.4 : Marché des conducteurs transparents par applications (source : NanoMarkets¹¹).

L'application principale des TCO est, à ce jour, l'affichage (écrans plats, écrans tactiles) (Figure I.4). Le marché des TCO pour cette application a déjà explosé ces dernières années et devrait encore croître dans les prochaines années : ce marché représentait 2,5 milliards de dollars en 2009 et devrait quasiment quadrupler d'ici 2016, d'après les estimations de NanoMarkets¹¹. Par ailleurs, l'utilisation des TCO dans le domaine du photovoltaïque devrait également être multiplié par quatre, pour dépasser le milliard de dollars de revenus d'ici les six prochaines années¹¹.

Toutes ces applications correspondent à une thématique en forte émergence : l'électronique transparente. Selon une étude récente¹², le développement de ce domaine peut être divisé en trois générations de dispositifs (Figure I.5) :

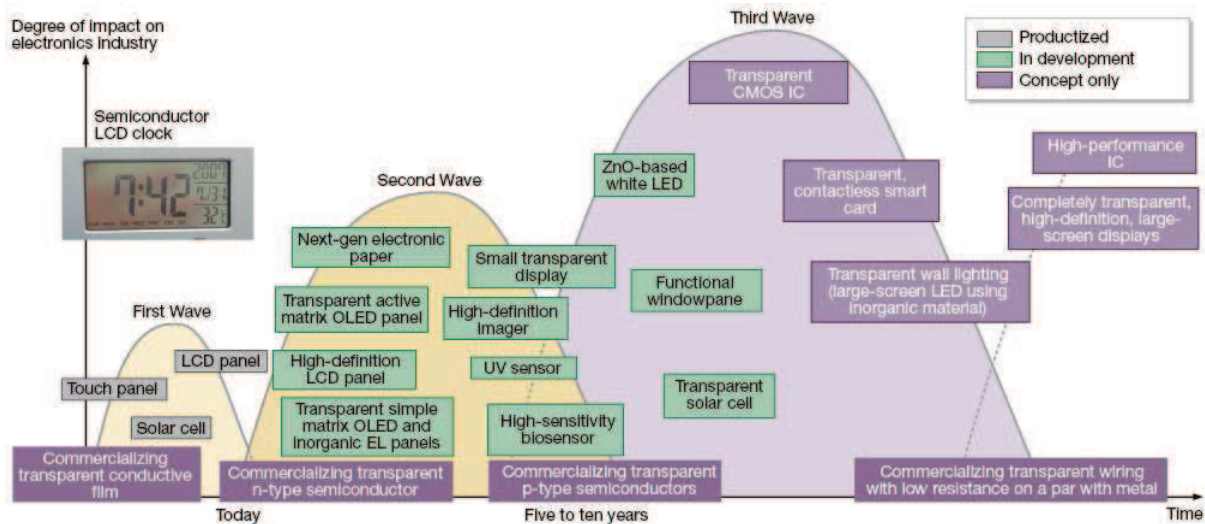


Figure I.5 : Perspectives de développement des applications des TCO dans le domaine de l'électronique transparente¹².

✓ La première génération de dispositifs correspond à l'utilisation passive de TCO tels que l'ITO et autres matériaux, comme électrodes transparentes. La fabrication de produits tels que les écrans LCD ou les écrans tactiles est alors possible. Ces applications existent déjà et sont largement commercialisées (plus de deux milliards de dollars en 2009, cf. Figure I.4).

✓ Aujourd'hui avec le développement de nouveaux TCO de type *n*, une seconde génération apparaît, rendant possible la fabrication de transistors transparents (TFTT = Thin Film Transistor Transparent) ou encore de diodes électroluminescentes transparentes (T-OLED : Transparent Organic Light Emitting Diodes). Ces applications permettent d'envisager dans un futur proche une nouvelle génération de dispositifs transparents tels que des vitrages éclairants.

✓ D'ici une dizaine d'années, le développement de TCO de type p conduira certainement à une troisième génération de dispositifs constitués de jonctions $p-n$ transparentes toutes inorganiques. Nous pouvons ainsi envisager la fabrication de circuits électroniques et d'applications combinant toutes les fonctionnalités de l'électronique actuelle et les propriétés de transparence.

Dans ces perspectives de développement de l'électronique transparente, les dispositifs de deuxième et troisième générations nécessitent donc le développement de nouveaux TCO aussi bien de type n que de type p .

IV. Vers de nouveaux TCO pour l'électronique transparente

IV.1. De nouveaux TCO de type n

Depuis sa première utilisation en tant que TCO dans le milieu des années 1950, l'ITO est devenu un matériau de choix en ce qui concerne les applications optoélectroniques. Récemment, son utilisation massive comme électrode transparente, notamment dans les écrans plats LCD (Figure I.6), a provoqué une augmentation considérable du prix de l'indium (80 €/kg à 800 €/kg entre 2001 et 2005) qui reste par ailleurs un élément relativement rare dans l'écorce terrestre et dont les réserves sont non renouvelables. Pour ces raisons, des études sont menées pour diminuer le coût de l'utilisation de l'indium comme le recyclage de vieux écrans plats. Par ailleurs, de nombreux travaux portant sur le remplacement de l'ITO dans les applications actuelles sont en cours.

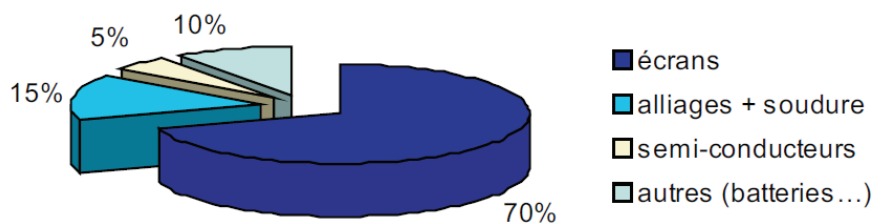


Figure I.6 : Consommation mondiale d'indium (estimation : BRGM, 2003).

Depuis quelques années, de nombreux matériaux ont été proposés et développés comme alternatives à l'ITO. Les principaux matériaux TCO de type n sont listés, avec leur conductivité et leur transmission dans le Tableau I.1.

Matériau	Épaisseur (nm)	($S.cm^{-1}$)	T (%)	Réf.
ITO	300	11000	92	13
ZnO:Al	500	5000	85	14
ZnO:Al	200	8000	90	15
ZnO:Ga	600	4000	90	16
SnO ₂ :F	400	2000	87	17
CdO:Ga	300	110	~ 80	18
TiO ₂ :Nb	250	200	75	19
Zn ₂ In ₂ O ₅	400	3500	85	20
In ₄ Sn ₃ O ₁₂	500	5000	80	21
CdIn ₂ O ₄	380	500	80	22
Cd ₂ SnO ₄	200	5000	90	23

Tableau I.1 : Les principaux TCO de type n, leur conductivité électrique et leur transparence dans le domaine spectral visible.

Notons que les films minces d'ITO utilisés comme électrodes transparentes dans les écrans LCD sont déposés sur des substrats amorphes comme le verre, généralement par pulvérisation cathodique. La fabrication de ces écrans nécessite l'utilisation de basses températures (inférieures à 450°C voire même inférieures à 200°C selon les procédés mis en œuvre), des épaisseurs de film comprises entre 15 et 100 nm, et des conductivités de l'ordre de $10^4 S.cm^{-1}$.

Dans ces conditions, le remplacement de l'ITO par des matériaux à base d'oxyde de cadmium et d'étain devient dans la pratique difficile, respectivement à cause de la toxicité du cadmium et des températures de dépôt élevées nécessaires à l'obtention d'une conductivité importante. En conséquence, les composés à base d'oxyde de zinc tels que ZnO:Al ou ZnO:Ga apparaissent comme des candidats prometteurs du fait de leur faible coût, de leur abondance et de leur non toxicité. De plus, de nombreux auteurs ont rapporté que les films minces de ZnO:Al et ZnO:Ga présentent une conductivité élevée de l'ordre de $10^4-10^5 S.cm^{-1}$ et une grande transparence (supérieure à 85 %) dans le domaine du visible, comparables à celles des films minces d'ITO^{24, 25, 26, 27, 28}. Toutefois, ZnO:Al présente une faible stabilité thermique et se détériore lors d'expositions prolongées à l'air ambiant du fait de la démixtion de Al₂O₃²⁹. Au contraire, le gallium, utilisé comme dopant dans ZnO, a une faible réactivité et est plus résistant vis-à-vis de l'oxydation.

Finalement, ZnO:Ga réunit tous les critères nécessaires au remplacement de l'ITO. En plus des propriétés électriques et optiques désirées, les TCO à base de ZnO:Ga sont non toxiques et présentent une grande stabilité chimique à long terme. En outre, ce sont des matériaux relativement peu chers contrairement à l'ITO.

IV.2. Les TCO de type *p*

Bien que les TCO aient un vaste domaine d'applications, très peu de travaux ont été menés sur l'élaboration de composants actifs (diodes, transistors) uniquement à base de TCO car actuellement, tous les TCO industrialisés sont des semi-conducteurs de type *n*. Suite aux travaux de Benko et Koffyberg en 1984 sur les propriétés optoélectroniques du composé delafossite CuAlO_2 ³⁰, Kawazoe et al. ont rapporté en 1997 l'élaboration de films minces de CuAlO_2 présentant une transmission élevée dans le domaine du visible ($T \sim 60\%$ et $E_g = 3,5 \text{ eV}$) et une conduction de type *p* ($\sigma = 1 \text{ S.cm}^{-1}$)⁵. Ceci a ouvert une nouvelle voie dans le domaine de l'optoélectronique en rendant possible la fabrication d'hétérojonction *p-n* uniquement à base d'oxydes conducteurs transparents.

En réalité, le premier véritable TCO de type *p* date de 1993 avec les travaux de Sato et al.³¹ sur la découverte de la première jonction *p-n* toute inorganique et transparente *n-ZnO:Al / p-NiO*. Malgré la faible transmission dans le domaine du visible de NiO (de l'ordre de 40%) qui ne permet pas d'envisager de réelles applications, cette première tentative reste un évènement important dans le domaine de l'électronique transparente. Puis en 1997, Kawazoe et al.⁵ rapportent l'élaboration de couches minces de CuAlO_2 présentant une transmission élevée dans le domaine du visible et une conduction de type *p*. Bien que la conductivité de 1 S.cm^{-1} soit 1000 fois plus petite que celle des TCO de type *n*, ce résultat reste prometteur puisqu'il ouvre de nouvelles perspectives d'applications dans les dispositifs électroniques totalement transparents.

Depuis cette date, une recherche intensive est conduite sur le développement de nouveaux TCO de type *p* à base de Cu^+ . Ainsi, d'autres oxydes à structure delafossite (CuCrO_2 , CuGaO_2 , CuInO_2 , CuScO_2 , CuYO_2 , et plus récemment CuBO_2) et le composé SrCu_2O_2 ont été identifiés comme TCO de type *p*. Les structures cristallines de ces oxydes sont lamellaires et composées d'"haltères" O–Cu–O dont les liaisons sont fortement covalentes minimisant la localisation des porteurs de charge et permettant ainsi une grande mobilité de ces derniers. De plus, la présence de Cu^+ ($d^{10}s^0$) permet d'éviter une coloration due aux excitations intra-atomiques. Malgré les similitudes structurales entre les delafossites et SrCu_2O_2 , la conductivité de ce dernier reste plus faible que celle des delafossites.

Outre ces composés, d'autres oxydes, oxy-chalcogénures et chalcogénures ont été élaborés sous forme de films minces et caractérisés dans le même but. Les principaux TCO de type *p* sont reportés dans le Tableau I.2.

Composé	($S.cm^{-1}$)	E_g (eV)	Réf.
CuAlO ₂	1	3,5	5
CuBO ₂	1,65	4,5	32
CuCrO ₂ :Mg	220	3,1	33
CuGaO ₂	$6,3 \times 10^{-2}$	3,6	34
CuGa _{1-x} Fe _x O ₂	1	3,4	35
CuInO ₂ :Ca	$2,8 \times 10^{-3}$	3,9	36
CuScO ₂	30	3,3	37
CuYO ₂ :Ca	1	3,5	38
CuNi _{1-x} Sb _x O ₂	0,05	3,4	35
AgCoO ₂	0,2	4,15	35
SrCu ₂ O ₂	$3,9 \times 10^{-3}$	3,3	39
SrCu ₂ O ₂ :K	$4,8 \times 10^{-2}$	3,25	39
La _{1-x} Sr _x CuOS	20	3,1	40, 41
LaCuOS	0,66	2,8	42
LaCuOSe	24	3,1	42
NiCo ₂ O ₄	16,7	-	43
In ₂ O ₃ -Ag ₂ O	100	-	44
NiO	7	-	31
BaCu ₂ S ₂	17	2,3	45
ZnRh ₂ O ₄	0,7	2,1	46
Sr ₂ Cu ₂ ZnO ₂ S ₂ :Na	0,12	2,7	47

Tableau I.2 : Les différents TCO de type p et leurs caractéristiques.

Les oxy-chalcogénures LaCuOCh ($Ch = S, Se$) ont eux aussi une structure lamellaire, constituée d'un empilement successif de couches $(La_2O_2)^{2+}$ et $(Cu_2Ch_2)^{2+}$ le long de l'axe [001]. La conduction se situe dans les couches $(Cu_2Ch_2)^{2-}$ alors que le large gap est dû aux couches $(La_2O_2)^{2+}$. De plus, ces composés présentent des propriétés de photoluminescence intéressantes pour la fabrication de diodes électroluminescentes transparentes. Comme les oxy-chalcogénures, les chalcogénures présentent une conductivité relativement élevée, toutefois leur transparence est limitée dans le domaine du visible.

NiCo₂O₄ et ZnRh₂O₄ sont des composés à structure spinelle. Le composé NiCo₂O₄ résulte de la combinaison des oxydes NiO et Co₃O₄. Les couches minces NiCo₂O₄ absorbent dans le domaine du visible mais sont transparentes dans l'IR. Dans le composé ZnRh₂O₄, les cations Rh³⁺ ayant une configuration d^6 peuvent se comporter comme les cations d^{10} puisqu'à l'état bas spin, la configuration électronique d^6 peut être comparable à la configuration d^{10} des cations Cu⁺. Par ailleurs, les oxydes à base de Rh³⁺ (d^6) sont conducteurs de type p. Toutefois, les propriétés optiques des couches minces de ZnRh₂O₄ restent limitées car le gap optique est très inférieur à 3,1 eV.

Les films minces $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ présentent une conduction de type p lorsqu'ils contiennent entre 40 et 60 %^{mass} de Ag_2O . Ces films sont non seulement stables à l'air mais aussi en température. Néanmoins, leurs propriétés optiques restent également limitées dans le visible.

Certains TCO suscitent de fortes interrogations quant à la réelle nature des porteurs. Les TCO de type p à base de ZnO , obtenus par dopage du site Zn par Li, Na, K et/ou par dopage du site O par N, P, As ont été reportés^{48, 49} mais font l'objet de nombreuses discussions.

A ce jour, les TCO de type p les plus prometteurs restent donc les composés à structure delafossite. En effet, malgré des caractéristiques encore moyennes, le TCO de type p ayant la conductivité la plus élevée est $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ avec une conductivité de 220 S.cm^{-1} .

Les TCO de type p connus à ce jour n'ont pas des propriétés électriques et optiques assez performantes pour être utilisés au sein de composés actifs industrialisables. Actuellement, de nombreux travaux de recherches portent aussi bien sur l'amélioration des propriétés de ces matériaux que sur l'identification et l'élaboration de nouveaux TCO de type p .

IV.3. Jonctions p - n

L'électronique repose principalement sur les jonctions p - n . On les retrouve dans la plupart des composés électroniques (diodes, transistors, ...). Les jonctions p - n fabriquées uniquement à partir de TCO sont donc la clé de l'*électronique transparente*. Ce type de composant électriquement actif pourrait permettre la fabrication d'un "vitrage fonctionnel" qui transmettrait la lumière tout en générant de l'électricité grâce à l'absorption des UV⁵.

D'importantes avancées scientifiques dans ce domaine ont été faites ces dernières années, démontrant la faisabilité de diodes à base de jonction p - n transparente inorganique, notamment par le groupe de H. Hosono⁵⁰. La première hétérojonction fabriquée uniquement à partir de TCO a été décrite par Kudo et al.⁵¹. Depuis, plusieurs auteurs ont rapporté la fabrication d'hétérojonctions p - n transparentes, listées dans le Tableau I.3. Cependant, la présence d'une interface entre les deux matériaux interfère avec les propriétés de redressement et rend les dispositifs moins efficaces. Afin de pallier ce problème d'interface, Yanagi et al. ont montré pour la première fois en 2001, la possibilité de fabriquer une homojonction transparente à base de CuInO_2 ⁵².

<i>Hétérojonction p-n</i>	<i>Année</i>	<i>Auteur</i>	<i>Réf.</i>
<i>p-SrCu₂O₂ / n-ZnO</i>	1999	A. Kudo et al. (<i>Japon</i>)	51
<i>p-SrCu₂O₂ / n-ZnO</i>	2000	H. Ohta et al. (<i>Japon</i>)	53
<i>p-CuYO₂:Ca / n-ZnO:Al</i>	2001	M.K. Jayaraj et al. (<i>Etats-Unis</i>)	54
<i>p-CuAlO₂ / n-ZnO</i>	2003	K. Tonooka et al. (<i>Japon</i>)	55
<i>p-NiO / n-ITO</i>	2003	H. Ohta et al. (<i>Japon</i>)	56
<i>p-ZnRh₂O₄ / n-ZnO</i>	2003	H. Ohta et al. (<i>Japon</i>)	57
<i>p-SrCu₂O₂ / n-ZnO</i>	2005	K. Nakamura et al. (<i>Japon</i>)	58
<i>p-CuAlO₂ / n-ZnO</i>	2006	D.S. Kim et al. (<i>Corée</i>)	59
<i>p-CuCrO₂:Mg / n-ZnO</i>	2006	K. Tonooka et al. (<i>Japon</i>)	60
<i>p-NiO / n-ITO</i>	2006	H.L. Chang et al. (<i>Taïwan</i>)	61
<i>p-CuAlO₂ / n-ZnO:Al</i>	2007	A.N. Banerjee et al. (<i>Etats-Unis</i>)	62, 63
<i>p-AgCoO₂ / n-ZnO</i>	2007	R.S. Ajimsha et al. (<i>Etats-Unis</i>)	64
<i>p-Li_{0.15}Ni_{0.85}O / n-ZnO</i>	2007	L. Zhuang et al. (<i>Chine</i>)	65
<i>p-CuCrO₂:Mg / n-ZnO</i>	2008	T.W. Chiu et al. (<i>Japon</i>)	66, 67
<i>p-CuCrO₂:Mg / n-ZnO</i>	2008	A.C. Rastogi et al. (<i>Etats-Unis</i>)	68
<i>p-AgCoO₂ / n-ZnO</i>	2008	K.A. Vanaja et al. (<i>Etats-Unis</i>)	69
<i>p-Cu-Al-O / n-ZnO</i>	2009	S. Takahata et al. (<i>Japon</i>)	70
<i>Homojonction p-n</i>	<i>Année</i>	<i>Auteur</i>	<i>Réf.</i>
<i>p-CuInO₂:Ca / n- CuInO₂:Sn</i>	2001	H. Yanagi et al. (<i>Japon</i>)	52, 71

Tableau I.3 : Principales jonctions p-n élaborées à ce jour.

A ce jour, les travaux portant sur les composants électroniquement actifs sont encore au stade de recherches en laboratoire.

B. La delafossite : un TCO de type p

I. Historique et intérêt

En 1873, Charles Friedel a rapporté pour la première fois l'existence d'un oxyde mixte de cuivre et de fer, CuFeO_2 lors de l'observation d'un échantillon de graphite provenant de Sibérie⁷². Ce minéral fut baptisé *delafossite* en l'honneur du minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse (1795-1878) (Figure I.7). Plus tard, les travaux de Rogers confirmèrent l'existence de ce minéral dans un certain nombre de mines de cuivre aux Etats-Unis^{73, 74}. La structure cristalline de la delafossite fut établie en 1935 par Soller et Thompson sur un échantillon synthétique⁷⁵ puis confirmée par Pabst sur un échantillon naturel⁷⁶.

MINÉRALOGIE. — Sur une combinaison naturelle des oxydes de fer et de cuivre, et sur la reproduction de l'atacamite. Note de M. C. FRIEDEL, présentée par M. Daubrée.

» Je proposerai de désigner le nouveau minéral par le nom de *Delafossite*, en l'honneur du savant et vénérable minéralogiste dont les beaux travaux sur l'hémiédrie ont été le point de départ des découvertes de M. Pasteur.

Figure I.7 : Extrait des comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences⁷².

Les oxydes à structure delafossite représentent une famille intéressante de matériaux relativement peu étudiés au cours du XX^e siècle malgré l'intérêt à la fois fondamental et appliqué qu'ils peuvent représenter. En 1971, Shannon, Prewitt et Rogers ont publiés trois articles majeurs sur la synthèse, la structure cristalline et les propriétés électriques de plusieurs composés à structure delafossite (PtCoO_2 , PdCoO_2 , CuFeO_2 , et AgFeO_2)^{77, 78, 79}. Les propriétés optiques et électroniques des composés CuMO_2 ont été rapportées dans une série d'articles par Benko et Koffyberg dans les années 1980^{30, 80, 81, 82, 83}. Parallèlement, des études ont été également menées en France par Doumerc et al.^{84, 85, 86, 87}. Depuis, ces oxydes ont été étudiés pour diverses propriétés en fonction de leurs caractéristiques :

- ✓ Certains matériaux CuMO_2 absorbent dans le domaine du visible et sont étudiés pour leurs propriétés de photocatalyse^{88, 89, 90, 91} et de photodissociation de l'eau⁹².
- ✓ Quelques composés CuMO_2 ont un intérêt pour la luminescence du fait de la présence de cations Cu^+ ^{86, 93}.

- ✓ Ces matériaux peuvent présenter des coefficients Seebeck importants, potentiellement intéressants pour la thermoélectricité^{94, 95, 96, 97, 98}.
- ✓ Les delafossites présentent une maille triangulaire antiferromagnétique qui engendre un phénomène de frustration magnétique^{99, 100, 101}.
- ✓ Leur structure lamellaire permet l'insertion d'atomes de lithium et donc d'envisager d'utiliser ces matériaux pour le stockage de l'énergie^{102, 103}.

Ce n'est réellement qu'en 1997 que l'intérêt des scientifiques à l'égard de ces composés à structure delafossite a explosé, à la suite des travaux de Kawazoe et al.⁵. Une recherche bibliographique effectuée sur ISI Web of Sciences[®] avec pour critère de recherche le mot "delafossite" indique une augmentation significative du nombre d'articles portant sur le sujet (Figure I.8) depuis cette date.

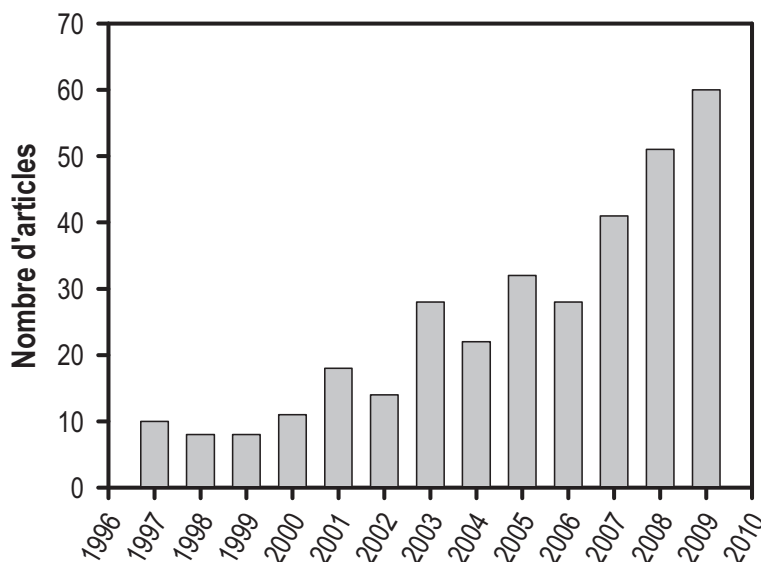


Figure I.8 : Nombre d'articles par an ayant pour mot clé : delafossite [ISI Web of Science[®], 21 juin 2010].

II. La structure delafossite

II.1. La structure delafossite

Un grand nombre de composés AMO_2 cristallisent dans la structure delafossite. Dans cette structure cristallographique, le cation A est un métal noble monovalent tel que Cu^+ , Ag^+ , Pt^+ ou Pd^+ , et le cation M est un métal trivalent de rayon ionique compris entre celui de l'aluminium ($r(\text{Al}_{\text{VI}}^{3+}) = 0,535 \text{ \AA}$) et celui du lanthane ($r(\text{La}_{\text{VI}}^{3+}) = 1,032 \text{ \AA}$), selon la table de

rayons ioniques effectifs de Shannon¹⁰⁴. Les différents composés AMO_2 de structure delafossite connus à ce jour sont représentés Figure I.9. En se basant sur le rapport des rayons ioniques $r(A_{II}^+)/r(M_{VI}^{3+})$, Beznosikov et al.¹⁰⁵ ont même prédit l'existence d'autres composés à structure delafossite non élaborés à ce jour. Notons que la plus grande majorité des delafossites au cuivre a déjà été synthétisée ainsi que celles au palladium et au platine, alors qu'il reste encore de nombreuses delafossites à l'argent à découvrir.

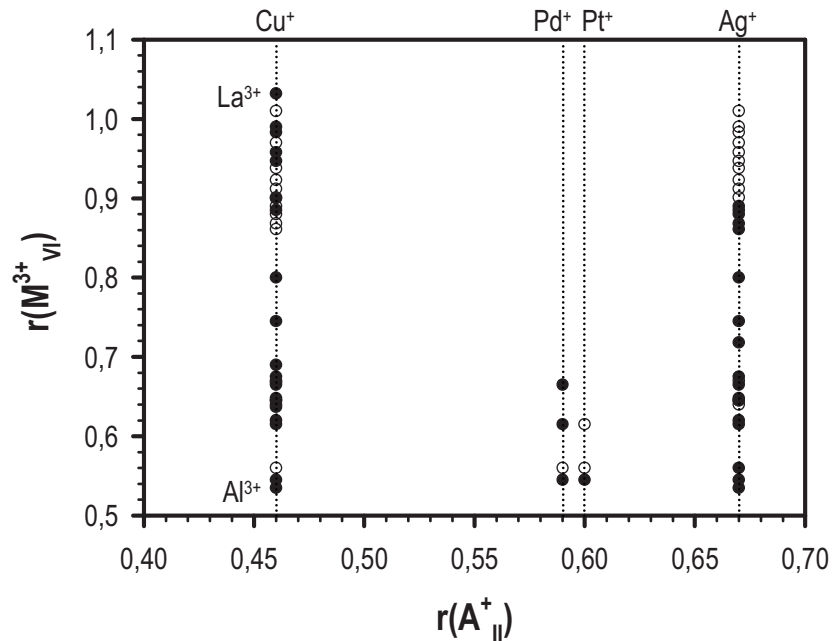


Figure I.9 : Diagramme représentant la taille des cations A_{II}^+ en fonction de la taille des cations M_{VI}^{3+} pour différents composés AMO_2 à structure delafossite existants (●) ou prédits (○).

La structure delafossite (Figure I.10) peut être décrite comme une alternance de couches de cations A^+ et de couches d'octaèdres MO_6 reliés entre eux par les arêtes. Chaque cation A^+ est linéairement coordonné à deux oxygènes appartenant aux couches d'octaèdres MO_6 supérieure et inférieure.

Selon la séquence d'empilement des plans compacts d'oxygènes, deux polytypes sont essentiellement formés : le polytype rhomboédrique 3R et le polytype hexagonal 2H. Le polytype le plus fréquemment rencontré est le polytype 3R, et seulement quelques delafossites présentent également le polytype 2H comme $CuAlO_2$, $CuScO_2$ ou encore $CuYO_2$ ¹⁰⁶. Un polytype 6H a également été rapporté pour les delafossites $AgFeO_2$, $AgCoO_2$ et $AgCrO_2$ ¹⁰⁷. Notons qu'il est aussi possible d'obtenir des delafossites composées de deux cations M différents possédant des degrés d'oxydation différents, comme par exemple les composés $AM_{1-x}M'_xO_2$ où M est un métal bivalent et M' un métal tétravalent.

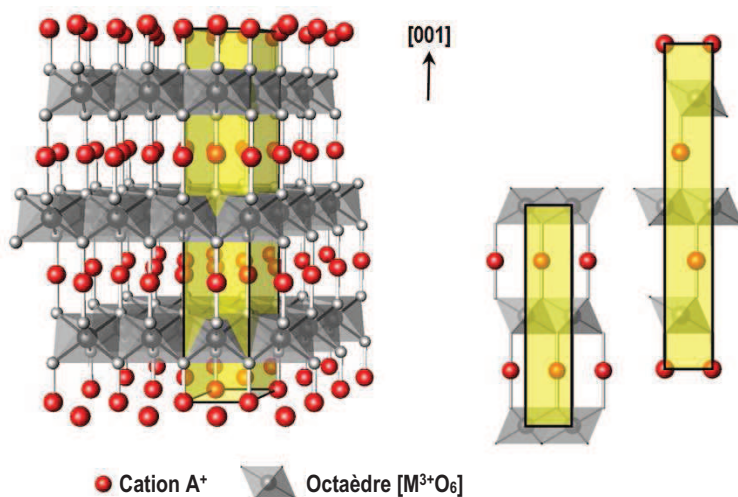


Figure I.10 : Représentation des polytypes 3R et 2H de la structure delafossite.

Le Tableau I.4 récapitule les données structurales de tous les composés AMo_2 , $AM_{0,5}^{II}M'_{0,5}^{IV}O_2$ et $AM_{1/3}^{II}M'_{1/3}^{III}M''_{1/3}^{IV}O_2$, de structure delafossite connus. Les paramètres de maille indiqués correspondent à la première référence citée.

Composé	$r(M_{VI}^{3+})$ (Å)	Polytype	a (Å)	c (Å)	Réf.
AgAlO ₂	0,535	3R	2,8729	18,336	77, 108
		2H	2,8960	12,219	109
AgNiO ₂	0,600	3R	2,9360	18,350	110, 111, 112
		2H	2,9365	12,237	113
AgCoO ₂	0,610	3R	2,8900	18,270	77, 85, 114
		2H	2,8710	12,222	115
		6H	2,8590	36,520	114
AgCrO ₂	0,615	3R	2,9843	18,511	77, 85, 116, 117
		6H	2,9460	36,540	114
AgGaO ₂	0,620	3R	2,9889	18,534	77, 85, 108
AgFeO ₂	0,645	3R	3,0391	18,590	77, 85, 118, 119
		6H	3,0410	37,100	114
AgRhO ₂	0,665	3R	3,9684	18,579	77
AgScO ₂	0,745	3R	3,2112	18,538	77, 108
AgInO ₂	0,800	3R	3,2772	18,881	77, 85, 108, 120
AgTlO ₂	0,885	3R	3,5680	18,818	77
AgCo _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	0,675	3R	3,0350	18,620	121
AgNi _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	0,648	3R	3,0160	18,672	85
AgCo _{0,5} Sn _{0,5} O ₂	0,718	3R	3,1600	18,700	121
PdCoO ₂	0,610	3R	2,8300	17,430	77, 122, 123
PdCrO ₂	0,615	3R	2,9239	18,087	77
PdRhO ₂	0,665	3R	3,0209	18,083	77
PtCoO ₂	0,610	3R	2,8300	17,840	77, 123

Tableau I.4.a : Données structurales des composés delafossite $AgMO_2$, $PdMO_2$ et $PtMO_2$.

<i>Composé</i>	$r(M_{VI}^{3+})$ (Å)	<i>Polytype</i>	a (Å)	c (Å)	<i>Réf.</i>
CuAlO ₂	0,535	3R	2,8571	16,940	77, 124
		2H	2,8630	11,314	106, 125
CuCoO ₂	0,610	3R	2,8488	16,920	77, 85
CuCrO ₂	0,615	3R	2,9750	17,096	76, 77, 117
CuGaO ₂	0,620	3R	2,9750	17,154	77, 106, 126
CuFeO ₂	0,645	3R	3,0351	17,166	75, 77, 85, 127
CuRhO ₂	0,665	3R	3,0740	17,094	77
CuScO ₂	0,745	3R	3,2204	17,100	85, 128
		2H	3,2230	11,413	106
CuInO ₂	0,800	3R	3,2922	17,338	129
CuYO ₂	0,900	3R	3,5330	17,136	106
		2H	3,5310	11,418	106, 130
CuEuO ₂	0,947	3R	3,6300	17,080	85, 131
CuSmO ₂	0,958	3R	3,6500	17,030	131
CuNdO ₂	0,983	3R	3,7100	17,090	131
CuPrO ₂	0,990	3R	3,7500	17,050	131
CuLaO ₂	1,032	3R	3,8300	17,100	131
CuCo _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	0,675	3R	3,0330	17,183	85
		2H	3,0177	11,449	85
CuCu _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	0,668	3R	3,0350	17,163	87
		2H	3,0400	11,460	87
CuNi _{0,5} Sn _{0,5} O ₂	0,690	3R	3,0090	17,240	85
CuNi _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	0,648	3R	3,1170	17,329	85
CuNi _{1/3} V _{2/3} O ₂	0,637	3R	2,9865	17,191	132

Tableau I.4.b : Données structurales des composés delafossite CuMO₂.

II.2. Sites d'insertion d'oxygène dans les delafossites

Tandis que les références concernant la suroxydation de CuMO₂ avec des terres rares comme cation M sont nombreuses^{133, 134}, rares sont celles concernant l'élaboration de CuAlO_{2+Δ}, CuGaO_{2+Δ} et CuFeO_{2+Δ}. Ceci s'explique par des considérations géométriques. A plusieurs reprises, il a été montré par des méthodes de diffraction que le site d'insertion de l'oxygène le plus probable dans la structure delafossite se situe dans le plan métallique, au centre d'un triangle équilatéral formé par trois atomes de cuivre adjacents^{135, 136, 137} (Figure I.11).

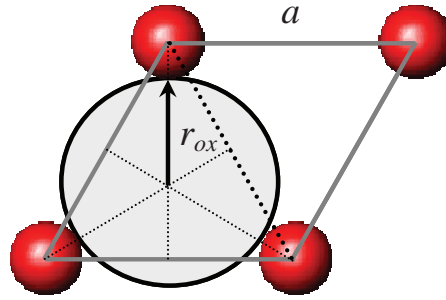


Figure I.11 : Vue schématique suivant la direction [001] d'un site d'insertion d'oxygène dans le plan métallique Cu de CuMO_2 .

Dans les plans cuivre des composés CuMO_2 , la taille r_{ox} d'un tel site interstitiel peut être déduite par de simples raisonnements géométriques :

$$r_{ox} = a \frac{\sqrt{3}}{3} - r(\text{Cu}_{\text{II}}^+) \quad (5)$$

De plus, le paramètre de maille a est égal à la longueur des arêtes des octaèdres $[\text{MO}_6]$. Il est donc directement corrélé au rayon du cation M. La variation du paramètre a des composés 3R-CuMO_2 en fonction de $r(\text{M}_{\text{VI}}^{3+})$ correspond à une droite d'équation :

$$a = 1,76 + 1,98 \times r(\text{M}_{\text{VI}}^{3+}) \quad (6)$$

sur laquelle se positionnent les données bibliographiques, comme le montre la Figure I.12.

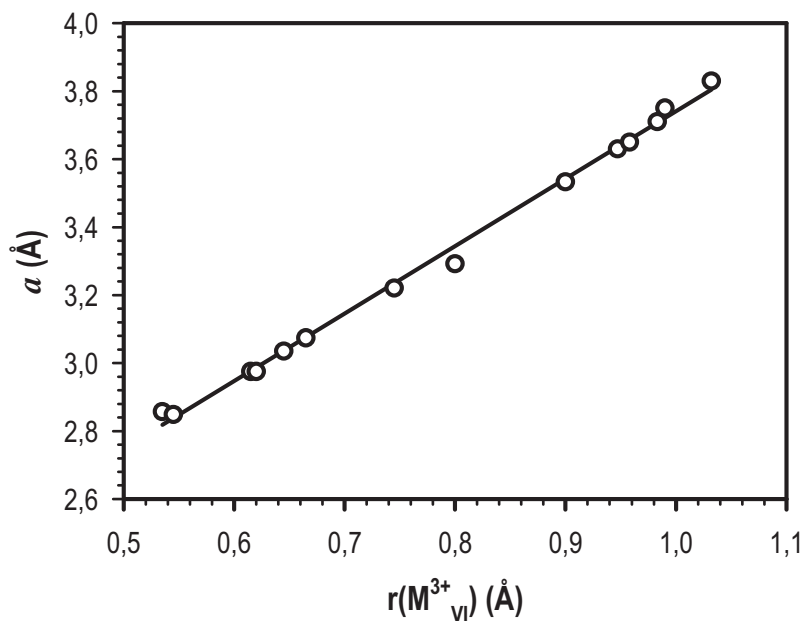


Figure I.12 : Variation du paramètre de maille a de CuMO_2 avec $r(\text{M}_{\text{VI}}^{3+})$.

Les équations (5) et (6) permettent de déduire en première approximation la valeur du rayon critique du cation M, en dessous de laquelle une insertion d'oxygène n'est plus possible sans distorsion du réseau :

$$r_c(M_{VI}^{3+}) = \frac{\sqrt{3}(r_{ox} + r(Cu_{II}^+)) - 1,76}{1,98} \quad (7)$$

Si l'on remplace $r_{ox} = r(O_{III}^{2-})$ et $r(Cu_{II}^+)$ par leurs valeurs respectives 1,36 Å et 0,46 Å¹⁰⁴ dans l'équation (7), le rayon critique du cation M est alors égal à 0,70 Å. Ainsi, pour les cations de rayons inférieurs à 0,70 Å comme Al³⁺, Cr³⁺, Ga³⁺ ou encore Fe³⁺, l'insertion d'atomes d'oxygène dans les sites décrits ci-dessus nécessite une distorsion importante du réseau et peut même s'avérer impossible, alors que pour les cations plus gros comme Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, ... la structure delafossite peut aisément accueillir des atomes d'oxygène dans les plans cuivre sans distorsion du réseau.

III. Synthèse des delafossites

III.1. Elaboration de poudres

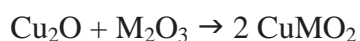
Les delafossites AgMO₂, PdMO₂ et PtMO₂ sont difficiles à préparer en phase solide. En effet, les températures de décomposition des oxydes simples Ag₂O, PtO₂ et PdO (respectivement de 300, 650 et 800°C) sont inférieures à la température généralement nécessaire à la diffusion des différents atomes (supérieure à 600-700°C). Les oxydes simples se décomposent donc avant de réagir avec le sesquioxyde M₂O₃ et la phase delafossite ne peut se former dans de telles conditions. Les delafossites contenant de l'argent, du palladium et du platine sont donc élaborées par réaction d'échange, sous flux oxydant ou encore par synthèse hydrothermale.

Les oxydes simples Cu₂O et CuO étant beaucoup plus stables, les delafossites au cuivre CuMO₂ sont plus faciles à synthétiser que leurs homologues. Néanmoins, quelques delafossites sont impossibles à élaborer par voie solide, comme CuInO₂ qui se décompose à 600°C. Afin de pallier ces problèmes, de nombreuses études ont porté sur l'élaboration des delafossites par voie chimique. Les premiers travaux de Shannon, Prewitt et Rogers⁷⁷ rapportent notamment l'élaboration de nombreux composés à structure delafossite grâce à

trois principales méthodes : réaction d'échange, réaction sous flux oxydant et synthèse hydrothermale.

III.1.a. Synthèse en phase solide de delafossites CuMO_2

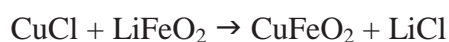
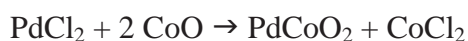
La synthèse en phase solide est principalement utilisée pour élaborer des delafossites au cuivre, grâce à la facilité de la mise en œuvre. Les oxydes simples Cu_2O et M_2O_3 sont mélangés en quantité stœchiométrique puis portés à haute température (~ 900-1000°C) afin d'obtenir la phase delafossite suivant l'équation :



La nature de l'atmosphère et la température de traitement dépendent du composé souhaité. Par exemple, la synthèse de CuAlO_2 ou CuCrO_2 s'effectue généralement entre 1050°C et 1200°C sous air pendant des durées allant de quelques heures à quelques jours selon les auteurs^{138, 139, 140, 141, 142}. D'autres delafossites comme CuGaO_2 ¹⁴³, CuFeO_2 ^{77, 144}, CuScO_2 ¹⁴⁵, CuLaO_2 ¹⁴⁵, CuYO_2 ¹⁴⁵, ou CuNdO_2 ¹⁴⁵ peuvent être obtenues dans les mêmes gammes de température mais sous atmosphère neutre (Ar ou N_2) ou sous vide en tube scellé.

III.1.b. Elaboration de delafossites AMO_2 par réaction d'échange

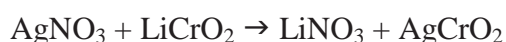
Typiquement, la synthèse de AMO_2 par réaction d'échange est obtenue à partir d'un mélange stœchiométrique d'un halogénure de métal noble A et d'un oxyde précurseur du cation M^{77} . Le mélange est ensuite traité à 500-700°C dans un tube scellé. Aucune pression externe n'est nécessaire pour cette synthèse. L'impureté produite peut être éliminée après réaction par un lavage à l'eau, laissant ainsi la phase delafossite pure. Deux exemples de ce type de réaction sont cités ci-après :



Cette méthode ne peut s'appliquer à la synthèse de delafossites à l'argent à cause de la grande stabilité des halogénures d'argent.

III.1.c. Formation de delafossites AMO_2 par réaction sous flux oxydant

Cette méthode consiste à placer un précurseur du cation M du type $LiMO_2$ ou $NaMO_2$ sous un flux oxydant composé par exemple d'un mélange gazeux ANO_3 - KNO_3 . Le composé $AgCrO_2$ a été préparé par Shannon et al.⁷⁷ selon cette méthode à une température de 350°C :



III.1.d. Elaboration de delafossites AMO_2 par synthèse hydrothermale

En 1969, Shannon, Rogers et Prewitt⁷⁷ ont élaboré plusieurs delafossites au cuivre ($CuAlO_2$, $CuGaO_2$, $CuCoO_2$, $CuFeO_2$ et $CuRhO_2$) par synthèse hydrothermale selon la méthode de Croft, Tombs et England¹⁴⁶. Cette méthode consiste à placer les précurseurs Cu_2O et M_2O_3 en milieu basique dans des tubes fins en or ou en platine, qui sont ensuite chauffés entre 500°C et 700°C sous une pression externe de $3,03 \times 10^8$ Pa. Plus récemment, une technique de synthèse hydrothermale multi échantillons utilisant des sacs à base de Teflon[®] a été rapportée par Gier et al.¹⁴⁷. Cette technique consiste à placer plusieurs sacs dans un autoclave, permettant ainsi d'analyser plusieurs compositions pour un même traitement thermique. De cette façon, Shahriari et al. ont préparé $CuAlO_2$ en 2001¹⁴³ puis de nombreux autres oxydes à structure delafossite^{108, 120, 148}.

III.2. Elaboration de couches minces

Les applications des delafossites liées à leurs propriétés optoélectroniques nécessitent l'élaboration de ces composés sous forme de films minces. Les principales techniques d'élaboration de couches minces de delafossites utilisées sont listées dans le Tableau I.5 avec pour chaque composition, les conditions de dépôt et/ou de recuits.

Elaboration par Pulvérisation Cathodique (Sputtering)

<i>Composé</i>	<i>Conditions de dépôt</i>	<i>Conditions de recuit</i>	<i>Réf.</i>
CuAlO ₂	RF, T _{amb} , Ar/O ₂	1025°C, 1h30, -	149
	DC, 180°C, Ar/O ₂	200°C, 1h, Ar/O ₂	150
	300°C	500 – 1050°C, 4h, N ₂	151
	500 – 680°C	1050°C, 4h, N ₂	152
	RF, T _{amb} – 600°C, Ar – Ar/O ₂	1100°C, 3h, air	153
CuAlO ₂ :Mg	RF magn., 500°C, Ar/O ₂	500°C, 1h, vide + 900°C, 5h, N ₂	154
CuCrO ₂ :Mg	RF, 450 – 750°C, Ar	600 – 900°C, Ar	33
CuFeO ₂	RF magn, T _{amb} , Ar	450°C, 4h, N ₂	155
CuGaO ₂	RF, T _{amb} Ar/O ₂	850°C, 12h, N ₂	160
CuGa _{1-x} Fe _x O ₂	RF magn., 100°C, Ar/O ₂	800°C, 1h30, N ₂	35
CuInO ₂ :Sn	RF magn., 400 – 550°C, Ar/O ₂	-	156
CuScO ₂	RF, 300°C, Ar	900°C, 10min, Ar	37
	RF magn., T _{amb} , O ₂	100 – 450°C, 3h, O ₂	157
CuScO ₂ :Mg	RF, 150 – 300°C, Ar/O ₂	750°C, O ₂ + 900°C, Ar	158
CuYO ₂ :Ca	RF, 100°C, Ar	700°C, 10min, air + 900°C, 10min, Ar	159

Elaboration par Ablation Laser (PLD)

<i>Composé</i>	<i>Conditions de dépôt</i>	<i>Conditions de recuit</i>	<i>Réf.</i>
CuAlO ₂	700°C	-	5
	690°C	690°C, 3h, O ₂	140, 160
	602°C	-	161
CuBO ₂	700°C	-	32
CuCrO ₂ :Mg	400 – 800°C	-	162
CuFeO ₂	750°C	-	163
CuGaO ₂	700°C	-	34, 50
	600 – 800°C	-	164
CuInO ₂	450°C	-	36
	550°C	-	165
CuInO ₂ :Ca	400 – 600°C	-	166
CuScO ₂	-	-	167

Elaboration par voie Sol-Gel

<i>Composé</i>	<i>Conditions de dépôt</i>	<i>Conditions de recuit</i>	<i>Réf.</i>
CuAlO ₂	-	700 – 900°C, 1h, N ₂	168
	-	900 – 1150°C, 4h, air	169
	-	1100°C, 8h, air	170
	-	500 – 920°C, Ar	171
CuCrO ₂	-	500 – 700°C, Ar	171
CuYO ₂	-	800 – 1050°C, 4h, air + 4h, N ₂	172

Tableau I.5.a : Conditions de dépôt des delafossites CuMO₂ élaborées par pulvérisation cathodique, par ablation laser et par voie sol-gel.

Elaboration par voie Chimique en Phase Vapeur (CVD)

<i>Composé</i>	<i>Conditions de dépôt</i>	<i>Conditions de recuit</i>	<i>Réf.</i>
CuAlO ₂	745°C	-	173
CuCrO ₂	550°C	-	174

Elaboration par Vaporisation (Spray Pyrolysis)

<i>Composé</i>	<i>Conditions de dépôt</i>	<i>Conditions de recuit</i>	<i>Réf.</i>
CuAlO ₂	450 – 525°C	-	175
	375°C	475°C, 1h	176
CuCr _{1-x} Mg _x O ₂	450 et 525°C	700-800°C, 1h, Ar	68

Tableau I.5.b : Conditions de dépôt des delafossites CuMO₂ élaborées par voie chimique en phase vapeur et par vaporisation.

Les températures d'élaboration de delafossites sous forme de films sont très variables et peuvent dépasser 1100°C. Dans les cas où les films sont déposés à haute température, les substrats utilisés sont en quartz ou en saphir. Néanmoins, compte tenu des applications ultimes visées (TCO), l'élaboration de couches minces de delafossites doit pouvoir s'effectuer sur des substrats de grande dimension en verre ordinaire. La température de formation de ces films doit donc être inférieure à environ 450°C-500°C, température de ramollissement du verre classique. En tenant compte de ces contraintes, la technique la plus apte à l'élaboration de films minces de delafossite semble être la pulvérisation cathodique. En effet, le Tableau I.5 montre que la pulvérisation cathodique est la seule technique permettant de déposer des films minces de delafossite à basse température, voire même à température ambiante. Par ailleurs, cette technique ne génère pas de déchets toxiques, contrairement aux méthodes sol-gel et est couramment utilisée dans l'industrie.

Bien que la pulvérisation cathodique permette des dépôts à température ambiante, l'élaboration de phases delafossites sous forme de couches minces par cette technique reste toutefois compliquée et nécessite soit des températures de dépôt relativement élevées (de l'ordre de 500°C-600°C) soit des traitements thermiques post-dépôt pouvant aller jusqu'à 1100°C afin de cristalliser les phases delafossite. A ce jour, aucun auteur n'a rapporté l'élaboration de films minces de delafossite CuMO₂ à température ambiante par pulvérisation cathodique, sans recuit post-dépôt.

IV. Propriétés électriques des delafossites

IV.1. Conduction par saut de polaron

IV.1.a. Définition d'un polaron

Soit un réseau périodique de cations et d'anions, l'introduction d'un porteur de charge (électron ou trou) sur un site (cation ou anion) conduit à des modifications locales des positions d'équilibre des ions (Figure I.13).

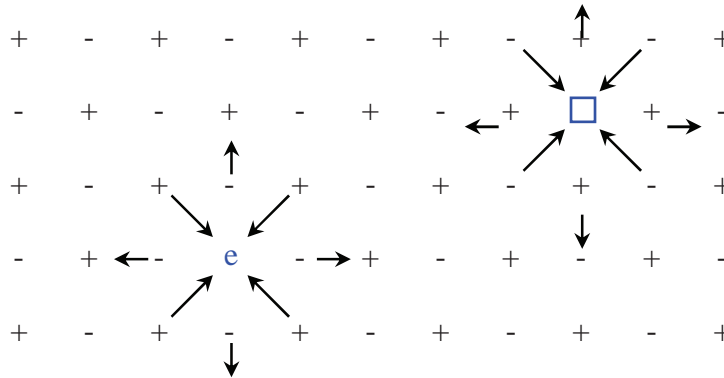


Figure I.13 : Formation d'un polaron.

Les déplacements atomiques induits conduisent toujours à abaisser l'énergie de l'électron qui se trouve alors dans un puits de potentiel. Si ce puits est suffisamment profond, l'électron s'auto-piège dans le site où il a été originellement placé¹⁷⁷.

L'électron piégé et la polarisation qui l'accompagne forment ainsi une entité appelée *polaron*. La présence de cet électron entraîne une polarisation du milieu jusqu'à une distance r_p (rayon du polaron). La taille du polaron dépend de l'interaction électron-réseau : si cette interaction est forte, la distorsion autour du porteur de charge est limitée aux atomes plus proches voisins. On parle alors de *petit polaron*.

IV.1.b. Conductivité des petits polarons

Selon le domaine de température envisagé, deux mécanismes de transport des polarons dans les solides désordonnés peuvent être envisagés.

A des températures inférieures à la moitié de la température de Debye T ($T < T/2$), le mécanisme de conduction correspond à un saut assisté par phonons, qui peut être associé à un *processus de saut à distance variable des petits polarons*, pour lequel la variation de la conductivité en fonction de T suit la loi de Mott¹⁷⁸ :

$$\ln \propto -(1/T)^{1/4} \quad (8)$$

Pour des températures plus élevées ($T > T/2$), le mécanisme de conduction suit une *loi thermiquement activée*. Dans ce cas, la conductivité ($S.cm^{-1}$) peut s'écrire selon la relation suivante :

$$\sigma = Nq \mu_p \quad (9)$$

où N est la densité de porteurs de charge (cm^{-3}), q la charge des électrons (C) et μ_p la mobilité associée à ce type de polaron ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$).

A partir de la relation d'Einstein : $\mu_p = qD/k_B T$ (avec k_B la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$) et D , le coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$) qui est de la forme Pd^2 où P représente la probabilité de saut d'un porteur vers les sites voisins et d la distance intersites (cm)), la relation suivante est obtenue :

$$\sigma = \frac{Nq^2 d^2}{k_B T} \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \exp(-2/d) \quad (10)$$

où ν_0 correspond à la fréquence de vibration du réseau cristallin (10^{13} Hz), E_a à l'énergie d'activation et d à un paramètre caractéristique de l'élément de transition considéré.

IV.1.c. Mécanisme de conduction par saut de polarons

Pour les semi-conducteurs régis par le mécanisme de saut de polarons, la concentration de porteurs de charge est élevée et de l'ordre de $10^{22} cm^{-3}$ contre $10^{19}-10^{20} cm^{-3}$ dans les semi-conducteurs classiques, car les polarons peuvent se générer sur tous les types de sites du réseau. Par ailleurs, la concentration des porteurs est indépendante de la température et la mobilité des porteurs est faible et activée thermiquement. L'énergie d'activation est de l'ordre du dixième d'électronvolt et la mobilité est inférieure à $1 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ¹⁷⁹. Cette faible valeur de la mobilité implique des difficultés de mesures de l'effet Hall permettant de déterminer la nature des porteurs de charge (électrons ou trous) au sein d'un matériau. Cependant, la nature

des porteurs de charge peut être déterminée par des mesures du pouvoir thermoélectrique (effet Seebeck).

IV.2. Structure électronique

Les oxydes à structure delafossite peuvent avoir des comportements électriques différents selon leur composition. Leur comportement peut être soit *métallique* lorsque le cation A est du platine ou palladium (comme PtCoO₂ et PdCoO₂) soit *semi-conducteur* quand A est du cuivre ou de l'argent (comme AgMO₂ et CuMO₂)⁷⁹.

En 1970, Rogers, Shannon et Prewitt⁷⁹ ont proposé un modèle de structure de bandes pour les oxydes de type delafossite AMO₂, qui a été complété par la suite par de nombreux auteurs^{93, 139, 140, 180, 181}. Dans ce modèle, la domination des orbitales *d* du cation A au sein de la bande de valence a été mise en évidence, accompagnée d'une plus faible contribution des orbitales *s* de ce même cation, ce qui est en accord avec l'hybridation *d_{z²}* - *s* proposée par Orgel en 1958¹⁸². La participation à la conduction des cations M dépend de la taille de ce dernier. En effet, Buljan et al.¹⁸¹ ont montré que les cations de petites tailles comme Al³⁺ et Ga³⁺ dans CuAlO₂ et CuGaO₂ étaient électroniquement inactifs, tandis que dans le cas de CuYO₂, la largeur du gap E_g est influencée par les états *4d* de Y³⁺ qui apparaissent dans le bas de la bande de conduction.

Par ailleurs, le mode de conduction d'un matériau est déterminé par le degré de remplissage des orbitales *d*. Les composés à structure delafossite pouvant être divisés en deux groupes illustrent parfaitement cette influence. Le premier concerne les composés dont le cation A possède une configuration électronique en *d⁹* (PtMO₂ et PdMO₂). L'orbitale hybride *d_{z²}* - *s* créée à partir des orbitales *d* est alors à moitié remplie, permettant une conduction de type *métallique*. Dans l'autre cas, le cation A présente une configuration électronique en *d¹⁰* (CuMO₂ et AgMO₂) ce qui implique que l'orbitale *d_{z²}* - *s* est remplie. Les composés CuMO₂ et AgMO₂ ont alors un comportement de type *semi-conducteur*.

IV.3. Conduction dans les delafossites CuMO₂

De nombreux auteurs^{30, 139} ont rapporté des mesures d'effet Hall difficiles sur les composés de type delafossite CuMO₂, du fait des mobilités très faibles (de l'ordre de

0,4 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour CuAlO₂ par exemple¹³⁹ et même moins) et un mécanisme de conduction par *saut de petits polarons*. Un exemple de variation de la conductivité de CuAlO₂ avec la température¹⁴⁰ est illustrée Figure I.14. Comme décrit précédemment, à basse température, log σ diminue linéairement en suivant la loi $1/T^{1/4}$, puis passe à un comportement *thermiquement activé* vers les hautes températures.

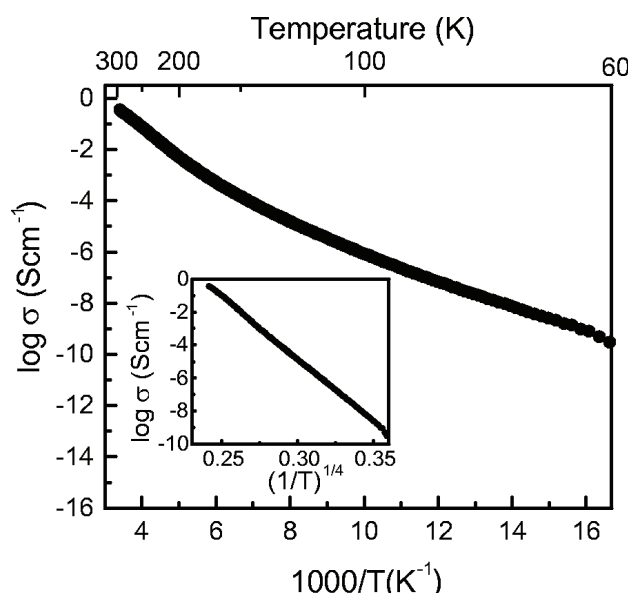


Figure I.14 : Evolution de la conductivité d'un film mince de CuAlO₂ en fonction de la température¹⁴⁰.

De plus, les composés CuMO₂ présentent une conductivité de type *p* sans dopage intentionnel^{30, 80, 81, 168}. L'origine des porteurs positifs peut théoriquement être multiple. Des études menées sur la cuprite Cu₂O, semi-conducteur de type *p*, aident à la compréhension de ce phénomène. Porat et Reiss¹⁸³ ont attribué ce type de conduction à la présence de lacunes de cuivre et/ou d'atomes d'oxygène interstitiels. Cependant, une étude sur l'influence des lacunes cationiques dans Cu_xGaO₂ ($x \sim 1$)¹⁸⁴ montre que cet oxyde ne tolère qu'une faible non stœchiométrie de cuivre ($0,98 < x < 1,02$) qui n'influe ni sur les dimensions de la maille de CuGaO₂ ni sur sa conductivité. Les défauts responsables de la conductivité de type *p* de ce matériau sont donc indépendants de la présence ou non de lacunes cationiques. Par conséquent, les atomes d'oxygène interstitiels jouent un rôle primordial dans les propriétés électriques des delafossites^{139, 185}, en entraînant l'apparition d'une valence mixte du cuivre Cu⁺/Cu²⁺. Cette valence mixte peut également être induite par une substitution partielle appropriée du cation M.

IV.4. Influence de la sur-stœchiométrie en oxygène

La présence d'atomes d'oxygène interstitiels dans les delafossites peut être induite par une légère oxydation. La méthode la plus courante pour les suroxyder est un traitement thermique à une température donnée sous air ou flux d'oxygène, quelle que soit la forme sous laquelle les delafossites se trouvent (poudres, massifs ou couches minces). Toutefois, des essais d'oxydation de CuMO_2 avec $M = \text{Y}, \text{Nd}$ et La à température ambiante dans une solution d'hypochlorite de sodium ont permis d'obtenir à l'état de poudre des phases delafossite oxydées $\text{CuMO}_{2+\Delta}$ ($\Delta > 0$)¹⁴⁵. Néanmoins, les valeurs de Δ atteintes restent plus faibles que celles obtenues après traitement thermique. Les valeurs maximales de Δ obtenues après oxydation des phases delafossite sont listées dans le Tableau I.6. Dans le cas de CuAlO_2 , Thomas¹⁸⁵ mentionne qu'il est très difficile d'insérer de l'oxygène dans CuAlO_2 . Il estime même la valeur du coefficient Δ à $1/50000$ dans $\text{CuAlO}_{2+\Delta}$. Notons toutefois, que Banerjee et al.¹⁸⁶ ont rapporté pour ce composé une valeur de Δ égale à 0,24 qui n'est pas reportée dans le Tableau I.6 car cela n'a été confirmé par aucun autre auteur.

Composé	Forme	Valeur de Δ	Réf.
$\text{CuEuO}_{2+\Delta}$	Poudre	0,65	131, 187
$\text{CuFeO}_{2+\Delta}$	Cristal	0,09	136
	Poudre	0,05	127
$\text{CuInO}_{2+\Delta}$	Poudre	0,67	135
$\text{CuLaO}_{2+\Delta}$	Poudre	0,63	145
		0,64	131, 187, 188
$\text{CuLa}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{O}_{2+\Delta}$	Poudre	0,66	145
$\text{CuNdO}_{2+\Delta}$	Poudre	0,62	131, 187
		0,67	145
$\text{CuPrO}_{2+\Delta}$	Poudre	0,62	131, 187
$\text{CuScO}_{2+\Delta}$	Couche mince	0,5	128
	Poudre	0,37	145, 142
$\text{CuSmO}_{2+\Delta}$	Poudre	0,63	131, 187
$\text{CuYO}_{2+\Delta}$	Poudre	0,55	145, 188
		0,58	131, 187

Tableau I.6 : Taux d'oxygène excédentaire Δ obtenus dans des composés non-stœchiométriques $\text{CuMO}_{2+\Delta}$

Lorsque l'insertion d'oxygène est possible, une partie des atomes de Cu^+ s'oxyde en Cu^{2+} afin de compenser les charges négatives apportées. L'oxyde sur-stœchiométrique résultant peut alors s'écrire sous la forme : $(\text{Cu}_{1-2\Delta}^+\text{Cu}_{2\Delta}^{2+})\text{M}^{3+}\text{O}_{2+\Delta}^{2-}$. La présence sur le même site

cristallographique de deux degrés d'oxydation du même élément favorise les mécanismes de hopping. La conductivité devient alors plus importante^{139, 35, 186}.

Pour les delafossites possédant un cation M^{3+} de grande taille ($r(M_{VI}^{3+}) > 0,7 \text{ \AA}$), le taux d'oxygène excédentaire Δ peut dépasser la valeur de 0,5 comme illustré à la Figure I.15. Dans ce cas, le Cu^+ est alors entièrement oxydé en Cu^{2+} , et une valence mixte Cu^{2+}/Cu^{3+} apparaît pour compenser les charges négatives.

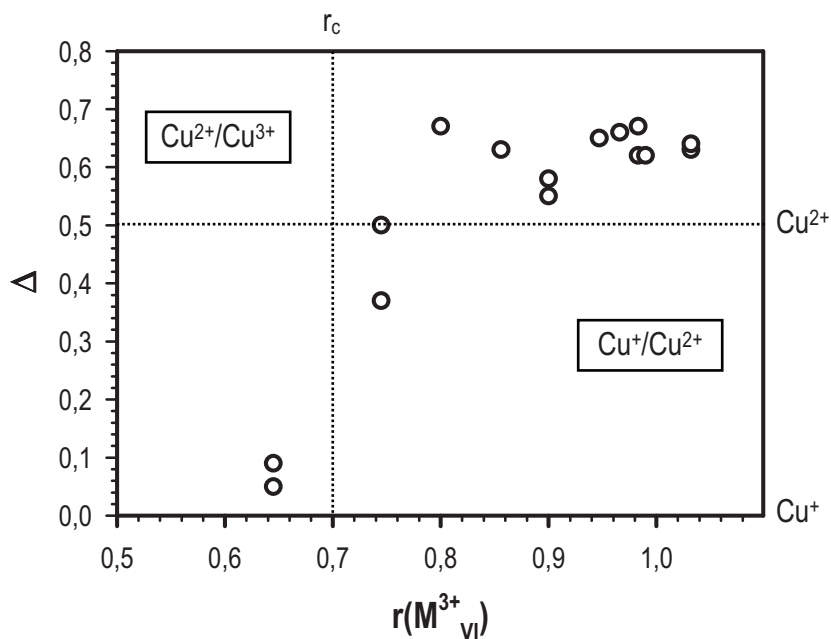


Figure I.15 : Variation du taux d'oxygène Δ dans les composés $CuMO_{2+\Delta}$

IV.5. Influence du dopage

La substitution du cation M^{3+} par des cations ayant un degré d'oxydation inférieur implique un défaut de charges positives au sein du matériau. De la même manière que lors de l'insertion d'oxygène, ce défaut peut être compensé par l'oxydation d'une partie du Cu^+ en Cu^{2+} . La quantité d'ions Cu^{2+} est donc, dans ce cas, liée à la concentration en dopant M' , l'oxyde peut alors s'écrire : $(Cu_{1-x}^+ Cu_x^{2+})(M_{1-x}^{3+} M'_x{}^{2+})O_2^-$. Les propriétés électriques des delafossites $CuMO_2$ dopées à température ambiante sont récapitulées dans le Tableau I.7.

Composé	Forme	x	$\tau_{amb} (S.cm^{-1})$		$S_{Tamb} (V.K^{-1})$	Réf.
			Non dopé	Dopé		
CuAl _{1-x} Mg _x O ₂	Couche mince	0,01	-	4×10 ⁻⁴	-	189
CuCr _{1-x} Mg _x O ₂	Couche mince	0,07	-	0,6 – 1	+60 – 70	68
	Couche mince	0,05	1	220	+153	33
	Massif	0,05	3,5×10 ⁻⁵	0,077	+150	33
CuCr _{1-x} Ca _x O ₂	Massif	0,03	3,6×10 ⁻³	15	+70	190
	Massif	0,05	< 10 ⁻⁵	0,01	+1210	81
CuFe _{1-x} Mg _x O ₂	Massif	0,02	1,53	9	+359	83
CuGa _{1-x} Ca _x O ₂	Massif	0,05	5,6×10 ⁻³	5,6×10 ⁻³	+790	82
CuGa _{1-x} Ni _x O ₂	Massif	0,025	3,3×10 ⁻³	6,5×10 ⁻³	-	191
CuIn _{1-x} Ca _x O ₂	Couche mince	0,07	-	2,8×10 ⁻³	+480	36
CuSc _{1-x} Mg _x O ₂	Couche mince	0,05	1,2×10 ⁻⁴	30	-	35
CuY _{1-x} Ca _x O ₂	Couche mince	0,02	0,025	1	+275	38
	Massif	0,05	< 10 ⁻⁵	2,2×10 ⁻³	+720	80

Tableau I.7 : Propriétés électriques (conductivité et coefficient Seebeck) des delafossites CuMO₂ dopées et non dopées.

Ce tableau montre que l'apparition de couples Cu⁺/Cu²⁺ par dopage favorise la conductivité au sein du matériau. Toutefois, dans le cas des cations de petite taille comme Al³⁺ et Ga³⁺, un dopage ne semble entraîner aucune augmentation significative de la conductivité voire même une diminution de celle-ci. Gall et al.¹⁹¹ et Kim et al.¹⁹² expliquent ce phénomène par l'apparition de lacunes d'oxygène maintenant la neutralité de charge au sein du matériau lors du dopage.

Par ailleurs, Okuda et al.⁹⁷ ont montré que lorsque x varie entre 0 et 0,03, la conductivité de poudres de delafossite CuCr_{1-x}Mg_xO₂ augmente progressivement avec la quantité de dopant (Figure I.16). Toutefois, au-delà d'un certain taux de dopage (généralement $x = 0,04-0,05$), des impuretés ou des défauts liés à l'excès de dopant apparaissent et entraînent une baisse de la conductivité¹⁵⁴.

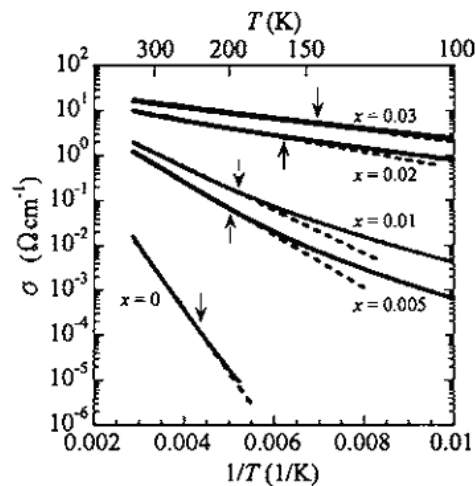


Figure I.16 : Dépendance en température de la conductivité électrique des poudres CuCr_{1-x}Mg_xO₂⁹⁷.

V. Propriétés optiques des delafossites

Pour qu'un matériau puisse être transparent, son gap E_g (c'est-à-dire l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction) doit être supérieur ou égal à 3,1 eV, énergie maximale d'un photon dans le domaine du visible, proche du domaine ultra-violet. Lorsque $E_g \geq 3,1$ eV, un électron présent dans la bande de valence ne peut en effet absorber un photon "visible". Le matériau est alors transparent.

<i>Composé</i>	<i>Épaisseur de la couche (nm)</i>	<i>Transmission (%)</i>	<i>(cm^{-1})</i>	<i>E_g (eV)</i>	<i>Réf.</i>
CuAlO ₂	230	70	15,5	3,5	140
CuCrO ₂	250	40	36,7	~ 3,1	33
CuCr _{1-x} Mg _x O ₂	270	50	25,7	3,1	142, 33
CuGaO ₂	500	80	4,5	3,6	34
CuGa _{1-x} Fe _x O ₂	150	60	34,1	3,6	35
CuIn _{1-x} Ca _x O ₂	170	70	21,0	~ 3,9	36
CuScO ₂	110	40	83,3	~ 3,3	142, 37
CuSc _{1-x} Mg _x O ₂	220 – 250	80	10,1 – 8,9	3,3 – 3,6	35, 193
CuYO ₂	200	60	25,5	~ 3,5	142, 38
CuY _{1-x} Ca _x O ₂	240	50	28,9	3,5	142, 38

Tableau I.8 : Propriétés optiques de couches minces de delafossites $CuMO_2$.

Les propriétés optiques de couches minces de delafossites sont listées dans le Tableau I.8. Les valeurs de transmission rapportées sont des valeurs moyennes obtenues dans le domaine du visible ($400 < \lambda < 800$ nm). Par ailleurs, plus l'épaisseur de la couche sera faible, plus la transmission sera élevée. Afin de comparer les transmissions moyennes des divers composés, l'épaisseur moyenne des couches minces est alors précisée. Le coefficient d'absorption pourrait nous permettre une comparaison directe des propriétés optiques des différentes delafossites, malheureusement les données bibliographiques se réfèrent en général uniquement à des valeurs de transmission. Il est toutefois possible de calculer le coefficient d'absorption α à partir de la transmission T et de l'épaisseur e de la couche selon l'équation (11). Les valeurs du coefficient d'absorption ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau I.8.

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (11)$$

Notons que ce calcul sous-entend que $1-T$ est égal à l'absorption et par conséquent, que la réflexion est nulle (cf. chap. II - § B.VI.2. page 73). Cette approximation est d'autant moins

valable que l'épaisseur de la couche est faible. Il faut donc rester très prudent si nous voulons comparer pour des épaisseurs de couche très différentes. Le composé delafossite présentant le plus faible coefficient d'absorption est CuGaO_2 .

Malgré des valeurs de gap supérieures à 3,1 eV, les films minces de delafossites élaborés jusqu'à présent ont des valeurs de transmission dans le visible plus faibles que les TCO de type n commercialisés. En outre, le dopage qui est favorable à la conductivité, est généralement néfaste à la transparence de ces matériaux. En effet, la présence, liée au dopage, d'états accepteurs situés juste au-dessus de la bande de valence réduit l'écart entre le dernier niveau de la bande de valence et le premier de la bande de conduction, c'est-à-dire le gap E_g . Ainsi, les porteurs de charge passent plus facilement de l'un à l'autre, ce qui entraîne une diminution de la transmission optique pour certaines longueurs d'onde et une coloration du matériau.

Références

- ¹ **K. Badeker**, Ann. Phys., 22 (1907) 749,
“Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds”.
- ² **J.T. Littleton**, US Patent, 2118795 (1938).
- ³ **H.A. McMaster**, US Patent, 2429420 (1947).
- ⁴ **A. Thelen, H. König**, Naturewissenschaften, 43 (1956) 297,
“Elektrische Leitfähigkeit und struktur aufgestäubter indiumoxydschichten”.
- ⁵ **H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono**, Nature, 389 (1997) 939,
“P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂”.
- ⁶ **P. Drude**, Ann. Phys., 3 (1900) 369.
- ⁷ **T. Minami**, Mater. Res. Soc. Bull., 25 (2000) 38,
“New n-type transparent conducting oxides”.
- ⁸ **R.G. Gordon**, Mater. Res. Soc. Bull., 25 (2000) 52,
“Criteria for choosing transparent conductors”.
- ⁹ **B.G. Lewis, D.C. Paine**, Mater. Res. Soc. Bull., 25 (2000) 22,
“Applications and proceeding of Transparent Conducting Oxides”.
- ¹⁰ **T. Minami**, Semicond. Sci. Technol., 20 (2005) S35,
“Transparent conducting oxides semiconductors for transparent electrodes”.
- ¹¹ **NanoMarkets** (2009)
“Indium tin oxide and alternative transparent conductor markets”.
- ¹² **T. Nozawa**, Nikkei Electronics Asia, 11 (2007),
“Transparent electronic products soon a reality”.
- ¹³ **A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, M. Okuda**, Thin Solid Films, 411(2002) 23,
“Highly conducting transparent indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition”.
- ¹⁴ **T. Minami, H. Nanto, S. Takata**, Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) L280,
“Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering”.
- ¹⁵ **A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto, M. Okuda**, Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) L56,
“Transparent Conducting Al-Doped ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition”.
- ¹⁶ **V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, R. Martins**, Thin Solid Films, 427 (2003) 401,
“Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature”.
- ¹⁷ **H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué**, Thin Solid Films, 516 (2008) 5052,
“Transparent conducting F-doped SnO₂ thin films grown by pulsed laser deposition”.
- ¹⁸ **A.A. Dakhel**, Solar Energy, 82 (2008) 513,
“Correlated transport and optical phenomena in Ga-doped CdO films”.
- ¹⁹ **C.M. Maghanga, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist**, Thin Solid Films, 518 (2009) 1254,
“Optical properties of sputter deposited transparent and conducting TiO₂:Nb films”.

-
- ²⁰ **T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, S. Takata**, *Thin Solid Films*, 317 (1998) 326,
“Preparation of transparent conducting $In_4Sn_3O_{12}$ thin films by DC magnetron sputtering”.
- ²¹ **T. Minami, Y. Takeda, S. Takata, T. Kakumu**, *Thin Solid Films*, 308 (1997) 13,
“Preparation of transparent conducting $In_4Sn_3O_{12}$ thin films by DC magnetron sputtering”.
- ²² **M.A. Flores Mendoza, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94 (2010) 80,
“Cadmium indate thin films, as transparent conducting oxides, obtained by the sol-gel technique”.
- ²³ **R. Mamazza Jr., D.L. Morel, C. S. Ferekides**, *Thin Solid Films*, 484 (2005) 26,
“Transparent conducting oxide thin films of Cd_2SnO_4 prepared by RF magnetron co-sputtering of the constituent binary oxides”.
- ²⁴ **H. Hirasawa, M. Yoshida, S. Nakamura, Y. Suzuki, S. Okada, K. Kondo**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67 (2001) 231.
“ZnO:Ga conducting-films grown by DC arc-discharge ionplating”.
- ²⁵ **H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda**, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 263.
“Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition”.
- ²⁶ **K. Iwata, T. Sakemi, A. Yamada, P. Fons, K. Awai, T. Yamamoto, M. Matsubara, H. Tambo, S. Niki**, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 274.
“Growth and electrical properties of ZnO thin films deposited by novel ion plating method”.
- ²⁷ **T. Minami, T. Miyata, Y. Ohtani**, *Phys. Stat. Sol.*, 204 (9) (2007) 3145.
“Optimization of aluminum-doped ZnO thin-film deposition by magnetron sputtering for liquid crystal display applications”.
- ²⁸ **T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto**, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 051915.
“Low resistivity Ga-doped ZnO thin films of less than 100 nm thickness prepared by ion plating with direct current arc discharge”.
- ²⁹ **Y. Igasaki, H. Saito**, *Thin Solid Films*, 199 (1991) 223,
“The effects of zinc diffusion on the electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by r.f. reactive sputtering”.
- ³⁰ **F.A. Benko, F.P. Koffyberg**, *J. Phys. Chem. Solids*, 45 (1984) 57,
“Opto-electronic properties of $CuAlO_2$ ”.
- ³¹ **H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada**, *Thin Solid Films*, 236 (1993) 27,
“Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering”.
- ³² **M. Snure, A. Tiwari**, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 9,
“ $CuBO_2$: A p-type transparent oxide”.
- ³³ **R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, J. Tate**, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 8022,
“p-type conductivity in $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ films and powders ”.
- ³⁴ **K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawasoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano**, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 1790,
“Epitaxial growth of transparent p-type conducting $CuGaO_2$ thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition”.
- ³⁵ **J. Tate, M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, T. Ulbrich, A.W. Sleight, K.A. Vanaja, R. Nagarajan, J.F. Wager, R.L. Hoffman**, *Thin Solid Films*, 411 (2002) 119,
“p-Type oxides for use in transparent diodes”.

-
- ³⁶ **H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono**, Appl. Phys. Lett., 78 (2001) 1583,
“Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor CuInO_2 with delafossite structure”.
- ³⁷ **N. Duan, A.W. Sleight, M.K. Jayaraj, J. Tate**, Appl. Phys. Lett., 77 (2000) 1325,
“Transparent p-type conducting CuScO_{2+x} films”.
- ³⁸ **M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight**, Thin Solid Films, 397 (2001) 244,
“p-type transparent thin films of $\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ”.
- ³⁹ **A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe**, Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 220,
“ SrCu_2O_2 : A p-type conductive oxide with wide band gap”.
- ⁴⁰ **H. Hiramatsu, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, H. Hosono**, J. Appl. Phys., 91 (2002) 9177,
“Electrical conductivity control in transparent p-type (LaO)CuS thin films prepared by rf sputtering”.
- ⁴¹ **H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono**, Thin Solid Films, 411 (2002) 125,
“Preparation of transparent p-type $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})\text{CuS}$ thin films by r.f. sputtering technique”.
- ⁴² **H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono**, Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 1048,
“Degenerate p-type conductivity in wide-gap $\text{LaCuOS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0-1$) epitaxial films”.
- ⁴³ **C.F. Windisch Jr., K.M. Ferris, G.J. Exarhos**, J. Vac. Sci. Technol. A, 19 (2001) 1647,
“Synthesis and characterization of transparent conducting oxide cobalt–nickel spinel films”.
- ⁴⁴ **T. Minami, K. Shimokawa, T. Miyata**, J. Vac. Sci. Technol. A, 16 (1998) 1218,
“P-type transparent conducting $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ag}_2\text{O}$ thin films prepared by rf magnetron sputtering”.
- ⁴⁵ **S. Park, D.A. Keszler, M.M. Valencia, R.L. Hoffman, J.P. Bender, J.F. Bender, J.F. Wager**, Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 4393,
“Transparent p-type conducting BaCu_2S_2 films”.
- ⁴⁶ **H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Fujitsu, T. Takeuchi, K. Ueda, H. Hosono**, Appl. Phys. Lett., 80 (2002) 1207,
“ ZnRh_2O_4 : A p-type semiconducting oxide with a valence band composed of a low spin state of Rh^{3+} in a $4d^6$ configuration”.
- ⁴⁷ **H. Hirose, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono**, Chem. Mater., 14 (2002) 1037,
“Electronic structure of $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2$ layered oxysulfide with CuS layers”.
- ⁴⁸ **U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, J.**
Appl. Phys., 98 (2005) 041301,
“A comprehensive review of ZnO materials and devices”.
- ⁴⁹ **J. Wang, G. Du, B. Zhao, X. Yang, Y. Zhang, Y. Ma, D. Liu, Y. Chang, H. Wang, H. Yang, S. Yang, J.**
Cryst. Growth, 255 (2003) 293,
“Epitaxial growth of NH_3 -doped ZnO thin films on $\langle 0\ 2\ -2\ 4 \rangle$ oriented sapphire substrates”.
- ⁵⁰ **H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono**, MRS Bull., 25 (2000) 28,
“Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions”.
- ⁵¹ **A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, Y. Yano**, Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 2851,
“Fabrication of transparent p–n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors”.
- ⁵² **H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono**, Solid State Commun., 121 (2002) 15,
“Fabrication of all oxide transparent p-n homojunction using bipolar CuInO_2 semiconducting oxide with delafossite structure”.
- ⁵³ **H. Ohta, K.I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, H. Hosono**, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 475,
“Current injection emission from a transparent p–n junction composed of p– SrCu_2O_2 /n–ZnO”.

-
- ⁵⁴ **M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, J. Tate, R.L. Hoffman, J.F. Wager**, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 666* (2001) F4.1.1,
"Transparent p-n heterojunction thin film diodes".
- ⁵⁵ **K. Tonooka, H. Bando, Y. Aiura**, *Thin Solid Films* 445 (2003) 327,
"Photovoltaic effect observed in transparent p-n heterojunctions based on oxide semiconductors".
- ⁵⁶ **H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, H. Hosono**, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 1029,
"Fabrication and photoresponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and n-ZnO".
- ⁵⁷ **H. Ohta, H. Mizoguchi, M. Hirano, S. Narushima, T. Kamiya, H. Hosono**, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 823,
"Fabrication and characterization of heteroepitaxial p-n junction diode composed of wide-gap oxide semiconductors p-ZnRh₂O₄/n-ZnO".
- ⁵⁸ **Y. Nakamura, Y. Yoshida, Y. Honaga, S. Fujitsu, J. Eur. Ceram. Soc.**, 25 (2005) 2167,
"Design of a gas sensitive transparent heterojunction - The system SrCu₂O₂-ZnO".
- ⁵⁹ **D.S. Kim, T.J. Park, D.H. Kim, S.Y. Choi**, *Phys. Status Solidi A*, 203 (2006) R51,
"Fabrication of a transparent p-n heterojunction thin film diode composed of p-CuAlO₂/n-ZnO".
- ⁶⁰ **K. Tonooka, N. Kikuchi**, *Thin Solid Films* 515 (2006) 2415,
"Preparation of transparent CuCrO₂:Mg/ZnO p-n junctions by pulsed laser deposition".
- ⁶¹ **H.L. Chang, T.C. Lu, H.C. Kuo, S.C. Wang**, *J. Appl. Phys.*, 100 (2006) 124503,
"Effect of oxygen on characteristics of nickel oxide/indium tin oxide heterojunction diodes".
- ⁶² **A.N. Banerjee, S. Nandy, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay**, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 7324-7330,
"Fabrication and characterization of all-oxide heterojunction p-CuAlO_{2+x}/n-Zn_{1-x}Al_xO transparent diode for potential application in "invisible electronics"".
- ⁶³ **A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay**, *Cent. Eur. J. Phys.*, 6 (2008) 57-63,
"Electro-optical properties of all-oxide p-CuAlO₂/n-ZnO:Al transparent heterojunction thin film diode fabricated on glass substrate".
- ⁶⁴ **R.S. Ajimsha, K.A. Vanaja, M.K. Jayaraj, P. Misra, V.K. Dixit, L.M. Kukreja**, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 7352,
"Transparent p-AgCoO₂/n-ZnO diode heterojunction fabricated by pulsed laser deposition".
- ⁶⁵ **L. Zhuang, K.H. Wong**, *Appl. Phys. A*, 87 (2007) 787,
"Fabrication of transparent p-n junction composed of heteroepitaxially grown p-Li_{0.15}Ni_{0.85}O and n-ZnO films for UV-detector applications".
- ⁶⁶ **T.W. Chiu, K. Tonooka, N. Kikuchi**, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5941,
"Fabrication of ZnO and CuCrO₂:Mg thin films by pulsed laser deposition with in situ laser annealing and its application to oxide diodes".
- ⁶⁷ **T.W. Chiu, K. Tonooka, N. Kikuchi**, *Vacuum* 83 (2009) 614,
"Fabrication of transparent CuCrO₂:Mg/ZnO p-n junctions prepared by pulsed laser deposition on glass substrate".
- ⁶⁸ **A.C. Rastogi, S.H. Lim, S.B. Desu**, *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 023712,
"Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p-CuCrO₂ semiconductor oxide thin films".
- ⁶⁹ **K.A. Vanaja, U.M. Bhatta, R.S. Ajimsha, S. Jayalekshmi, M.K. Jayaraj**, *Bull. Mater. Sci.*, 31 (2008) 753,
"p-AgCoO₂/n-ZnO heterojunction diode grown by rf magnetron sputtering".

-
- ⁷⁰ **S. Takahata, K. Saiki, T. Imao, H. Nakanishi, M. Sugiyama, S.F. Chichibu**, Phys. Status Solidi C, 6 (2009) 1105,
“Fabrication of a n-type ZnO/p-type Cu–Al–O heterojunction diode by sputtering deposition methods”.
- ⁷¹ **H. Yanagi, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono**, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 666 (2001) F3.14.1,
“Bipolar Electrical Conductive Transparent Oxide, CuInO_2 ”.
- ⁷² **M.C. Friedel**, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci., 77 (1873) 211,
“Sur une combinaison naturelle des oxydes de fer et de cuivre, et sur la reproduction de l’atacamite”.
- ⁷³ **A.F. Rogers**, Am. J. Sci., 35 (1913) 290,
“Delafossite, a cuprous metaferrite from Bisbee, Arizona”.
- ⁷⁴ **A.F. Rogers**, Am. Mineral., 6 (1922) 102,
“Delafossite from Kimberly, Nevada”.
- ⁷⁵ **W. Soller, A.J. Thomson**, Phys. Rev., 47 (1935) 644,
“The crystal structure of cuprous ferrite”.
- ⁷⁶ **A. Pabst**, Am. Mineral., 31 (1946) 539,
“Notes on the structure of delafossite”.
- ⁷⁷ **R.D. Shannon, D.B. Rogers, C.T. Prewitt**, Inorg. Chem., 10 (1971) 713,
“Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO_2 delafossite compounds”.
- ⁷⁸ **C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers**, Inorg. Chem., 10 (1971) 719,
“Chemistry of noble metal oxides. II. Crystal structures of PtCoO_2 , PdCoO_2 , CuFeO_2 , and AgFeO_2 ”.
- ⁷⁹ **D.B. Rogers, R.D. Shannon, C.T. Prewitt, J.L. Gillson**, Inorg. Chem., 10 (1971) 723,
“Chemistry of noble metal oxides. III. Electrical transport properties and crystal chemistry of ABO_2 compounds with the delafossite structure”.
- ⁸⁰ **F.A. Benko, F.P. Koffyberg**, Can. J. Phys., 63 (1985) 1306,
“The optical bandgap and band-edge positions of semiconducting p-type CuYO_2 ”.
- ⁸¹ **F.A. Benko, F.P. Koffyberg**, Mat. Res. Bull., 21 (1986) 753,
“Preparation and opto-electronic properties of semiconducting CuCrO_2 ”.
- ⁸² **F.A. Benko, F.P. Koffyberg**, Phys. Stat. Sol. A, 94 (1986) 231,
“The optical interband transitions of the semiconductor CuGaO_2 ”.
- ⁸³ **F.A. Benko, F.P. Koffyberg**, J. Phys. Chem. Solids, 48 (1987) 431,
“Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite, CuFeO_2 ”.
- ⁸⁴ **J.P. Doumerc, A. Wichainchai, A. Ammar, M. Pouchard, P. Hagemuller**, Mat. Res. Bull., 21 (1986) 745,
“On magnetic properties of some oxides with Delafossite-type structure”.
- ⁸⁵ **J.P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, P. Hagemuller**, J. Phys. Chem. Solids, 48 (1987) 37,
“Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite”.
- ⁸⁶ **J.P. Doumerc, C. Parent, Z.J. Chao, G. Le Flem, A. Ammar**, J. Less-Common Met., 148 (1989) 333,
“Luminescence of the Cu^+ in CuLaO_2 ”.
- ⁸⁷ **J.P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagemuller, M. Elazhari, A. Ammar, M. Elaatmani**, Mat. Res. Bull., 27 (1992) 39,
“Sur l’existence d’oxydes et de solutions solides de structure delafossite”.

-
- ⁸⁸ **P.F. Carcia, R.D. Shannon, P.E. Bierstedt, R.B. Flippen**, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1974, "O₂ electrocatalysis on thin film metallic oxide electrodes with the delafossite structure".
- ⁸⁹ **J.R. Monnier, M.J. Hanrahan, G. Apai**, J. Catal., 92 (1985) 119, "A study of the catalytically active copper species in the synthesis of methanol over Cu-Cr oxide".
- ⁹⁰ **J. Christopher, C.S. Swamy**, J. Mater. Sci., 27 (1992) 1353, "Catalytic activity and XPS investigation of delafossite oxides, CuMO₂ (M = Al, Cr, or Fe)".
- ⁹¹ **S. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, Z.G. Zou, J.H. Ye**, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 1560, "A systematical study on photocatalytic properties of AgMO₂ (M = Al, Ga, In): Effects of chemical compositions, crystal structures, and electronic structures".
- ⁹² **S. Saadi, A. Bouguelia, A. Derbal, M. Trari**, J. Photochem. Photobiol. A, 187 (2007) 97, "Hydrogen photoproduction over new catalyst CuLaO₂".
- ⁹³ **A. Jacob, C. Parent, C. Boutineaud, G. Le Flem, J.P. Doumerc, A. Ammar, M. Elazhari, M. Elaamani**, Solid State Commun., 103 (1997) 529, "Luminescent properties of delafossite-type oxides LaCuO₂ and YCuO₂".
- ⁹⁴ **H. Yagi, W.S. Seo, K. Koumoto**, Electroceramics in Japan, Key Engineering Materials, 181 (2000) 63, "Thermoelectric properties of delafossite-type oxides".
- ⁹⁵ **K. Koumoto, H. Koduka, W.S. Seo**, J. Mater. Chem., 11 (2001) 251, "Thermoelectric properties of single crystal CuAlO₂ with a layered structure".
- ⁹⁶ **J.P. Doumerc, M. Blangero, M. Pollet, D. Carlier, J. Darriet, C. Delmas, R. Decourt**, Developments in Strategic Materials, Engineering and Science Proceedings, 29 (2009) 25, "Transition metal oxides for thermoelectric generation".
- ⁹⁷ **T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada**, Phys. Rev. B, 72 (2005) 144403, "Magnetic, transport, and thermoelectric properties of the delafossite oxides CuCr_{1-x}Mg_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.04)".
- ⁹⁸ **Y. Ono, K. Satoh, T. Nozaki, T. Kajitani**, Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) 1071, "Structural, Magnetic and Thermoelectric Properties of Delafossite-type Oxide, CuCr_{1-x}Mg_xO₂ (0 < x < 0.05)".
- ⁹⁹ **H. Takahashi, Y. Motegi, R. Tsuchigane, M. Hasegawa**, J. Magn. Magn. Mater., 272 (2004) 216, "Pressure effect on the antiferromagnetic transition temperature in CuFeO₂".
- ¹⁰⁰ **N. Terada, S. Mitsuda, Y. Oohara, H. Yoshizawa, H. Takei**, J. Magn. Magn. Mater., 272 (2004) e997, "Anomalous magnetic excitation on triangular lattice antiferromagnet CuFeO₂".
- ¹⁰¹ **T. Okuda, T. Onoe, Y. Beppu, N. Terada, T. Doi, S. Miyasaka, Y. Tokura**, J. Magn. Magn. Mater., 310 (2007) 890, "Magnetic and transport properties of delafossite oxides CuCr_{1-x}(Mg; Ca)_xO₂".
- ¹⁰² **A.M. Suresh, H. Kobayashi, M. Tabuchi, H. Kageyama**, Solid State Ionics, 128 (2000) 33, "Physicochemical characterization of CuFeO₂ and lithium intercalation".
- ¹⁰³ **J. Shu, X.D. Zhu, T.F. Yi**, Electrochimica Acta, 54 (2009) 2795, "CuCrO₂ as anode material for lithium ion batteries".
- ¹⁰⁴ **R.D. Shannon**, Acta Crystallogr. A, 32 (1976) 751, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides".
- ¹⁰⁵ **B.V. Beznosikov, K.S. Aleksandrov**, J. Structural Chem., 50 (2009) 102, "Prediction of compounds in the family of delafossite".

-
- ¹⁰⁶ **B.U. Köhler, M. Jansen**, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 543 (1986) 73,
“Darstellung und strukturdaten von "delafossiten" CuMO_2 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{Y}$)”.
- ¹⁰⁷ **W. Von Stählin, R.H. Oswald**, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 373 (1970) 713,
“Polytypie bei doppeloxiden: AgCoO_2 , AgFeO_2 , AgCrO_2 ”.
- ¹⁰⁸ **W.C. Sheets, E.S. Stampler, M.I. Bertoni, M. Sasaki, T.J. Marks, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier**,
Inorg. Chem., 47 (2008) 2696,
“Silver delafossite oxides”.
- ¹⁰⁹ **G. Brachtel, M. Jansen**, *Cryst. Struct. Comm.*, 10 (1981) 173,
“2H- AgAlO_2 ”.
- ¹¹⁰ **P.N. Bityutskii, V.I. Khitrova**, *J. Struct. Chem.*, 9 (1968) 921,
“Investigation of AgNiO_2 et CoHO_2 crystal structures”.
- ¹¹¹ **A. Wichainchai, P. Dordor, J.P. Doumerc, E. Marquestaut, M. Pouchard, P. Hagenmuller, A. Ammar**,
J. Solid State Chem., 74 (1988) 126,
“On the electrical properties of polycrystalline delafossite-type AgNiO_2 ”.
- ¹¹² **Y.J. Shin, J.P. Doumerc, P. Dordor, C. Delmas, M. Pouchard, P. Hagenmuller**, *J. Solid State Chem.*, 107
(1993) 303,
“Influence of the preparation method and doping on the magnetic and electrical properties of AgNiO_2 ”.
- ¹¹³ **T. Sorgel, M. Jansen**, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (2005) 2970,
“A new hexagonal modification of AgNiO_2 ”.
- ¹¹⁴ **W. von Stahlin, R.H. Oswald**, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 373 (1970) 69,
“Polytypie bei doppeloxiden: AgCoO_2 , AgFeO_2 , AgCrO_2 ”.
- ¹¹⁵ **H. Muguerra, C. Colin, M. Anne, M.H. Julien, P. Strobel**, *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 2883,
“Topotactic synthesis, structure and magnetic properties of a new hexagonal polytype of silver cobaltate (III)
 $\text{AgCoO}_{2+\delta}$ ”.
- ¹¹⁶ **E. Gehle, H. Sabrowsky**, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 30 (1975) 659,
“Synthesis and crystal structure of AgCrO_2 ”.
- ¹¹⁷ **W. Dannhauser, P.A. Vaughan**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1955) 896,
“The crystal structure of cuprous chromite”.
- ¹¹⁸ **F. Bertaut, J. Dulac**, *J. Phys. Chem. Solids*, 21 (1961) 118,
“Sur l’isomorphisme d’oxydes ternaires de chrome et de rhodium trivalents”.
- ¹¹⁹ **W.J. Croft, N.C. Tombs, R.E. England**, *Acta Cryst.*, 17 (1964) 313,
“Crystallographic data for pure crystalline silver ferrite”.
- ¹²⁰ **D.Y. Shahriari, N. Erdman, U.T.M. Haug, M.C. Zarzyczny, L.D. Marks, K.R. Poeppelmeier**, *J. Phys.
Chem. Solids*, 64 (2003) 1437,
“Direct synthesis of AgInO_2 ”.
- ¹²¹ **Y.J. Shin, J.P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller**, *Mater. Res. Bull.*, 28 (1993) 159,
“Preparation and magnetic properties of some new layer rocksalt-and mixed delafossite-type oxides”.
- ¹²² **M. Tanaka, M. Hasegawa, H. Takei**, *J. Phys. Chem. Soc. Japan*, 65 (1996) 3973,
“Growth and anisotropic physical properties of PdCoO_2 single crystals”.
- ¹²³ **M. Tanaka, M. Hasegawa, H. Takei**, *J. Crystal Growth*, 173 (1997) 440,
“Crystal growth of PdCoO_2 , PtCoO_2 and their solid solution with delafossite structure”.

-
- ¹²⁴ **T. Ishiguro, N. Ishaziwa, N. Mizutani, M. Kato**, J. Solid State Chem., 40 (1981) 170,
“Single crystal growth and crystal structure refinement of CuAlO_2 ”.
- ¹²⁵ **B.U. Köhler, M. Jansen**, Z. Kryst., 165 (1983) 313,
“Synthesis and crystal structure of $2H\text{-CuAlO}_2$ ”.
- ¹²⁶ **A. Buljan, P. Alemany, E. Ruiz, J. Phys. Chem. B**, 103 (1999) 8060,
“Electronic structure and bonding in CuMO_2 ($M = \text{Al, Ga, Y}$) delafossite-type oxides: an ab-initio study”.
- ¹²⁷ **E. Mugnier, A. Barnabé, P. Tailhades**, Solid State Ionics, 177 (2006) 607,
“Synthesis and characterization of $\text{CuFeO}_{2+\Delta}$ delafossite powders”.
- ¹²⁸ **J. Li, A.F.T. Yokochi, A.W. Sleight**, Solid State Sci., 6 (2004) 831,
“Oxygen intercalation of two polymorphs of CuScO_2 ”.
- ¹²⁹ **M. Shimode, M. Sasaki, K. Mukaida, J. Solid State Chem.**, 151 (2000) 16,
“Synthesis of the delafossite-type CuInO_2 ”.
- ¹³⁰ **T. Ishiguro, N. Ishaziwa, N. Mizutani, M. Kato**, J. Solid State Chem., 49 (1983) 232,
“A new delafossite type compound CuYO_2 : I. Synthesis and characterisation”.
- ¹³¹ **K. Isawa, Y. Yaegashi, M. Komatsu, M. Nagano, S. Sudo, M. Karppinen, H. Yamauchi**, Phys. Rev. B, 56 (1997) 3457,
“Synthesis of delafossite-derived phases, $\text{RCuO}_{2+\Delta}$ with $R = \text{Y, La, Pr, Nd, Sm, and Eu}$, and observation of spin-gap-like behavior”.
- ¹³² **El Ataoui, J.P. Doumerc, A. Ammar, J.C. Grenier, P. Dordor, M. Pouchard**, Compte Rendu de l’Académie des Sciences de Paris, (2003)
“Synthesis and characterization of the new delafossite-type oxide $\text{CuNi}_{1/3}\text{V}_{2/3}\text{O}_2$ ”.
- ¹³³ **O. Garlea, C. Darie, C. Bougerol, O. Isnard, P. Bordet**, Solid State Sci., 5 (2003) 1095,
“Structure of $\text{LaCuO}_{2.66}$: an oxidized delafossite compound containing hole-doped kagome planes of Cu^{2+} cations”.
- ¹³⁴ **O. Garlea**, Thèse, Grenoble (2001),
“Synthèse et étude de la structure et des propriétés physiques de composés $\text{MCuO}_{2+\Delta}$ de type delafossite excédentaire en oxygène”.
- ¹³⁵ **S. Park, D.A. Keszler, J. Solid State Chem.**, 173 (2003) 355,
“Synthesis of $3R\text{-CuMO}_{2+\Delta}$ ($M = \text{Ga, Sc, In}$)”.
- ¹³⁶ **T.R. Zhao, M. Hasegawa, H. Takei, J. Cryst. Growth**, 181 (1997) 55,
“Oxygen nonstoichiometry in copper iron oxide [$\text{CuFeO}_{2+\Delta}$] single crystals”.
- ¹³⁷ **G. Van Tendeloo, O. Garlea, C. Darie, C. Bougerol-Chailout, P. Bordet, J. Solid State Chem.**, 156 (2001) 428,
“The fine structure of YCuO_{2+x} delafossite determined by synchrotron powder diffraction and electron microscopy”.
- ¹³⁸ **A.G. Zalazinskii, V.F. Balakirev, N.M. Chebotaev, G.I. Chufarov**, Russ. J. Inorg. Chem., 14 (1969) 326,
“Thermodynamic analysis of the reduction, dissociation and formation from the elements and oxides copper (I) aluminate (CuAlO_2), chromate (III) (CuCrO_2) and ferrate (III) (CuFeO_2)”.
- ¹³⁹ **B.J. Ingram, T.O. Mason, R. Asahi, K.T. Park, A.J. Freeman**, Phys. Rev. B, 64 (2001) 155114,
“Electronic structure and small polaron hole transport of copper aluminate”.
- ¹⁴⁰ **H. Yanagi, S.I. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, J. Appl. Phys.**, 88 (2000) 4159,
“Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO_2 ”.

-
- ¹⁴¹ **K. Koumouto, H. Koduka, W.S. Seo**, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 251,
“*Thermoelectric properties of single crystal CuAlO₂ with a layered structure*”.
- ¹⁴² **R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight**, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3 (2001) 265,
“*p-type conductivity in the delafossite structure*”.
- ¹⁴³ **D.Y. Shahriari, A. Barnabé, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier**, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 5734,
“*A high-yield hydrothermal preparation of CuAlO₂*”.
- ¹⁴⁴ **A.M. Sureshini, H. Kobayashi, M. Tabuchi, H. Kageyama**, *Solid State Ionics*, 128 (2000) 33,
“*Physicochemical characterization of CuFeO₂ and lithium intercalation*”.
- ¹⁴⁵ **M. Elazhari, A. Ammar, M. Elahtmani, M. Trari, J.P. Doumerc**, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34 (1997) 503,
“*Oxidation at low temperature of some delafossite-type oxides CuMO₂ (M = Sc, Ga, Y, La, Nd, La_{0.5}Y_{0.5})*”.
- ¹⁴⁶ **W.J. Croft, N.C. Tombs, R.E. England**, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 313,
“*Crystallographic data for pure crystalline silver ferrite*”.
- ¹⁴⁷ **T.E. Gier, G.D. Stucky**, *Nature*, 349 (1991) 508,
“*Low temperature synthesis of hydrated zinco(beryllo)-phosphate and arsenate molecular-sieves*”.
- ¹⁴⁸ **W.C. Sheets, E. Mugnier, A. Barnabé, T.J. Marks, K.R. Poeppelmeier**, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 7,
“*Hydrothermal synthesis of delafossite-type oxides*”.
- ¹⁴⁹ **R.E. Stauber, J.D. Perkins, P.A. Parilla, D.S. Ginley**, *Elect. Solid State Lett.*, 2 (1999) 654
“*Thin Film Growth of Transparent p-type CuAlO₂*”.
- ¹⁵⁰ **A.N. Banerjee, S. Kundoo, K.K. Chattopadhyay**, *Thin Solid Films*, 440 (2003) 5,
“*Synthesis and characterization of p-type transparent conducting CuAlO₂ thin film by DC sputtering*”.
- ¹⁵¹ **N. Tsuboi, Y. Takahashi, S. Kobayashi, H. Shimizu, K. Kato, F. Kaneko**, *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003) 1671,
“*Delafossite CuAlO₂ films prepared by reactive sputtering using Cu and Al targets*”.
- ¹⁵² **N. Tsuboi, T. Moriya, S. Kobayashi, H. Shimizu, K. Kato, F. Kaneko**, *Jap. J. Appl. Phys.*, 47 (2008) 592,
“*Characterization of CuAlO₂ thin films prepared on sapphire substrates by reactive sputtering and annealing*”.
- ¹⁵³ **Y.M. Lu, Y.B. He, B. Yang, A. Polity, N. Volbers, C. Neumann, D. Hasselkamp, B.K. Meyer**, *Phys. Stat. Sol. (c)*, 3 (2006) 2895,
“*RF reactive sputter deposition and characterization of transparent CuAlO₂ thin films*”.
- ¹⁵⁴ **G. Dong, M. Zhang, W. Lan, P. Dong, H. Yan**, *Vacuum*, 82 (2008) 1321,
“*Structural and physical properties of Mg-doped CuAlO₂ thin films*”.
- ¹⁵⁵ **A. Barnabé, E. Mugnier, L. Presmanes, Ph. Tailhades**, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 3468,
“*Preparation of delafossite CuFeO₂ thin films by rf-sputtering on conventional glass substrate*”.
- ¹⁵⁶ **M. Singh, B.R. Mehta**, *Appl. Phys. Lett.*, 93 (2008) 192104,
“*Effect of structural anisotropy on electronic conduction in delafossite tin doped copper indium oxide thin films*”.
- ¹⁵⁷ **J.W. Liu, S.C Lee, C.H. Yang**, *Mater. Trans.*, 49 (2008) 1694,
“*Effect of annealing temperature on the properties of strontium copper oxide by radio frequency reactive magnetron sputtering method*”.

-
- ¹⁵⁸ **R. Kykyneshi, B.C. Nielsen, J. Tate, J. Li, A.W. Sleight**, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 6188, "Structural and transport properties of $\text{CuSc}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{2+y}$ delafossites".
- ¹⁵⁹ **R. Manoj, M. Nisha, K.A. Vanaja, M.K. Jayaraj**, *Bull. Mater. Sci.*, 31 (2008) 49, "Effect of oxygen intercalation on properties of sputtered CuYO_2 for potential use as p-type transparent conducting films".
- ¹⁶⁰ **H. Yanagi, H. Kawasoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono**, *J. Electroceram.*, 4 (2000) 407, "Chemical design and thin film preparation of p-type conductive transparent oxides".
- ¹⁶¹ **S. Gilliland, J. Pellicer-Porres, A. Segura, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, D. Kim, M.S. Lee, T.Y. Kim**, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 244 (2007) 309, "Delafossite CuAlO_2 films prepared by reactive sputtering using Cu and Al targets".
- ¹⁶² **P.W. Sadik, M. Ivill, V. Craciun, D.P. Norton**, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 3211, "Electrical transport and structural study of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ delafossite thin films grown by pulsed laser deposition".
- ¹⁶³ **D.H. Choi, S.J. Moon, J.S. Hong, S.Y. An, I.-B. Shim, C.S. Kim**, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 3987, "Impurity dependent semiconductor type of epitaxial CuFeO_2 (111) thin films deposited by using a pulsed laser deposition".
- ¹⁶⁴ **V. Varadarajan, D.P. Norton**, *Appl. Phys. A*, 85 (2009) 117, "CuGaO₂ thin film synthesis using hydrogen-assisted pulsed laser deposition".
- ¹⁶⁵ **C. Yaicle, A. Blackoocks, A.V. Chadwick, J. Perriere, A. Rougier**, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2007) 1343, "Relationship between structure and deposition conditions for CuInO_2 thin films".
- ¹⁶⁶ **C.W. Teplin, T. Kaydanova, D.L. Young, J.D. Perkins, D.S. Ginley, A. Ode, D.W. Readey**, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 3789, "A simple method for the preparation of transparent p-type Ca-doped CuInO_2 films: Pulsed-laser deposition from air-sintered Ca-doped $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ targets".
- ¹⁶⁷ **Y. Kakehi, S. Nakao, K. Satoh, T. Yotsuya**, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 294, "Properties of copper-scandium oxide thin films prepared by pulsed laser deposition".
- ¹⁶⁸ **M. Ohashi, Y. Iida, H. Morikawa**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (2002) 270, "Preparation of CuAlO_2 films by wet chemical synthesis".
- ¹⁶⁹ **K. Tonooka, K. Shimokawa, O. Nishimura**, *Thin Solid Films*, 411 (2002) 129, "Properties of copper-aluminum oxide films prepared by solution methods".
- ¹⁷⁰ **Z. Deng, X. Zhu, R. Tao, W. Dong, X. Fang**, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 686, "Synthesis of CuAlO_2 ceramics using sol-gel".
- ¹⁷¹ **S. Götzendörfer, C. Polenzky, S. Ulrich, P. Löbmann**, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 1153, "Preparation of CuAlO_2 and CuCrO_2 thin films by sol-gel processing".
- ¹⁷² **N. Tsuboi, K. Tosaka, S. Kobayashi, K. Kato, F. Kaneko**, *Jap. J. Appl. Phys.*, 47 (2008) 588, "Preparation of Delafossite-Type CuYO_2 Films by Solution Method".
- ¹⁷³ **H. Gong, Y. Wang, Y. Luo**, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 3959, "Nanocrystalline p-type transparent Cu-Al-O semiconductor prepared by chemical-vapor deposition with $\text{Cu}(\text{acac})(2)$ and $\text{Al}(\text{acac})(3)$ precursors".
- ¹⁷⁴ **S. Mahapatra, S.A. Shivashankar**, *Chem. Vap. Deposition*, 9 (2003) 238, "Low-pressure metal-organic CVD of transparent and p-type conducting CuCrO_2 thin films with high conductivity".

-
- ¹⁷⁵ **C. Bouzidi, H. Bouzouita, A. Timoumi, B. Rezig**, Mater. Sci. Eng. B, 118 (2005) 259,
“Fabrication and characterization of CuAlO₂ transparent thin films prepared by spray technique”.
- ¹⁷⁶ **M. Singh, A.R. Rao, V. Dutta**, Mat. Lett., 62 (2008) 3613,
“Effect of pH on structural and morphological properties of spray deposited p-type transparent conducting oxide CuAlO₂ thin films”.
- ¹⁷⁷ **A. Moliton, B. Lucas**, Ann. Phys. Fr., 19 (1994) 299,
“Propriétés électroniques dans les solides désordonnés”.
- ¹⁷⁸ **N.F. Mott**, Taylor&Francis (1990),
“Metal-Insulator Transitions”.
- ¹⁷⁹ **D. Emin**, J. Solid State Chem., 12 (1974) 246,
“Transport properties of small polaron”.
- ¹⁸⁰ **M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin, H. Takei**, Physica B, 245 (1998) 157,
“Origin of the metallic conductivity in PdCoO₂ with delafossite structure”.
- ¹⁸¹ **A. Buljan, P. Alemany, E. Ruiz**, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 8060,
“Electronic structure and bonding in CuMO₂ (M = Al, Ga, Y) delafossite-type oxides: An ab-initio study”.
- ¹⁸² **L.E. Orgel**, J. Chem. Soc., (1958) 4186,
“Stereochemistry of metals of the B-subgroups. Part I: Ions with d-filled electron shells”.
- ¹⁸³ **O. Porat, I. Riess**, Solid State Ionics, 81 (1995) 29,
“Defect chemistry of Cu_{2-y}O at elevated temperatures. Part II: Electrical conductivity, thermoelectric power and charged point defect”.
- ¹⁸⁴ **N.A. Ashmore, D.P. Cann**, J. Mater. Sci., 40 (2005) 3891,
“Electrical and structural characteristics of non-stoichiometric Cu-based delafossites”.
- ¹⁸⁵ **G. Thomas**, Nature, 389 (1997) 907,
“Materials science: Invisible circuits”.
- ¹⁸⁶ **A.N. Banerjee, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay**, Sol. Energ. Mater. Sol. Cells, 89 (2005) 75,
“Effect of excess oxygen on the electrical properties of transparent p-type conducting CuAlO_{2+x} thin films”.
- ¹⁸⁷ **K. Isawa, Y. Yaegashi, S. Ogota, M. Nagano, S. Sudo, K. Yamada, H. Yamauchi**, Phys. Rev. B, 57 (1998) 7950,
“Thermoelectric powers of delafossite-derived compounds, RCuO_{2+Δ} (R = Y, La, Pr, Nd, Sm, and Eu)”.
- ¹⁸⁸ **R.J. Cava, H.W. Zandbergen, A.P. Ramirez, H. Takagi, C.T. Chen, J.J. Krajewski, W.F.J. Peck, J.V. Waszczak, G. Meigs, R.S. Roth, L.F. Schneemeyer**, J. Solid State Chem., 104 (1993) 437,
“LaCuO_{2.5+x} and YCuO_{2.5+x} delafossites: Materials with triangular Cu^{2+Δ} planes”.
- ¹⁸⁹ **R.E. Stauber, P.A. Parilla, J.D. Perkins, D.S. Ginley**, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., (2000) 265,
“Growth and chemical substitution of transparent p-type CuAlO₂”.
- ¹⁹⁰ **T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada**, Phys. Rev. B, 72 (2005) 144403
“Magnetic, transport, and thermoelectric properties of the delafossite oxides CuCr_{1-x}Mg_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.04)”.
- ¹⁹¹ **R.B. Gall, N. Ashmore, M.A. Marquardt, X. Tan, D.P. Cann**, J. Alloy Comp., 391 (2005) 262,
“Synthesis, microstructure, and electrical properties of the delafossite compound CuGaO₂”.
- ¹⁹² **H.S. Kim, B.S. Lee, S.H. Ji, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, W.K. Choo**, Phys. Status Solidi B, 241 (2004) 1545,
“Transport and magnetic properties of delafossite CuAl_{1-x}Mn_xO₂ ceramics”.

¹⁹³ **H. Yanagi, S. Park, A.D. Draeseke, D.A. Keszler, J. Tate, J.** Solid State Chem., 175 (2003) 34,
“*P-type conductivity in transparent oxides and sulfide fluorides*”.

Chapitre II

Techniques expérimentales

A. Techniques de synthèse

I. Elaboration de poudres par voie solide

Au cours de ces travaux, la série de delafossites $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ a été élaborée sous forme de poudre par voie solide à partir des oxydes simples commerciaux Cu_2O (ACROS, 97 %), Fe_2O_3 (ALDRICH, 99 %) et Cr_2O_3 (ACROS, 99+%). Le mélange stœchiométrique de ces oxydes a ensuite été traité thermiquement dans un four tubulaire sous atmosphère inerte selon le cycle indiqué en Figure II.1 pour former $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ selon l'équation :

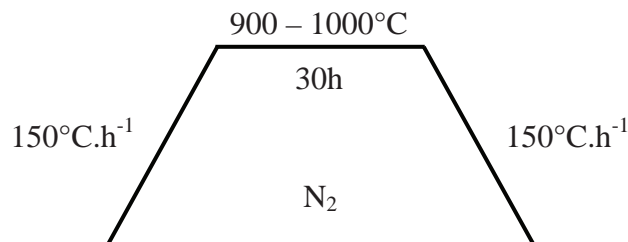


Figure II.1 : Traitement thermique des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

II. Technique d'élaboration des couches minces

II.1. Elaboration de couches minces par pulvérisation cathodique

II.1.a. Principe

La pulvérisation correspond au processus d'éjection de certains atomes provenant des premières couches atomiques d'un matériau appelé cible, soumis à un bombardement par des particules lourdes (atomes ou ions). Le mécanisme de pulvérisation est un processus purement mécanique de transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes de la cible (Figure II.2).

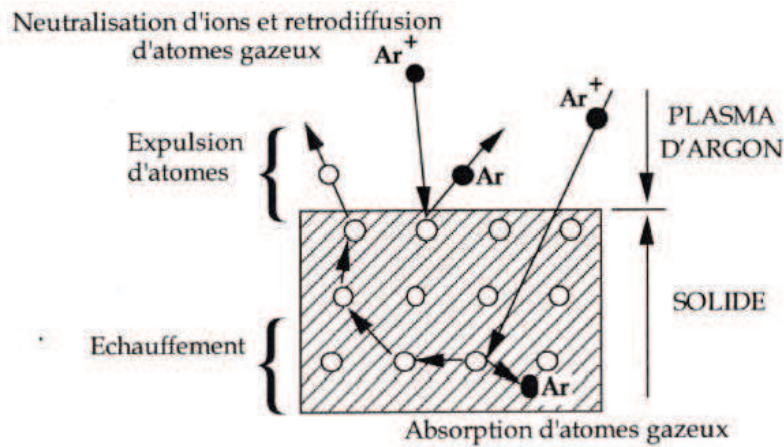


Figure II.2 : Mécanisme de pulvérisation du matériau cible.

Le bombardement est obtenu en ionisant un gaz par une décharge électrique produite au voisinage du matériau cible qui est polarisé négativement et joue le rôle de cathode. Le gaz ionisé (généralement de l'argon), appelé plasma, apparaît sous forme d'un nuage lumineux et est composé d'atomes d'argon, d'ions Ar^+ et d'électrons. La cible est alors bombardée par des ions positifs Ar^+ extraits du plasma (Figure II.3). Une partie d'entre eux est réfléchi, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Cette énergie est suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques du matériau cible lors de la collision. Des atomes (ou clusters d'atomes) sont alors éjectés, puis traversent le plasma avant de venir se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions Ar^+ produit également des électrons secondaires qui, lorsqu'ils traversent le plasma, ionisent les molécules de gaz rencontrées, entretenant ainsi la décharge¹.

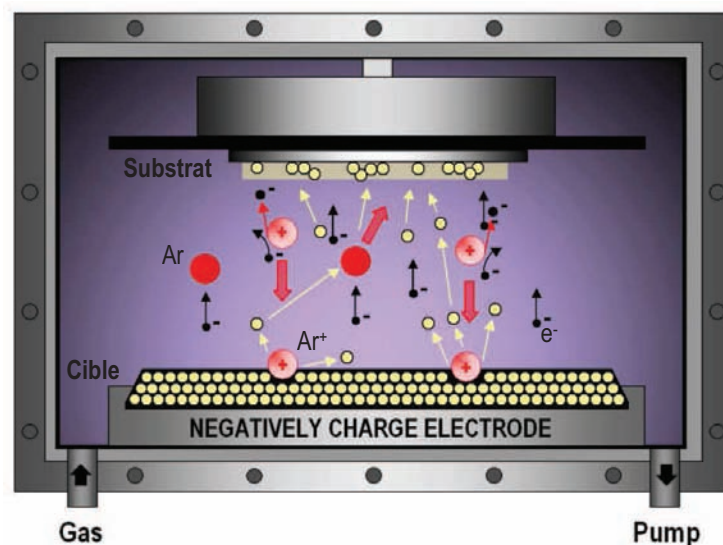


Figure II.3 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode (cible face au substrat).

II.1.b. Pulvérisation cathodique radiofréquence

La pulvérisation cathodique en continu s'applique essentiellement aux métaux. Les matériaux isolants ne peuvent être élaborés par ce procédé. En effet, l'accumulation des charges positives apportées par les ions à la surface de la cible ne peut être neutralisée et interdit toute pulvérisation. Les oxydes, qui sont généralement semi-conducteurs voire isolants sont donc pulvérisés en mode radiofréquence (RF).

L'application d'une tension alternative (d'une fréquence radio fixée par convention à 13,56 MHz) permet la neutralisation des charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'un matériau isolant. Alors qu'à cette fréquence les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant une alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge statique négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'auto-polarisation. Ce champ continu permet d'accélérer les ions formés dans le plasma qui acquièrent une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible. L'utilisation de systèmes diodes RF conduit à un bombardement intense de la couche en croissance dû aux électrons secondaires très énergétiques et à de faibles vitesses de dépôt.

II.1.c. Pulvérisation magnétron

Dans le dispositif de pulvérisation cathodique magnétron (Figure II.4), un champ magnétique est concentré au voisinage de la cible et orienté de manière à ce que les lignes de champ soient parallèles à la surface bombardée par les ions. Les électrons secondaires, émis sous l'effet de l'impact des ions, sont piégés devant la cible et augmentent considérablement la densité ionique de la zone de plasma située devant le matériau à pulvériser. Il en résulte une diminution considérable du bombardement électronique du substrat et donc de son échauffement.

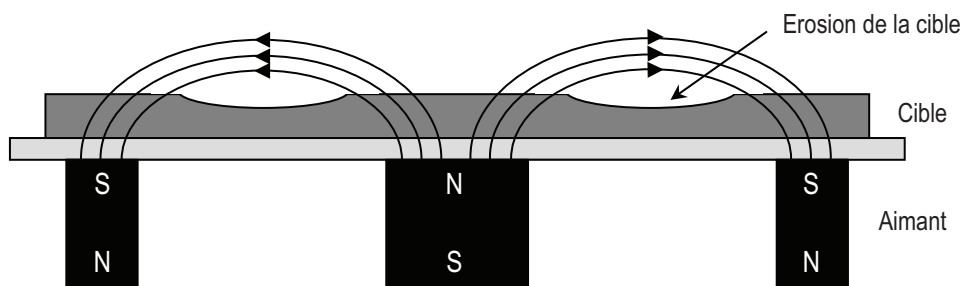


Figure II.4 : Schéma de principe du procédé magnétron.

II.1.d. Pulvérisation polarisée (bias sputtering)

A l'inverse, la pulvérisation polarisée consiste à polariser négativement le substrat par rapport au plasma pendant un dépôt. Cette polarisation conduit à l'extraction des ions positifs du plasma et donc à un bombardement ionique du substrat dont l'effet principal est l'éjection d'atomes dont les liaisons avec la surface de la couche sont assez faibles. L'effet physique de ce bombardement dépend de la masse, du flux et de l'énergie des particules. L'énergie de ces ions est de 50 à 150 eV selon la tension de polarisation appliquée.

II.2. Caractéristiques des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence

II.2.a. Croissance des couches

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, qui peuvent être décomposés de la manière suivante :

✓ Formation d'amas :

Les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatoms (atomes adsorbés en surface du substrat) faiblement liés. Les adatoms diffusent sur la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation, ou bien piégés sur d'autres espèces adsorbées créant ainsi des amas (clusters).

✓ Nucléation :

Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi.

✓ Saturation :

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

✓ Coalescence :

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Selon les conditions de dépôt, la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens peut être observée lors de cette étape. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faible dimension entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins poreux selon les paramètres de dépôts mis en jeu.

La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence dépend donc de la température du substrat ainsi que de l'énergie cinétique des particules incidentes. L'augmentation de ces deux paramètres, pris séparément ou conjointement, aura tendance à accroître la mobilité de surface des adatoms et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, il est à noter que pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation, qui résulte de l'effet d'ancrage, mène alors à des grains de plus faible diamètre.

La particularité de la pulvérisation cathodique réside dans le bombardement continu de la couche en croissance par un flux de particules très énergétiques (atomes et cations provenant de la cible, atomes d'argon rétro-diffusés, électrons secondaires, ...). Ainsi, le mode de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface, et de la mobilité des adatoms. Ces paramètres dépendent à leur tour de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat qui sont réglés par les conditions de dépôt telles que la pression du gaz de décharge, la puissance RF et la distance cible-substrat.

II.2.b. Composition chimique

En pulvérisation cathodique, les paramètres de dépôt, tels que la pression du gaz de décharge et/ou la puissance RF, ont une influence sur la composition chimique des couches minces élaborées. Ces deux paramètres conditionnent en effet le nombre et l'énergie des différentes particules présentes au sein du plasma. Ainsi, quand la pression d'argon diminue,

le nombre de collisions entre les atomes pulvérisés et les ions Ar^+ diminue. De cette manière, les différentes espèces du plasma (atomes pulvérisés, ions Ar^+ , électrons secondaires, ...) possèdent une énergie cinétique plus élevée. L'augmentation de la puissance RF engendre le même phénomène puisqu'elle implique l'augmentation de la tension d'auto-polarisation et par conséquent, celle de l'énergie cinétique des électrons et des ions argon. Le bombardement du substrat par ces particules très énergétiques entraîne alors la repulvérisation des atomes les plus légers du film en croissance. C'est ainsi que Ben Amor et al.², lors de dépôt de ZnO à puissance RF constante, ont observé un appauvrissement en oxygène lorsque la pression totale dans l'enceinte diminuait.

La configuration magnétron permet de limiter le départ en oxygène de la couche en croissance. En effet, le confinement des électrons près de la cible a pour conséquence une diminution du bombardement de la couche en croissance, mais également une augmentation du nombre de particules. Le nombre de collisions subies aux abords de la cible augmente alors, ce qui engendre une diminution de l'énergie des particules.

La composition chimique du film élaboré dépend également de celle de la cible. Chaque atome possède en effet un rendement de pulvérisation différent. Celui-ci est défini comme étant le nombre d'atomes pulvérisés par atome d'argon incident et dépend de l'énergie des particules incidentes, de leur angle d'incidence ainsi que de la force des liaisons chimiques des atomes de surface. Comme le montre la Figure II.5, il dépend également du nombre atomique.

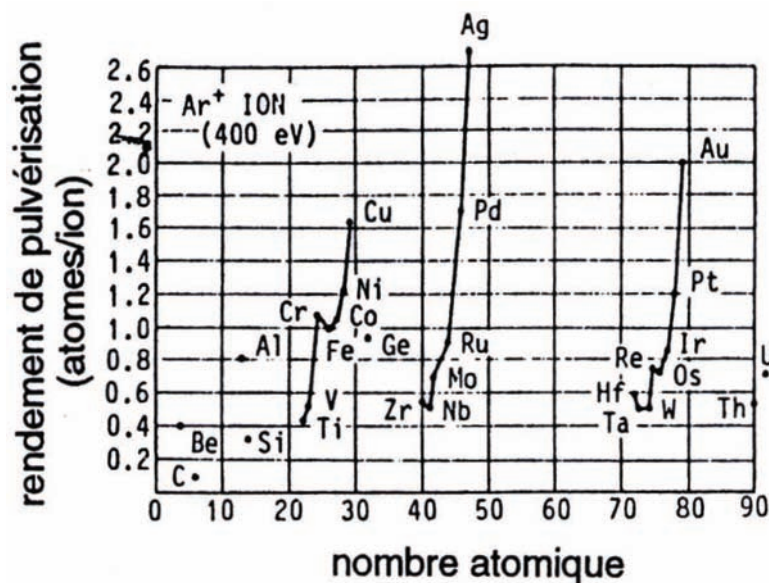


Figure II.5 : Variation du rendement de pulvérisation avec le nombre atomique¹.

Nous observons alors que si la cible possède deux types d'atomes de rendements de pulvérisation très différents, la pulvérisation préférentielle de l'un par rapport à l'autre peut engendrer un écart de stœchiométrie initiale au sein de la couche mince déposée.

Il est à noter que la versatilité de cette technique de dépôt permet de pallier la majorité des difficultés rencontrées et ainsi d'obtenir assez facilement des couches minces dont la composition chimique est conforme à celle attendue.

II.2.c. Microstructure

L'influence de la température du substrat et de la pression de dépôt sur la microstructure de films minces a souvent été étudiée dans la littérature³.

La température du substrat influe sur la mobilité des adatoms en surface. Une augmentation de la température du substrat implique une augmentation de la mobilité de surface des espèces adsorbées, facilitant leur coalescence et donc la formation d'une couche plutôt dense.

La pression influe sur l'énergie et les angles entre la normale au substrat et la trajectoire des particules incidentes^{4,5}. A forte pression, le libre parcours moyen (λ_m) des particules pulvérisées diminue (λ_m est inversement proportionnel à la pression du système), ce qui correspond à un nombre plus important de collisions. Il se produit alors d'une part, une perte d'énergie des espèces incidentes et d'autre part, une augmentation des angles d'incidence par rapport à la normale au substrat.

Alors que la perte d'énergie est responsable d'une baisse de la mobilité des adatoms et d'une moindre élévation de la température du film en croissance, l'augmentation des angles d'incidence provoque des effets d'ombrage. Une forte pression de dépôt aura donc tendance à conduire à des dépôts poreux. L'influence de l'énergie et de l'angle des particules incidentes sur la microstructure a été abondamment étudiée grâce à différents types de simulation^{6,7,8} et à la mise en place de dispositifs spécifiques de dépôts.

L'influence conjointe de la pression de dépôt et du rapport T/T_f (T étant la température du substrat et T_f , la température de fusion du matériau déposé) sur la microstructure a été étudiée par Thornton⁹ à partir de films relativement épais (25 nm). Le modèle de Thornton (Figure II.6) fait ainsi apparaître quatre zones distinctes.

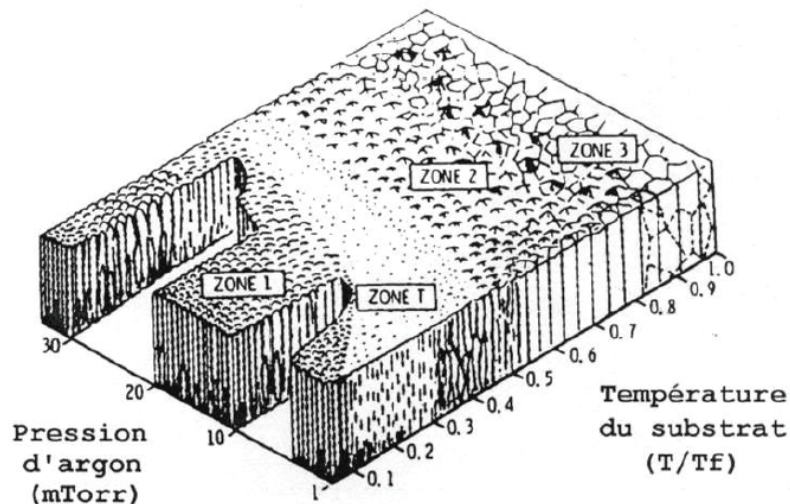


Figure II.6 : Modèle de structure de zone ⁹.

La *zone 1* est définie pour de faibles valeurs de T/T_f . La mobilité des adatoms est alors restreinte et les îlots ont tendance à croître dans le sens du flux de matière, c'est-à-dire préférentiellement à la normale au plan du substrat. Il en résulte une structure colonnaire. Les colonnes sont séparées par des espaces vides dus aux effets d'ombrage, ce qui conduit à une structure rugueuse et peu dense.

Aux fortes pressions de dépôt, l'argon adsorbé à la surface du film en croissance limite la diffusion de surface, ce qui permet de conserver cette structure pour de fortes valeurs de T/T_f . Inversement, aux basses pressions, les particules incidentes sont très énergétiques. De ce fait, la mobilité des adatoms croît considérablement et la structure n'est plus conservée même aux faibles valeurs de T/T_f .

La *zone T* (transition) apparaît pour des rapports T/T_f plus élevés. La diffusion de surface augmente de manière significative et les espaces vides entre les colonnes ont tendance à se remplir. Il en découle une structure de grains fibreux difficiles à différencier, séparés par des joints denses, et présentant une surface très peu rugueuse.

Aux basses pressions de dépôt, le flux de matière arrive avec une direction majoritairement normale à la surface du substrat, ce qui minimise les effets d'ombrage. De plus, l'énergie des adatoms est plus élevée. En conséquence, à basse pression, des films très peu rugueux et denses peuvent être obtenus même pour les faibles températures de dépôt.

La *zone 2* est obtenue pour des températures encore plus hautes. La mobilité atomique est alors très élevée et les migrations des joints de grains sont possibles. La structure est formée

de grains colonnaires s'étendant sur toute l'épaisseur du film et séparés par des joints intercrystallins denses. La pression d'argon utilisée a peu d'influence à ces températures.

Enfin, la *zone 3* est présente pour les plus fortes valeurs de T/T_f . la diffusion massive est le phénomène majoritaire qui va conduire à l'obtention d'une structure formée de grains équiaxiaux.

Les couches minces déposées par pulvérisation cathodique ne cristallisent pas toujours selon le modèle de Thornton. En effet, selon le matériau à déposer¹⁰ et les conditions de dépôt utilisées (puissance, distance cible-substrat, géométrie du bâti...), les différentes zones peuvent se trouver décalées, et des variations dans l'étendue des domaines peuvent également être observées.

Il est à noter que dans le cas d'une modification de la distance cible-substrat, des phénomènes similaires à ceux observés lors de la variation de la pression de dépôt sont susceptibles de se produire. Si l'on fixe la pression d'enceinte, les espèces arrivant sur le substrat vont posséder un libre parcours moyen donné. Par ailleurs, si la distance cible-substrat est supérieure au libre parcours moyen, les particules subissent de nombreuses collisions avant d'arriver sur la couche, ce qui correspond au cas d'un dépôt à pression élevée. Inversement, si cette distance est inférieure au libre parcours moyen, les atomes arrivent sur le substrat avant qu'ils n'aient subi de collision, ce qui équivaut en quelque sorte à un mode de dépôt sous faible pression.

II.3. Elaboration des couches minces

Le bâti de pulvérisation utilisé au cours de ces travaux est un appareil ALCATEL CIT du type A450 à configuration diode (Figure II.7) équipé de :

- ✓ un générateur radiofréquence d'une puissance maximale de 600 W permettant la polarisation de la cathode en mode pulvérisation et d'un générateur 300 W permettant la pulvérisation polarisée du substrat,
- ✓ un système de pompage (une pompe primaire à palettes et une pompe secondaire turbomoléculaire) permettant d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-5} Pa,

- ✓ un porte-cible refroidi pouvant recevoir deux cibles d'un diamètre maximal de 100 mm,
- ✓ deux aimants amovibles pouvant être placés derrière les cibles lors des phases de dépôt en configuration magnétron,
- ✓ quatre postes de travail, dont deux équipés d'un système de refroidissement du substrat,
- ✓ un sas d'isolement permettant de charger et de décharger les substrats sans remettre la chambre à la pression atmosphérique.



Figure II.7 : Bâti de pulvérisation cathodique ALCATEL CIT (modèle A450).

Tous les dépôts ont été effectués à partir de cibles céramiques élaborées par synthèse en phase solide, en configuration magnétron, sur les postes refroidis, et à des distances cible-substrat de 5 et 8 cm. La pression dans l'enceinte est égale à 0,5 ou 2 Pa, et la puissance nominale utilisée est de 50 W.

Les substrats employés sont en verre ordinaire et sont préalablement lavés dans une solution aqueuse dégraissante à 50°C. Ils sont ensuite plongés dans une solution de tensioactifs alcalins à 50°C, puis rincés plusieurs fois à l'eau désionisée dans un bac à ultrasons et enfin séchés.

L'épaisseur des films a été déterminée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK 3030 ST (VEECO) dont le principe repose sur le déplacement d'un stylet à pointe diamant à la surface de l'échantillon. Pour ces mesures, une marche est obtenue par dissolution dans l'acétone d'un masque apposé avant dépôt. Les couches minces étudiées ont généralement une épaisseur de 100 et 300 nm, l'incertitude de mesure étant de $\pm 3 \%$

B. Techniques de caractérisation

I. Analyses radiocristallographiques

I.1. Sur poudres et massifs

I.1.a. Appareillage

Les analyses de phases et les affinements structuraux par la méthode de Rietveld ont été effectués sur des diffractogrammes collectés à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D4 ENDEAVOR équipé d'un détecteur linéaire BRUKER LynxEye à technologie Microstrip©. Les acquisitions ont été effectuées dans un domaine angulaire en 2θ allant de 10° à 100° , avec un pas de mesure de $0,015^\circ$ et un temps de comptage de 0,13 secondes par pas. Ce temps équivaut à un temps de comptage d'environ 22 secondes par pas pour un détecteur ponctuel. La source de rayonnement X est une anticathode au cuivre ($(\text{CuK}_1) = 1,5405 \text{ \AA}$ et $(\text{CuK}_2) = 1,5443 \text{ \AA}$). Un filtre en nickel placé en position arrière permet d'éliminer par absorption sélective les radiations parasites (raies K et fluorescence).

Les acquisitions effectuées en température, de la température ambiante jusqu'à 1000°C , ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre BRUKER AXS D8 ADVANCE équipé d'une chambre haute température de type MRI Radiation, utilisée avec un chauffage radian. La détection est faite par un détecteur BRUKER Vantec. Les radiations parasites sont absorbées sélectivement par un filtre en nickel situé en position arrière. La source de rayonnement X est une anticathode au cuivre ($(\text{CuK}_1) = 1,5405 \text{ \AA}$ et $(\text{CuK}_2) = 1,5443 \text{ \AA}$). Les enregistrements ont été effectués dans un domaine angulaire en 2θ compris entre 20° et 70° , avec un pas de $0,015^\circ$ et un temps de comptage de 0,32 secondes par pas, équivalent à un temps de comptage d'environ 335 secondes par pas pour un détecteur ponctuel.

I.1.b. Affinement structural

Les diffractogrammes de poudres sont simulés de manière globale à l'aide d'un affinement structural utilisant la méthode de Rietveld¹¹. Cette méthode peut être brièvement

décrite comme la minimisation par la méthode des moindres carrés de la somme pondérée des différences d'intensités calculées (I_i^{Calc}) et mesurées (I_i^{Mes}) selon l'équation :

$$S = \sum_i w_i |I_i^{\text{Calc}} - I_i^{\text{Mes}}|^2 \quad (12)$$

avec w_i représentant le poids statistique attribué au $i^{\text{ème}}$ pas.

Cette méthode permet d'affiner un modèle structural théorique aux données expérimentales. Les logiciels FullProf et WinPlotR développés par Rodriguez-Carjaval et Roisnel^{12,13} ont permis de simuler les diffractogrammes expérimentaux en ajustant les paramètres représentatifs de la structure cristalline et/ou des conditions d'enregistrement. Au cours d'un affinement structural, plusieurs paramètres interviennent :

- ✓ le décalage d'origine et le facteur d'échelle, qui dépendent directement du type d'acquisition des données (positionnement et quantité de l'échantillon, temps de comptage),
- ✓ la fonction de profil de pics, qui représente la distribution d'intensité de part et d'autre de la position de Bragg et peut être modélisée par plusieurs types de fonctions :

- la fonction de Lorentz : $L(\) = \frac{2}{H_L} \left[1 + \frac{4}{H_L^2} (2 - 2 \cos \theta)^2 \right]^{-1}$

- la fonction de Gauss : $G(\) = \frac{2}{H_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{H_G^2} (2 - 2 \cos \theta)^2 \right]$

- la fonction pseudo-Voigt : $PV = H_L + (1 - H_L)G$

H_G et H_L représentent respectivement les contributions gaussiennes et lorentziennes de la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale,

- ✓ la largeur de raie à mi-hauteur de l'intensité maximale (Full Width at Half Maximum = FWHM ou H), l'asymétrie ainsi que la dépendance de cette largeur à mi-hauteur en fonction de l'angle 2θ , le fond continu (résolution de l'appareil) et l'orientation préférentielle. Ces paramètres dépendent du type

d'acquisition utilisée (contribution instrumentale) et des caractéristiques intrinsèques de l'échantillon étudié (contribution de l'échantillon),

- ✓ les paramètres de maille qui déterminent la position des raies 2 (loi de Bragg),
- ✓ les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique, le taux d'occupation des différents sites cristallographiques et le groupe d'espace, directement corrélés à la structure du composé (facteur de structure).

Il existe deux modes d'affinement structural, choisi en fonction des informations à déterminer.

Le premier mode est l'affinement de profil par contrainte de maille, autrement appelé Pattern Matching¹⁴. Ce mode considère uniquement les paramètres dépendant de l'enregistrement, les profils de pics et les paramètres de maille, sans faire référence au facteur de structure. Les paramètres de maille ainsi qu'une liste de réflexions *hkl* indexées sont ainsi obtenus avec une précision de l'ordre de 10^{-4} Å.

Le second mode est l'affinement structural proprement dit. Il s'obtient par ajouts successifs de tous les paramètres affinables. Sa validité est donnée par le diagramme représentant la différence entre le profil expérimental et le profil calculé par des facteurs de confiance tels que R_{Bragg} et χ^2 et par la validité des paramètres affinés. Pour considérer le modèle comme valide, ces facteurs doivent être minimisés tels que χ^2 tendant vers 1 et R_{Bragg} le plus petit possible. Dans le cas d'un mélange de phase, cet affinement permet de faire de l'analyse quantitative. La proportion massique des différentes phases peut alors être obtenue par l'équation suivante¹⁵ :

$$C_k = \frac{S_k (ZMV)_k}{\sum S_i (ZMV)_i} \quad (13)$$

avec C_k : la concentration massique en phase k dans l'échantillon présentant i phases,

S : le facteur d'échelle,

Z : le nombre de motifs par maille,

M : la masse molaire,

V : le volume de la maille.

Afin d'obtenir un modèle fiable permettant d'estimer la proportion des phases présentes, il est nécessaire d'avoir un enregistrement de bonne qualité et des phases bien cristallisées. La précision de cette analyse quantitative varie suivant la qualité du spectre et de l'affinement, elle est en général inférieure à 1%¹⁵.

I.2. Sur couches minces

L'identification de phase sur couches minces a été effectuée par un diffractomètre SIEMENS D5000 utilisé en incidence rasante. La détection est faite par un détecteur ponctuel à semi-conducteur (BRUKER Sol-X) refroidi par effet Peltier. La grande résolution en énergie de ce détecteur ($\Delta E < 0,3$ keV) permet d'éliminer les raies de diffraction non désirées (comme la K α_2) ainsi qu'une bonne partie de la fluorescence. L'angle faisceau-échantillon reste constant et sa valeur est fixée à $\theta = 1^\circ$. La longueur d'onde de la radiation est celle de la raie K α_1 du cuivre ($\lambda(\text{CuK}_{\alpha_1}) = 1,5405$ Å et $\lambda(\text{CuK}_{\alpha_2}) = 1,5443$ Å). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans un domaine angulaire en 2θ de 20° à 80° par pas de $0,03^\circ$ et un temps de comptage par pas de 7 secondes.

II. Analyses thermogravimétriques

Le comportement thermique sous air et sous atmosphère réductrice (mélange gazeux $\text{N}_2/\text{H}_2 - 3,9\%$ de H_2) des poudres de delafossite a été étudié par analyse thermogravimétrique à l'aide d'une thermobalance SETARAM TGA 1600 équipée de deux fours symétriques. Les échantillons ont été chauffés jusqu'à 1000°C sous balayage d'air et 700°C sous N_2/H_2 (3,9 % de H_2), avec une rampe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, afin d'étudier les phénomènes d'oxydation et de réduction dans nos matériaux.

III. Dosage par microsonde électronique

Les dosages sur couches minces (épaisseur = 300 nm) ont été réalisés à l'aide de la microsonde électronique CAMECA SX50 du Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG) de Toulouse.

La microsonde SX50 s'apparente par sa colonne électronique aux microscopes électroniques à balayage mais dispose de spectromètres dispersifs en longueur d'onde (WDS :

Wavelength Dispersive Spectrometer) automatisés par le système SAM'X. Ces spectromètres sont dotés de cristaux analyseurs qui vont diffracter les émissions X de l'échantillon sous l'impact du faisceau électronique. Les photons sont diffractés vers le compteur proportionnel à gaz Ar-CH₄ qui transmet les informations via une chaîne de comptage pour le traitement quantitatif des données. La microsonde SX50 du LMTG est équipée de trois spectromètres WDS avec pour chacun une tourelle rotative à plusieurs cristaux interchangeables (2 ou 4). Le choix d'utilisation d'un cristal dépend de l'élément à doser : pour le cuivre, le fer et le chrome, on utilise un spectromètre équipé d'un cristal de fluorure de lithium. Des résultats quantitatifs sont obtenus en comparant le matériau à analyser avec des témoins dont la composition a été déterminée par d'autres techniques analytiques. Ces analyses sont ponctuelles et non destructives. Elles sont effectuées dans un volume de quelques microns cube, avec des limites de détections d'environ 100 ppm (0,01%).

Afin de pouvoir doser l'oxygène, les échantillons analysés sont des couches minces de 300 nm déposées sur substrat de silicium préalablement nettoyé à l'acide fluorhydrique dilué à 6,5 %.

IV. Analyses microscopiques

IV.1. Microscopie électronique à balayage

IV.1.a. Microscope électronique à balayage

La série de poudres de delafossite CuFe_{1-x}Cr_xO₂ a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope JEOL JSM-6400. Le bombardement électronique est effectué grâce à une tension d'accélération pouvant varier entre 0,2 et 40 kV, les images étant généralement réalisées sous 20 kV.

IV.1.b. Microscope électronique à balayage à effet de champ

Le microscope JEOL JSM 6700F est un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Il met en œuvre un canon à émission de champ, un vide secondaire et une technologie digitale sophistiquée qui permet l'acquisition d'images de très haute résolution et de très grande qualité. En effet, ce canon, aussi appelé source FEG (Field Emission Gun) à cathode froide, produit des électrons par émission à froid. Ce type de dispositif permet d'obtenir une excellente cohérence de faisceau et une augmentation de sa

brillance. Ces paramètres lui permettent d'atteindre sa limite de résolution (~ 2 nm à 5 kV) à des grossissements plus importants que pour les MEB classiques.

Ce microscope nous a permis d'étudier la microstructure de couches minces par observation en coupe transverse. Cette observation a nécessité de prendre de grandes précautions lors de la préparation des échantillons, car on constate une pollution des couches minces au cours du temps par adsorption d'espèces telles que l'eau ou les carbonates, ce qui conduit à un phénomène de charge lors de l'observation au MEB-FEG. Après dégazage, les couches minces sont métallisées au platine pour faciliter l'écoulement des charges.

IV.2. Microscopie électronique en transmission

L'observation de la microstructure de couches minces ainsi que les clichés de diffraction électronique ont été effectués sur un microscope électronique en transmission (MET) JEOL 2100F en mode haute résolution (MEHR) et en configuration balayage en transmission (STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy). Des couches de 50 nm ont été déposées sur des grilles de microscopie en cuivre ou nickel préalablement carbonées. L'épaisseur des échantillons observés doit être suffisamment faible pour qu'ils soient transparents aux électrons. Ce microscope offre la possibilité de travailler dans l'espace réel en mode image mais aussi dans l'espace réciproque en mode diffraction par sélection d'aire (Selected Area Electron Diffraction : SAED). En configuration STEM, il permet, grâce à des bobines défectrices de réaliser un balayage de la sonde sur l'échantillon. Un détecteur annulaire, des diaphragmes de sélection ainsi que les ordinateurs permettent de reconstruire l'image en champ clair et en champ sombre point par point.

IV.3. Microscopie à force atomique

Le laboratoire dispose d'un microscope AFM D3000 VEECO qui comprend un système à visée optique, un système informatique d'acquisition et de traitement d'images. L'intérêt principal de cette technique est de pouvoir obtenir directement, sans préparation préalable de l'échantillon, une image de sa topographie de surface avec une importante résolution (quelques angströms dans les meilleures conditions), ainsi qu'une valeur de sa rugosité. De façon générale, la résolution est d'autant meilleure que la rugosité est faible.

Le capteur comprend essentiellement (Figure II.8) :

- ✓ une céramique piézo-électrique qui impose à la pointe un mouvement de balayage dans le plan horizontal,
- ✓ un système de détection optique constitué d'une diode laser dont le faisceau est focalisé sur une pointe de Si_3N_4 située à l'extrémité d'un cantilever. La direction du faisceau réfléchi est ensuite analysée par un système de deux photodiodes couplées de manière différentielle.

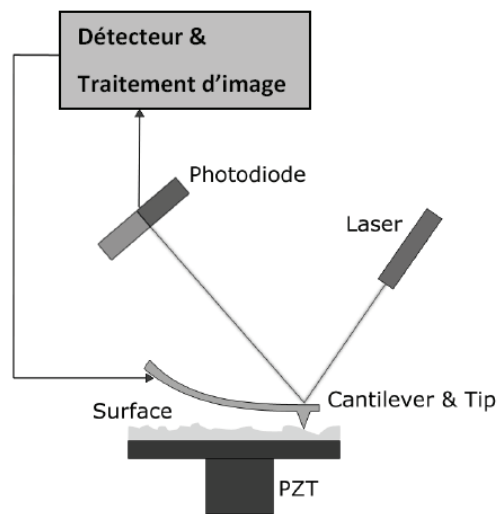


Figure II.8 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Outre l'imagerie, cette technique de caractérisation permet également l'évaluation de la rugosité de surface R_a . Cette rugosité est définie comme étant la déviation moyenne arithmétique à partir de l'axe des abscisses, ramenée à la longueur de mesure l_c . La rugosité s'exprime selon l'équation suivante :

$$R_a = \frac{1}{l_c} \int_0^{l_c} |z| dx \quad (14)$$

où x et z correspondent respectivement au déplacement sur l'axe des abscisses et la déviation selon l'axe des ordonnées de la pointe AFM.

V. Mesures électriques

V.1. Spectroscopie diélectrique dynamique

La conductivité des poudres et massifs a été déterminée par spectroscopie diélectrique dynamique.

V.1.a. Principe général

La spectroscopie diélectrique dynamique utilisée dans cette étude permet d'accéder à l'impédance complexe $Z^*(\Omega)$ des matériaux. Le principe est d'appliquer une tension électrique harmonique $U(t)$, de faible amplitude U_0 à un échantillon placé entre deux électrodes. Comme l'impédance de l'échantillon n'est pas infinie, la tension sinusoïdale, de pulsation Ω , induit un courant $I(t)$ sinusoïdal, de fréquence identique, à travers l'échantillon. Le matériau placé entre les deux électrodes n'étant pas un diélectrique parfait (purement capacitif), un déphasage $\neq \pi/2$ est généralement observé entre la tension appliquée et le courant. La tension, le courant et l'impédance du matériau sont exprimés alors en fonction du temps et en notation complexe par :

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\Omega t) = \text{Im}(U^*) \quad \text{où} \quad U^* = U_0 \cdot e^{i\Omega t}$$

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\Omega t - \Delta) = \text{Im}(I^*) \quad \text{où} \quad I^* = I_0 \cdot e^{i(\Omega t - \Delta)}$$

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*}$$

L'écart de comportement diélectrique du matériau vis-à-vis d'un comportement purement capacitif est quantifié par l'angle $\Delta = \pi/2 - \phi$. Cet angle Δ permet de déterminer les résistances de fuite et la capacité du matériau qui s'expriment dans le modèle série (résistance en série avec un condensateur) par $R = |Z^*| \sin(\Delta)$ et $C = [|\Omega Z^*| \cos(\Delta)]^{-1}$. Cet angle est l'angle de perte diélectrique.

La détermination de $Z^*(\Omega)$ est fondamentale. En effet, cette grandeur est indépendante de la géométrie (l'épaisseur e et la surface S) et ne dépend que des propriétés diélectriques

intrinsèques du matériau étudié. Elle permet de calculer la conductivité de courant continu ou alternatif du matériau :

$$= \frac{1}{Z} \times \frac{e}{S} \quad (15)$$

V.1.b. Dispositif expérimental

Le rôle des spectroscopies diélectriques dynamiques est de déterminer l'impédance complexe Z^* du matériau dans des domaines de température et de fréquence les plus étendus possibles.

Le spectromètre diélectrique large bande NOVOCONTROL BDS 4000 est équipé d'un analyseur de fréquence gain/phase SOLARTRON 1260, couplé à une interface active basse et haute fréquence (Broadband Dielectric Converter) (Figure II.9). La régulation en température est assurée par un système NOVOCONTROL Quatro. Le spectromètre diélectrique permet la mesure de propriétés diélectriques de matériaux d'impédance comprise entre 1 et $2 \times 10^{14} \Omega$, dans la gamme de température $[-160, 300^\circ\text{C}]$ et dans la gamme de fréquence comprise entre 10^{-3} à 10^7 Hz. Pour des raisons de temps de mesure raisonnables, la limite basse fréquence imposée est de 10^{-2} Hz. Pour des fréquences plus basses, le temps d'acquisition est rédhibitoire et le matériau peut évoluer pendant les cycles de mesure excessivement longs.

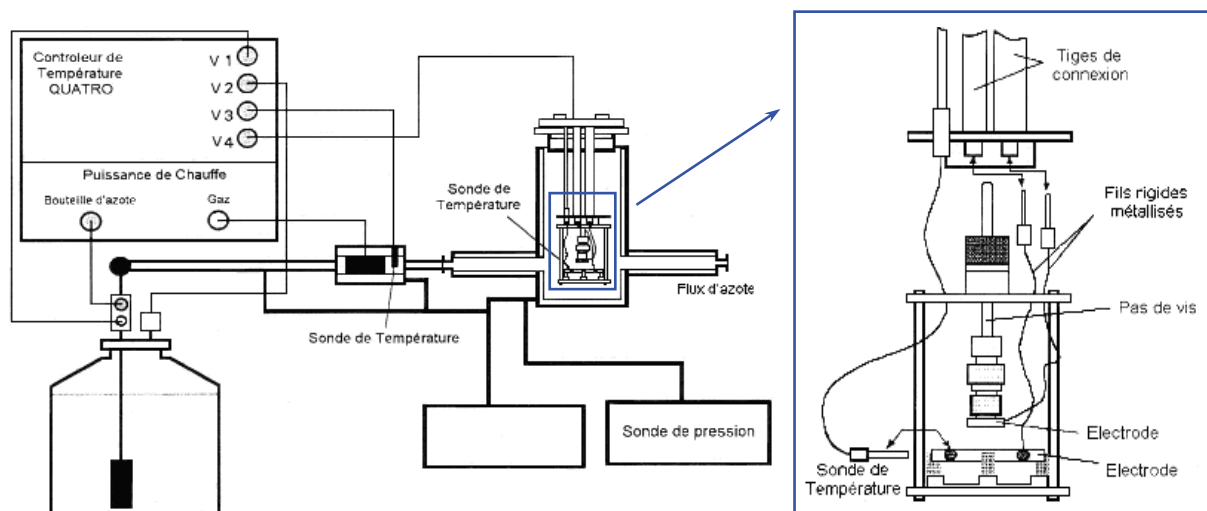


Figure II.9 : Dispositif de mesure des propriétés diélectriques avec la cellule de mesure.

V.1.c. Réponse dynamique universelle (UDR)

Dans les solides désordonnés, la conductivité de courant alternatif σ_{ac} augmente avec la fréquence. La partie réelle $\sigma'(\Omega)$ de la conductivité complexe $\sigma^*(\Omega)$ a pour expression :

$$\sigma'(\Omega) = \sigma(0) + A\Omega^n = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\Omega}{\Omega_c} \right)^n \right] \quad (16)$$

où $\sigma(0)$ est la conductivité électrique à fréquence nulle, c'est-à-dire la conductivité de courant continu ou statique σ_{dc} et $\sigma_{ac}(\Omega)$ représente la conductivité dynamique. Le changement de régime de conduction est observé à partir d'une fréquence critique Ω_c . Pour une fréquence $\Omega > \Omega_c$, la conductivité est dépendante de la fréquence : $\sigma'(\Omega) = \sigma_{ac}(\Omega)$; alors que pour $\Omega < \Omega_c$, la conductivité est indépendante de la fréquence et décrit un plateau tel que $\sigma'(\Omega) = \sigma_{dc}$ dans lequel le transport de charge s'effectue entre états localisés produits par le désordre.

Pour les solides désordonnés, $\sigma_{ac}(\Omega)$ obéit à une loi de puissance de la fréquence :

$$\sigma_{ac}(\Omega) = A\Omega^n \quad (17)$$

où A est une constante dépendante de la température et n un exposant fonction de la température et de la fréquence avec $0 \leq n \leq 1$. Par conséquent, la partie réelle de la conductivité complexe s'écrit :

$$\sigma'(\Omega) = \sigma_{dc} + A\Omega^n \quad (18)$$

Cette relation est présentée par Jonscher^{16, 17, 18} comme la "réponse diélectrique universelle" (UDR). Cette abréviation, UDR est aussi la "réponse dynamique universelle" qui décrit le comportement de systèmes conducteurs^{19, 20}.

Il est généralement admis que $\sigma'(\Omega)$ reflète le mécanisme de transport des charges ainsi que les interactions entre porteurs de charge lorsqu'on suit la dépendance de σ' avec la fréquence et la température.

Les principales caractéristiques d'un mécanisme de conduction par sauts dans les systèmes désordonnés²⁰ sont :

- ✓ σ augmente avec la fréquence et la température.
- ✓ A haute température, σ est constante à basse fréquence mais augmente au-dessus de la fréquence critique Ω_c .
- ✓ Ω_c tend vers les basses fréquences quand la température diminue.
- ✓ Au-dessus de Ω_c , la dépendance en fréquence de σ est proportionnelle à Ω^n avec $0 \leq n \leq 1$.
- ✓ A basse température, σ est proportionnelle à Ω^n avec $n \sim 1$.
- ✓ L'exposant n , loi de puissance de la fréquence, est une fonction de la fréquence ainsi que de la température.

La dépendance en température et fréquence de la conductivité reflète un processus continu :

- ✓ A basse fréquence, le champ électrique appliqué oblige les porteurs de charges à se déplacer sur de longues distances r comparées à la distance entre deux sites voisins.
- ✓ Lorsque la fréquence augmente, la distance moyenne r de déplacement des porteurs de charge est réduite.
- ✓ Lorsque la condition $r \ll \lambda$ est remplie, la conductivité suit une loi de puissance de la fréquence $\sigma(\Omega) \propto \Omega^n$ caractéristique d'une conduction par sauts entre sites.

A une température donnée, la dépendance en fréquence de la conductivité reflète la topologie effective des chemins conducteurs à cette température.

V.2. Mesures électriques 4 pointes

La résistivité des couches minces a été déterminée à l'aide d'un dispositif de mesure quatre pointes composé d'un générateur/mesureur KEITHLEY 237, d'une tête quatre pointes haute température QUAD PRO Resistivity System et d'un contrôleur de température SIGNATONE model S-1060R. Ce type de générateur permet de mesurer au maximum des résistances de $10^{14} \Omega$. La Figure II.10 représente le dispositif de mesure. Les électrodes

d'amenée de courant (électrodes extérieures) et de collecte de potentiel induit par la résistance de la couche (électrodes intérieures) sont en carbure de tungstène. La couche mince est posée sur la plaque chauffante pilotée par le contrôleur de température.

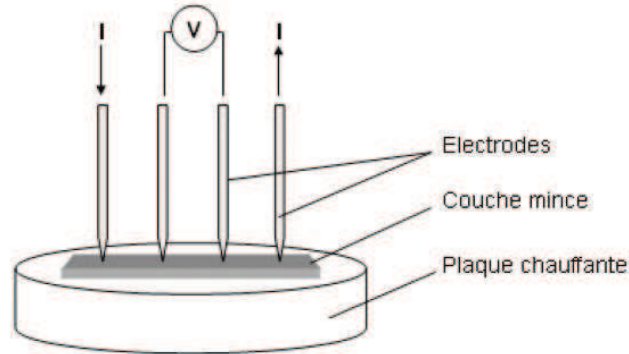


Figure II.10 : Dispositif de mesures électriques 4 pointes.

Cette technique permet d'accéder au rapport U/I qui permet de déterminer la résistivité par la formule suivante :

$$= \left(\frac{U}{I} \right) \cdot e \cdot K_f \quad (19)$$

avec ρ : la résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)

U : la tension collectée (V),

I : l'intensité du courant appliqué (A),

e : l'épaisseur de la couche mince (cm),

K_f : le facteur de forme, calculé en fonction des paramètres de la tête 4 pointes et de la dimension de l'échantillon.

L'incertitude de mesure des résistivités est de $\pm 3\%$, principalement en raison des erreurs réalisées lors de la détermination des épaisseurs de dépôt.

Deux types de mesures ont été effectués :

- ✓ des mesures à 25°C de la résistivité des échantillons bruts de dépôt et traités thermiquement,
- ✓ des mesures de l'évolution de la résistivité en fonction de la température.

VI. Autres techniques

VI.1. Mesures thermoélectriques

Le coefficient Seebeck des couches minces est mesuré à l'aide d'un dispositif expérimental monté au CIRIMAT permettant de mesurer la différence de température et la différence de potentiel selon l'équation suivante :

$$S = S_{\text{réf}} + \frac{dV}{dT} \quad (20)$$

avec, S : coefficient Seebeck de l'échantillon

$S_{\text{réf}}$: coefficient Seebeck des électrodes,

dV : différence de potentiel entre le côté chaud et le côté froid,

dT : différence de température entre le côté chaud et le côté froid.

Le dispositif est constitué de deux plaques métalliques : l'une est refroidie par un circuit d'eau réfrigérée ($T = 4^{\circ}\text{C}$), et l'autre est chauffée par un bain thermostaté ($20 < T < 80^{\circ}\text{C}$). L'échantillon est placé entre les deux plaques, de manière à être refroidi d'un côté et chauffé de l'autre. La température est mesurée de chaque côté de l'échantillon grâce à deux thermocouples. La différence de potentiel est, quant à elle, mesurée par un multimètre KEITHLEY 2400 à l'aide d'électrodes en aluminium ($S_{\text{réf}} = -1,8 \mu\text{V.K}^{-1}$).

VI.2. Mesures optiques

La transmission optique des couches minces a été mesurée par un spectromètre UV-visible VARIAN Cary 1E dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 350 nm et 900 nm. Il est constitué de lampes comme source lumineuse, d'un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée.

La transmission et la réflexion optique des films ainsi que la réflexion des céramiques ont été mesurées par un spectromètre UV-visible BENTHAM PVE300. Les mesures ont été réalisées entre 300 et 1100 nm. L'appareil est équipé d'une source double lampe Xe/QH

(Quartz Hydrogène), d'un monochromateur triple réseau TMc300 et d'une sphère intégrante pour mesures totales ou diffuses, en transmission et réflexion.

D'après les lois de l'optique, le coefficient d'absorption α (exprimé en cm^{-1}) est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] / e \quad (21)$$

où R est le coefficient de réflexion (%), T la coefficient de transmission (%), et e l'épaisseur de la couche.

Selon la théorie de l'absorption optique dans les semi-conducteurs et en considérant les bandes de valence et de conduction comme paraboliques, l'équation (22) relie l'énergie de la bande interdite E_g au coefficient d'absorption α :

$$(\alpha h \nu)^2 = A(h \nu - E_g) \quad (22)$$

où h est la constante de Planck, ν est exprimé par c/λ , et A est une constante. En extrapolant la courbe pour $(\alpha h \nu)^2 = 0$, nous en déduisons la valeur de E_g .

Références

- ¹ **A. Richardt, A-M. Durand**, Editions IN FINE (1997),
“*Les interactions ions énergétiques-solides*”.
- ² **S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, M. Nardin**, Mat. Sci. Eng. B, 57 (1998) 28,
“*Characterization of zirconia films deposited by rf magnetron sputtering*”.
- ³ **F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades**, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 5796,
“*Microstructure and roughness of RF sputtered oxide thin films: Characterization and modelization*”.
- ⁴ **A.M. Myers, J.R. Doyle, G.J. Feng, N. Maley, D.L. Ruzic, J.R. Abelson**, J. Non-Cryst. Solids, 137&138 (1991) 783,
“*Energetic particle fluxes in magnetron sputter deposition of A-Si:H*”.
- ⁵ **Y. Hoshi, E. Suzuki, H. Shimizu**, Electrochem. Acta, 44 (1999) 3945,
“*Control of crystal orientation of Ti thin films by sputtering*”.
- ⁶ **S.P. Ju, C.I. Weng, J.G. Chang**, J. Appl. Phys., 89 (2001) 7825,
“*Topographic study of sputter-deposited film with different process parameters*”.
- ⁷ **L. Dong, R.W. Smith, D.J. Srolovitz**, J. Appl. Phys., 80 (1996) 5682,
“*A two molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition*”.
- ⁸ **R.W. Smith, D.J. Srolovitz**, J. Appl. Phys., 79 (1996) 1448,
“*Void formation during film growth: a molecular dynamics simulation study*”.
- ⁹ **J.A. Thornton**, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 666,
“*Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*”.
- ¹⁰ **O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller, B. Rech**, Thin Solid Films, 442 (2003) 80,
“*Modified Thornton modes for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour*”.
- ¹¹ **H.M. Rietveld**, J. Appl. Crystallogr., 2 (1969) 65
“*A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*”.
- ¹² **J. Rodriguez-Carvajal**, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990) 127
“*FULLPROF : A program for Rietveld refinement and pattern matching*”.
- ¹³ **T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal**, EPDIC 7 : European Powder Diffraction, Part 1 et 2 Materials Science Forum, 378 (2001) 118
“*WINPLOTR : A Windows tool for powder diffraction pattern analysis*”.
- ¹⁴ **A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet**, Mat. Res. Bull. 23 (1988) 447,
“*Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction*”.
- ¹⁵ **I.C. Madsen, N.V.Y. Scarlett, L.M.D. Cranswick, T. Lwin**, J. Appl. Crystallogr., 34 (2002) 409,
“*Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction. Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1a to 1h*”.
- ¹⁶ **A.K. Jonscher**, Nature, 267 (1977) 673,
“*The 'universal' dielectric response*”.
- ¹⁷ **A.K. Jonscher**, Thin Solid Films, 50 (1978) 187,
“*Presentation and interpretation of dielectric data*”.

- ¹⁸ **H.M. Millany, A.K. Jonscher**, Thin Solid Films, 68 (1980) 257,
“Dielectric properties of stearic acid multilayers”.
- ¹⁹ **M.T. Connor, S. Roy, T.A. Ezquerra, J.B. Calleja**, Phys. Rev. B, 57 (1998) 2286,
“Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites”.
- ²⁰ **J.C. Dyre, T.B. Schrøder**, Rev. Mod. Phys., 72 (2000) 873,
“Universality of ac conduction in disordered solids”.

Chapitre III

Elaboration et
stabilité des poudres
de delafossite

A. La solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$

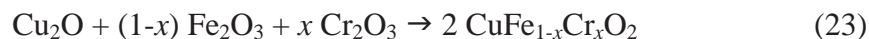
La delafossite CuFeO_2 est un semi-conducteur de type p dont la conductivité électrique à température ambiante est la plus importante de la série des delafossites au cuivre CuMO_2 sous forme massive : $\sigma_{\text{Tamb}} = 2 \text{ S.cm}^{-1}$ ^{1,2}. La conductivité de ce type de composé peut être contrôlée lorsque la phase delafossite est légèrement sur-stœchiométrique ($\text{CuFeO}_{2+\Delta}$) grâce à la création d'une valence mixte $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ (cf. chap. I - § B.IV.3.). Cependant, pour des applications TCO, la transmission optique de films minces de CuFeO_2 reste limitée dans la région du visible ($E_g = 2 \text{ eV}$)².

Comme CuFeO_2 , la delafossite CuCrO_2 est un semi-conducteur de type p ayant une conductivité intrinsèque plus faible sous forme massive ($\sigma_{\text{Tamb}} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ³). Toutefois, grâce à un dopage approprié, sa conductivité peut être augmentée jusqu'à $\sigma_{\text{Tamb}} = 220 \text{ S.cm}^{-1}$ pour un film mince de $\text{CuCr}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ ⁴. Par ailleurs, bien que les cations Cr^{3+} impliquent des transitions $d-d$ qui engendrent une coloration du matériau, CuCrO_2 possède une bonne transparence dans le domaine du visible avec un gap optique $E_g = 3,1 \text{ eV}$ ⁴.

D'un côté, l'oxyde CuFeO_2 est intéressant du fait de ses bonnes propriétés de conduction électrique induite par une légère sur-stœchiométrie. De l'autre, la delafossite CuCrO_2 présente des propriétés optiques correctes et peut être très conductrice lorsqu'elle est correctement dopée. De plus, les cations Fe^{3+} et Cr^{3+} ont des rayons ioniques relativement proches (respectivement $0,645 \text{ \AA}$ et $0,615 \text{ \AA}$ ⁵), il est alors possible d'envisager une solution solide⁶. Pour toutes ces raisons, nous nous sommes donc proposés d'élaborer et d'étudier pour la première fois la solution solide complète $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $0 \leq x \leq 1$.

I. Elaboration de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$

Les delafossites $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) sont synthétisées par voie solide à haute température à partir d'un mélange stœchiométrique de Cu_2O , Fe_2O_3 et Cr_2O_3 selon la réaction (23).



Le traitement thermique utilisé pour ces synthèses a déjà été décrit dans le chapitre II de ce manuscrit. Pour rappel, ce traitement s'effectue sous atmosphère inerte, il comprend une rampe en température de $150^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ jusqu'à 900°C suivie d'un palier de 20h dans un premier temps, puis jusqu'à 1000°C pendant 10h dans un deuxième, et d'un refroidissement à température ambiante. Afin de s'affranchir d'éventuels problèmes d'hétérogénéité ainsi que pour minimiser les temps de diffusion des différentes espèces, des broyages intermédiaires ont été effectués.

Nous avons ainsi élaboré 5 grammes de poudre de $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ pour $x = 0$; 0,165 ; 0,333 ; 0,5 ; 0,667 ; 0,835 et 1.

II. Caractérisations structurales des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$

Après 20h de traitement thermique à 900°C puis 10h à 1000°C , tous les échantillons de la série $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont représentés à la Figure III.1.

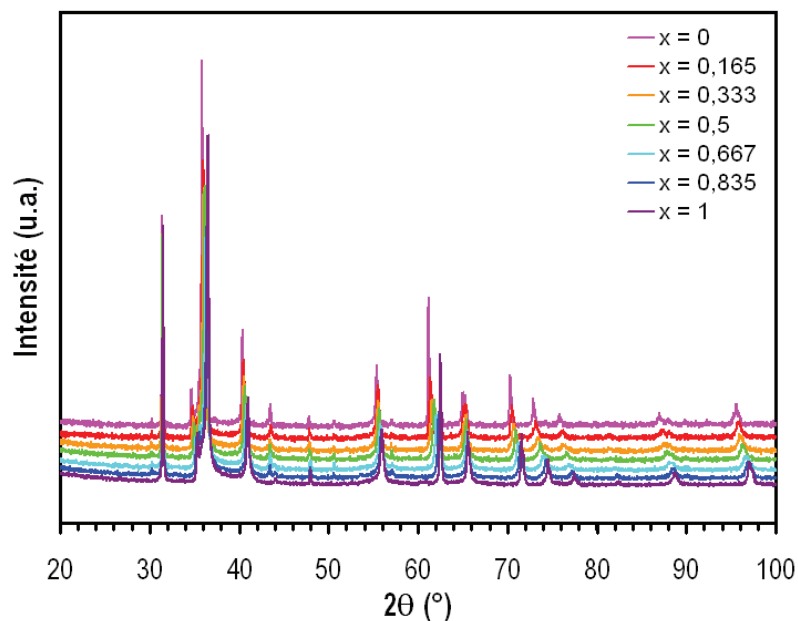


Figure III.1 : Diffractogrammes des poudres de la série $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) après 20h de traitement thermique à 900°C puis 10h à 1000°C .

Pour toutes les compositions, tous les pics observés peuvent être indexés dans une maille delafossite hexagonale (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Les paramètres de maille et le volume de maille des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été déterminés par la méthode Rietveld pour chaque valeur de x et sont listés dans le Tableau III.1. Les valeurs des paramètres de

maille pour $x = 0$ (CuFeO_2) et $x = 1$ (CuCrO_2) sont en bon accord avec celles citées dans la littérature^{7, 8, 9} (cf. chap. I - § B.II.1.).

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_{Bragg}
CuFeO_2	3,0344(2)	17,158(3)	136,82(2)	2,40
$\text{CuFe}_{0,835}\text{Cr}_{0,165}\text{O}_2$	3,0268(2)	17,154(3)	136,10(2)	1,01
$\text{CuFe}_{0,667}\text{Cr}_{0,333}\text{O}_2$	3,0159(2)	17,141(2)	135,02(2)	1,22
$\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$	3,0055(2)	17,128(2)	133,99(2)	1,44
$\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$	2,9942(2)	17,109(2)	132,84(3)	1,14
$\text{CuFe}_{0,165}\text{Cr}_{0,835}\text{O}_2$	2,9826(2)	17,097(2)	131,71(3)	1,31
CuCrO_2	2,9742(2)	17,090(2)	130,93(2)	1,67

Tableau III.1 : Paramètres de maille des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) affinés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$.

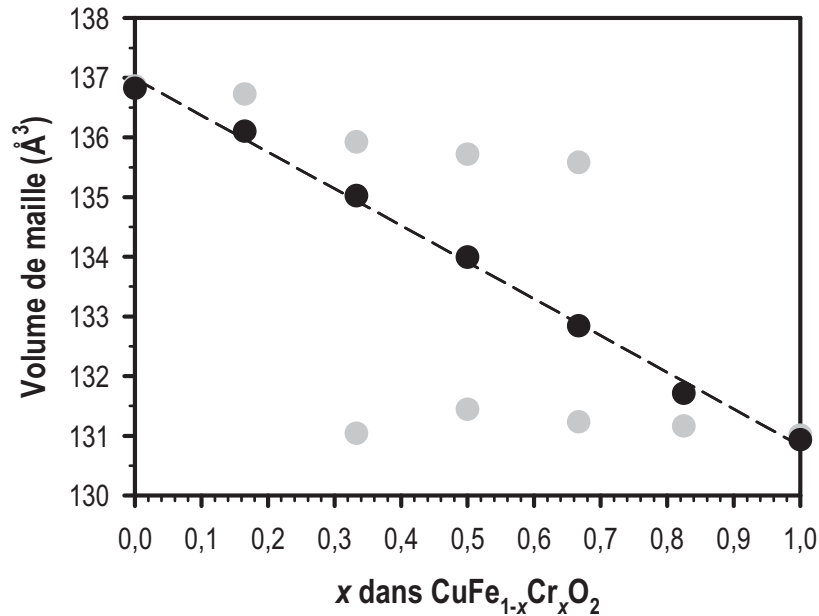


Figure III.2 : Volume de maille des phases delafossite après 10h à 900°C (en gris) et après 30h à 900°C puis 1000°C (en noir).

Les points noirs représentés à la Figure III.2 montrent la décroissance continue des paramètres de maille déterminés par la méthode Rietveld en fonction du taux de substitution x . Cette décroissance est en accord avec la diminution du rayon ionique variant de $r(\text{Fe}_{\text{coordVI}}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$ (en haut spin) à $r(\text{Cr}_{\text{coordVI}}^{3+}) = 0,615 \text{ \AA}$ ⁵. La diminution du volume de maille (-4,3 % de $x = 0$ à $x = 1$) est anisotrope car elle est principalement due à la contraction du paramètre a (-2 % de $x = 0$ à $x = 1$), alors que le paramètre c reste plus ou moins constant (-0,3 % de $x = 0$ à $x = 1$). Cette anisotropie est typique de la structure delafossite. La substitution du fer par le chrome affecte très peu les distances des liaisons O–Cu–O le long de

l'axe [001], tandis que le paramètre a diminue de manière proportionnelle à l'arête de l'octaèdre MO_6 quand x augmente. Cette anisotropie induit une diminution constante de la distorsion des octaèdres MO_6 lors de la substitution du fer par le chrome, ce qui peut être corrélé à l'évolution de la covalence des liaisons $\text{M}-\text{O}$ ⁸. Cette évolution continue des paramètres structuraux prouve l'existence d'une solution solide.

L'un des composés de cette série, le composé $x = 0,667$ ($\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$) a été observé plus particulièrement en microscopie électronique en transmission. Le cliché de microscopie électronique haute résolution représenté à la Figure III.3 a montré un empilement régulier selon l'axe [001]. Le cliché de diffraction électronique (Figure III.3.b) confirme la présence d'une phase de structure delafossite de type 3R avec pour paramètres de maille $a \approx 3,0 \text{ \AA}$ et $c \approx 17,1 \text{ \AA}$. Aucune autre phase ou polytype n'est observé. Plus particulièrement, aucune phase delafossite riche en fer ou en chrome ne peut être détectée par diffraction électronique et les analyses élémentaires X-EDS (Energie Dispersive Spectroscopy) présentent des résultats homogènes. Seul un désordre occasionnel dans l'empilement successif des couches de cations apparaît.

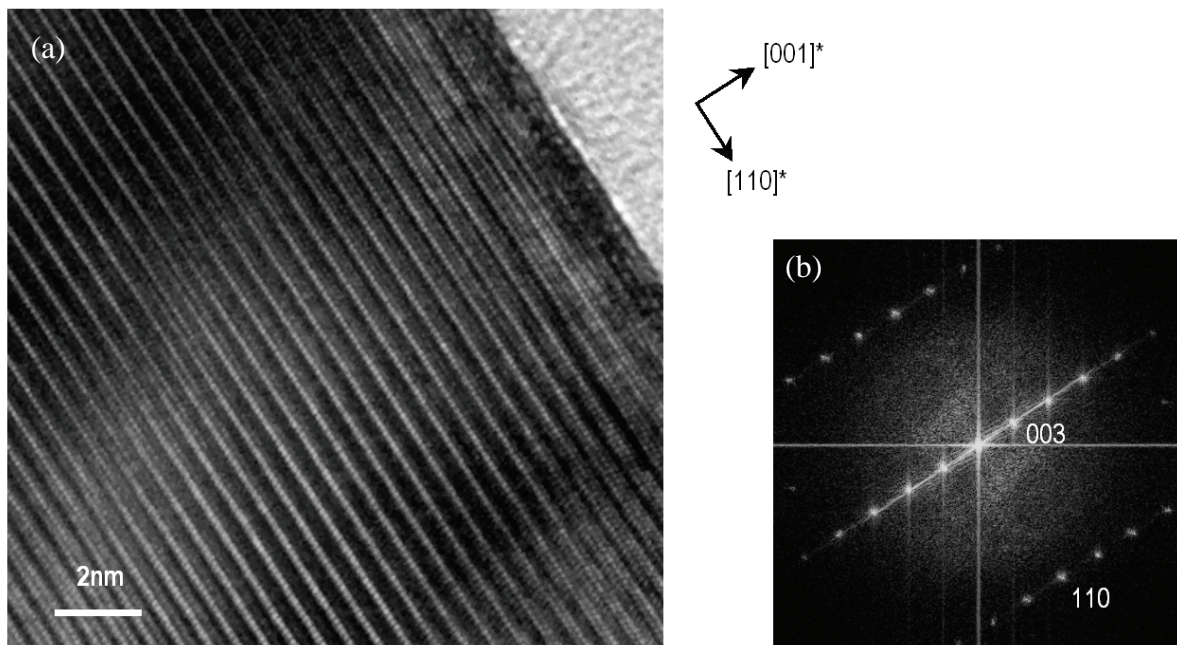


Figure III.3 : Micrographies (a) de microscopie électronique en transmission à haute résolution et (b) de diffraction électronique de l'échantillon $\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$.

Notons que les phases delafossites mixtes pures $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ne sont pas obtenues facilement. En effet, pour toutes les compositions intermédiaires ($0 < x < 1$), les phases delafossites simples CuFeO_2 et CuCrO_2 sont rapidement obtenues après seulement 10 h de

traitement à 900°C sous N₂. Ces phases sont représentées par des ronds gris à la Figure III.2 sauf pour pour $x = 0,165$ et $0,835$. Même si ces deux phases delafossites sont présentes pour ces deux valeurs de x , les pics de Bragg correspondants sont trop faibles pour déterminer le volume de la maille. Afin d'obtenir une seule phase delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, il a été nécessaire d'augmenter le temps et la température de palier ainsi que d'effectuer des broyages intermédiaires.

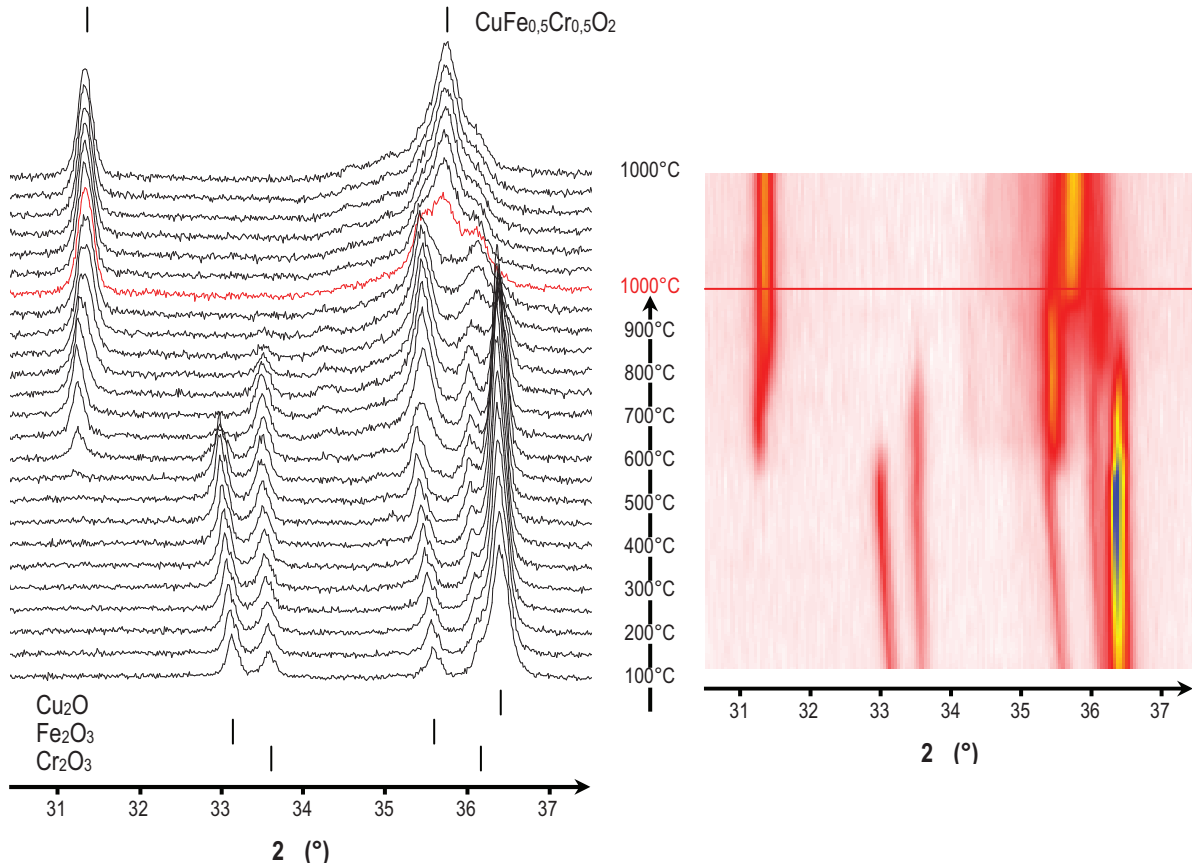


Figure III.4 : Diffractogrammes de rayons X en température suivant la formation de $\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$.

La formation du composé $\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$ a été suivie par DRX en température dans les mêmes conditions de synthèse. Les oxydes simples Cu_2O , Fe_2O_3 et Cr_2O_3 ont été mélangés en quantité stœchiométrique puis chauffés de la température ambiante jusqu'à 1000°C sous argon avec une vitesse moyenne de montée de $170^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ puis laissés 9 heures en palier à 1000°C (Figure III.4). Des enregistrements ont été réalisés tous les 50°C en montée, puis toutes les 15 minutes en palier. Dans ces conditions, la phase delafossite CuFeO_2 apparaît vers 600°C (cf. pic (006) à $31,4^\circ$ en 2θ) tandis que Fe_2O_3 disparaît progressivement (cf. pic (104) à $33,2^\circ$ en 2θ). A cette température, l'oxyde de chrome reste inchangé (cf. pic (104) à $33,6^\circ$ en 2θ). La disparition de Cr_2O_3 ne débute qu'à partir de 800°C, au profit de la formation de

CuCrO₂ (cf. pic (012) à 36,3° en 2θ). À 1000°C, les deux phases delafossites CuFeO₂ et CuCrO₂ sont clairement présentes comme l'indique le dédoublement du pic à 31,4° en 2θ qui correspond aux pics (006) de chacune des phases, mais surtout la présence des pics (012) de CuFeO₂ et CuCrO₂ respectivement à 35,5° et 36,3° en 2θ. A cette température et pour des temps de palier plus importants, un pic unique à 2θ = 35,9° caractéristique de la delafossite mixte CuFe_{0,5}Cr_{0,5}O₂ commence à apparaître.

La Figure III.5 représente la variation des surfaces intégrées des pics de Bragg caractéristiques de chacune des phases au cours du traitement thermique : (104) pour Fe₂O₃, (104) pour Cr₂O₃ et (200) pour Cu₂O. La surface du pic caractéristique de Fe₂O₃ commence à diminuer à partir de 550°C pour disparaître totalement à 700°C. Parallèlement, la surface du pic de Cu₂O diminue de moitié dans ce même domaine de température. A partir de 700°C, les surfaces des pics caractéristiques de Cr₂O₃ et Cu₂O diminuent simultanément jusqu'à être nulles vers 850°C-900°C. Ceci indique que dans un premier temps, Fe₂O₃ réagit avec la moitié de Cu₂O pour former la delafossite simple CuFeO₂, puis dans un second temps, le reste de Cu₂O réagit avec Cr₂O₃ pour former CuCrO₂.

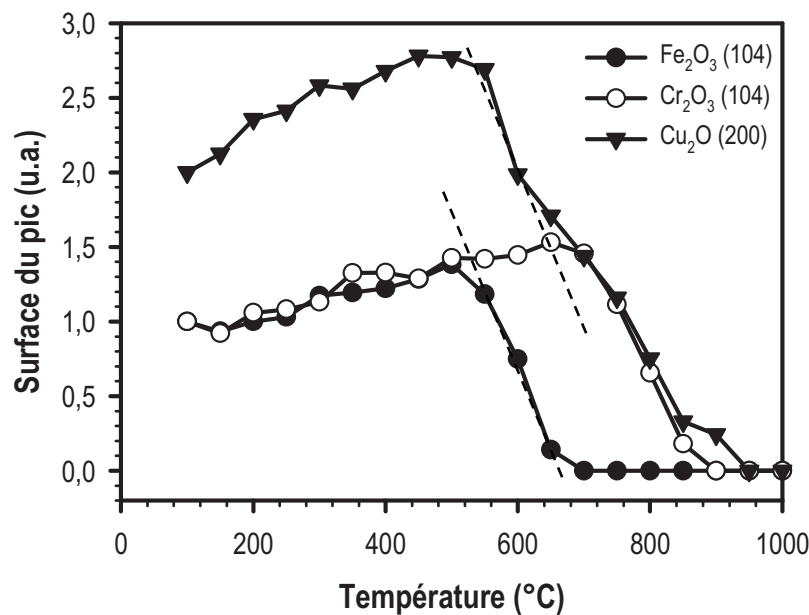


Figure III.5 : Variation des surfaces intégrées des pics (104) de Fe₂O₃, (104) de Cr₂O₃ et (200) de Cu₂O.

Une fois que les delafossites simples sont formées, la delafossite mixte CuFe_{0,5}Cr_{0,5}O₂ apparaît vers 1000°C (Figure III.4). Les paramètres de maille des delafossites CuFeO₂, CuCrO₂ et CuFe_{0,5}Cr_{0,5}O₂ ont été déterminés par la méthode Rietveld (Figure III.6) à chaque température. Les paramètres *a* des delafossites CuFeO₂ et CuCrO₂ ne convergent pas vers le paramètre *a* de CuFe_{0,5}Cr_{0,5}O₂. Les paramètres de maille *a* des trois composés évoluent

parallèlement avec une augmentation liée à la dilatation thermique, puis une stagnation pour les différents temps de palier à $T = 1000^{\circ}\text{C}$. Ceci indique que les delafossites simples CuFeO_2 et CuCrO_2 ne s'enrichissent pas respectivement en chrome et en fer pour finalement former la delafossite mixte. Les delafossites simples semblent donc disparaître progressivement au profit du composé $\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$ thermodynamiquement stable.

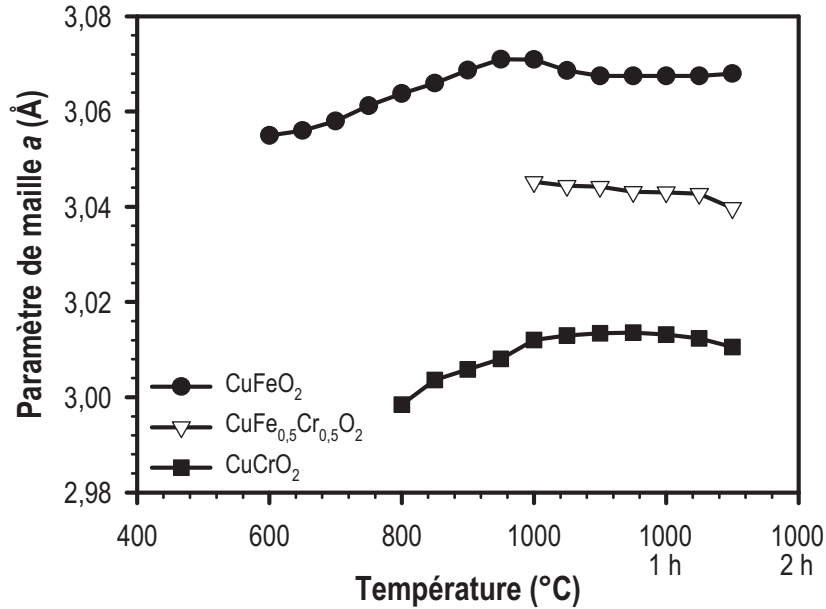


Figure III.6 : Variation des paramètres a des composés CuFeO_2 , $\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$ et CuCrO_2 au cours du traitement thermique.

III. Caractérisations microstructurales des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$

La morphologie des particules des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ainsi que leurs tailles ont été observées par microscopie électronique à balayage. La Figure III.7 présente les clichés MEB obtenus pour trois des composés représentatifs de la série $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: $x = 0$, $x = 0,667$ et $x = 1$.

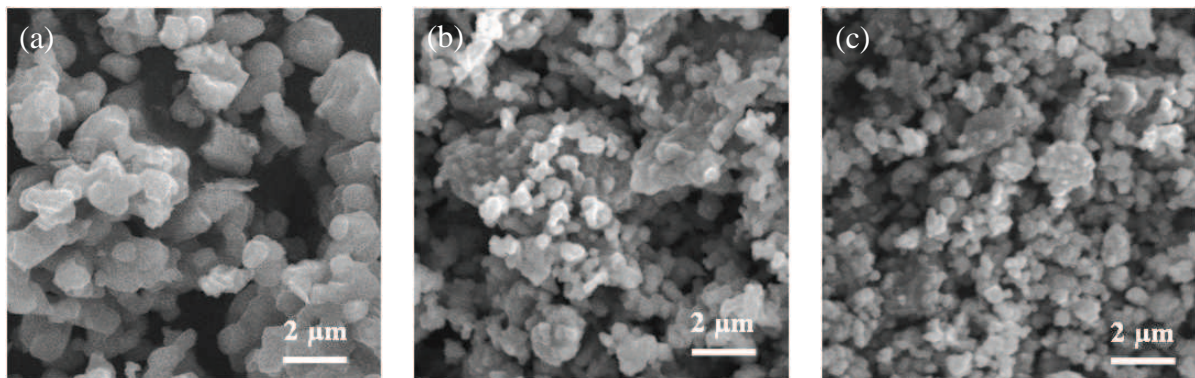


Figure III.7 : Clichés de microscopie électronique à balayage des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec (a) $x = 0$, (b) $x = 0,667$ et (c) $x = 1$.

Tous les composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) présentent des particules relativement sphériques. La taille moyenne des particules de chaque composé a été estimée à partir des clichés MEB et les valeurs sont reportées dans le Tableau III.2. Ces tailles moyennes de particules sont micrométriques et diminuent progressivement de 1,6 μm pour CuFeO_2 ($x = 0$) à 0,5 μm pour CuCrO_2 ($x = 1$).

	$d_{\text{MEB}} (\mu\text{m})$	$d_{50} (\mu\text{m})$	$S_w (m^2 \cdot g^{-1})$	$d_{\text{BET}} (\mu\text{m})$
CuFeO_2	1,6	-	0,57	1,92
$\text{CuFe}_{0,835}\text{Cr}_{0,165}\text{O}_2$	1,0	1,19	1,01	1,08
$\text{CuFe}_{0,667}\text{Cr}_{0,333}\text{O}_2$	0,8	0,59	1,36	0,80
$\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$	0,7	0,62	1,41	0,77
$\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$	0,6	0,55	1,56	0,69
$\text{CuFe}_{0,165}\text{Cr}_{0,835}\text{O}_2$	0,6	0,57	1,75	0,61
CuCrO_2	0,5	0,57	1,94	0,55

Tableau III.2 : Tailles moyennes des particules estimées par MEB (d_{MEB}) et granulométrie laser en nombre cumulé (d_{50}) et surfaces spécifiques et tailles des particules mesurées par BET des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Des mesures de granulométrie laser ont également été réalisées sur les poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) à l'aide d'un appareil Coulter LS100Q, au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie. Comme cette technique de mesure assimile les particules à des sphères, les tailles données sont les diamètres sphériques apparents équivalents de ces particules. Le dispositif utilisé couvre une gamme allant de 0,4 μm à 1 mm de diamètre apparent des particules.

La Figure III.8 représente les distributions en nombre cumulé de la taille des particules des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ déterminées par cette technique. Nous constatons que plus la poudre est riche en chrome, plus la distribution de la taille des particules est monodisperse (le rapport d_{80}/d_{20} tend vers 1). Par ailleurs, ces mesures de granulométrie laser nous ont permis d'obtenir le d_{50} pour chaque poudre (Tableau III.2). Ces grandeurs d_{20} , d_{50} , d_{80} correspondent aux tailles des particules pour lesquelles 20 %, 50 % et 80 % du nombre total de particules ont une taille inférieure. Nous constatons que le d_{50} a tendance à diminuer lorsque la quantité de chrome augmente, ce qui confirme l'observation faite par MEB.

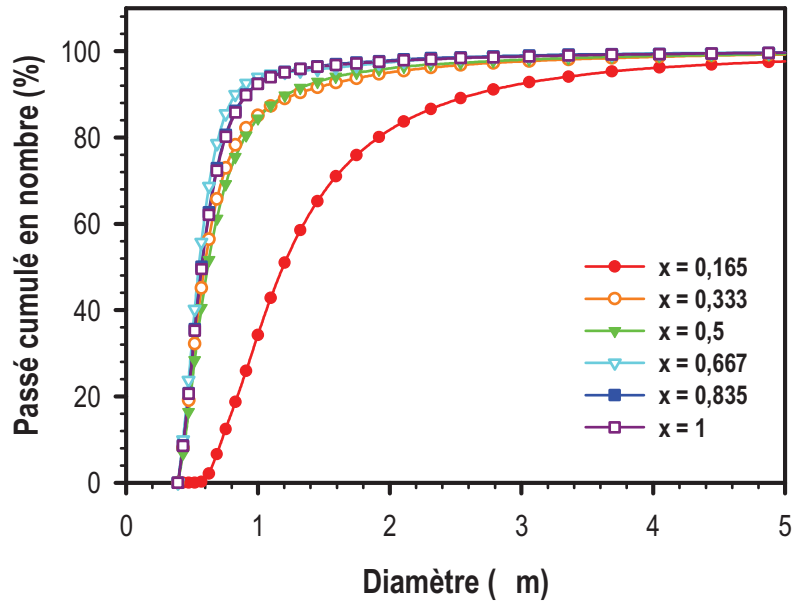


Figure III.8 : Distributions de la taille des particules obtenues par granulométrie laser pour les poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $0 < x \leq 1$.

Dans le Tableau III.2 sont enfin reportées les mesures de surface spécifiques S_w obtenues par méthode BET pour les poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). La surface spécifique augmente progressivement de $0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour CuFeO_2 ($x = 0$) à $1,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour CuCrO_2 ($x = 1$). Les particules étant relativement sphériques, nous avons calculé, à partir de ces surfaces spécifiques, le diamètre des particules d_{BET} de chaque composé selon l'équation suivante :

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{S_w}$$

où ρ est la masse volumique déterminée à partir des données cristallographiques obtenues par DRX. Ces valeurs de taille de particules sont reportées au Tableau III.2 et sont en bon accord avec celles estimées par MEB et granulométrie laser.

Ces trois techniques de caractérisation microstructurale ont montré que la taille des particules décroît avec la quantité de chrome et leur distribution est monodisperse, ce qui tend aussi à prouver l'existence de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $0 \leq x \leq 1$.

B. Stabilité des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$

La delafossite CuFeO_2 possède un domaine de stabilité restreint en température, qui dépend par ailleurs de l'atmosphère. Le diagramme de phase du système Cu-Fe-O à 1000°C ¹⁰ représente les domaines de stabilité des différentes phases du système (Figure III.9). Ainsi, pour de fortes pressions partielles d'oxygène, sous air par exemple ($p(\text{O}_2) = 0,2 \times 10^5 \text{ Pa}$), la delafossite CuFeO_2 s'oxyde en spinelle CuFe_2O_4 et CuO suivant la réaction (24)¹¹. Au contraire pour de plus faibles pressions partielles d'oxygène, sous atmosphère neutre par exemple ($p(\text{O}_2) = 10^{-5} \text{ Pa}$), CuFeO_2 se réduit en Cu^0 et spinelle Fe_3O_4 selon la réaction (25)¹².

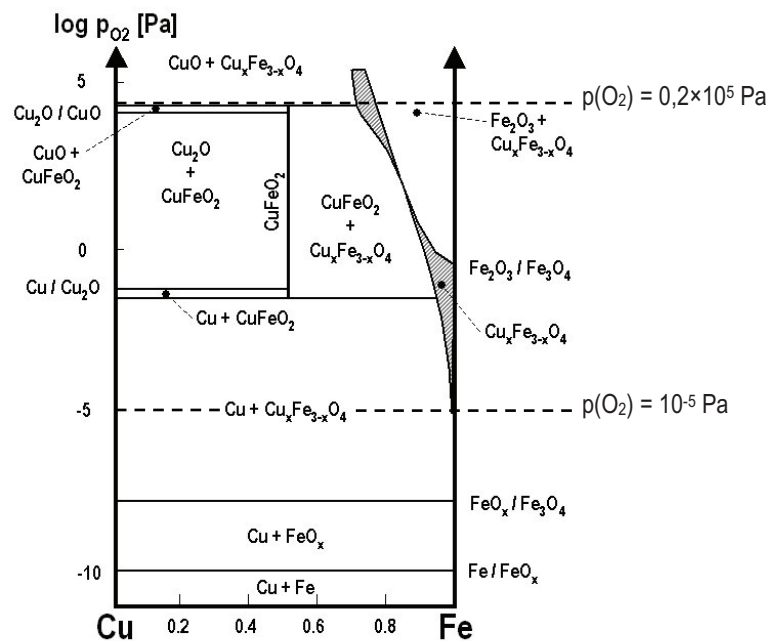
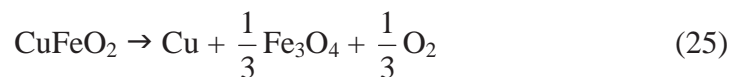
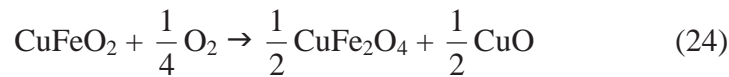
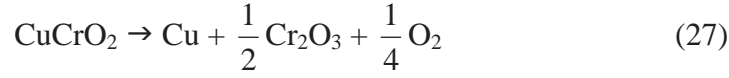
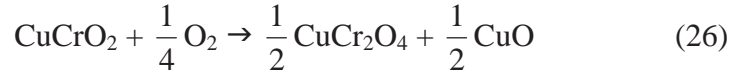


Figure III.9 : Diagramme de phase du système Cu-Fe-O en fonction de la pression partielle en oxygène à 1000°C d'après Katkov et al.¹⁰.

De la même manière, la delafossite CuCrO_2 s'oxyde sous forte pression partielle d'oxygène en spinelle CuCrO_2 et CuO et se réduit, lorsque la pression partielle d'oxygène diminue, en Cu^0 et Cr_2O_3 , selon les réactions (26)¹³ et (27)¹² respectivement.



Toutefois, d'après les enthalpies libres de formation à température ambiante : $\Delta G_f^\circ(\text{CuFeO}_2) = -23,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta G_f^\circ(\text{CuCrO}_2) = -79,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ issues des travaux de Zalazinskii et al.¹², CuCrO_2 est plus stable que CuFeO_2 .

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'oxydation et à la réduction des composés delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) afin d'observer leur réactivité et l'évolution de la stabilité de ces phases avec la substitution au chrome.

I. Stabilité des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sous atmosphère oxydante

Comme il a été expliqué dans le premier chapitre de ce manuscrit, la famille des delafossites CuMO_2 présente différents comportements vis-à-vis de l'insertion d'oxygène et peut être divisée en deux groupes. Le premier englobe les cations M^{3+} de grande taille ($r(\text{M}_{\text{VI}}^{3+}) > r_c = 0,70 \text{ \AA}$) qui permettent d'avoir suffisamment de place dans les plans de cuivre pour que l'insertion d'oxygène soit possible. Le second comprend les cations M^{3+} de petite taille ($r(\text{M}_{\text{VI}}^{3+}) < r_c = 0,70 \text{ \AA}$) qui rendent l'insertion d'oxygène difficile voire impossible à cause de cet effet stérique (cf. chap. I - § B.II.2.).

Les données bibliographiques permettent également de distinguer ces deux groupes et de retrouver le rayon critique r_c (cf. chap. I - § B.II.2.). La stabilité des phases delafossite sous atmosphère oxydante peut également être analysée en représentant, à partir des données de la littérature, la plupart des delafossites CuMO_2 existantes ainsi que les composés à structure spinelle correspondants CuM_2O_4 (Figure III.10). A partir de ce diagramme, il est possible de voir que lorsque le cation M est de petite taille, les deux phases delafossite et spinelle sont stables, contrairement aux cations M de grande taille pour lesquels seule la phase delafossite existe. La limite entre les deux domaines correspond à un rayon ionique d'environ $0,68 \text{ \AA}$, qui est relativement proche de la valeur trouvée par la méthode géométrique, r_c .

Dans le cas des delafossites possédant un cation M^{3+} de très grande taille comme La^{3+} , l'insertion d'oxygène dans les plans cuivre est géométriquement possible et la phase delafossite reste stable, ce qui conduit à la formation d'une phase sur-stœchiométrique $CuMO_{2+\Delta}$ ^{14, 15, 16, 17}.

Au contraire, les cations M^{3+} de petite taille rendent l'insertion d'oxygène dans la structure delafossite très difficile voire impossible. Deux cas peuvent alors se présenter :

- ✓ Lorsque le cation M^{3+} est très petit comme Al^{3+} ($r(Al_{VI}^{3+}) = 0,535 \text{ \AA}$), l'oxydation de Cu^+ en Cu^{2+} se traduit par la déstabilisation de la phase delafossite $CuMO_2$ en CuM_2O_4 et CuO . Il est impossible d'oxyder la phase delafossite en $CuMO_{2+\Delta}$.
- ✓ Un cation M^{3+} de rayon proche de la limite déterminée précédemment ($0,68 \text{ \AA}$) tel que Fe^{3+} , permet une insertion d'oxygène forcée dans la structure delafossite jusqu'à un certain seuil. Puis la phase delafossite est déstabilisée pour former les phases CuM_2O_4 et CuO .

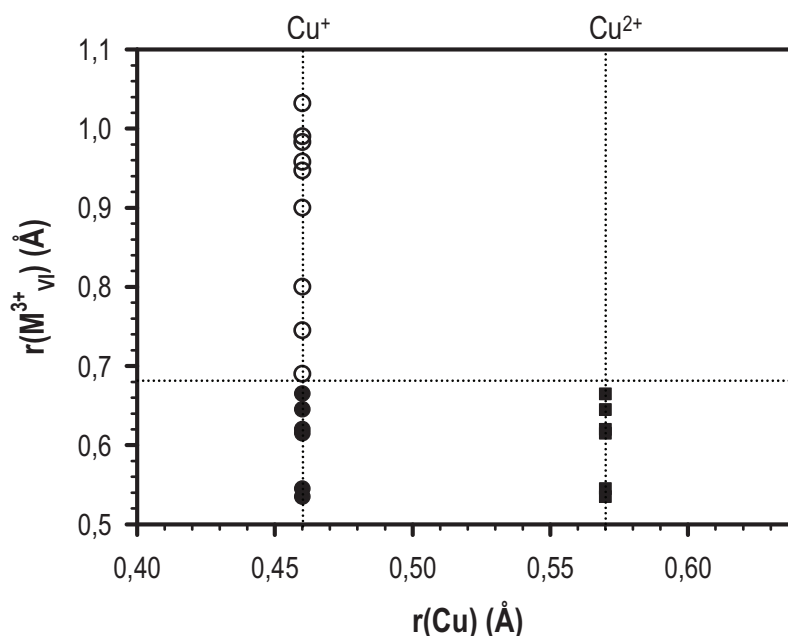


Figure III.10 : Diagramme représentant les phases delafossites $CuMO_2$ (● et ○) et spinelles CuM_2O_4 (■) en fonction de la taille des cations Cu et M dans leur coordinence respective.

Le cas du fer est très intéressant car le rayon de Fe^{3+} en coordinence VI (haut spin) de $0,645 \text{ \AA}$ est inférieur mais très proche du rayon limite déterminé ci-dessus ou par le calcul géométrique. Dans un premier temps, il est possible d'oxyder très légèrement la phase

CuFeO₂, ce qui amène à une phase sur-stœchiométrique CuFeO_{2+Δ}. Puis dans un second temps, cette phase delafossite est déstabilisée vers les phases CuFe₂O₄ et CuO.

Au contraire, dans le cas du chrome, le rayon de Cr³⁺ (0,615 Å) étant bien inférieur au rayon limite, aucune insertion d'oxygène n'est possible¹⁸. CuCrO₂ nécessite des conditions oxydantes beaucoup plus fortes afin de déstabiliser la phase delafossite comme dans le cas de CuAlO₂.

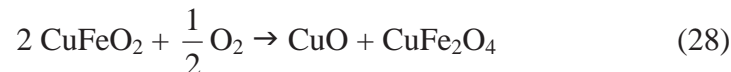
Afin d'étudier le comportement thermo-structural et la non-stœchiométrie des composés de la série CuFe_{1-x}Cr_xO₂, nous avons caractérisé les poudres de cette série par analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X en température sous air jusqu'à 1000°C.

1.1. Composés simples CuFeO₂ (x = 0) et CuCrO₂ (x = 1)

1.1.a. CuFeO₂ (x = 0)

Oxydation de CuFeO₂

La courbe d'ATG de CuFeO₂ (Figure III.11) montre que la phase delafossite est stable jusqu'à ~300°C. Au-delà de cette température, une prise de masse de 5,31 % est observée, correspondant à l'oxydation complète du Cu⁺ en Cu²⁺ selon l'équation (28) :



En regardant plus précisément, cette prise de masse présente deux cinétiques distinctes : l'une entre 300 et 500°C, et l'autre entre 500 et 700°C, qui peuvent correspondre à deux mécanismes différents d'oxydation^{19, 20}.

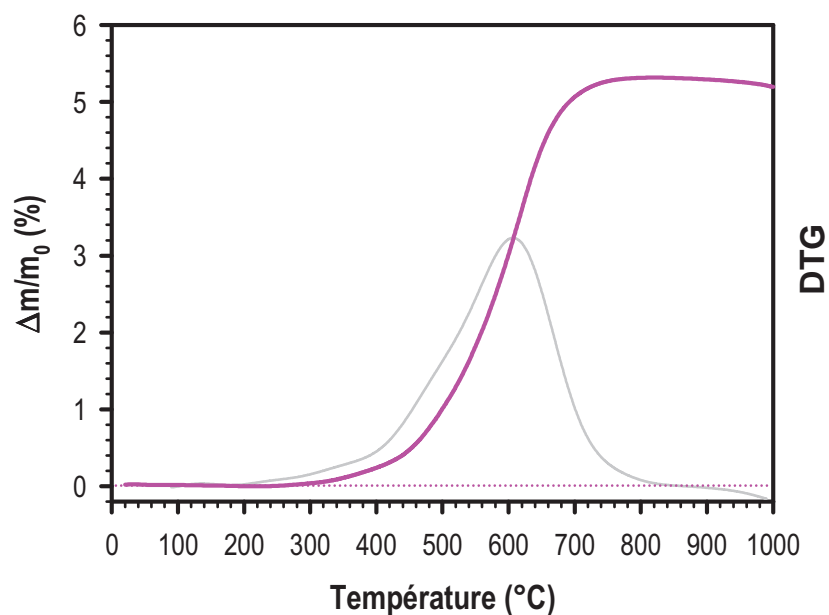


Figure III.11 : Analyse thermogravimétrique sous air de CuFeO_2 et sa dérivée (en gris).

Parallèlement, le diffractogramme en température de cette même poudre (Figure III.12) montre que la phase delafossite est la seule phase présente jusqu'à $\sim 500^\circ\text{C}$. Au-dessus de cette température, nous pouvons observer l'apparition de la raie (111) de la tenorite CuO ($2\theta = 38,8^\circ$). Entre 500 et 700°C , l'intensité des raies de CuFeO_2 diminuent au profit de celles de CuFe_2O_4 et CuO . Au-delà de 700°C , seules les phases spinelle (CuFe_2O_4) et monoxyde de cuivre (CuO) coexistent.

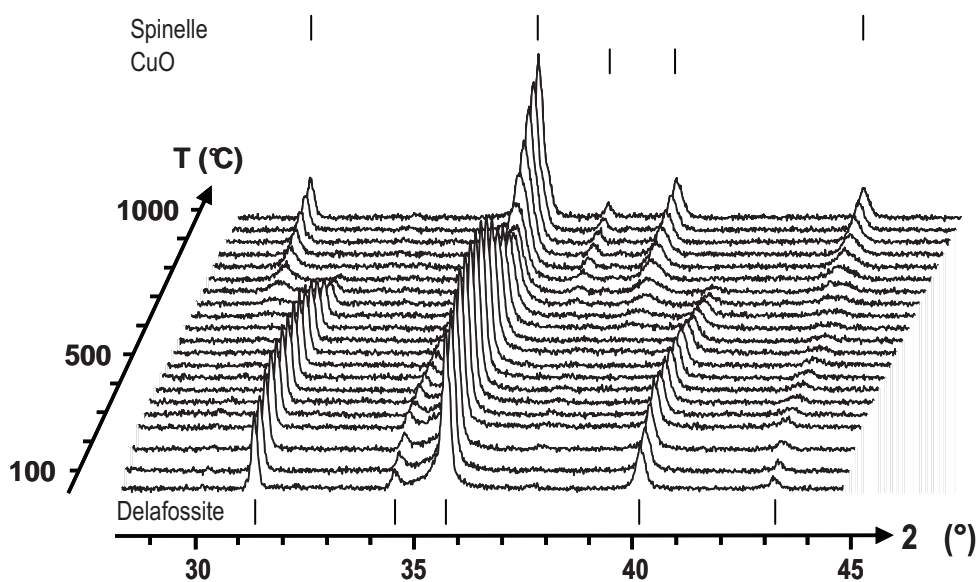
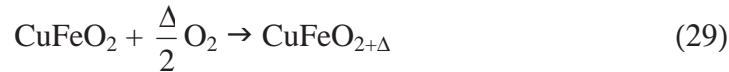
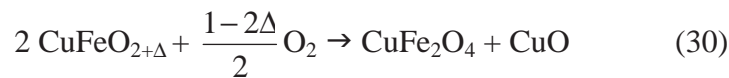


Figure III.12 : Diffractogrammes de rayons X en température sous air de CuFeO_2 .

Des travaux antérieurs réalisés au CIRIMAT²⁰ ont montré que la première oxydation comprise entre 300 et 500°C correspond à l'insertion d'atomes d'oxygène dans les plans de cuivre de la structure delafossite, amenant à la formation d'une phase delafossite sur-stoechiométrique suivant l'équation (29) :



Puis, la seconde oxydation entre 500 et 700°C correspond à la transition de phase $\text{CuFeO}_{2+\Delta} \rightarrow \text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ selon l'équation (30) :



Pour $M^{3+} = \text{Fe}^{3+}$, l'insertion d'oxygène dans la structure delafossite CuMO_2 est alors possible mais est limitée aux faibles valeurs de Δ . Bien que le rayon de Fe^{3+} (0,645 Å) soit au-dessous du rayon critique théorique ($r_c = 0,70$ Å) permettant l'insertion d'oxygène à température ambiante, la phase sur-stœchiométrique $\text{CuFeO}_{2+\Delta}$ peut être obtenue à des températures légèrement plus élevées grâce à la dilatation de la maille. En effet, le paramètre de maille a , dont l'évolution en fonction de la température est représentée Figure III.13, varie de 0,003 % par degré Celsius. Par exemple, le paramètre a est égal à 3,05 Å à 550°C. Il est donc 0,5 % plus grand que celui mesuré à température ambiante. Dans la même gamme de températures, la variation du paramètre c , qui est quasi-constante, est inférieure à 0,1 %, ce qui conduit à une variation volumique relativement faible, de l'ordre de 1,2 %.

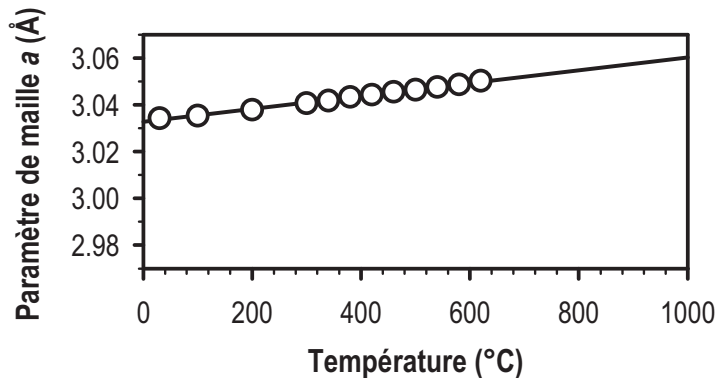


Figure III.13 : Variation du paramètre de maille a de CuFeO_2 en fonction de la température de mesure.

Même si à haute température, l'insertion d'oxygène devient possible, l'insertion reste forcée. Ceci entraîne des défauts au sein des plans de cuivre avant de mener à la transition de phase delafossite-spinelle. Cela se traduit par la décroissance continue de l'intensité et l'élargissement anormal de certains pics de Bragg de la phase delafossite. Nous observons par la suite l'apparition des pics caractéristiques des phases spinelle et CuO, comme le montre la Figure III.14 qui représente l'évolution de la teneur des principales phases au cours de l'oxydation. La détermination de la teneur de chaque phase a été faite à toutes les températures en mesurant l'intensité intégrée de deux pics de Bragg caractéristiques : le pic (006) à $2\theta = 31,5^\circ$ pour la delafossite et le pic (220) à $2\theta = 30^\circ$ pour le spinelle.

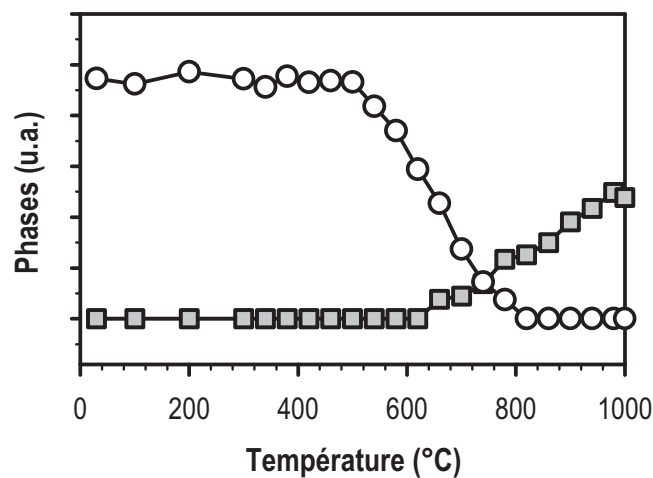


Figure III.14 : Evolution relative des intensités des pics caractéristiques de la delafossite (○) et du spinelle (■).

Mécanisme structural de la transition de phase delafossite-spinelle

Jusqu'à présent, nous avons étudié la variation des paramètres de maille de la delafossite CuFeO_2 au cours de son oxydation sous air. Maintenant, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la transition structurale delafossite-spinelle, accompagnée de la formation de CuO. Avant de poursuivre, un bref rappel des structures delafossite et spinelle est nécessaire.

La structure delafossite est composée d'une succession de couches $[\text{FeO}_2]$ empilées selon l'axe $[001]$, dans lesquelles les cations Fe^{3+} occupent des sites octaédriques. Ces couches d'octaèdres sont séparées par des couches de cations Cu^+ , qui sont liés à deux oxygènes appartenant aux couches $[\text{MO}_2]$ supérieure et inférieure. Selon la séquence d'empilement des

couches d'octaèdres, deux polytypes (3R et 2H) peuvent être formés. Dans notre cas, nous nous intéresserons uniquement à la forme 3R de CuFeO_2 , de groupe d'espace $R\bar{3}m$, qui est un empilement compact d'anions O^{2-} de type ABC selon l'axe [001]. Les coordonnées, dans le repère hexagonal, des atomes de cuivre, fer et oxygène dans une maille cristallographique de la structure delafossite 3R sont reportées dans le Tableau III.3

		Atomes	x	y	z
3 ^{ème} couche [FeO_2]	C	O	0	0	0,893
		Fe	0,667	0,333	0,833
		O	0,333	0,667	0,774
3 ^{ème} couche de Cu	C	Cu	0,333	0,667	0,667
		O	0,333	0,667	0,560
		Fe	0	0	0,5
2 ^{ème} couche [FeO_2]	B	O	0,667	0,333	0,440
		Fe	0,667	0,333	0,333
		O	0,667	0,333	0,226
2 ^{ème} couche de Cu	B	Cu	0,333	0,667	0,167
		O	0	0	0,107
		Fe	0	0	0
1 ^{ère} couche [FeO_2]	A	O	0	0	0
		Fe	0	0	0
		O	0	0	0
1 ^{ère} couche de Cu	A	Cu	0	0	0
		O	0	0	0
		Fe	0	0	0

Tableau III.3 : Coordonnées des atomes de cuivre, fer et oxygène dans une maille de la structure delafossite 3R selon les couches s'empilant suivant l'axe [001].

La structure spinelle peut être décrite comme un empilement des plans compacts d'ions oxygène de type ABC. Les sites octaédriques, se trouvant entre les plans A et B, sont occupés à 75 %, tandis que 25 % des sites tétraédriques et 25 % des sites octaédriques formés par l'empilement des plans B et C sont occupés. Dans le ferrite de cuivre CuFe_2O_4 , les cations Fe^{3+} occupent tous les sites tétraédriques et la moitié des sites octaédriques de la structure spinelle, et les cations Cu^{2+} occupent l'autre moitié des sites octaédriques.

En représentant la structure delafossite selon l'axe [001] et la structure spinelle selon l'axe [111], certaines similitudes peuvent donc être constatées entre ces structures. Par analogie aux travaux de F. Mathieu et al. sur le mécanisme de transformation du spinelle $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ en $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ²¹, nous avons proposé un mécanisme structural détaillé de la transition de phase delafossite-spinelle²². Ce mécanisme, découpé en différentes étapes numérotées de 1 à 6, est illustré Figure III.15.

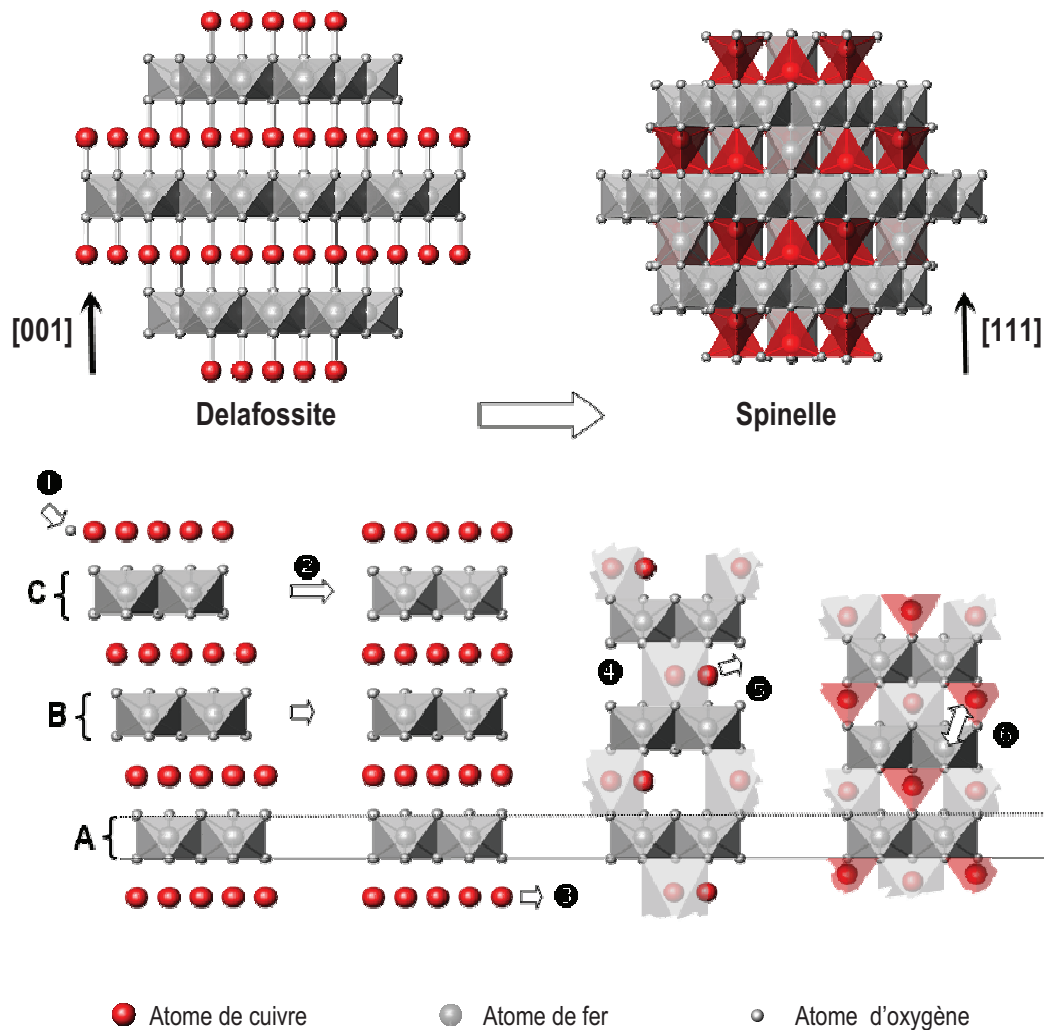


Figure III.15 : Représentation schématique du mécanisme structural de la transition de phase delafossite-spinelle.

Dans un premier temps, lors de l'oxydation de CuMO_2 , les atomes d'oxygène s'insèrent dans les plans des ions cuivre et se situent au centre d'un triangle formé de trois atomes de cuivre (étape ①)^{23, 24, 25}. Ce site étant trop étroit pour accueillir les atomes d'oxygène dans le cas de $M = \text{Fe}$, l'insertion d'oxygène dans les couches de cuivre induit un cisaillement des couches $[\text{FeO}_2]$ (étape ②) en accord avec l'élargissement de certains pics de diffraction. Afin de modéliser ce cisaillement, la première couche d'octaèdre FeO_6 de la structure delafossite nous servira de référence et ne subira aucun déplacement. Le déplacement de la seconde couche d'octaèdres par rapport à la première suit alors une translation caractérisée par le vecteur de Burger $\vec{t} = [\frac{2}{3}\frac{1}{3}0]$ dans le repère hexagonal de la delafossite. De même, la troisième couche se déplace suivant le vecteur de Burger $\vec{t} = [\frac{4}{3}\frac{2}{3}0]$.

Cette première phase est suivie d'une phase de diffusion des cations permettant de conserver un équilibre des charges entre les différentes couches d'oxygène, tout en respectant la thermodynamique de répartition des ions dans les sites de la structure spinelle. Du fait de la rupture des liaisons O–Cu–O, la moitié des atomes de cuivre et les atomes d'oxygène excédentaires sortent de la structure et forment simultanément CuO (étape ③). Un quart des atomes de cuivre restant se stabilisent dans leur environnement, qui devient un site octaédrique (étape ④). Et enfin, les atomes de cuivre du dernier quart diffusent entre les couches [FeO₂] pour se stabiliser en site tétraédrique (étape ⑤). A ce stade, la structure spinelle Cu[Fe₂]O₄ est obtenue.

Dans le cas de CuFe₂O₄ et du fait des stabilités relatives des espèces Fe³⁺ et Cu²⁺ en site tétraédrique et site octaédrique dans la structure spinelle²⁶, les cations Cu²⁺ diffusent dans les couches d'octaèdres FeO₆, remplaçant ainsi les cations Fe³⁺ qui diffusent eux-mêmes dans les sites tétraédriques situés dans les couches mixtes (octaèdres-tétraèdres) de la structure spinelle (étape ⑥). La structure spinelle Fe[CuFe]O₄ est alors obtenue.

En résumé, lors de la transition de phase delafossite-spinelle, l'insertion des atomes d'oxygène dans la structure delafossite entraîne un cisaillement. La moitié des atomes de cuivre sort ensuite de la structure. Et enfin, la réorganisation cationique amène à la structure spinelle.

Notons que suite à cette transition structurale effective lors d'un traitement thermique à 1000°C sous air, et après la redescente à température ambiante, les phases CuFe₂O₄ et CuO restent stables. Seule une modification de la phase spinelle est observable : la phase qui est cubique à haute température devient quadratique à température ambiante. Afin de revenir au composé delafossite de départ CuFeO₂, à partir de CuFe₂O₄ et CuO, il est nécessaire de réduire les cations Cu²⁺ en Cu⁺ et donc de monter à des températures supérieures à 1000°C dans ces conditions.

1.1.b. CuCrO₂ (x = 1)

De la même façon, une poudre de CuCrO₂ a été caractérisée par ATG et DRX en température sous air jusqu'à 1000°C. Dans ce cas, aucun changement de comportement n'est observé. En effet, la courbe d'ATG ne révèle aucune prise de masse, aucune oxydation n'est visible (Figure III.18). Le diffractogramme en température montre que la phase delafossite est

stable jusqu'à 1000°C (Figure III.16). CuCrO_2 est donc thermiquement stable jusqu'à 1000°C²⁷ dans ces conditions.

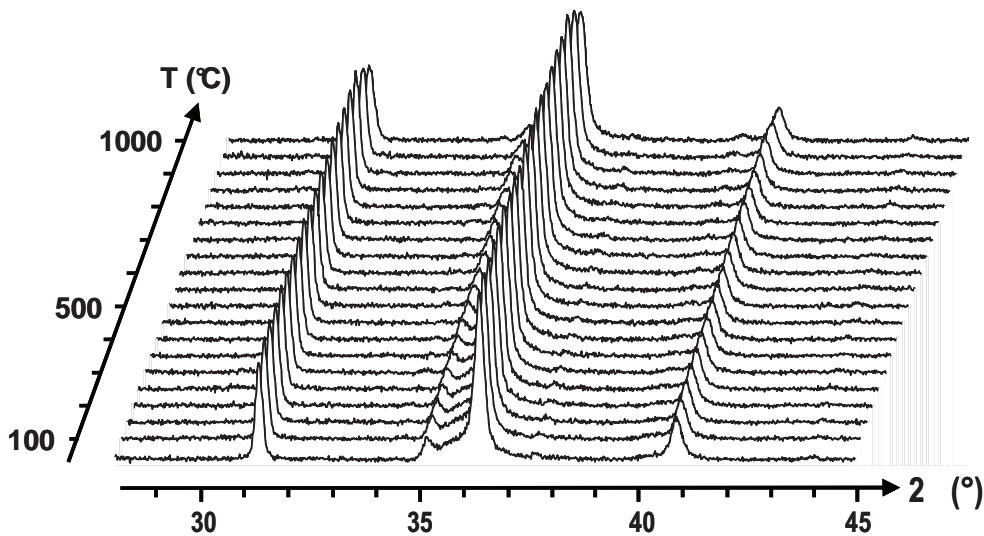


Figure III.16 : Diffractogrammes de rayons X en température sous air de CuCrO_2 .

L'analyse des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld effectuée à chaque température montre que CuCrO_2 présente une variation linéaire du paramètre a identique à celle trouvée pour CuFeO_2 , correspondant à une augmentation de 0,003 % par degré Celsius (Figure III.17.a). Cependant, dans le cas de CuCrO_2 , le rayon de Cr^{3+} étant plus petit que celui de Fe^{3+} , son paramètre de maille a , correspondant à la distance Cu–Cu, reste trop petit pour qu'un atome d'oxygène s'insère entre les atomes de cuivre, ne permettant pas l'oxydation des cations Cu^+ .

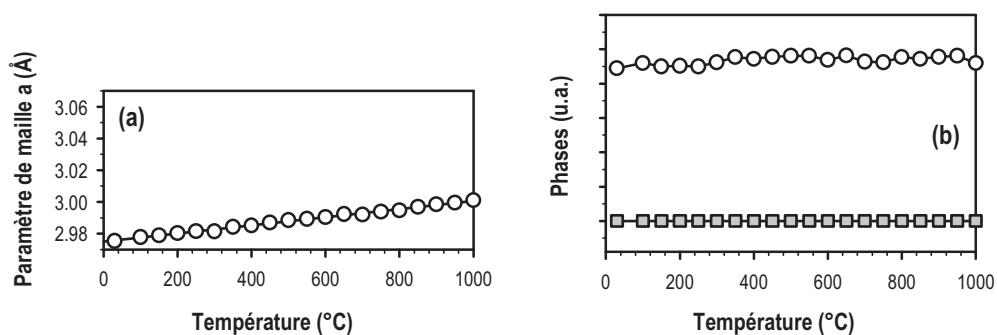


Figure III.17 : (a) Variation du paramètre de maille a en fonction de la température. (b) Evolution relative des intensités des pics caractéristiques de la delafossite (○) et du spinelle (■).

I.2. Composés intermédiaires $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)

I.2.a. Comportement de $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) sous atmosphère oxydante

La Figure III.18 représente les courbes d'ATG des compositions intermédiaires $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ où $0 < x < 1$. Les compositions $x = 0$ et $x = 1$ sont également représentées sur cette figure.

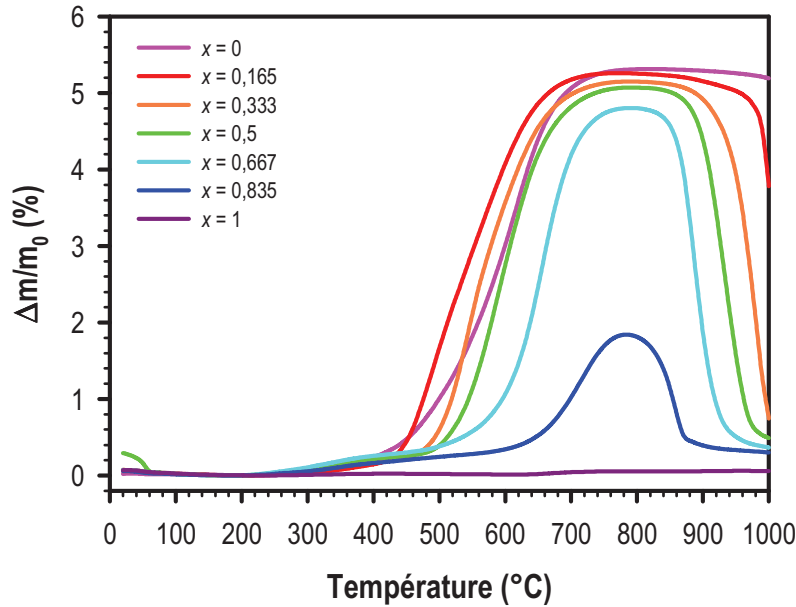
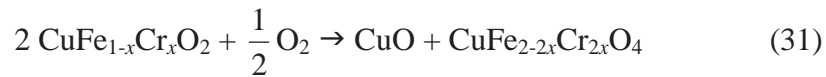


Figure III.18 : Analyse thermogravimétrique sous air des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Entre environ 500 et 700°C, les courbes d'ATG (Figure III.18) montrent pour $x \leq 0,667$ comme dans le cas de CuFeO_2 , une prise de masse d'environ 5 % correspondant à l'oxydation des ions Cu^+ en Cu^{2+} . En parallèle, nous observons par DRX en température que les phases delafossite sont transformées en phases spinelle mixte et ténorite dans ce domaine de température selon l'équation (31) :



Par ailleurs, plus la quantité de chrome augmente dans les composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, plus la température d'oxydation (donc la température de la transition delafossite-spinelle) a tendance à augmenter (Figure III.19). Ceci peut être expliqué par la variation de la taille du cation M^{3+} . La substitution du fer ($r(\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$) par le chrome ($r(\text{Fe}_{\text{VI}}^{3+}) = 0,615 \text{ \AA}$) amène à une décroissance du rayon moyen de M^{3+} . L'insertion d'oxygène devient alors plus difficile et

nécessite des températures plus élevées afin de dilater suffisamment la structure delafossite pour permettre l'insertion d'oxygène.

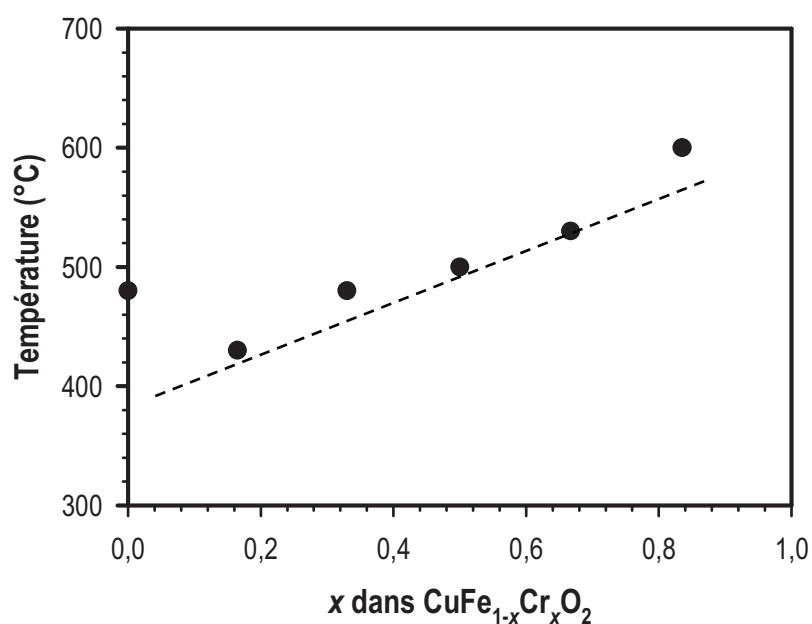


Figure III.19 : Température d'oxydation des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$).

	Δm_{exp} (%)	Δm_{th} (%)	$\Delta m_{\text{th}} - \Delta m_{\text{exp}}$ (%)
CuFeO_2	5,31	5,28	-0,03
$\text{CuFe}_{0,835}\text{Cr}_{0,165}\text{O}_2$	5,26	5,31	0,05
$\text{CuFe}_{0,667}\text{Cr}_{0,333}\text{O}_2$	5,15	5,33	0,17
$\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$	5,07	5,35	0,28
$\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$	4,80	5,37	0,57
$\text{CuFe}_{0,165}\text{Cr}_{0,835}\text{O}_2$	1,84	5,40	3,56
CuCrO_2	0	5,42	5,42

Tableau III.4 : Prises de masse expérimentales et théoriques des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

Si nous comparons les prises de masse expérimentales à celles calculées à partir de l'équation (31) (Tableau III.4), nous constatons que plus la quantité de chrome augmente, plus l'oxydation est incomplète. Le chrome stabilisant la phase delafossite, l'oxydation devient de plus en plus difficile lorsque x augmente. La phase spinelle n'a alors pas le temps d'être complètement formée pour $x = 0,835$ d'autant plus qu'au-delà de 800°C , la réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ devient alors compétitive.

En effet, pour des températures supérieures à 800°C , les phases spinelle et ténorite se réduisent à leur tour en delafossite. Les courbes d'ATG présentent une perte de masse qui n'est pas observée à ces températures pour $x = 0$ car $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$ ne se réduisent qu'à

~1025°C. Cette perte de masse d'environ 5%, observée pour tout $x \leq 0,667$, correspond à la réduction des cations Cu^{2+} en Cu^+ . Cette réduction est systématiquement corrélée à la transition de phase spinelle-delafossite. Les diffractogrammes en température du composé $\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$ ($x = 0,667$) (Figure III.20) illustrent parfaitement ces phénomènes successifs d'oxydation et de réduction ainsi que les transitions de phase liées.

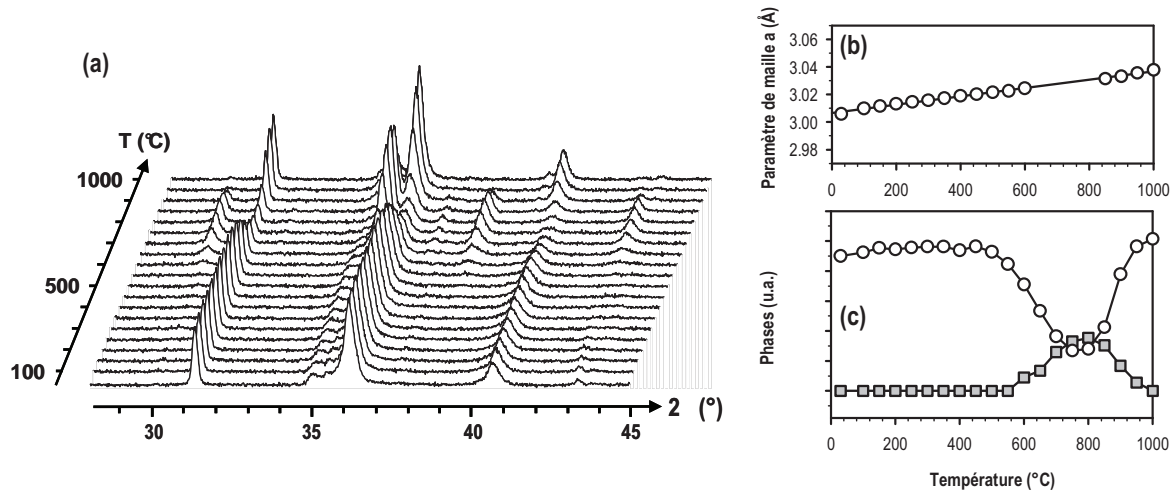


Figure III.20 : (a) Diffractogrammes de rayons X en température sous air de $\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$.
 (b) Variation du paramètre de maille a en fonction de la température.
 (c) Evolution relative des intensités des pics caractéristiques de la delafossite (○) et du spinelle (■).

Par ailleurs, plus il y a de chrome dans les composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ (c'est-à-dire quand x augmente), plus la température de réduction des phases spinelle et CuO est basse. Lors de l'oxydation de la delafossite en spinelle, la température d'oxydation est influencée par la taille du cation M^{3+} , qui contrôle l'espace disponible à l'intérieur des plans de cuivre de la delafossite. Dans le cas de la réduction, ce paramètre ne peut pas être considéré puisque les phases initiales sont le spinelle et la ténorite. La stabilité relative des cations M^{3+} dans la structure spinelle AM_2O_4 ainsi que la description structurale de la delafossite et du spinelle peuvent expliquer ce comportement.

Pour $0 < x < 1$, la transition de phase delafossite-spinelle se produit globalement suivant le même mécanisme structural que celui décrit pour $x = 0$ (Figure III.15). Cependant, la substitution au chrome modifie ce mécanisme lors de l'étape ⑥. D'après les travaux de Navrotsky et Kleppa²⁶, Fe^{3+} est plus stable que Cu^{2+} en site tétraédrique (Figure III.21) ce qui entraîne la diffusion des espèces cationiques Cu^{2+} et Fe^{3+} , correspondant à l'étape ⑥ du mécanisme structural. Ainsi, l'alternance des cations au sein de la structure est modifiée et le retour à la structure delafossite nécessite à nouveau une diffusion des cations entre les couches. Au contraire, les données thermodynamiques indiquent que Cr^{3+} est plus stable que

Cu^+ en site octaédrique. Dans le cas du chrome (c'est-à-dire quand x tend vers 1), les cations Cu^{2+} et Cr^{3+} ne diffusent pas, le mécanisme structural s'arrête à l'étape ⑤. L'alternance des couches cationiques reste alors inchangée, il est alors plus facile de revenir à la structure delafossite de départ suivant le mécanisme inverse.

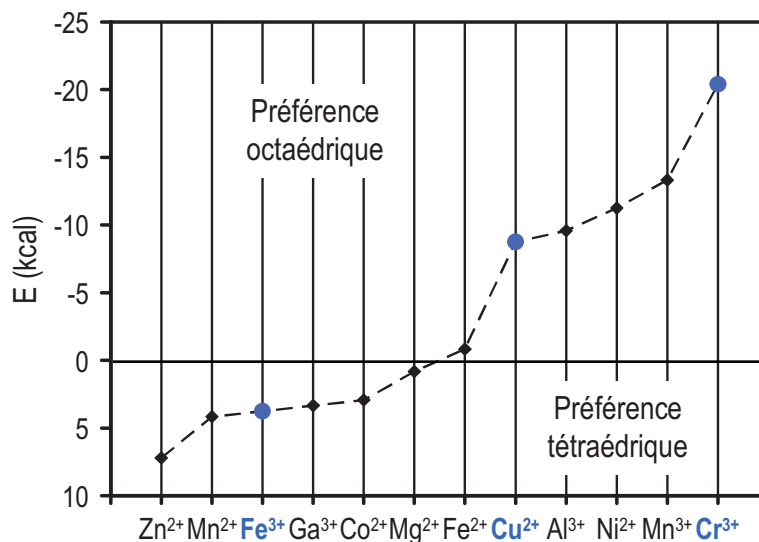


Figure III.21 : Energies préférentielles d'occupation des sites pour quelques cations divalents et trivalents dans la structure spinelle²⁶.

Pour vérifier à la fois l'effet de taille sur la température d'oxydation et la préférence de site sur la température de réduction, le composé delafossite $\text{CuFe}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{O}_2$ a été élaboré. Ce composé est très intéressant car le rayon moyen théorique du cation M^{3+} dans ce composé ($r(\text{M}^{3+}) = 0,2 \times r(\text{Fe}^{3+}) + 0,8 \times r(\text{Ga}^{3+})$ avec $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$ et $r(\text{Ga}^{3+}) = 0,62 \text{ \AA}$ d'où $r(\text{M}^{3+}) = 0,625 \text{ \AA}$) est quasiment identique à celui de $\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$ déterminé à partir des rayons ioniques effectifs de Shannon⁵. Les courbes d'ATG de ces deux composés sont comparées à la Figure III.22.

Dans les deux cas, nous observons par ATG que les delafossites s'oxydent en spinelle et CuO dans la même gamme de température, ce qui confirme l'influence de la taille du cation M^{3+} sur l'oxydation des delafossites CuMO_2 . La différence entre les deux courbes vers 600-800°C peut être expliquée par une démixtion de la phase delafossite $\text{CuFe}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{O}_2$ en composés simples CuFeO_2 et CuGaO_2 , ce qui entraînerait alors l'oxydation d'une première phase delafossite suivie par l'oxydation de la seconde.

A haute température (de 800 à 1000°C), dans le cas de l'échantillon Fe/Cr, cette oxydation est suivie de la réduction des phases spinelle et CuO en delafossite, tandis que pour l'échantillon Fe/Ga, la phase spinelle reste stable à haute température. Ceci confirme que la

taille du cation M^{3+} n'a aucun effet sur la réduction contrairement à la préférence de site des cations M^{3+} dans la structure spinelle. En effet, selon les travaux de Navrotsky et Kleppa²⁶ (Figure III.21) Ga^{3+} est stabilisé en site tétraédrique (comme Fe^{3+}), dans ce cas, la phase spinelle reste stable. Au contraire, lorsque les cations Fe^{3+} sont remplacés par des cations Cr^{3+} stables en site octaédrique, la phase spinelle se réduit en delafossite.

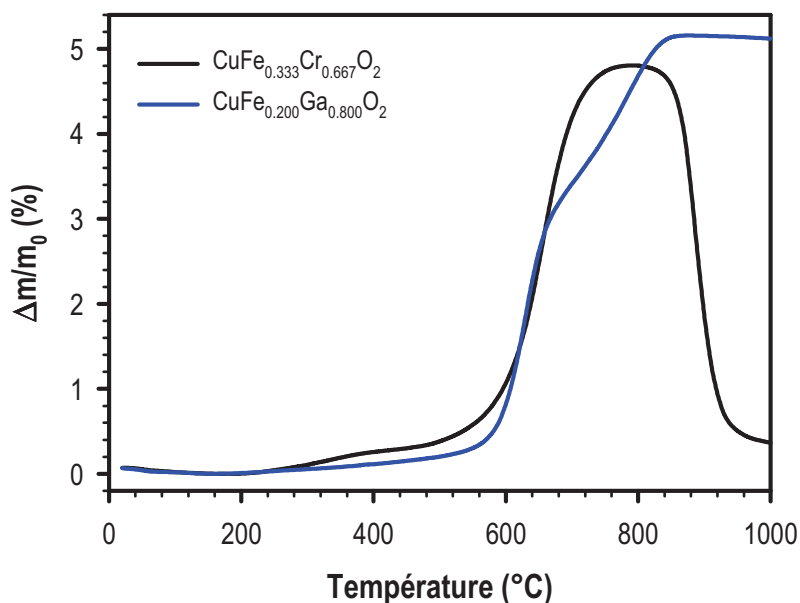


Figure III.22 : Analyse thermogravimétrique sous air des composés $CuFe_{0,333}Cr_{0,667}O_2$ et $CuFe_{0,2}Ga_{0,8}O_2$.

En résumé, dans un premier temps, les oxydes de type delafossite $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$ ($0 < x < 1$) s'oxydent en phases spinelle et monoxyde de cuivre. La température de cette oxydation augmente avec la quantité de chrome, ce qui s'explique par la variation du rayon moyen du cation M^{3+} . Puis dans un second temps, les phases spinelle et CuO ainsi formées se réduisent en delafossite et la température de réduction diminue avec la quantité de chrome. Ce phénomène de réduction n'est pas contrôlé par un effet de taille mais par la préférence de site des cations M^{3+} .

1.3. Stabilité de la solution solide $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$ sous atmosphère oxydante

Dans la littérature, les systèmes Cu-Fe-O et Cu-Cr-O ont été étudiés du point de vue thermodynamique^{9, 11, 12, 10}. La phase delafossite $CuFeO_2$ a un domaine de stabilité relativement restreint. Si la température ou l'atmosphère change, cette phase est très facilement déstabilisée au profit des phases spinelle et ténorite. De la même façon, la phase

delafossite CuCrO_2 peut s'oxyder en spinelle et CuO mais son domaine de stabilité est bien plus grand que celui de CuFeO_2 . Toutefois, aucune donnée portant sur la stabilité ou la réactivité des phases du système Cu-Fe-Cr-O n'existe dans la littérature. C'est donc la première fois que ce système est exploré.

A partir des données d'ATG et de DRX, nous avons tracé un diagramme relatif à la stabilité thermique de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) sous air, représenté à la Figure III.23. Ce diagramme n'a pas été tracé à l'équilibre thermodynamique, il permet simplement d'identifier les domaines de stabilité des phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ et leur domaine de non-stoechiométrie pour des vitesses de chauffe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ce diagramme montre clairement que le domaine de stabilité des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sous air augmente lorsque la quantité de chrome augmente.

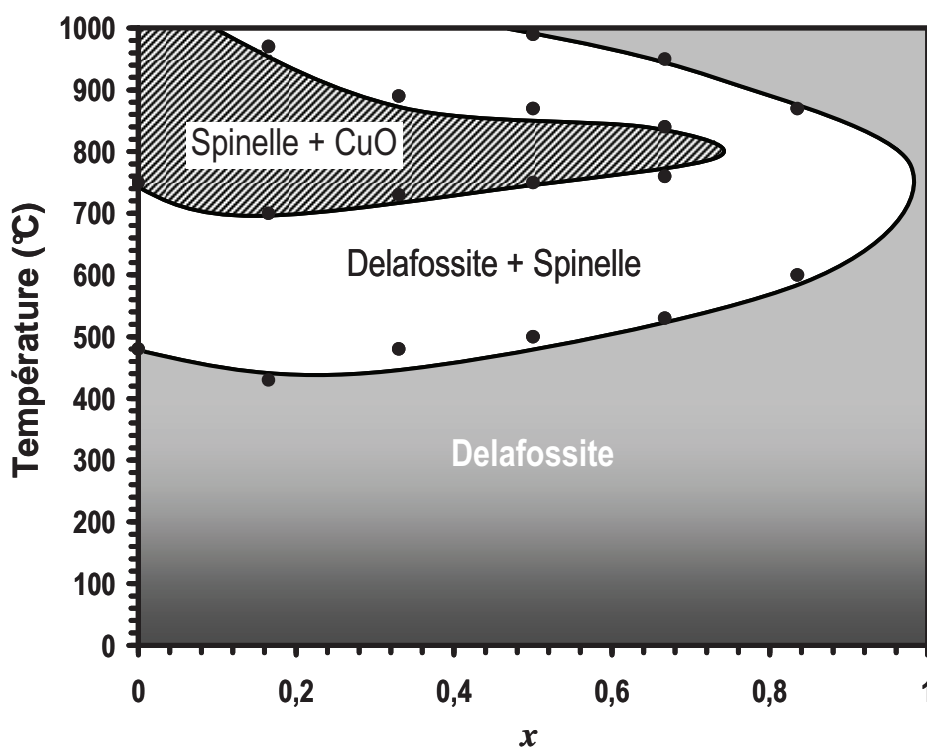


Figure III.23 : Diagramme de stabilité de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sous air ($p(\text{O}_2) = 0,2 \times 10^5 \text{ Pa}$). La phase delafossite est représentée en gris avec la phase stœchiométrique $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ en gris foncé et la phase sur-stœchiométrique en gris clair. Les phases spinelle et CuO sont représentées par des hachures et le mélange de phase delafossite + spinelle + CuO est représenté en blanc.

II. Stabilité des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sous atmosphère réductrice

Les données thermodynamiques montrent que sous atmosphère plus ou moins réductrice, les phases delafossite CuFeO_2 et CuCrO_2 se réduisent en cuivre métallique, les autres phases en présence étant respectivement des oxydes de fer et/ou de chrome. Nous avons observé ce phénomène de réduction sur le composé delafossite mixte $\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$ lors de caractérisations en microscopie électronique en transmission à haute résolution (MEHR).

Lors de ce type d'observation en MEHR, l'échantillon est placé sous ultra-vide et est soumis à un bombardement d'électrons hautement énergétiques de 200 keV. Ces conditions extrêmes peuvent alors engendrer des phénomènes similaires à une réduction classique sous atmosphère réductrice. L'observation du composé $\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$ a mis en évidence in situ la destruction de la structure delafossite et la formation de nanoparticules de cuivre métallique (Figure III.24).

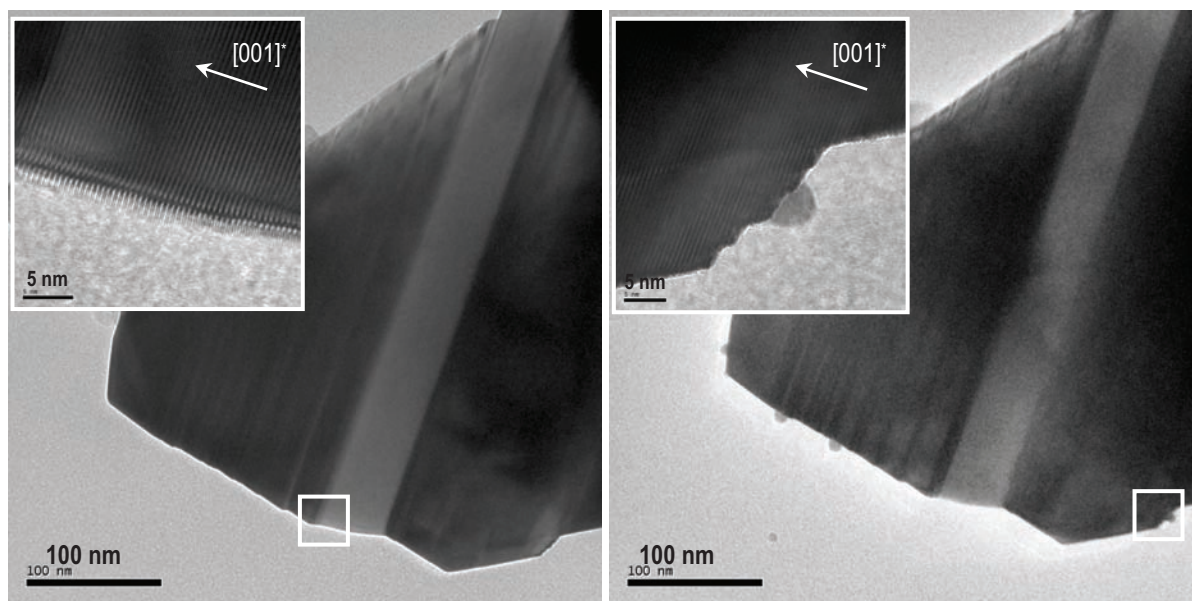
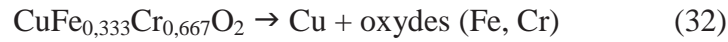


Figure III.24 : Micrographie MEHR de $\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2$ montrant la structure delafossite bien établie en début d'observation (à gauche) et l'apparition de particules de cuivre à l'extrémité des plans (110) de la delafossite après focalisation du faisceau électronique.

La micrographie de gauche de la Figure III.24 montre la structure fine d'un grain en début d'observation. L'orientation des domaines cristallins selon l'axe [001] de la phase delafossite est observable à plus haute résolution. Après focalisation du faisceau d'électrons nécessaire aux réglages du microscope, il apparaît rapidement une désorganisation de ces distances inter-réticulaires caractéristiques de la delafossite et des nanoparticules le long des directions [110]. L'analyse X-EDS couplée à la diffraction a permis de montrer que ces nanoparticules sont

bien du cuivre métallique. Autrement dit sous le faisceau électronique, la phase delafossite est réduite au profit de nanoparticules de Cu^0 et d'oxydes de fer et de chrome selon l'équation de réduction (32).



De façon analogue aux études thermostructurales menées sous atmosphère oxydante (air, $p(\text{O}_2) = 2 \times 10^4 \text{ Pa}$), une étude sur la stabilité des phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) a été menée sur poudres par analyse thermogravimétrique sous atmosphère réductrice (N_2/H_2 - 3,9 % de H_2) jusqu'à 700°C . Outre une faible pression partielle d'oxygène ($p(\text{O}_2) = 10^{-5} \text{ Pa}$), l'effet réducteur de ce gaz est renforcée par la présence d'hydrogène. La température maximale de l'ATG a été fixée à 700°C , car même si cette température ne permet pas d'atteindre la réduction totale des espèces en présence dans ces conditions, elle est suffisante pour nous permettre de caractériser la déstabilisation des phases delafossite, qui est l'objectif principal de cette étude.

II.1. Composés simples CuFeO_2 ($x = 0$) et CuCrO_2 ($x = 1$)

II.1.a. CuFeO_2 ($x = 0$)

La courbe d'ATG du composé CuFeO_2 (Figure III.25) montre deux pertes de masse distinctes : l'une entre 250°C et 360°C , et l'autre au-delà de 360°C . Ces domaines de température ont été définis à partir de la dérivée de la courbe d'ATG. Les températures indiquées correspondent aux valeurs situées de part et d'autre du pic dérivé.

Cet échantillon analysé par ATG a ensuite été caractérisé par DRX afin de déterminer la nature des phases en présence après réduction. Les phases cuivre, fer et magnétite Fe_3O_4 sont identifiées sur le diffractogramme représenté à la Figure III.26, par les pics de Bragg caractéristiques de ces phases. Aucune présence d'oxyde de cuivre (Cu_2O) n'est détectée.

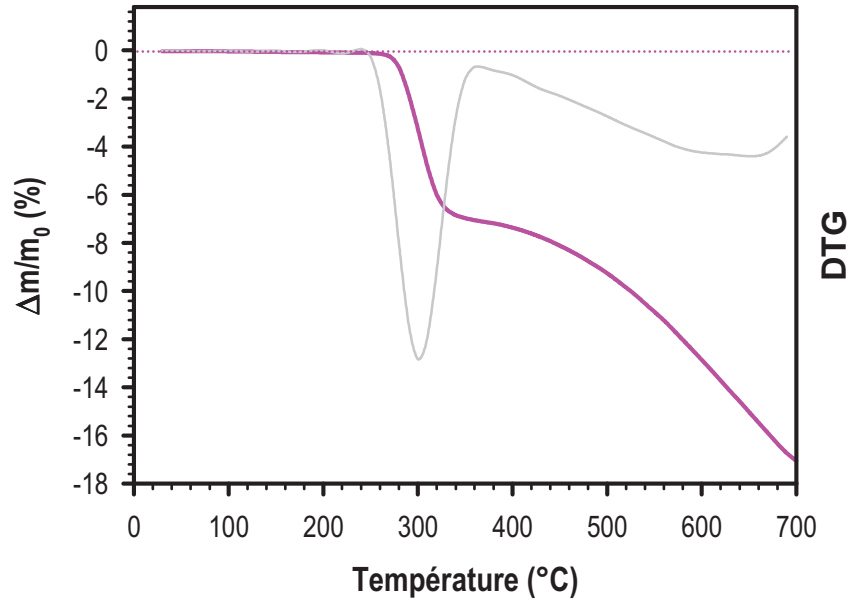


Figure III.25 : Analyse thermogravimétrique sous N_2/H_2 (3,9 % H_2) de $CuFeO_2$ et sa dérivée (en gris).

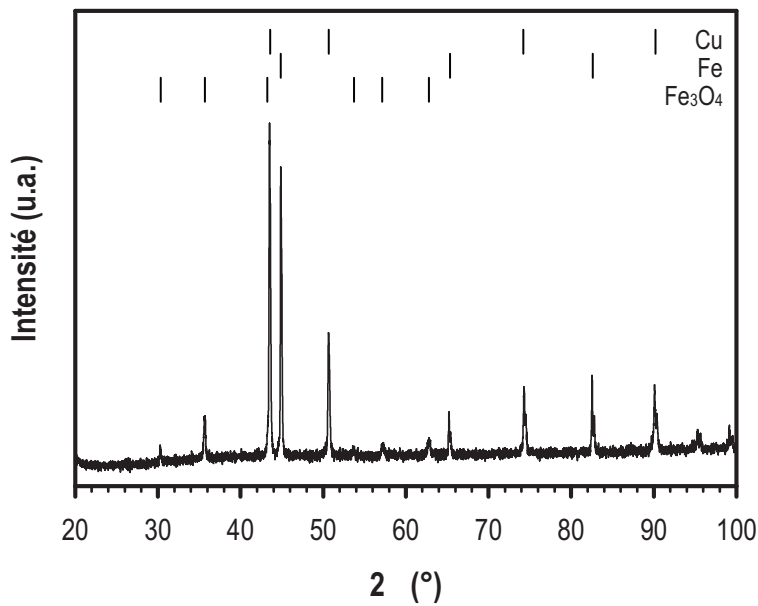
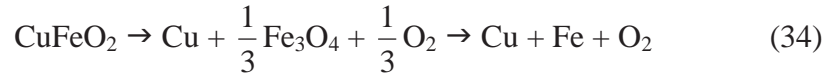


Figure III.26 : Diffractogramme de l'échantillon $x = 0$ après ATG à $700^\circ C$ sous N_2/H_2 (3,9 % H_2).

Lors de ce traitement thermique sous atmosphère réductrice jusqu'à $700^\circ C$, le cuivre (I) de $CuFeO_2$ est donc totalement réduit en cuivre métal alors que le fer (III) n'est que partiellement réduit en fer (II) et fer métallique. En effet, la comparaison entre la perte de masse expérimentale totale $\Delta m_{exp}^{tot} = -17,3 \%$ calculée à $700^\circ C$ et la perte de masse théorique $\Delta m_{th}^{tot} = -21,14 \%$ calculée à partir de la réduction totale de $CuFeO_2$ selon l'équation (33) confirme que la réduction de $CuFeO_2$ n'est pas totale à cette température dans nos conditions.



Selon le diagramme d'Ellingham, le cuivre I se réduit en cuivre métal à plus basse température que le fer III en fer métal. Ainsi, d'après l'analyse des phases en présence, l'évolution de la phase delafossite CuFeO_2 peut s'écrire comme l'équation (34).



La perte de masse théorique calculée à partir de la première partie de cette équation est en effet égale à $\Delta m_{\text{th}} = -7,04 \%$. Cette perte de masse théorique correspond à la première perte de masse expérimentale obtenue par ATG à 360°C , $\Delta m_{\text{exp}} = -7,1 \%$ (cf. Figure III.25). Nous en déduisons que la première perte de masse observée par ATG correspond donc bien à la réduction des ions Cu^+ en cuivre métal et à une réduction partielle des ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} permettant de former la phase Fe_3O_4 . La seconde perte de masse ($360^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$) correspond alors à la réduction partielle de Fe_3O_4 en fer métal.

II.1.b. CuCrO_2 ($x = 1$)

La réduction de CuCrO_2 a également été suivie par ATG jusqu'à 700°C sous N_2/H_2 . La courbe d'ATG (Figure III.27) ne montre qu'une perte de masse de 5,4 % entre 480°C et 700°C . L'analyse par DRX de CuCrO_2 après ATG à 700°C indique la présence des phases Cu^0 et Cr_2O_3 (Figure III.28).

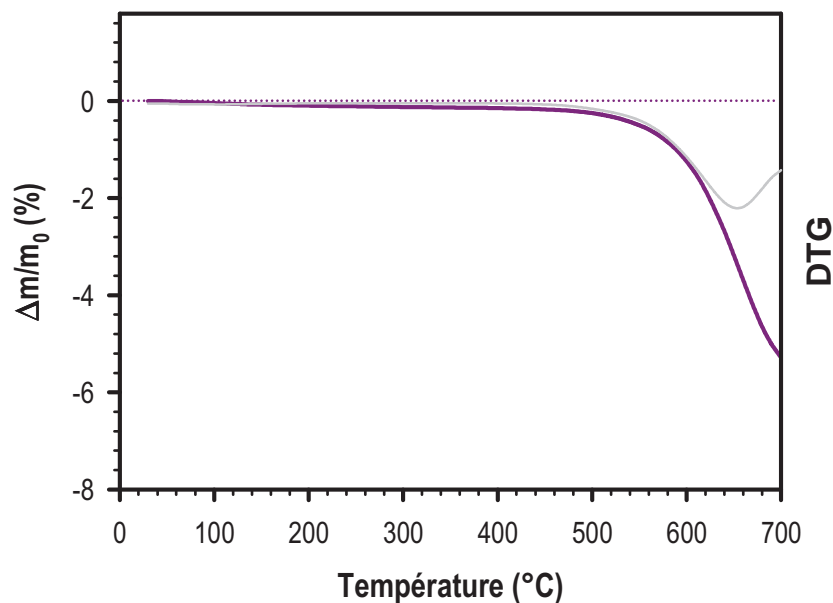


Figure III.27 : Analyse thermogravimétrique sous N_2/H_2 (3,9 % H_2) de CuCrO_2 et sa dérivée (en gris).

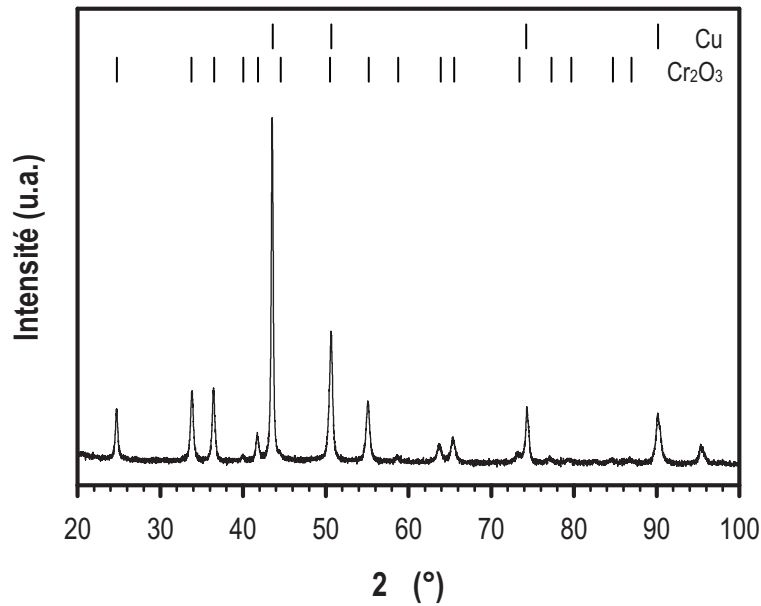
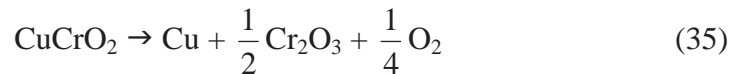


Figure III.28 : Diffractogramme de l'échantillon $x = 1$ après ATG à 700°C sous N_2/H_2 (3,9 % H_2).

La réduction de la phase delafossite $CuCrO_2$ selon l'équation (35)¹², s'accompagne d'une perte de masse à 700°C de $\Delta m_{exp} = -5,4\%$. Bien que cette variation pondérale soit proche de la perte de masse théorique, $\Delta m_{th} = -5,42\%$, une température de réduction supérieure aurait été nécessaire pour réduire tous les ions cuivre. La Figure III.27 illustre en effet clairement que la courbe de thermogravimétrie à 700°C n'a pas une dérivée nulle.



La réduction à 700°C sous atmosphère hydrogénée de $CuCrO_2$ se traduit donc par la formation de cuivre métallique et d'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Ce dernier possède en effet une très forte stabilité ($\Delta G_f^\circ(Cr_2O_3) = -1059 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ²⁸) et ne peut se réduire qu'à très haute température ($T > 2000^\circ\text{C}$)²⁹.

Si nous comparons la courbe d'ATG d'une poudre de Cu_2O à celles des composés $CuFeO_2$ et $CuCrO_2$ (Figure III.29), nous constatons que les ions Fe^{3+} facilitent la réduction du cuivre (I) alors qu'au contraire, le Cr^{3+} rend cette réduction plus difficile. Il semble donc que la réduction des ions Cu^+ en Cu^0 est influencée par leur environnement cationique³⁰.

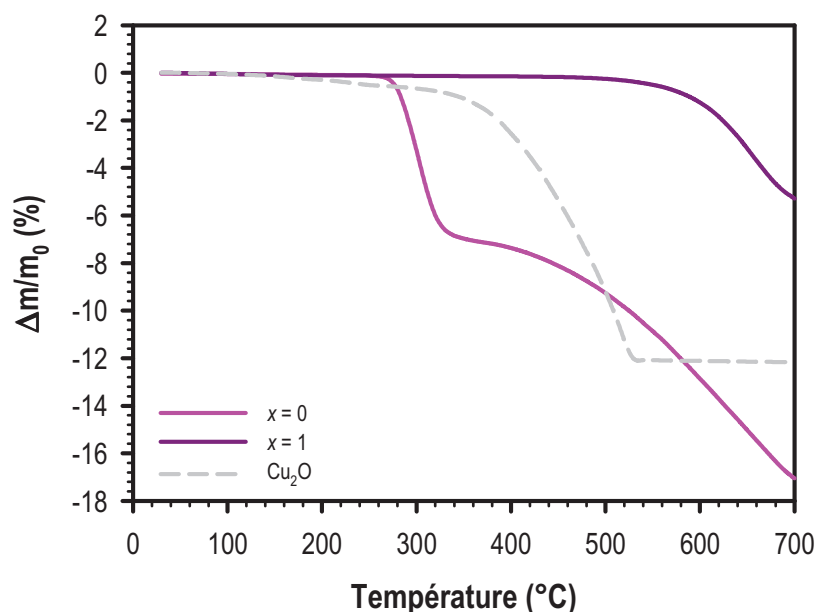


Figure III.29 : Analyse thermogravimétrique sous N_2/H_2 (3,9 % H_2) des oxydes $CuFeO_2$, $CuCrO_2$ et Cu_2O .

Dans le paragraphe suivant, nous allons donc nous intéresser plus particulièrement à l'influence de la quantité de chrome sur la réduction du cuivre I dans les composés intermédiaires $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$ ($0 < x < 1$).

II.2. Composés intermédiaires $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$ ($0 < x < 1$)

Les courbes d'ATG de tous les composés $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$ où $0 \leq x \leq 1$ sont représentées Figure III.30. Pour tous les composés intermédiaires, nous observons deux pertes de masse plus ou moins distinctes suivant la quantité de chrome présente dans la delafossite de départ. Dans tous les cas, la diffraction des rayons X des poudres obtenues après réduction par ATG, révèle les pics de Bragg caractéristiques du cuivre métallique mais aucune présence d'oxyde de cuivre I n'est détectée. Nous observons également la présence de fer métal, Fe_3O_4 et Cr_2O_3 . Pour toutes les valeurs de x , seul le cuivre I est totalement réduit en cuivre métallique dans ces conditions.

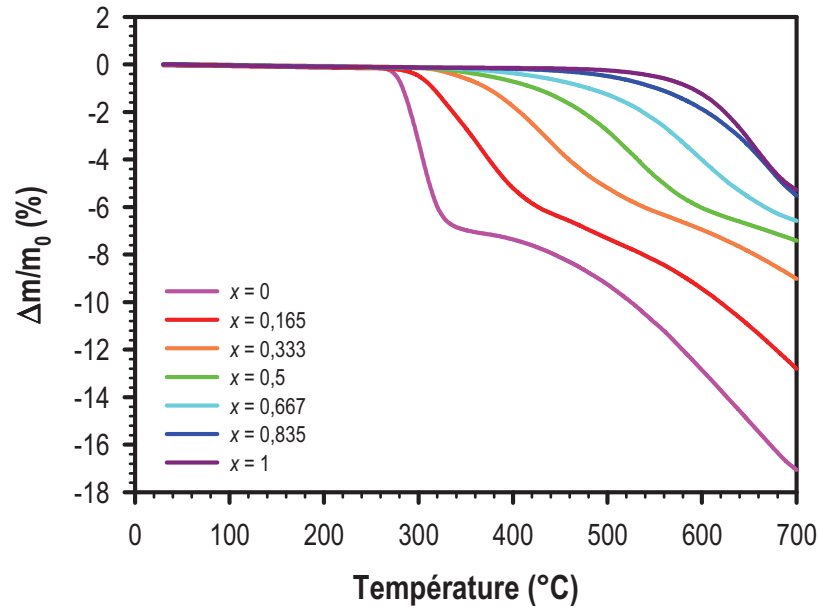
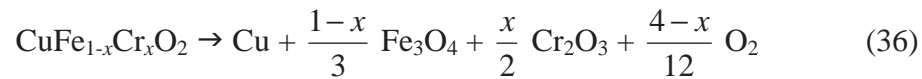


Figure III.30 : Analyse thermogravimétrique sous N_2/H_2 (3,9 % H_2) des composés $CuFe_{1-x}Cr_xO_2$ avec $0 \leq x \leq 1$ et de Cu_2O .

D'après les études de la réduction de $CuFeO_2$ et $CuCrO_2$ effectuées dans les mêmes conditions, la première perte de masse correspondrait donc à la réduction du cuivre I décrite par l'équation (36) qui correspond à l'addition des équations (34) et (35) pondérées par la teneur en chrome x .



Les pertes de masse théoriques Δm_{th} sont calculées à partir de l'équation (36) et sont reportées dans le Tableau III.5 pour toutes les valeurs de x .

	Cu	Fe_3O_4	Cr_2O_3	O_2	$\Delta m_{th} (\%)$	$\Delta m_{exp} (\%)$
$x = 0$	1	0,333	0	0,333	-7,04	-7,1
$x = 0,165$	1	0,278	0,083	0,320	-6,79	-6,7
$x = 0,333$	1	0,222	0,167	0,306	-6,52	-6,5
$x = 0,5$	1	0,167	0,25	0,292	-6,25	-6,4
$x = 0,667$	1	0,111	0,334	0,278	-5,98	-6,1
$x = 0,835$	1	0,055	0,418	0,264	-5,70	-5,8
$x = 1$	1	0	0,5	0,25	-5,42	-5,4

Tableau III.5 : Coefficients stœchiométriques de l'équation (36) et pertes de masse théoriques et expérimentales obtenus pour les différentes valeurs de x .

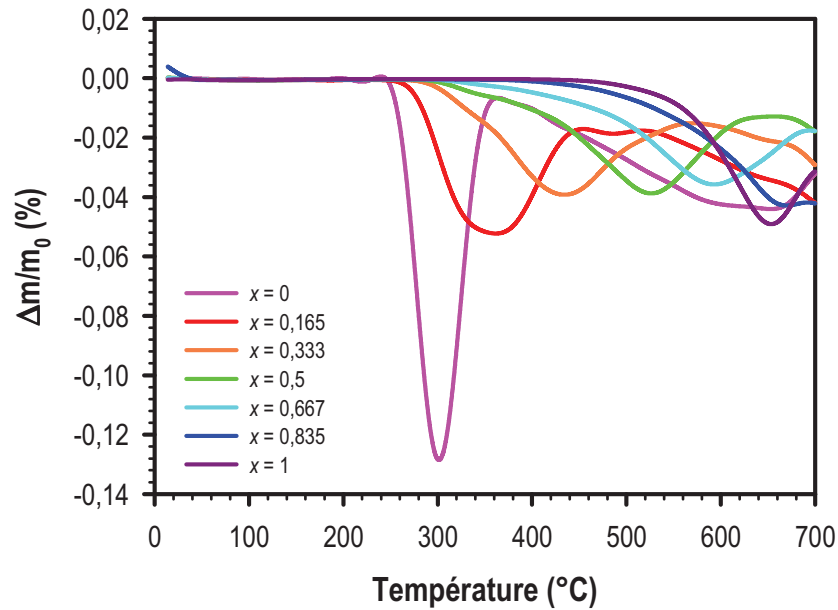


Figure III.31 : Dérivées des analyses thermogravimétriques sous N_2/H_2 (3,9 % H_2) des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $0 \leq x \leq 1$.

Par ailleurs, les pertes de masse expérimentales Δm_{exp} sont déterminées à partir de l'analyse thermogravimétrique. Comme dans les cas de CuFeO_2 et CuCrO_2 , les dérivées des courbes d'ATG (Figure III.31) nous ont permis de distinguer la première perte de masse de la seconde. Pour chaque composé, le premier pic de la courbe dérivée est lié à la première perte de masse. Les valeurs de température situées de part et d'autre de ce pic correspondent aux températures de début et de fin de la première réduction observée par ATG. A partir des températures de fin de la première réduction (situées à droite des pics dérivés), nous avons pu mesurer les pertes de masse expérimentales Δm_{exp} obtenues à ces températures. Ces pertes de masse expérimentales Δm_{exp} sont reportées dans le Tableau III.5 et comparées aux pertes de masse théoriques Δm_{th} . Ces valeurs expérimentales sont en bonne adéquation avec les valeurs théoriques, l'hypothèse qui décrit la première perte de masse par l'équation (36) est donc confirmée.

A partir des pertes de masse totales $\Delta m_{\text{exp}}^{\text{tot}}$ et des résultats obtenus par DRX, nous avons représenté la réduction des phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) à 700°C sous mélange gazeux N_2/H_2 (3,9 % de H_2) par l'équation (37) :



où A , B , C , D et E sont les coefficients stœchiométriques de la réaction de réduction. D'après l'équation (37) et en respectant le bilan matière, nous avons :

$$\begin{cases} A = 1 & B = (1-x) - 3C \\ C = \frac{1}{4}(2 - 3D - 2E) & D = \frac{x}{2} \end{cases}$$

Comme $A = 1$, nous avons trois équations à quatre inconnus. Toutefois, E étant la quantité de O_2 perdue au cours de la réduction, nous pouvons relier directement ce coefficient à la perte de masse totale enregistrée au cours de l'ATG selon :

$$E = \frac{\Delta m_{\text{exp}}^{\text{tot}}}{M_{O_2}} \times M_{\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2}$$

Il ne reste alors plus que trois équations à trois inconnus, les coefficients A , B , C , D et E de l'équation (37) peuvent alors être calculés. Ils sont listés dans le Tableau III.6.

	$\Delta m_{\text{exp}}^{\text{tot}} (\%)$	$A (\text{Cu})$	$B (\text{Fe})$	$C (\text{Fe}_3\text{O}_4)$	$D (\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$E (\text{O}_2)$
$x = 0$	-17,3	1	0,73	0,09	0	0,82
$x = 0,165$	-14,5	1	0,55	0,10	0,08	0,68
$x = 0,333$	-10,2	1	0,26	0,14	0,17	0,48
$x = 0,5$	-8,0	1	0,12	0,13	0,25	0,37
$x = 0,667$	-6,8	1	0,06	0,09	0,33	0,32
$x = 0,835$	-6,1	1	0,03	0,05	0,42	0,28
$x = 1$	-5,4	1	0	0	0,5	0,25

Tableau III.6 : Coefficients de l'équation (37) de réduction des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, calculés à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique.

Afin de valider cette modélisation, une analyse des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld a été effectuée pour chaque échantillon à l'issue du traitement thermique par ATG. Les résultats de cette analyse, reportés au Tableau III.7, ont permis de quantifier les différentes phases présentes après l'ATG à 700°C sous N_2/H_2 à partir de la formule de Madsen³¹ :

$$C_k = \frac{S_k(\text{ZMV})_k}{\sum S_i(\text{ZMV})_i} \quad (38)$$

avec C_k : la concentration massique en phase k dans l'échantillon présentant i phases,
 S : le facteur d'échelle,
 Z : le nombre de motifs par maille,
 M : la masse molaire,
 V : le volume de la maille.

	$x = 0$	$x = 0,165$	$x = 0,333$	$x = 0,5$	$x = 0,667$	$x = 0,835$	$x = 1$
Cu (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$; $a \sim 3,61 \text{ \AA}$; $Z = 4$; $M = 63,546 \text{ g.mol}^{-1}$)							
$V (\text{\AA})$	47,297(4)	47,288(6)	46,754(9)	47,26(3)	47,26(1)	47,28(1)	47,35(1)
S	$4,04(4) \cdot 10^{-3}$	$6,70(9) \cdot 10^{-3}$	$7,4(5) \cdot 10^{-3}$	$8,5(5) \cdot 10^{-3}$	$0,7(1) \cdot 10^{-2}$	$8,7(1) \cdot 10^{-3}$	$9,9(1) \cdot 10^{-3}$
R_{Bragg}	1,86	4,48	8,41	6,67	8,72	6,82	2,23
Fe (groupe d'espace $Im\bar{3}m$; $a \sim 2,86 \text{ \AA}$; $Z = 2$; $M = 55,845 \text{ g.mol}^{-1}$)							
$V (\text{\AA})$	23,559(2)	23,554(3)	23,258(9)	23,54(4)	-	-	-
S	$1,24(2) \cdot 10^{-2}$	$1,41(3) \cdot 10^{-2}$	$0,6(1) \cdot 10^{-2}$	$0,2(1) \cdot 10^{-2}$	-	-	-
R_{Bragg}	2,24	1,20	8,76	9,13	-	-	-
Fe₃O₄ (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$; $a \sim 8,39 \text{ \AA}$; $Z = 8$; $M = 231,531 \text{ g.mol}^{-1}$)							
$V (\text{\AA})$	592,2(2)	590,5(3)	583,9(5)	590,5(9)	589,6(4)	589,5(6)	-
S	$6,8(4) \cdot 10^{-6}$	$2,3(1) \cdot 10^{-5}$	$0,4(1) \cdot 10^{-4}$	$0,6(1) \cdot 10^{-4}$	$3,7(2) \cdot 10^{-5}$	$2,2(2) \cdot 10^{-5}$	-
R_{Bragg}	17,6	6,84	11,0	17,0	7,88	5,87	-
Cr₂O₃ (groupe d'espace $R\bar{3}c$; $a \sim 4,95 \text{ \AA}$ et $c \sim 13,60 \text{ \AA}$; $Z = 6$; $M = 151,989 \text{ g.mol}^{-1}$)							
$V (\text{\AA})$	-	-	-	-	295(1)	290,0(3)	289,7(1)
S	-	-	-	-	$2,1(3) \cdot 10^{-5}$	$7,5(4) \cdot 10^{-5}$	$1,56(4) \cdot 10^{-4}$
R_{Bragg}	-	-	-	-	23,7	5,91	3,07

Tableau III.7 : Volumes de maille (V), facteurs d'échelle (S) et facteurs R_{Bragg} des phases Cu, Fe, Fe₃O₄ et Cr₂O₃, obtenus par analyse des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld.

Pour les comparer aux coefficients stœchiométriques de l'équation (37), les valeurs de la quantification de phases sont ramenées à 1 mole de cuivre et sont reportées dans le Tableau III.8.

	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Fe₃O₄</i>	<i>Cr₂O₃</i>
$x = 0$	1	0,76	0,04	0
$x = 0,165$	1	0,52	0,09	0
$x = 0,333$	1	0,21	0,15	0
$x = 0,5$	1	0,07	0,19	0
$x = 0,667$	1	0	0,12	0,03
$x = 0,835$	1	0	0,06	0,08
$x = 1$	1	0	0	0,15

Tableau III.8 : Analyse quantitative des phases présentes après ATG déterminée par affinement structural.

Les valeurs obtenues par affinement structural sont très proches des coefficients de l'équation (37) dans le cas du cuivre, du fer et de Fe_3O_4 . Toutefois pour Cr_2O_3 , les valeurs de l'analyse par diffraction DRX sont systématiquement beaucoup plus faibles que celles des coefficients de l'équation (37). La quantification des phases est liée à l'intensité des pics de diffraction. Or, les pics caractéristiques de Cr_2O_3 sont très peu intenses comparés aux autres phases présentes. Cette faible intensité liée à une faible cristallisation de Cr_2O_3 , pourrait être à l'origine de cette différence.

La réduction sous atmosphère hydrogénée (N_2/H_2 - 3,9 % de H_2) jusqu'à 700°C des delafossites $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) se décompose en deux étapes. Dans un premier temps, les ions Cu^+ se réduisent en cuivre métallique, et les ions Fe^{3+} se réduisent partiellement en ions Fe^{2+} laissant apparaître la phase Fe_3O_4 . Dans un second temps, cette dernière se réduit en fer métallique. Dans le même temps, les ions Cr^{3+} restent stables dans ces conditions de réduction. Par ailleurs, nous avons constaté que la réduction du cuivre I en cuivre métal est influencée par l'environnement cationique des ions Cu^+ . Plus la phase delafossite est riche en chrome, plus la température de réduction du cuivre I est élevée.

II.3. Stabilité de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sous atmosphère réductrice

Comme pour l'oxydation, les données thermogravimétriques nous ont permis de tracer pour la première fois un diagramme relatif à la stabilité thermique de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $0 \leq x \leq 1$ sous atmosphère réductrice (Figure III.32). Ce diagramme n'est valable que dans les conditions expérimentales mises en oeuvre ($p(\text{O}_2) = 10^{-5}$ Pa, 3,9 % de H_2 dans N_2 et une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Il donne une idée de l'évolution de la stabilité des phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ en fonction de la teneur en chrome. Ce diagramme permet en effet de mettre en évidence que plus la phase delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ est riche en chrome, plus son domaine de stabilité est grand.

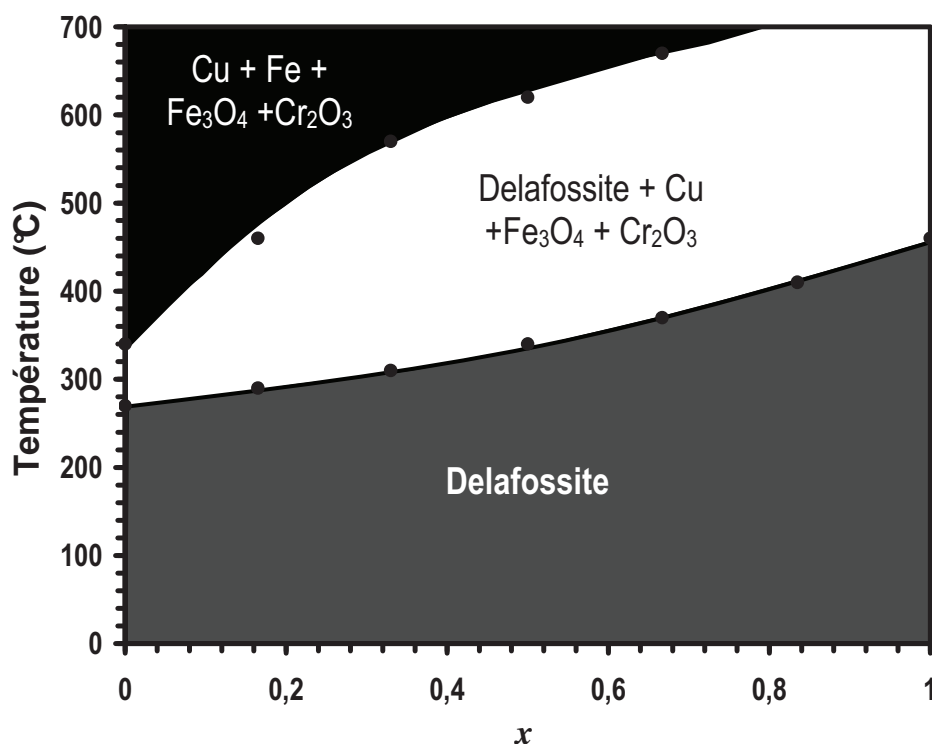
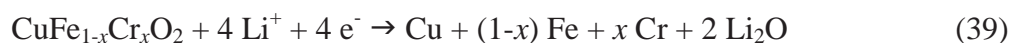


Figure III.32 : Stabilité de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ à $p(\text{O}_2) = 10^{-5} \text{ Pa}$.
 La partie grise correspond à la phase delafossite pure où le cuivre I est la seule espèce de cuivre en présence.
 La partie noire représente les phases présentes après réduction totale du cuivre I en cuivre métal. La partie en blanc correspond aux phases présentes lors de la réduction partielle du cuivre I.

II.4. Etude de la réduction des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ par électrochimie

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence que sous atmosphère réductrice, plus la quantité de chrome dans les composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ est importante, plus la réduction du Cu^+ en Cu^0 est difficile. Par ailleurs, dans la littérature, deux auteurs ont montré la possibilité d'intercaler des atomes de lithium dans la structure delafossite, plus particulièrement dans le cas de CuFeO_2 ³² et CuCrO_2 ³³. D'après le mécanisme de la réaction électrochimique, l'intercalation de lithium induit la réduction du Cu^+ en Cu^0 ³² selon l'équation (39).



Pour ces raisons, nous nous sommes proposés d'étudier la réduction des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ pour $x = 0, 0,5$ et 1 par électrochimie, afin d'observer plus particulièrement le comportement des ions Cu^+ .

II.4.a. Elaboration de cellules électrochimiques

Afin d'étudier la réduction des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ par voie électrochimique, des cellules spécifiques ont été réalisées (Figure III.33). Ces cellules sont constituées de deux électrodes entre lesquelles est intercalé un séparateur en fibres de verre imprégné d'électrolyte liquide. L'anode est du lithium métallique et sert d'électrode de quasi référence, le potentiel du couple Li^+/Li étant constant et égal à $-3,04 \text{ V vs. ENH}$ (électrode normale à l'hydrogène). L'électrolyte utilisé est composé d'un sel de lithium (LiPF_6 , 1M) dissout dans un mélange de solvants organiques EC / DMC (Carbonate d'Éthylène / Carbonate de DiMéthyle) dans les proportions massiques 1:1. Enfin, la cathode est composée d'un mélange de 85 %^{mass} de $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $x = 0 ; 0,5$ et 1 (matériau actif), de 10 %^{mass} de noir de carbone (additif conducteur) et de 5 %^{mass} de PTFE (PolyTétraFluoroÉthylène ou Teflon) (liant permettant d'assurer une bonne tenue mécanique de l'électrode). Le montage de la cellule consiste à empiler successivement une pastille de lithium métallique, un séparateur imbibé d'électrolyte et l'électrode positive.

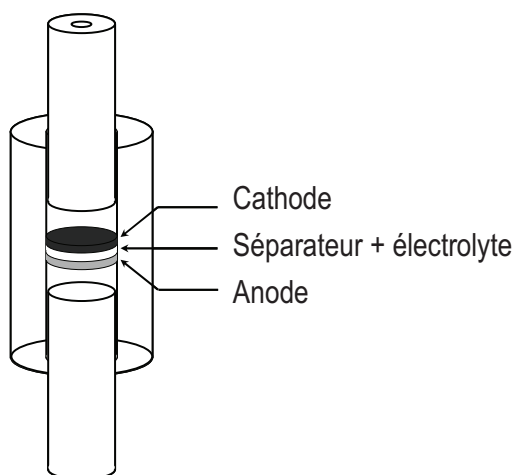


Figure III.33 : Schéma d'une cellule électrochimique.

II.4.b. Caractérisations électrochimiques

Le comportement électrochimique des trois composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $x = 0 ; 0,5$ et 1 a été étudié à température ambiante en mode galvanostatique à régime constant C/20 (l'électrode est réduit en 20 heures) dans la fenêtre de potentiel $[0 - 3,5 \text{ V (vs. Li}^+/\text{Li)}]$. Les courbes galvanostatiques et leurs dérivées obtenues pour les trois matériaux lors de la réduction sont comparées à la Figure III.34. Les courbes dérivées permettent de visualiser plus clairement les plateaux de réduction.

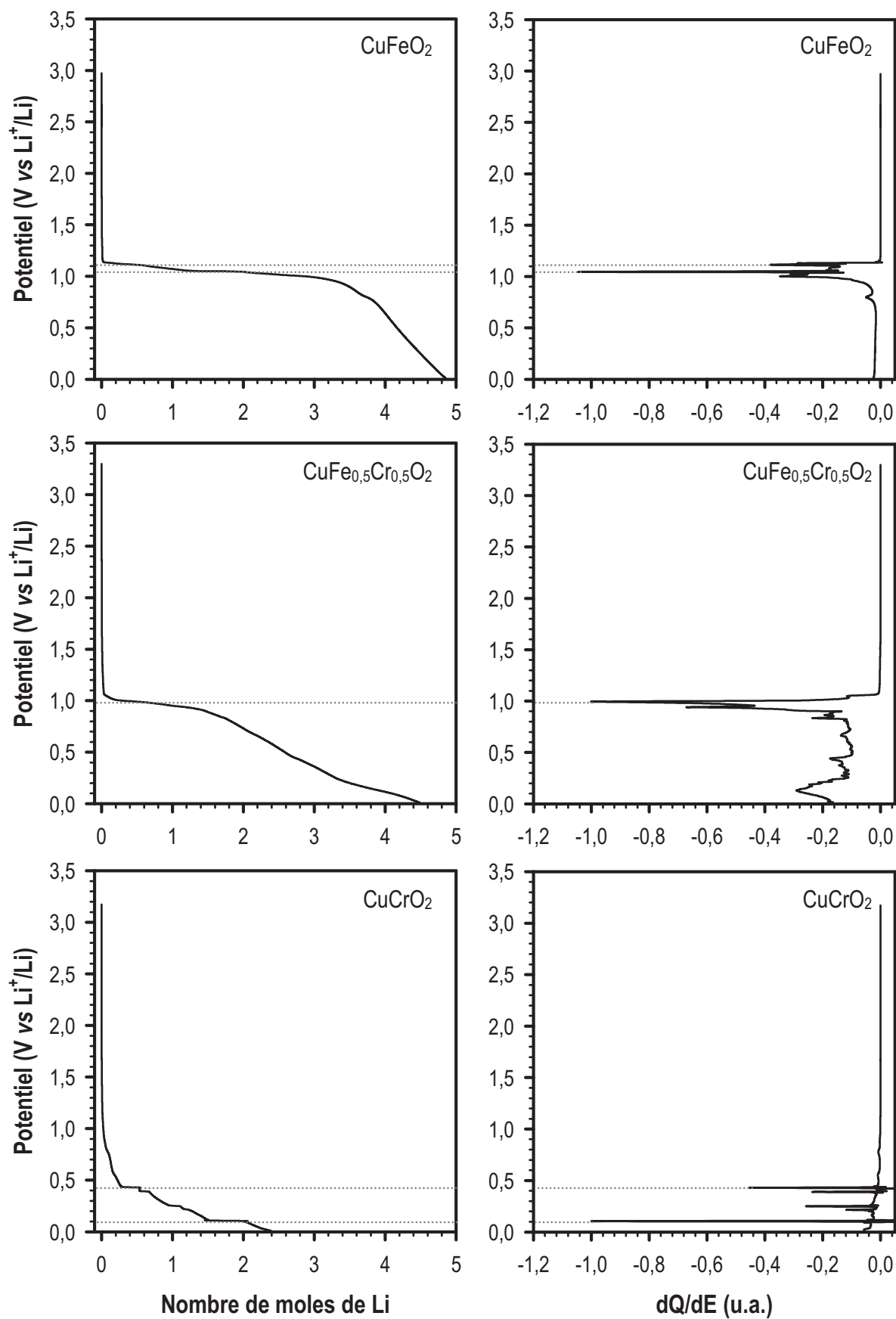


Figure III.34 : Courbes de réduction (à gauche) et leurs dérivées (à droite) obtenues à T_{amb} et à régime constant $C/20$ dans la fenêtre de potentiel [0 – 3,5 V vs. Li^+/Li] pour les matériaux CuFeO_2 , $\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$ et CuCrO_2 . Les courbes dérivées permettent d'identifier les plateaux de réduction représentés par des lignes en pointillés.

La courbe galvanostatique du composé CuFeO_2 ($x = 0$) (Figure III.34) montre qu'environ 4 moles de lithium ont réagi au cours de la réduction complète de l'électrode, ce qui correspond à la quantité théorique de lithium pouvant être intercalée dans la structure CuFeO_2 (cf. équation (39)). Notons qu'au-delà de 4 moles de lithium, nous observons la dégradation de l'électrolyte. Plus précisément, deux plateaux (représentés par des lignes en pointillés) sont observés sur la courbe de réduction : le premier à $E = 1,12$ V et le second à $E = 1,03$ V. Lors du premier plateau ($E = 1,12$ V), une mole de lithium réagit puis trois moles pour le second. En accord avec la stœchiométrie de CuFeO_2 , le premier plateau peut être attribué à la réduction du Cu^+ en Cu^0 et le second la réduction du Fe^{3+} en Fe^0 . Le mécanisme de réduction peut être décrit selon les équations :



Notons que le composé obtenu après la réduction du cuivre, LiFeO_2 ne cristallise pas dans une structure de type delafossite mais dans une structure de type NaFeO_2 .

Pour CuCrO_2 ($x = 1$), seulement deux moles de lithium ont réagi lors de la réduction, la quantité théorique pour une réaction complète étant 4 moles de lithium comme pour CuFeO_2 . De plus, l'identification des plateaux est moins aisée que dans le cas de CuFeO_2 , néanmoins deux plateaux peuvent être distingués. Le premier ($E = 0,43$ V) correspond à $\sim 0,5$ mole de lithium et peut être attribué à la réduction d'une partie du cuivre, tandis que le second ($E = 0,1$ V) correspond à $\sim 1,5$ mole de lithium ayant réagi amenant à la réduction d'une partie du chrome.

Pour $x = 0$, la delafossite CuFeO_2 est réduite complètement. Tandis que pour $x = 1$, la réduction de la delafossite CuCrO_2 n'est que partielle. De plus, le potentiel de réduction qui, pour le montage expérimental utilisé, passe de 1,12 V à 1 V puis à 0,43 V pour les oxydes CuFeO_2 , $\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2$ et CuCrO_2 respectivement, confirme que la réduction du cuivre est d'autant plus difficile que la teneur en chrome est élevée.

III. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié la stabilité des phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) sous atmosphère oxydante et réductrice par analyse thermogravimétrique, diffraction des rayons X et électrochimie.

Cette étude a permis de montrer que sous atmosphère oxydante (air - $p(\text{O}_2) = 0,2 \times 10^5$ Pa) jusqu'à 1000°C , les phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ s'oxydent en deux temps. La première oxydation correspond à l'insertion d'atomes d'oxygène au sein de la structure delafossite, amenant à une phase delafossite sur-stœchiométrique $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2+\Delta}$. Cette phase sur-stœchiométrique est intéressante car la création d'une valence mixte $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ est susceptible de favoriser la conduction des delafossites (cf. chap. I - § B.IV.4.). La seconde oxydation entraîne la transition de phase delafossite-spinelle. Plus la quantité de chrome est importante, plus la température de la transition structurale est élevée, ce qui s'explique par un effet de taille du cation M^{3+} ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$).

D'autre part, sous atmosphère réductrice (N_2/H_2 (3,9%) - $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$ Pa) jusqu'à 700°C , le cuivre I présent dans les composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ se réduit en cuivre métallique. Toutefois, l'environnement cationique du cuivre joue un rôle important lors de la réduction des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Plus la phase delafossite est riche en chrome, plus la réduction de celle-ci nécessite une température élevée. Cette étude préliminaire sur la réduction des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ nous permet de mieux appréhender les phénomènes de réduction pouvant être observés lors de l'élaboration des films minces de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

Finalement, cette étude sur poudres montre que plus les phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sont riches en chrome, plus leur domaine de stabilité est grand. Pour résumer, les données thermo-structurales sont reportées à la Figure III.35 qui représente les domaines de stabilité des différentes phases obtenues au cours de l'oxydation et de la réduction des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

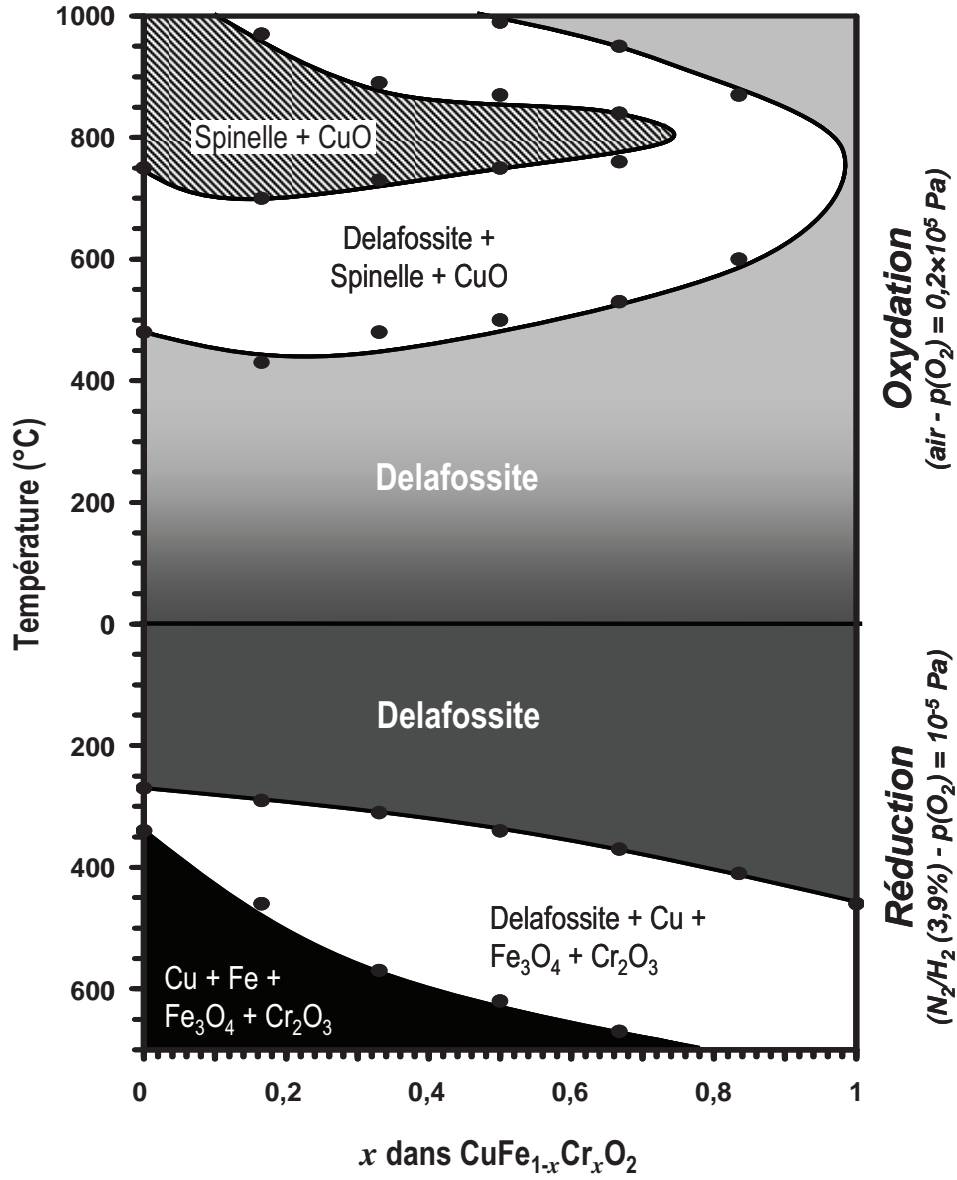


Figure III.35 : Stabilité de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ déterminée dans les conditions expérimentales mise en œuvre (vitesse de dépôt = $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

C. Les composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopés au magnésium

La conductivité des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ reste limitée car elle est principalement due aux défauts intrinsèques comme par exemple, les atomes d'oxygène interstitiels qui induisent la création d'une valence mixte du cuivre $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ¹⁸. Précédemment, nous avons montré que des phases sur-stœchiométriques $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2+\Delta}$ peuvent être obtenues par une légère oxydation sous air. Toutefois, l'obtention et la stabilisation de telles phases restent difficiles. Plus facilement contrôlable, le dopage du site M^{3+} de ces phases par un cation M^{2+} permet également la création de couples $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ selon : $(\text{Cu}_{1-x}^+ \text{Cu}_x^{2+})(\text{M}_{1-x}^{3+} \text{M}'_x^{2+})\text{O}_2^{2-}$. Pour ces raisons, nous avons élaboré une nouvelle série de poudres delafossite dopées au magnésium, afin d'optimiser ses propriétés de transport.

I. Les poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopées Mg

1.1. Elaboration et caractérisation

Comme pour les poudres non dopées, les delafossites dopées au magnésium $\text{CuFe}_{0,97-y}\text{Cr}_y\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0,97$) sont synthétisées par voie solide à haute température à partir d'un mélange stœchiométrique d'oxydes commerciaux Cu_2O , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et MgO selon la réaction (42). Le traitement thermique est identique à celui des poudres non dopées (cf. § A.I.1.) et entrecoupé de broyages intermédiaires.



Le taux de dopage a été fixé à 3 % pour éviter la précipitation de phases secondaires.

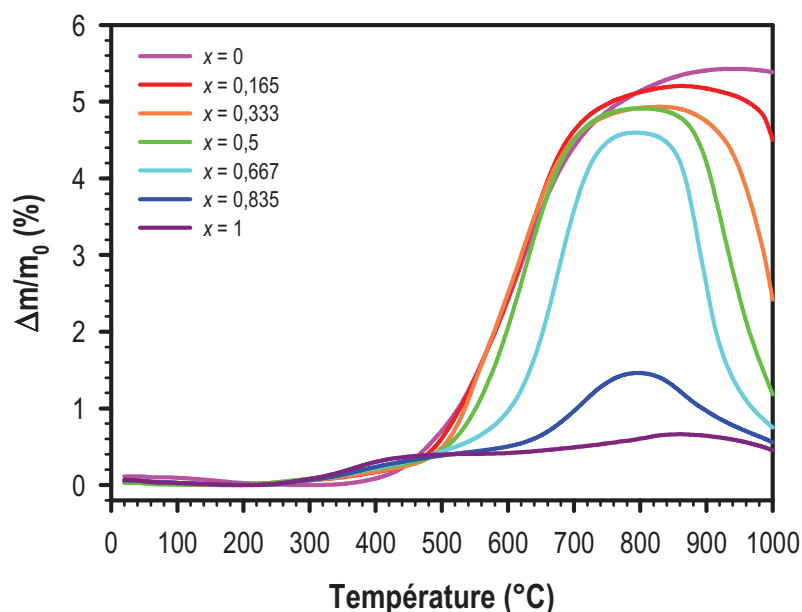
Les valeurs de y des compositions $\text{CuFe}_{0,97-y}\text{Cr}_y\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ sont listées dans le Tableau III.9 ainsi que leur correspondance avec les valeurs de x des poudres non dopées. Pour faciliter la compréhension, les notations utilisées par la suite pour désigner les composés dopés seront les mêmes que celles des composés non dopés, soit : $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ avec $0 \leq x \leq 1$.

$\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$	$\text{CuFe}_{0,97-y}\text{Cr}_y\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$	Rapport Fe/(Fe+Cr)
$x = 0$	$y = 0$	100 %
$x = 0,165$	$y = 0,16$	83,5 %
$x = 0,333$	$y = 0,32$	66,7 %
$x = 0,5$	$y = 0,485$	50 %
$x = 0,667$	$y = 0,65$	33,3 %
$x = 0,835$	$y = 0,81$	16,5 %
$x = 1$	$y = 0,97$	0 %

Tableau III.9 : Correspondance des poudres dopées et non dopées.

L'analyse par DRX révèle que pour toute valeur de x comprise entre 0 et 1, les poudres sont monophasées et cristallisent dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ comme les poudres non dopées.

Afin de vérifier que le dopage au magnésium ne modifie pas la stabilité et la réactivité des phases delafossite, nous avons caractérisé par analyse thermogravimétrique les phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$). Les courbes ATG obtenues sous air sont présentées à la Figure III.36.

Figure III.36 : Analyse thermogravimétrique sous air des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopés Mg avec $0 \leq x \leq 1$.

Les poudres dopées $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ont un comportement sous air très proche de celui des poudres non dopées. Notons toutefois que le composé $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ présente une légère différence avec le composé non dopé puisque nous observons une légère oxydation de la

phase delafossite conduisant à une phase sur-stœchiométrique en oxygène. La nature de la phase a été vérifiée après analyse thermogravimétrique par diffraction de rayon X. Cette légère différence de comportement entre CuCrO_2 et $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ peut s'expliquer par l'écart de rayon ionique qui existe entre Mg^{2+} ($r(\text{Mg}_{\text{VI}}^{2+}) = 0,72 \text{ \AA}$) et Cr^{3+} ($r(\text{Cr}_{\text{VI}}^{3+}) = 0,615 \text{ \AA}$) entraîne une légère augmentation du paramètre de maille a ³⁴, rendant alors possible l'insertion d'oxygène dans la structure delafossite. Ces analyses montrent que le dopage au magnésium n'a aucune influence majeure sur la stabilité de ces composés.

Cette étude permet également de délimiter un domaine de stabilité pour l'étude en température des propriétés électriques des phases delafossite. Les courbes d'ATG ne présentant aucune prise ou perte de masse jusqu'à 250°C , le comportement électrique des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ pourra être étudié au-dessous de cette température sans aucun doute sur la phase étudiée.

1.2. Propriétés électriques

1.2.a. Effet du dopage

La spectroscopie diélectrique nous a permis d'obtenir des spectres de conductivité en fréquence à température ambiante. A partir de ces spectres, nous avons extrapolé la conductivité de courant continu σ_{dc} (indépendante de la fréquence) à la fréquence de 10^2Hz . Afin d'observer l'influence du dopage sur les phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), les valeurs de la conductivité σ_{dc} des échantillons $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopés et non dopés au magnésium sont reportées à la Figure III.37.

Tout d'abord, notons que les valeurs de la conductivité sont relativement faibles comparées à celles de la littérature^{1,3,34}. Cet écart s'explique par la géométrie des échantillons testés : dans notre cas, les mesures électriques sont faites sur poudres, de granulométrie variable, alors qu'elles sont effectuées sur matériaux massifs dans la littérature. Le contact entre les grains est évidemment bien meilleur dans les céramiques que dans les poudres, ce qui facilite la conduction des porteurs de charge. Ces valeurs ne sont donc pas représentatives de la conductivité intrinsèque des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) dopés et non dopés, cependant elles nous permettent de comparer leurs conductivités et d'observer l'effet du dopage.

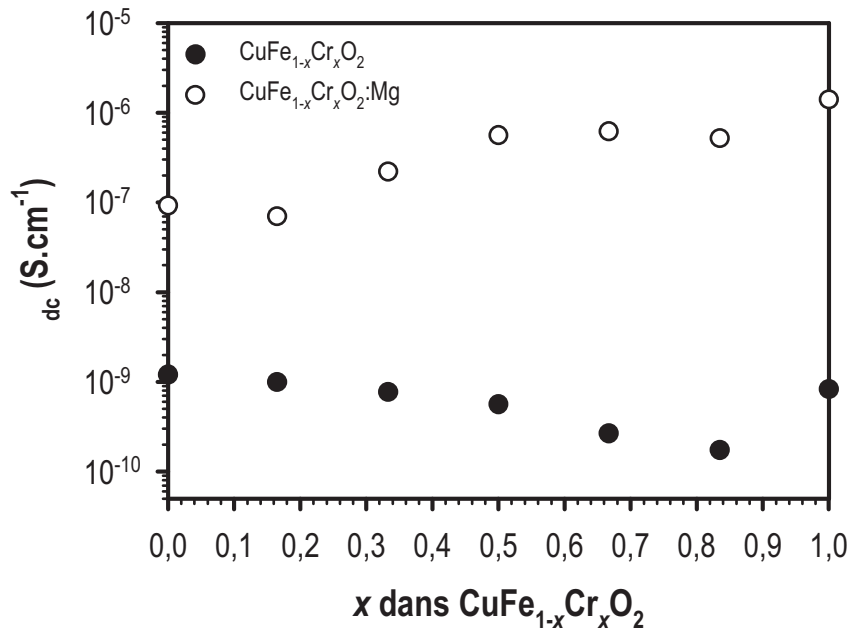


Figure III.37 : Conductivités de courant continu (σ_{dc}) des poudres non dopées $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ et dopées $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$.

Comme attendu, le dopage au magnésium augmente la conductivité des phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ pour tout x compris entre 0 et 1. En effet, la conductivité des delafossites augmente de 2 à 4 ordres de grandeur suivant la quantité de chrome. Cette augmentation est due à la création d'une valence mixte $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ selon $(\text{Cu}_{1-y}^+ \text{Cu}_y^{2+})(\text{Fe}_{1-x}^{3+} \text{Cr}_x^{3+})_{1+y} \text{Mg}_y^{2+} \text{O}_2^{2-}$ favorisant la conduction (cf. chap. I - § B.IV.4.). Cependant, quelques auteurs^{34, 35} suggèrent que dans le cas de CuCrO_2 , le dopage au magnésium impliquerait en sus la création d'une valence mixte $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$. Notons que dans ces conditions, il est toutefois difficile d'obtenir du chrome à l'état IV.

I.2.b. Comportement électrique à température ambiante

Le comportement en fréquence de la partie réelle σ' de la conductivité électrique complexe $\sigma^*(\omega)$ a été étudié pour les poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$). La Figure III.38 présente les spectres obtenus à la température ambiante ($T = 25^\circ\text{C}$) dans la gamme de fréquence $[10^{-2}, 10^6 \text{ Hz}]$. L'amplitude de tension alternative appliquée est de 1,5 V. A basse fréquence, $\sigma'(\omega)$ est indépendante de la fréquence du champ électrique. Au-dessus d'une certaine fréquence ω_c (fréquence critique), la conductivité de courant alternatif augmente avec

la fréquence et obéit à une loi de puissance. La partie réelle de la conductivité complexe est alors décrite par l'équation suivante :

$$\sigma'(\Omega) = \sigma(0) + A\Omega^n = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\Omega}{\Omega_c} \right)^n \right] \quad (43)$$

où $\sigma(0)$ est la conductivité indépendante de la fréquence, c'est-à-dire la conductivité statique ou de courant continu (σ_{dc}), $A = \sigma_{dc} \Omega_c^{-n}$ est un facteur pré-exponentiel, et n est un exposant dépendant à la fois de la fréquence et de la température avec $0 \leq n \leq 1$.

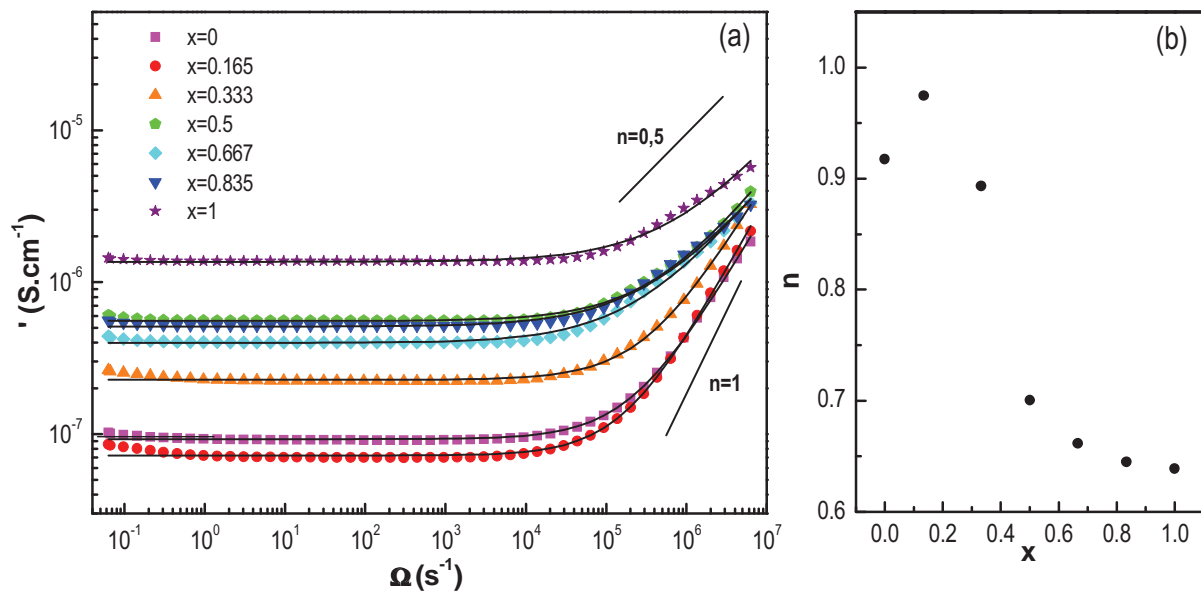


Figure III.38 : Variation de σ' en fonction de la fréquence, mesurée à T_{amb} (a) et variation de l'exposant n en fonction de x (b).

Ce comportement est caractéristique du transport de charge dans les solides désordonnés et est interprété par Jonscher comme étant la réponse dynamique universelle (UDR)³⁶. Les valeurs expérimentales de la conductivité $\sigma'(\Omega)$ des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ont été ajustées d'après l'équation (43). Les ajustements obtenus pour chaque valeur de x sont représentés par des lignes continues sur la Figure III.38. Les valeurs de la conductivité de courant continu σ_{dc} , de la fréquence critique Ω_c et de l'exposant n ont été obtenues par cet ajustement non-linéaire et sont reportées dans le Tableau III.10.

	a_c ($S.cm^{-1}$)	Ω_c (s^{-1})	n
CuFeO ₂ :Mg	$9,3 \times 10^{-8}$	$2,33 \times 10^5$	0,92
CuFe _{0,833} Cr _{0,165} O ₂ :Mg	$7,2 \times 10^{-8}$	$1,83 \times 10^5$	0,97
CuFe _{0,667} Cr _{0,333} O ₂ :Mg	$2,3 \times 10^{-7}$	$3,51 \times 10^5$	0,89
CuFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₂ :Mg	$5,6 \times 10^{-7}$	$4,83 \times 10^5$	0,70
CuFe _{0,333} Cr _{0,667} O ₂ :Mg	$4,0 \times 10^{-7}$	$2,80 \times 10^5$	0,66
CuFe _{0,165} Cr _{0,835} O ₂ :Mg	$5,1 \times 10^{-7}$	$4,00 \times 10^5$	0,65
CuCrO ₂ :Mg	$1,4 \times 10^{-6}$	$8,38 \times 10^5$	0,64

Tableau III.10 : Valeurs de la conductivité de courant continu a_c , de la fréquence critique Ω_c et de l'exposant n obtenues par un ajustement non-linéaire pour les poudres CuFe_{1-x}Cr_xO₂:Mg.

La variation de la conductivité a_c des poudres CuFe_{1-x}Cr_xO₂:Mg en fonction de x représentée à la Figure III.37 montre que la conductivité augmente avec la quantité de chrome x . Cette augmentation s'explique par la diminution de la distance Cu–Cu. En effet, nous avons montré précédemment (cf. § A.II.) que le paramètre de maille a , autrement dit la distance Cu–Cu, diminue lorsque le fer est substitué progressivement par le chrome. Or, selon Nagarajan et al.⁴, l'augmentation de la conductivité est inversement proportionnelle au paramètre de maille du plan des atomes de cuivre, car la diminution de la distance Cu–Cu implique une augmentation du recouvrement entre les orbitales d du cuivre et donc une mobilité de porteurs charge plus élevée.

La Figure III.38.b montre la variation de l'exposant n de la loi de puissance en fonction du taux de chrome. L'exposant n diminue de 0,92 pour CuFeO₂:Mg ($x = 0$) à 0,65 pour CuCrO₂:Mg ($x = 1$) avec une brusque diminution observée entre $x = 0,333$ et $x = 0,5$. Les plus faibles valeurs de n ($x \geq 0,5$) indiquent une diminution de la dispersion de la conductivité dynamique avec la fréquence lors de la substitution d'une grande partie du fer par le chrome. Ce comportement peut être corrélé à la décroissance de la taille des particules de la solution solide CuFe_{1-x}Cr_xO₂ ($0 \leq x \leq 1$) ainsi qu'à la diminution des distances Cu–Cu lorsque x augmente (cf. § A.III.). Ceci confirme que la distance Cu–Cu influence fortement les propriétés de conduction des phases delafossite.

Lors de la même acquisition par spectroscopie diélectrique nous avons également mesuré l'impédance complexe $Z^*(\Omega)$ et le module diélectrique complexe $M^*(\Omega)$. De la même façon, ces grandeurs ont été étudiées afin d'observer l'effet de la substitution du fer par le chrome sur le mécanisme de relaxation de conduction des poudres CuFe_{1-x}Cr_xO₂:Mg.

La dépendance en fréquence de la partie imaginaire Z'' de l'impédance complexe $Z^*(\Omega)$ est représentée à la Figure III.39 pour $x = 0$ ($\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$) et $x = 1$ ($\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$). La Figure III.39 montre, dans les deux cas, un maximum, situé dans la partie haute fréquence du domaine balayé [10^{-2} , 10^6 Hz], correspondant à la contribution diélectrique des grains du matériau. Par ailleurs, aucune perte diélectrique associée à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe $\epsilon''(\Omega)$ n'est observée. Ceci indique la relaxation de conduction des porteurs de charge (électrons) puisqu'elle est généralement représentée par un pic bien défini de $-\text{Z}''(\Omega)$, et une absence d'un maximum en $\epsilon''(\Omega)$.

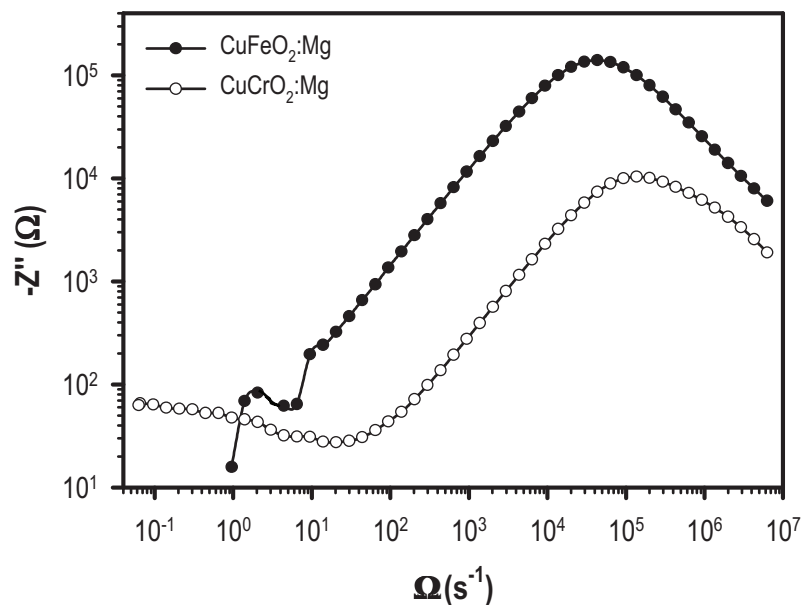


Figure III.39 : Dépendance en fréquence de $-Z''$ à T_{amb} des composés $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ et $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$.

La Figure III.40 montre les spectres de la partie imaginaire M'' du module diélectrique complexe $M^*(\Omega)$ en fonction de la fréquence pour $x = 0$ et $x = 1$. Ces spectres présentent un maximum principal comme les spectres d'impédance $-Z''(\Omega)$. Il est important de noter que les maxima de $M''(\Omega)$ sont situés à plus haute fréquence que ceux des spectres d'impédance $Z''(\Omega)$.

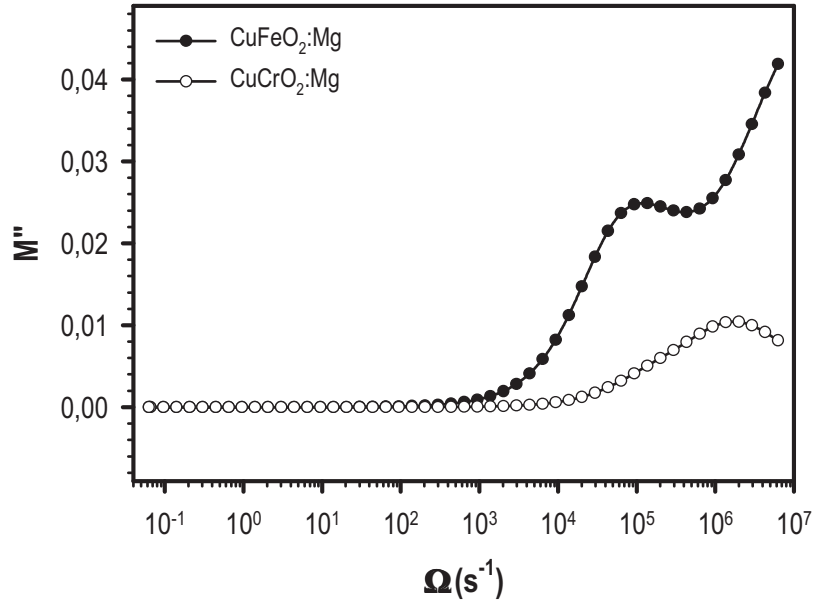


Figure III.40 : Dépendance en fréquence de M'' à T_{amb} des composés $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ et $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$.

La largeur et l'asymétrie des pics observés sur les spectres de $-Z''(\Omega)$ et $M''(\Omega)$ à température ambiante indiquent une distribution du temps de relaxation. Le mécanisme de relaxation de conduction ne suit donc pas un comportement de type Debye impliquant un temps de relaxation unique. Toutefois, l'analyse des spectres $-Z''(\Omega)$ et $M''(\Omega)$ permet de déterminer les temps de relaxation caractéristiques τ_z et τ_M , correspondant aux maxima de ces spectres pour chaque composé $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Afin de suivre l'effet de la quantité de chrome sur le temps de relaxation des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$), l'équation empirique d'Havriliak-Negami³⁷ (HN) a été utilisée pour décrire la dépendance en fréquence de $-Z''$ et M'' :

$$Z_S^* = Z_S' - iZ_S'' = \frac{R_S}{[1 + (i\Omega \tau_z^*)^\alpha]^\beta} \quad (44)$$

$$M^* = M' + iM'' = M_\infty - \frac{(M_\infty - M_0)}{[1 + (i\Omega \tau_M^*)^\alpha]^\beta} \quad (45)$$

où τ_z^* et τ_M^* sont les temps de relaxation caractéristiques d'Havriliak-Negami, et α et β les paramètres décrivant à la fois la largeur de la distribution du temps de relaxation et l'asymétrie de la relaxation. Les valeurs de τ_z^{-1} , τ_z^* et τ_M^* en fonction de x à température ambiante sont reportées au Tableau III.11.

	ω_c^{-1}	τ_z^*	τ_M^*
CuFeO ₂ :Mg	$4,3 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$
CuFe _{0,835} Cr _{0,165} O ₂ :Mg	$5,5 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-6}$
CuFe _{0,667} Cr _{0,333} O ₂ :Mg	$2,9 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$9,7 \times 10^{-6}$
CuFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₂ :Mg	$2,1 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-6}$
CuFe _{0,333} Cr _{0,667} O ₂ :Mg	$3,6 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$
CuFe _{0,165} Cr _{0,835} O ₂ :Mg	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$
CuCrO ₂ :Mg	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-6}$

Tableau III.11 : Evolution des différents temps de relaxation avec la quantité de chrome des composés CuFe_{1-x}Cr_xO₂:Mg ($0 \leq x \leq 1$).

Pour chacun de ces paramètres, nous constatons que le temps de relaxation caractéristique diminue lorsque x augmente. Ce résultat est également en accord avec la diminution de la distance Cu–Cu.

I.2.c. Comportement électrique en température

Pour $x = 0,835$, c'est-à-dire CuFe_{0,165}Cr_{0,835}O₂:Mg, le comportement en fréquence de la conductivité a été étudié à différentes températures. Les spectres de $\sigma'(\Omega)$ sont obtenus entre -150°C et 240°C. La Figure III.41 met en évidence la dépendance en température de la conductivité. Comme attendu pour un comportement semi-conducteur, la conductivité statique σ_{dc} augmente avec la température.

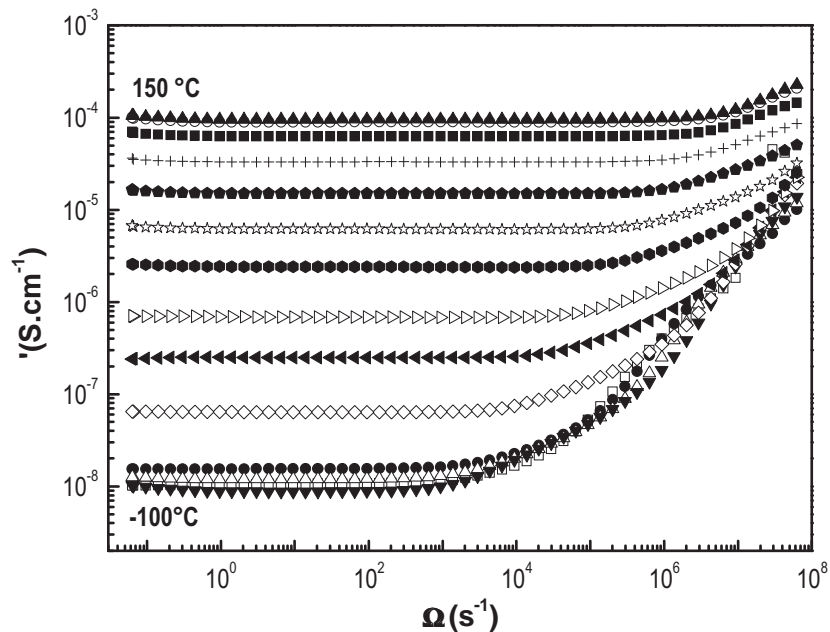


Figure III.41 : Dépendance en fréquence de $\sigma'(\Omega)$ pour le composé CuFe_{0,165}Cr_{0,835}O₂:Mg ($x = 0,835$) à différentes températures comprises entre -150 et 240°C.

La Figure III.42 représente l'évolution en température de la conductivité σ_{dc} pour $x = 0,835$. L'énergie d'activation caractéristique E_a d'un mécanisme de conduction thermiquement activé a été obtenue en ajustant les données de σ_{dc} par la relation d'Arrhenius :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (46)$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel, et E_a l'énergie d'activation de conductivité. Nous observons que seules les données comprises entre -30°C et 150°C suivent un comportement thermiquement activé. Une régression linéaire permet de déterminer une énergie d'activation $E_a = 0,43$ eV qui est du même ordre de grandeur que les valeurs de l'énergie d'activation reportées dans la littérature^{38, 39, 40, 41} pour des delafossites. Aux plus basses températures, la conductivité devient indépendante de la température, caractéristique d'un mécanisme de conduction par effet tunnel (tunneling).

Le comportement thermiquement activé de la conduction dans le domaine de température $[-30, 150^\circ\text{C}]$ est confirmé par l'étude de la dépendance en température des temps de relaxation caractéristiques τ_z^* et τ_m^* . En effet, les temps de relaxation déduits des équations empiriques d'Havriliak-Negami obéissent à l'équation d'Arrhenius, typique d'un comportement thermiquement activé :

$$\tau_{z,m}^* = \tau_{0z,m} \exp\left(\frac{E_{aZ,M}}{k_B T}\right) \quad (47)$$

où $\tau_{0z,m}$ est le facteur pré-exponentiel et $E_{aZ,M}$ l'énergie d'activation. Les valeurs obtenues par régression linéaire $E_{aZ} = 0,35$ eV et $E_{aM} = 0,39$ eV correspondent à celle de l'énergie d'activation obtenue pour la conductivité de courant continu E_a . Ces valeurs indiquent que les porteurs de charge (électrons) doivent sauter lors de la conduction une barrière de même énergie que lors de la relaxation. Autrement dit, le mécanisme de conduction électrique est le même que celui de la relaxation diélectrique, dans les poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$).

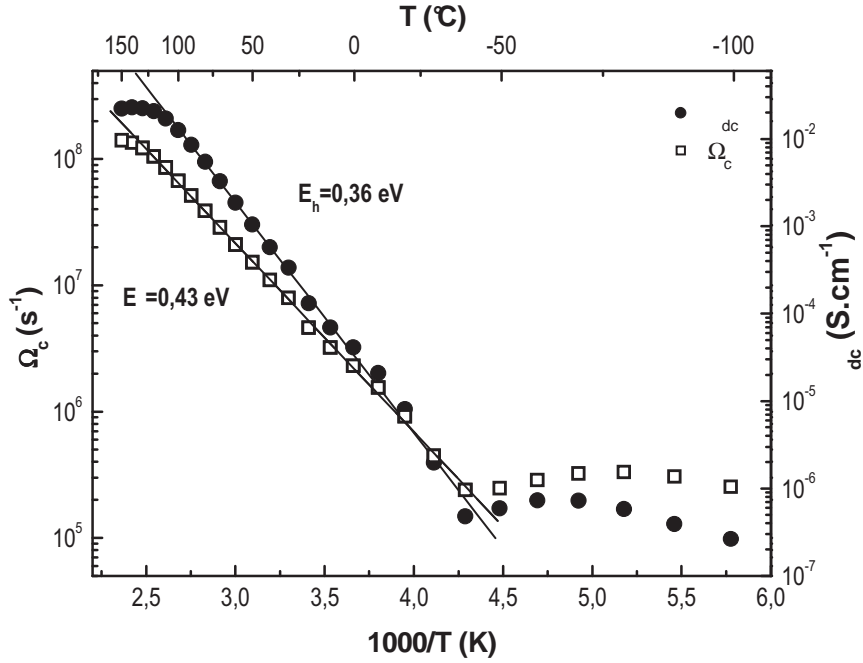


Figure III.42 : Comparaison de la dépendance en température de la fréquence de saut (\square) et de la conductivité statique (\bullet) pour $x = 0,835$.

Dans la réponse dynamique universelle (UDR, Universal Dynamic Response), la fréquence de coupure Ω_c correspond aussi à la fréquence de saut (“hopping”) Ω_h . Dans les solides désordonnés et les oxydes semi-conducteurs amorphes ayant une faible mobilité, la conductivité dynamique σ_{ac} suit une loi de puissance en fréquence, qui est attribuée à des sauts de porteurs de charge entre sites d’énergies différentes. Afin de corrélérer les conductivités σ_{dc} et σ_{ac} , la dépendance en température de la fréquence de saut Ω_h est comparée au comportement correspondant de la conductivité σ_{dc} (Figure III.42). Il est clair que la dépendance en température de Ω_h obéit à une équation d’Arrhenius. Une régression linéaire permet d’en déduire les valeurs de E_{ah} et Ω_0 . La valeur de l’énergie d’activation $E_{ah} = 0,36$ eV est proche de celle de E_a et celle de $\Omega_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ est proche de la fréquence du phonon, comme $1/\tau_{OZ,M}$.

Généralement, dans la plupart des matériaux conducteurs, σ_{dc} et Ω_h satisfont à la relation de Barton-Nakajima-Namikawa (BNN)^{42, 43, 44} et sont thermiquement activés avec des énergies d’activation proches. La variation de σ_{dc} en fonction de Ω_h est représentée à la Figure III.43 pour $x = 0,835$ ($\text{CuFe}_{0,165}\text{Cr}_{0,835}\text{O}_2:\text{Mg}$). En représentation logarithmique, la variation de σ_{dc} est linéaire. Le coefficient de la pente, est proche de 1, est en bon accord avec la relation

BNN où $\sigma_{dc} \sim \Omega_c^n$. Nous pouvons en conclure que les conduction σ_{dc} et σ_{ac} sont corrélées et sont gouvernées par le même mécanisme de transport qui est un mécanisme thermiquement activé par saut entre plus proches voisins.

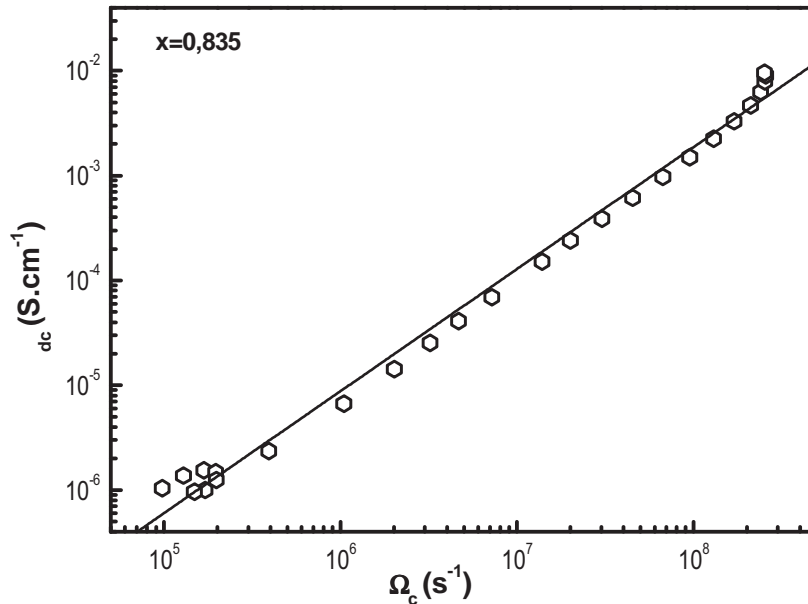


Figure III.43 : Variation de la conductivité de courant continu en fonction de la fréquence de saut pour $x = 0,835$.

Afin de compléter le comportement en température de la conductivité dynamique σ_{ac} , l'exposant n a été étudié en fonction de la température ($\sigma_{ac}(\Omega) = A\Omega^n$). Les valeurs de n sont déterminées à partir de l'équation (43) et reportées à la Figure III.44. L'exposant n décroît lorsque la température augmente de -20°C à 70°C , puis il croît au-delà de 70°C .

Selon Dyre et Schrøder⁴⁵, la dépendance en température de l'exposant n s'explique sur la base des modèles d'interaction à N corps. A basse température, les interactions entre porteurs de charge voisins sont quasiment négligeables. En augmentant la température, les interactions se multiplient, entraînant une diminution de l'exposant n .

La dépendance en fréquence de la conductivité dynamique suivant la loi de puissance universelle correspond à des sauts à courte distance des porteurs de charge entre des sites séparés par des barrières d'énergie de hauteurs différentes. Si le hopping a lieu entre une distribution aléatoire d'états de charge localisés, alors n est compris entre 0,5 et 1 comme dans le cas des poudres delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$). La plus faible valeur de n correspond à des sauts multiples tandis que la plus haute valeur correspond à un saut unique. Des modèles théoriques ont été proposés afin de corrélérer le mécanisme de conduction de la

conductivité dynamique σ_{ac} au comportement de $n(T)$. Si n augmente avec la température, le modèle de saut de petits polarons est le mécanisme prédominant, alors que le modèle de saut à barrière corrélé (CBH) est caractéristique d'une diminution de n lorsque la température augmente. Benko et Koffyberg² ont supposé que dans $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ la conduction se faisait par saut de petits polarons localisés sur les sites Cu.

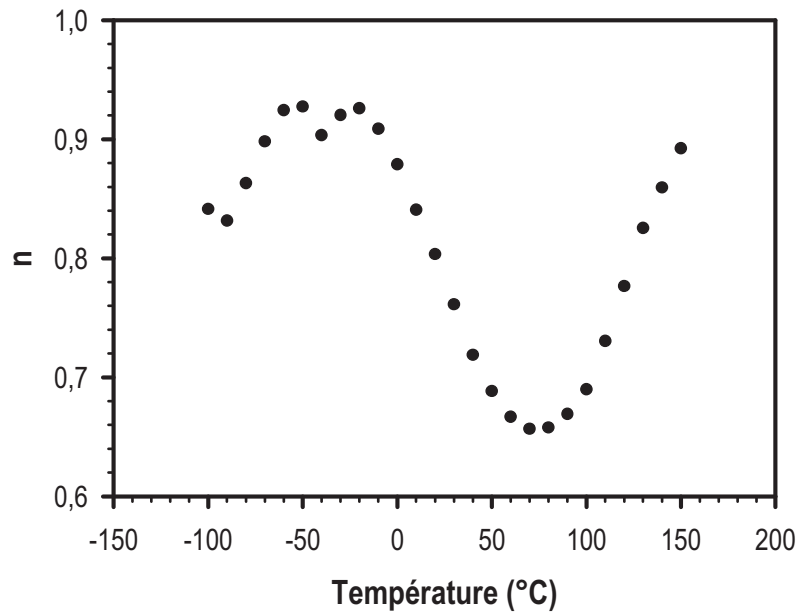


Figure III.44 : Dépendance en température de l'exposant n pour $x = 0,835$.

Certains auteurs ont reporté qu'à basse température ($T < 25^\circ\text{C}$), dans les delafossites CuCrO_2 et CuFeO_2 , le mécanisme de conduction correspond à un saut de trous entre sites cuivre et il se produit alors une transition d'un comportement activé thermiquement vers un processus de saut à distance variable (VRH). Cependant, dans notre cas, un mécanisme de saut à distance variable où la conductivité σ_{dc} varie en $T^{1/4}$ n'est pas observé.

II. Les céramiques $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ dopées Mg

II.1. Elaboration et caractérisations

Des échantillons massifs de 2 cm de diamètre ont été élaborés à partir des poudres delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$), selon le procédé suivant²⁰ :

- ✓ Elaboration de la poudre $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$),
- ✓ Ajout du liant organique (Rhodoviol) à la poudre,

- ✓ Mise en forme de la céramique dans une matrice de 2 cm de diamètre à l'aide d'une presse uniaxiale à une pression de 200 MPa,
- ✓ Déliantage sous air à 400°C sans palier,
- ✓ Frittage sous argon à 1050°C pendant 10 heures.

Les densifications des céramiques $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$) ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau III.12. Dans ces conditions de frittage, les densifications sont relativement faibles. Afin d'améliorer le frittage des échantillons massifs, il est nécessaire d'augmenter la température de palier. Toutefois, la température de fusion du cuivre ($\sim 1080^\circ\text{C}$), mais également celle de la delafossite CuFeO_2 ($\sim 1100^\circ\text{C}$) et la forte diffusion de ces espèces à ces températures ne permettent pas de monter à plus haute température sous atmosphère inerte sans risque.

	<i>Densification</i>
$\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$	81 %
$\text{CuFe}_{0,835}\text{Cr}_{0,165}\text{O}_2:\text{Mg}$	77 %
$\text{CuFe}_{0,667}\text{Cr}_{0,333}\text{O}_2:\text{Mg}$	76 %
$\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2:\text{Mg}$	72 %
$\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2:\text{Mg}$	68 %
$\text{CuFe}_{0,165}\text{Cr}_{0,835}\text{O}_2:\text{Mg}$	64 %
$\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$	57 %

Tableau III.12 : Densification des céramiques $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$.

Le Tableau III.12 montre clairement une décroissance de la densification des céramiques lorsque la quantité de chrome augmente. Ces différences de densification peuvent être expliquées par le caractère réfractaire de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et de la plupart des oxydes renfermant du chrome. En effet, la température nécessaire à un bon frittage doit être relativement proche de la température de fusion du matériau à fritter afin que les atomes aient une énergie suffisante pour diffuser. En conséquence, plus le matériau est réfractaire, plus la température de frittage devra être élevée.

Toutefois, la delafossite CuCrO_2 étant stable à haute température sous air, nous avons tenté de fritter la céramique $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ sous air à 1200°C pendant 10 heures. Malheureusement, la densification du matériau massif ainsi fritté n'est que de 62 %, soit une augmentation de 5 % seulement par rapport au frittage à 1050°C sous N_2 . Compte tenu de la différence des températures de frittage, l'augmentation de la densification n'est pas significative et la densification reste faible.

N'ayant pas réussi à augmenter significativement la densification des céramiques par frittage conventionnel, nous avons fait des essais de frittage par SPS (Spark Plasma Sintering) à la Plate-Forme Nationale de Frittage Flash (PNF2). Le principe du SPS consiste à chauffer par effet joule à l'aide d'un courant pulsé une poudre compactée manuellement dans une matrice en graphite. Cette technique permet ainsi d'abaisser la température et le temps de frittage.

Le frittage de la poudre $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ à 800°C pendant 4 minutes sous une pression de 7,5 kN, conduit à une masse volumique de $3,85 \text{ g.cm}^{-3}$, supérieure à celle obtenue après frittage classique ($3,16 \text{ g.cm}^{-3}$). Toutefois, le procédé entraîne une réduction du cuivre I en cuivre métallique, en surface et au cœur du matériau. Ce problème de réduction peut être résolu par l'utilisation d'une matrice en tungstène qui permet d'appliquer une pression de plusieurs dizaines de kilonewtons. Des essais en cours montrent qu'en frittant à 500°C pendant 1 minute sous une pression de 50,2 kN, nous pouvons obtenir une céramique présentant une masse volumique de $4,22 \text{ g.cm}^{-3}$ sans aucune présence de cuivre métallique, correspondant à une densification de 77 %.

II.2. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des céramiques $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été étudiées par spectroscopie diélectrique. Les valeurs de la conductivité statique des disques $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ sont reportées à la Figure III.45.

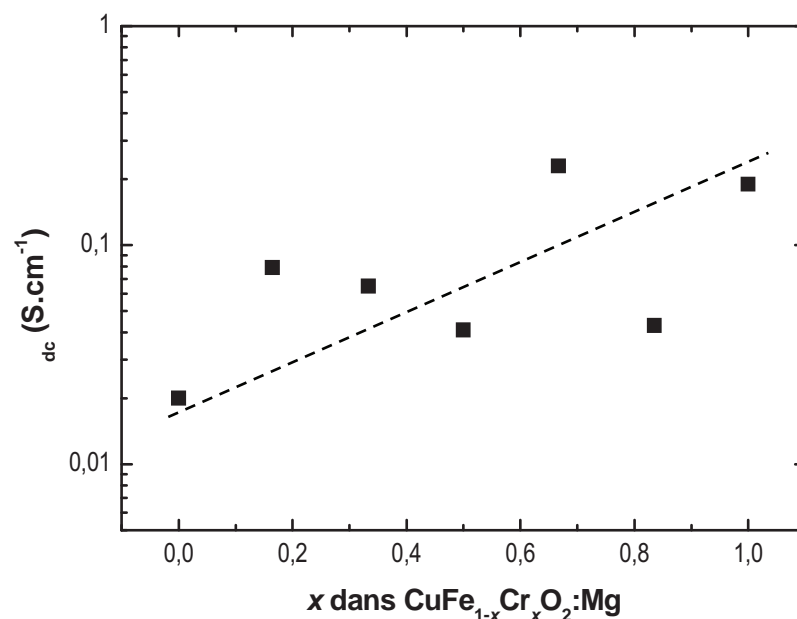


Figure III.45 : Conductivité de courant continu des pastilles $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$.

Malgré des différences de densification, la conductivité a tendance à augmenter avec la quantité de chrome. En effet, nous observons une augmentation d'un ordre de grandeur entre $x = 0$ et $x = 1$ alors qu'en même temps, la densification a chuté de 81 % à 57 %. Par ailleurs, ces valeurs sont inférieures à celles relevées dans la littérature ($\sigma = 9 \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{CuFe}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{O}_2$ ² et $\sigma = 16 \text{ S.cm}^{-1}$ pour $\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ ³⁴) mais cette différence est expliquée par la faible densification de nos céramiques limitant leur conductivité. Une faible densification favorise un plus grand nombre de joints de grain. Ceci entraîne une augmentation de la dispersion des porteurs de charge, d'où la diminution de la conductivité⁴⁶.

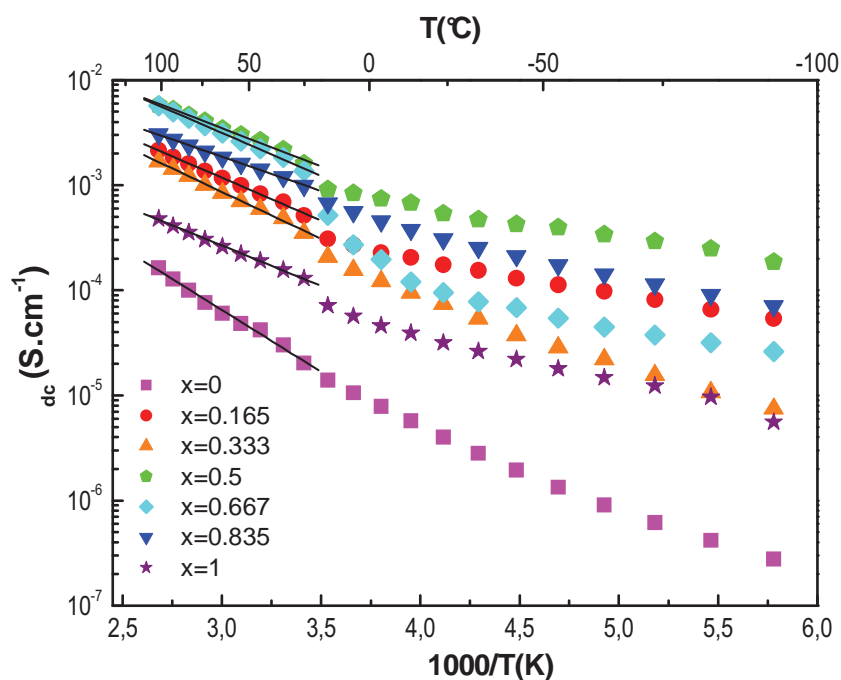


Figure III.46 : Evolution de la conductivité de courant continu σ_{dc} des céramiques $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ en fonction de l'inverse de la température.

Comme pour les poudres, la dépendance en température de la conductivité σ_{dc} des céramiques $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ a été étudiée de -100°C à 100°C et est représentée à la Figure III.46. Pour chaque composition, la dépendance en température de la conductivité obéit à la loi d'Arrhenius dans le domaine de température $[20, 100^\circ\text{C}]$. Les valeurs des énergies d'activation caractéristiques d'un mécanisme de conduction thermiquement activé sont reportées dans le Tableau III.13.

	E_a (eV)
CuFeO ₂ :Mg	0,27
CuFe _{0,835} Cr _{0,165} O ₂ :Mg	0,17
CuFe _{0,667} Cr _{0,333} O ₂ :Mg	0,18
CuFe _{0,5} Cr _{0,5} O ₂ :Mg	0,15
CuFe _{0,333} Cr _{0,667} O ₂ :Mg	0,16
CuFe _{0,165} Cr _{0,835} O ₂ :Mg	0,13
CuCrO ₂ :Mg	0,15

Tableau III.13 : Valeurs de l'énergie d'activation des céramiques CuFe_{1-x}Cr_xO₂:Mg entre 20°C et 100°C.

Ces valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature ($E_a \sim 0,2$ eV)^{38, 39, 40}. Nous observons par ailleurs, que l'énergie d'activation diminue avec la teneur en chrome. Or, plus l'énergie d'activation est faible, plus la conduction est facilitée à température ambiante. Les composés riches en chrome sont donc meilleurs conducteurs que ceux riches en fer.

III. Propriétés optiques des oxydes CuFe_{1-x}Cr_xO₂ dopés Mg

Après synthèse par voie solide sous atmosphère neutre, une différence de couleur est observée entre les poudres, en particulier entre les delafossites CuFeO₂:Mg et CuCrO₂:Mg, respectivement noire et verte (Figure III.47). Ce changement de couleur est en accord l'évolution des gaps optiques reportés dans la littérature : $E_g = 2$ eV pour CuFeO₂², et $E_g = 3,1$ eV pour CuCrO₂⁴.



Figure III.47 : Poudres de CuFeO₂:Mg (à gauche) et de CuCrO₂:Mg (à droite).

Des mesures de réflexion diffuse ont été réalisées sur les céramiques CuFe_{1-x}Cr_xO₂:Mg (Figure III.48). Les valeurs moyennes de la réflexion diffuse obtenues entre 500 et 1100 nm sont reportées dans le Tableau III.14.

Figure III.48 : Céramiques de $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$.

	R (%)
$\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$	64,2
$\text{CuFe}_{0,835}\text{Cr}_{0,165}\text{O}_2:\text{Mg}$	64,0
$\text{CuFe}_{0,667}\text{Cr}_{0,333}\text{O}_2:\text{Mg}$	64,0
$\text{CuFe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_2:\text{Mg}$	64,3
$\text{CuFe}_{0,333}\text{Cr}_{0,667}\text{O}_2:\text{Mg}$	64,5
$\text{CuFe}_{0,165}\text{Cr}_{0,835}\text{O}_2:\text{Mg}$	65,2
$\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$	67,0

Tableau III.14 : Valeurs de la réflexion diffuse des céramiques $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$.

Ce tableau montre que pour des valeurs de x inférieures à 0,667, la teneur en chrome ne fait pas varier sensiblement la réflexion diffuse. Au contraire, pour les composés riches en chrome ($x = 0,835$ et 1), la réflexion diffuse augmente de près de 3 % et correspond à l'apparition de la couleur verte.

Les composés présentant les propriétés optiques les plus intéressantes pour les applications TCO sont donc les delafossites riches en chrome, et plus particulièrement celles où $x \geq 0,835$.

D. Conclusions

Au cours de ces travaux, les composés de la série $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $0 \leq x \leq 1$ ont été élaborés pour la première fois par synthèse en phase solide. Un traitement thermique à haute température (900°C-1000°C) sous atmosphère inerte à partir des oxydes simples Cu_2O , Fe_2O_3 et Cr_2O_3 a conduit à la formation des phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

La stabilité de ces phases a été étudiée par analyse thermogravimétrique, diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission et électrochimie. L'étude thermostructurale a révélé qu'en chauffant sous air ($p(\text{O}_2) = 0,2 \times 10^5 \text{ Pa}$) jusqu'à 1000°C, les composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ s'oxydent en spinelle et CuO , excepté pour CuCrO_2 qui est stable dans ce domaine de température et de pression partielle d'oxygène. Les cations Cr^{3+} rendent l'oxydation et la transition de phase difficiles. Afin d'expliquer la transition de phase delafossite-spinelle, nous avons proposé un mécanisme structural. A haute température, les phases spinelle et CuO se réduisent à leur tour en delafossite lorsque la quantité de chrome est suffisante. Ce phénomène s'explique grâce à la stabilité relative des cations M^{3+} dans la structure spinelle. Les cations Fe^{3+} stabilisent la structure spinelle et rendent la transition delafossite-spinelle irréversible. Au contraire, les cations Cr^{3+} permettent la transition inverse spinelle-delafossite.

Sous atmosphère réductrice, le cuivre I des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ se réduit en cuivre métallique. Les cations M^{3+} des delafossites CuMO_2 influencent grandement cette réduction : les cations Fe^{3+} facilitent cette réduction alors que les cations Cr^{3+} la rendent plus difficile. L'étude de la réduction de ces composés par électrochimie a confirmé cela en montrant que la quantité de chrome avait une influence sur le potentiel de réduction de Cu^+ .

Le dopage au magnésium des composés de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ augmente considérablement leur conductivité grâce à la création de valences mixtes $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. L'effet de la non-stoechiométrie sur les propriétés électriques n'a pu être montré du fait de la faible stabilité de ces phases. Par ailleurs, les propriétés de conduction des phases delafossite sont fortement influencées par la distance $\text{Cu}-\text{Cu}$. La substitution du fer par le chrome impliquant une diminution de la distance $\text{Cu}-\text{Cu}$, augmente la conductivité des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Cette substitution diminue par ailleurs l'absorption optique de ces composés.

Au travers de ces études, nous avons montré que les compositions riches en chrome ont un plus large domaine de stabilité que celles riches en fer, aussi bien sous atmosphère oxydante

que réductrice. Par ailleurs, les composés riches en chrome dopés au magnésium sont les matériaux les plus conducteurs et les moins absorbants de la série $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Pour ces raisons, il nous a semblé intéressant d'étudier sous forme de films minces les compositions riches en chrome.

Références

- ¹ **D.B. Rogers, R.D. Shannon, C.T. Prewitt, J.L. Gillson**, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 723,
“*Chemistry of noble metal oxides. III. Electrical transport properties and crystal chemistry of ABO_2 compounds with the delafossite structure*”.
- ² **F.A. Benko, F.P. Koffyberg**, *J. Phys. Chem. Solids*, 48 (1987) 431,
“*Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite, $CuFeO_2$* ”.
- ³ **R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight**, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3 (2001) 265,
“*p-type conductivity in the delafossite structure*”.
- ⁴ **R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, J. Tate**, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 8022,
“*p-type conductivity in $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ films and powders*”.
- ⁵ **R.D. Shannon**, *Acta Crystallogr. A*, 32 (1976) 751,
“*Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*”.
- ⁶ **J.P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagemuller, M. Elazhari, A. Ammar, M. Elahtmani**, *Mat. Res. Bull.*, 27 (1992) 39,
“*Sur l'existence d'oxydes et de solutions solides de structure delafossite*”.
- ⁷ **R.D. Shannon, D.B. Rogers, C.T. Prewitt**, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 713,
“*Chemistry of noble metal oxides. I. Syntheses and properties of ABO_2 delafossite compounds*”.
- ⁸ **J.P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, P. Hagemuller**, *J. Phys. Chem. Solids*, 48 (1987) 37,
“*Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite*”.
- ⁹ **E. Mugnier, A. Barnabé, P. Tailhades**, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 607,
“*Synthesis and characterization of $CuFeO_{2+\Delta}$ delafossite powders*”.
- ¹⁰ **A.E. Katkov, A.A. Lykasov**, *Inorg. Mater.*, 39 (2003) 171,
“*Spinel phase relations in the Fe_3O_4 - $CuFe_2O_4$ system*”.
- ¹¹ **S.C. Schaefer, G.L. Hundley, F.E. Block, R.A. McCune, R.V. Mrazek**, *Metall. Trans.*, 1 (1970) 2557,
“*Phase equilibria and X-ray diffraction investigation of the system $Cu-Fe-O$* ”.
- ¹² **A.G. Zalazinskii, V.F. Balakirev, N.M. Chebotaev, G.I. Chufarov**, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14 (1969) 326,
“*Thermodynamic analysis of the reduction, dissociation and formation from the elements and oxides copper (I) aluminate ($CuAlO_2$), chromate (III) ($CuCrO_2$) and ferrate (III) ($CuFeO_2$)*”.
- ¹³ **K.C. Vlach, Y.Z. You, Y.A. Chang**, *Thermochim. Acta*, 103 (1986) 361,
“*A thermodynamic study of the $Cu-Cr-O$ system by the EMF method*”.
- ¹⁴ **R.J. Cava, W.F.J. Peck, J.J. Krajewski, S.W. Cheong, H.Y. Hwang**, *J. Mater. Res.*, 9 (1994) 314,
“*Electrochemical and high pressure superoxygenation of $YCuO_{2+x}$ and $LaCuO_{2+x}$ delafossites*”.
- ¹⁵ **M. Elazhari, A. Ammar, M. Elahtmani, M. Trari, J.P. Doumerc**, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 34 (1997) 503,
“*Oxidation at low temperature of some delafossite-type oxides $CuMO_2$ ($M = Sc, Ga, Y, La, Nd, La_{0.5}Y_{0.5}$)*”.
- ¹⁶ **G. Van Tendeloo, O. Garlea, C. Darie, C. Bougerol-Chaillout, P. Bordet**, *J. Solid State Chem.*, 156 (2001) 428,
“*The fine structure of $YCuO_{2+x}$ delafossite determined by synchrotron powder diffraction and electron microscopy*”.

- ¹⁷ **O. Garlea, C. Darie, C. Bougerol, O. Isnard, P. Bordet**, Solid State Sci., 5 (2003) 1095,
 “Structure of $\text{LaCuO}_{2.66}$: an oxidized delafossite compound containing hole-doped kagome planes of Cu^{2+} cations”.
- ¹⁸ **J. Tate, M.K. Jayaraj, A.D. Draeseke, T. Ulbrich, A.W. Sleight, K.A. Vanaja, R. Nagarajan, J.F. Wager, R.L. Hoffman**, Thin Solid Films, 411 (2002) 119,
 “p-Type oxides for use in transparent diodes”.
- ¹⁹ **E. Mugnier, A. Barnabé, P. Tailhades**, Solid State Ionics, 177 (2006) 607,
 “Synthesis and characterization of $\text{CuFeO}_{2+\Delta}$ delafossite powders”.
- ²⁰ **E. Mugnier**, Thèse, Toulouse (2007),
 “Elaboration et caractérisation de couches minces du système Cu-Fe-O : des nanocomposites $\text{Cu}/\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à la delafossite CuFeO_2 . Vers l’élaboration de conducteurs transparents de type p”.
- ²¹ **F. Mathieu, A. Rousset**, Philos. Mag. A, 67 (1993) 533,
 “Structural analysis of the transformation mechanisms in iron oxides and oxyhydroxides”.
- ²² **M. Lalanne, A. Barnabé, F. Mathieu, Ph. Tailhades**, Inorg. Chem., 48 (2009) 6065,
 “Synthesis and thermostructural studies of a $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ delafossite solid solution with $0 \leq x \leq 1$ ”.
- ²³ **S. Park, D.A. Keszler**, J. Solid State Chem., 173 (2003) 355,
 “Synthesis of $3R\text{-CuMO}_{2+\Delta}$ ($M = \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$)”.
- ²⁴ **T.R. Zhao, M. Hasegawa, H. Takei**, J. Cryst. Growth, 181 (1997) 55,
 “Oxygen nonstoichiometry in copper iron oxide [$\text{CuFeO}_{2+\Delta}$] single crystals”.
- ²⁵ **G. Van Tendeloo, O. Garlea, C. Darie, C. Bougerol-Chaillout, P. Bordet**, J. Solid State Chem., 156 (2001) 428,
 “The fine structure of YCuO_{2+x} delafossite determined by synchrotron powder diffraction and electron microscopy”.
- ²⁶ **A. Navrotsky, O.J. Kleppa**, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2701,
 “The thermodynamics of cation distributions in simple spinels”.
- ²⁷ **S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari**, Sol. Energy, 80 (2006) 272,
 “Photocatalytic hydrogen evolution over CuCrO_2 ”.
- ²⁸ **J. Chivot**, ANDRA, Collection Sciences et Techniques (2004),
 “Thermodynamique des produits de corrosion”.
- ²⁹ **E. Povoden, A.N. Grundy, L.J. Gauckler**, J. Phase Equilib. Diffus., 27 (2006) 353,
 “Thermodynamic reassessment of the Cr-O system in the framework of solid oxide fuel cell (SOFC) research”.
- ³⁰ **S. Kato, R. Fujimaki, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata**, Appl. Catal. B, 89 (2009) 183,
 “Oxygen storage capacity of CuMO_2 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ga}$) with a delafossite-type structure”.
- ³¹ **I.C. Madsen, N.V.Y. Scarlett, L.M.D. Cranswick, T. Lwin**, J. Appl. Crystallogr., 34 (2002) 409,
 “Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction. Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1a to 1h”.
- ³² **A.M. Sukeshini, H. Kobayashi, M. Tabuchi, H. Kageyama**, Solid State Ionics, 128 (2000) 33,
 “Physicochemical characterization of CuFeO_2 and lithium intercalation”.
- ³³ **J. Shu, X. Zhu, T. Yi**, Electrochim. Acta, 54 (2009) 2795,
 “ CuCrO_2 as anode material for lithium ion batteries”.

-
- ³⁴ **T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada**, Phys. Rev. B, 72 (2005) 144403
“Magnetic, transport, and thermoelectric properties of the delafossite oxides $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$)”.
- ³⁵ **Y. Ono, K.I. Satoh, T. Nozaki, T. Kajitani**, Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) 1071,
“Structural, magnetic and thermoelectric properties of delafossite-type oxide, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)”.
- ³⁶ **A.K. Jonscher**, Nature, 267 (1977) 673,
“The ‘universal’ dielectric response”.
- ³⁷ **S. Havriliak, S. Negami**, Polymer, 8 (1967) 161,
“A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers”.
- ³⁸ **R.J. Cava, H.W. Zandbergen, A.P. Ramirez, H. Takagi, C.T. Chen, J.J. Krajewski, W.F.J. Peck, J.V. Waszczak, G. Meigs, R.S. Roth, L.F. Schneemeyer**, J. Solid State Chem., 104 (1993) 437,
“ $\text{LaCuO}_{2.5+x}$ and $\text{YCuO}_{2.5+x}$ delafossites: Materials with triangular Cu^{2+4} planes”.
- ³⁹ **A.N. Banerjee, S. Kundoo, K.K. Chattopadhyay**, Thin Solid Films, 440 (2003) 5,
“Synthesis and characterization of p-type transparent conducting CuAlO_2 thin film by DC sputtering”.
- ⁴⁰ **A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari**, J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 4274,
“Characterization of new heterosystem $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$ application to visible-light induced hydrogen evolution”.
- ⁴¹ **A.C. Rastogi, S.H. Lim, S.B. Desu**, J. Appl. Phys., 104 (2008) 023712,
“Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p- CuCrO_2 semiconductor oxide thin films”.
- ⁴² **J.L. Barton**, Verres Refract, 20 (1966) 328.
- ⁴³ **T. Nakajima**, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, National Academy of Sciences, Washington DC (1972) 168.
- ⁴⁴ **H. Namikawa**, J. Non-Cryst. Solids **18** (1975) 173.
- ⁴⁵ **J.C. Dyre, T.B. Schröder**, Rev. Mod. Phys., 72 (2000) 873,
“Universality of ac conduction in disordered solids”.
- ⁴⁶ **D. Li, X. Fang, Z. Deng, S. Zhou, R. Tao, W. Dong, T. Wang, Y. Zhao, G. Meng, X. Zhu**, J. Phys. D: Appl. Phys., 40 (2007) 4910,
“Electrical, optical and structural properties of CuCrO_2 films prepared by pulsed laser deposition”.

Chapitre IV

Elaboration et
caractérisations
de couches minces
de TCO

A. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'élaboration de couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence à partir des cibles de structure delafossite $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ et $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$.

Dans un premier temps, nous présenterons la fabrication des cibles de pulvérisation de composition $\text{CuFe}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ et $\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ et les conditions de dépôt utilisées pour l'élaboration de ces phases delafossite.

Les deuxième et troisième parties concerneront l'élaboration et la caractérisation physico-chimique des dépôts de $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ et $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. Nous montrerons l'influence des paramètres de dépôt tels que la pression d'argon et la distance cible-substrat sur la nature des phases obtenues, ainsi que l'optimisation des propriétés optoélectroniques des couches de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ grâce à des recuits de cristallisation.

Pour finir, nous présenterons l'élaboration, toujours par pulvérisation cathodique radiofréquence, de couches minces d'un autre matériau : ZnO:Ga . Ce matériau a été étudié car il présente de bonnes propriétés TCO de type n et nous a permis de réaliser nos premiers essais de jonctions $p-n$ à base uniquement de TCO : $p\text{-CuCrO}_2\text{:Mg} / n\text{-ZnO:Ga}$.

B. Elaboration des dépôts de delafossite par pulvérisation cathodique

I. Elaboration des cibles

Afin d'élaborer des films minces par pulvérisation cathodique, il est nécessaire de fabriquer des disques céramiques ayant une densification d'environ 60 à 80 % pour qu'ils puissent être utilisés en tant que cible de pulvérisation.

Les cibles céramiques circulaires de composition $\text{CuFe}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ et $\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$, d'un diamètre de 10 cm, ont été fabriquées à partir des poudres de delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ avec $x = 0$ et 1, selon le protocole suivant :

- ✓ Synthèse par voie solide de la poudre de delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ à 900°C pendant 10 heures sous flux d'azote (cf. chap. III - § A.I.1.),
- ✓ Ajout d'un liant organique à la poudre $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$,
- ✓ Mise en forme de la céramique dans une matrice de 10 cm de diamètre à l'aide d'une presse hydraulique sous une charge uniaxiale de 55 tonnes (68 MPa),
- ✓ Déliantage de la cible,
- ✓ Frittage de la cible.

Lors de la fabrication de ces cibles céramiques, plusieurs problèmes peuvent apparaître : oxydation et réduction de la phase delafossite, fissuration de la cible, problème de densification. Au cours du traitement thermique de déliantage, plusieurs paramètres peuvent influencer sur la composition et la forme des échantillons massifs. Le premier est la concentration en liant contenu dans l'échantillon. Si celle-ci est trop importante, le dégagement gazeux lors de la décomposition peut être très "brutal" et donc fragiliser l'échantillon. Afin de permettre une décomposition lente du liant organique, la rampe en température utilisée doit être relativement lente. La température de déliantage est un paramètre très important. Celle-ci doit être suffisamment élevée pour une décomposition totale du liant organique mais également inférieure à la température d'oxydation de la phase delafossite. Enfin, le dernier paramètre est l'atmosphère. Sous atmosphère neutre, la décomposition du liant génère un dégagement de monoxyde de carbone, qui engendre une atmosphère localement réductrice. Il est donc nécessaire de délianter sous air afin d'éviter l'apparition de cuivre métallique.

Etant donné que $\text{CuFe}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ s'oxyde au-delà de 400°C , nous avons choisi d'utiliser un liant organique se décomposant à une température inférieure à 400°C : le Rhodoviol[®] (alcool polyvinylique). Le déliantage est alors réalisé sous air à 400°C sans palier. La cible $\text{CuFe}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ est ensuite frittée à 1000°C pendant 5 heures sous atmosphère neutre. Ainsi, nous obtenons une cible de 10 cm de diamètre ayant une densification de 71 %.

Dans le chapitre précédent (cf. chap. III - § C.II.1.), nous avons montré que $\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ est très difficile à densifier comparé à $\text{CuFe}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$. Afin d'obtenir une densification proche de 60 %, nous avons choisi de fritter la cible céramique $\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ à 1200°C pendant 10 heures sous air car cette phase delafossite est thermiquement stable dans ces conditions. Les défauts de pressage résultant de l'utilisation d'un liant dépourvu de plastifiant, se traduisent toutefois, pour de telles conditions de frittage, par de fortes contraintes mécaniques qui conduisent à l'obtention de pièces déformées après refroidissement. Afin d'éliminer ces contraintes et d'obtenir une cible parfaitement plane, nous avons choisi d'utiliser un autre liant organique appelé Duramax[®] (copolymère acrylique-styrénique), qui s'élimine à 600°C . Après le cycle de déliantage-frittage, nous avons obtenu une cible céramique d'une densification de 56 %. Cette densification reste faible mais est suffisante pour que cette céramique puisse être utilisée comme cible de pulvérisation cathodique.

Le Tableau IV.1 récapitule les différentes étapes de fabrication de ces deux cibles céramiques et leurs densifications respectives.

	$\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$	$\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$
Liant	Rhodoviol [®]	Duramax [®]
Déliantage	400°C – Air	600°C – 2 h – Air
Frittage	1000°C – 5 h – Ar	1200°C – 10 h – Air
Densification	71 %	56 %

Tableau IV.1 : Etapes de fabrication des cibles céramiques.

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que les deux cibles céramiques sont composées d'une phase delafossite 3R (Figure IV.1). Aucune phase au cuivre, comme par exemple CuM_2O_4 ou du cuivre métallique, n'est observée. Toutefois, la cible $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ présente une impureté : MgFe_2O_4 en faible proportion, qui indique que le magnésium n'est pas totalement inséré dans la structure delafossite. L'apparition de cette impureté s'explique par la limite d'insertion du magnésium dans la structure delafossite qui est d'environ 3 %^{at. 1, 2} et par des températures de synthèse et de frittage plus faibles que pour les céramiques de 2 cm

de diamètre (cf. chap. III - § C.II.1.). Ceci n'a toutefois pas d'incidence sur l'élaboration des couches minces puisque tous les cations sont à l'état d'oxydation souhaité pour obtenir la phase delafossite.

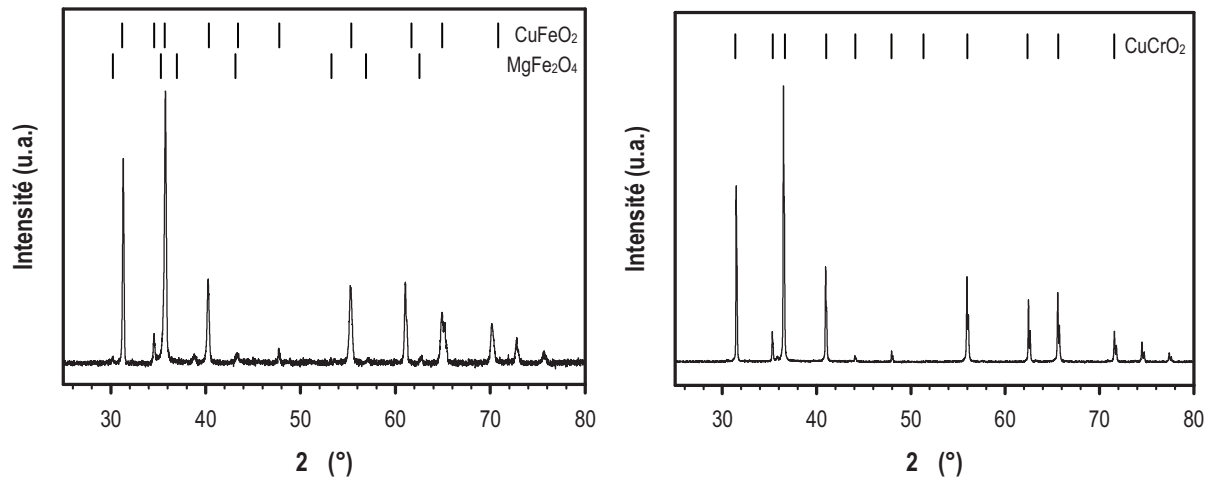


Figure IV.1 : Diffractogrammes des rayons X des cibles $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ (à gauche) et $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ (à droite).

Les cibles céramiques sont ensuite collées sur un porte-cible en cuivre grâce à de la colle conductrice chargée en argent (Figure IV.2), avant d'être installées dans l'enceinte du bâti de pulvérisation.



Figure IV.2 : Cibles $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ et $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ collées sur leur support de cuivre, présentant des anneaux de pulvérisation préférentielle liée à la configuration magnétron.

II. Conditions de dépôt

Des travaux antérieurs ont montré que dans certaines conditions, la pulvérisation cathodique peut entraîner des phénomènes de réduction, conduisant à des phases réduites au niveau des dépôts^{3, 4, 5}. De plus, nous avons montré dans le chapitre III que les phases

delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), plus particulièrement les phases riches en fer, sont sensibles à ces phénomènes de réduction. Or, l'élaboration de dépôts de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0$ et 1) nécessite la reproduction exacte de la stœchiométrie en oxygène de la cible dans les couches minces.

En configuration magnétron, la présence d'un champ magnétique près de la cible permet le confinement des électrons secondaires aux abords de celle-ci. D'une part, ce confinement entraîne une augmentation du nombre de particules près de la cible, et donc du nombre de collisions lors de leur transfert vers le substrat, provoquant ainsi une diminution de leur énergie. D'autre part, le confinement des électrons permet de diminuer le flux des espèces qui bombardent la couche en croissance. Ces deux effets simultanés ont pour conséquence une moindre repulvérisation des atomes d'oxygène de la couche mince lors du dépôt.

Cependant, le confinement des électrons près de la cible provoque une intensification de son bombardement et engendre un accroissement considérable de son échauffement lors de la pulvérisation (cf. Figure IV.2 et chap. II - § A.II.1.c.). Ainsi, en raison de la fragilité de la cible céramique, nous avons choisi une puissance RF modérée de 50 W, soit $\sim 0,9 \text{ W.cm}^{-2}$, afin d'éviter un échauffement de la cible qui pourrait conduire à sa fissuration et à sa rupture.

La structure et la microstructure des couches minces dépendent fortement des conditions de pulvérisation (pression et nature du gaz, distance cible-substrat, puissance RF, nature du substrat, ...). Dans notre étude qui fait suite à de précédents travaux³, nous avons choisi de ne faire varier que deux paramètres : la pression d'argon (P) et la distance cible-substrat (d).

Par ailleurs, l'application visée des delafossites implique l'utilisation de substrats de verre donc de températures de dépôt modérées. Par conséquent, les dépôts ont été élaborés à basse température ($< 200^\circ\text{C}$) sur substrat de verre ordinaire refroidi en permanence par une circulation d'eau à température ambiante dans le plateau support. Selon le type de caractérisation, les couches minces ont été élaborées avec des épaisseurs variant de 50 à 300 nm. Les paramètres de dépôt utilisés sont reportés au Tableau IV.2.

Cibles	$\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$
Magnétron	Oui
Densité de puissance (W.cm^{-2})	0,9
Pression d'argon P (Pa)	0,5 – 2
Distance cible-substrat d (cm)	5 – 8
Type de substrat	Verre

Tableau IV.2 : Paramètres de dépôt des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique.

Notons qu'après chaque introduction des substrats dans l'enceinte, une mise sous vide poussé puis une prépulvérisation de 10 minutes ont été systématiquement effectuées afin de désorber les espèces contaminantes, telles que les molécules d'eau et les carbonates, qui ont tendance à s'adsorber à la surface de la cible et ainsi modifier les paramètres de dépôt.

III. Influence des paramètres d'élaboration sur la vitesse de dépôt

Nous avons utilisé deux distances cible-substrat et deux pressions d'argon, soit quatre conditions différentes pour chacune des cibles. Le Tableau IV.3 rassemble les vitesses de dépôts obtenues dans les différentes conditions pour les cibles céramiques CuFeO₂:Mg et CuCrO₂:Mg.

CuFeO₂:Mg	<i>P = 0,5 Pa</i>	<i>P = 2 Pa</i>
<i>d = 5 cm</i>	12,8	11,7
<i>d = 8 cm</i>	6,2	4,8
CuCrO₂:Mg	<i>P = 0,5 Pa</i>	<i>P = 2 Pa</i>
<i>d = 5 cm</i>	8,7	8,5
<i>d = 8 cm</i>	4,6	3,4

Tableau IV.3 : Vitesse de dépôt ($nm.min^{-1}$) des couches minces.

Globalement, les vitesses de dépôt à partir de la cible CuCrO₂:Mg sont plus faibles que celles obtenues à partir de CuFeO₂:Mg, du fait de la moindre densification de la cible.

Pour une distance cible-substrat donnée, l'augmentation de la pression n'entraîne pas de variation majeure de la vitesse de dépôt. Au contraire, à pression constante, la vitesse de dépôt est divisée par deux lorsque la distance cible-substrat augmente. Le faisceau de pulvérisation peut être schématiquement représenté par un cône. Ainsi, à faible distance cible-substrat (c'est-à-dire proche du sommet du cône), le nombre de particules par unité de surface est plus important qu'à grande distance, d'où une plus grande vitesse de dépôt à 5 cm qu'à 8 cm.

C. Dépôts élaborés à partir de la cible $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$

Après avoir élaboré dans les quatre conditions de dépôt choisies les couches minces, nous avons caractérisé leur microstructure et structure, analysé leur composition chimique, et étudié leurs propriétés optoélectroniques.

I. Caractérisations physico-chimiques des couches minces brutes

I.1. Microstructure des couches minces brutes

Généralement, les propriétés physiques des couches minces sont gouvernées par leur microstructure, qui dépend elle-même des conditions de dépôt^{5, 6, 7, 8, 9}. L'étude de la microstructure des couches minces a été effectuée grâce à des observations par microscopie électronique en transmission à haute résolution, microscopie à force atomique et microscopie électronique à balayage à effet de champ.

La Figure IV.3 présente les clichés en vue planaire de microscopie électronique en transmission à haute résolution de couches minces d'une épaisseur de 50 nm déposées directement sur des grilles de nickel carbonées. Les films élaborés à basse pression ne présentent aucun domaine cristallisé même à des échelles de l'ordre du nanomètre (Figure IV.3 - $P = 0,5 \text{ Pa} - d = 5 \text{ cm}$), tandis qu'à pression plus élevée, des domaines de l'ordre de 10 à 20 nm sont observés (Figure IV.3 - $P = 2 \text{ Pa} - d = 5 \text{ et } 8 \text{ cm}$). Par ailleurs, les micrographies des couches minces élaborées à 2 Pa laissent apparaître de petites zones blanches entre les grains, qui indiquent la présence d'une porosité intergranulaire⁹. Les pores observés mesurent quelques nanomètres. Notons que la distance cible-substrat ne semble pas influencer la microstructure des dépôts bruts.

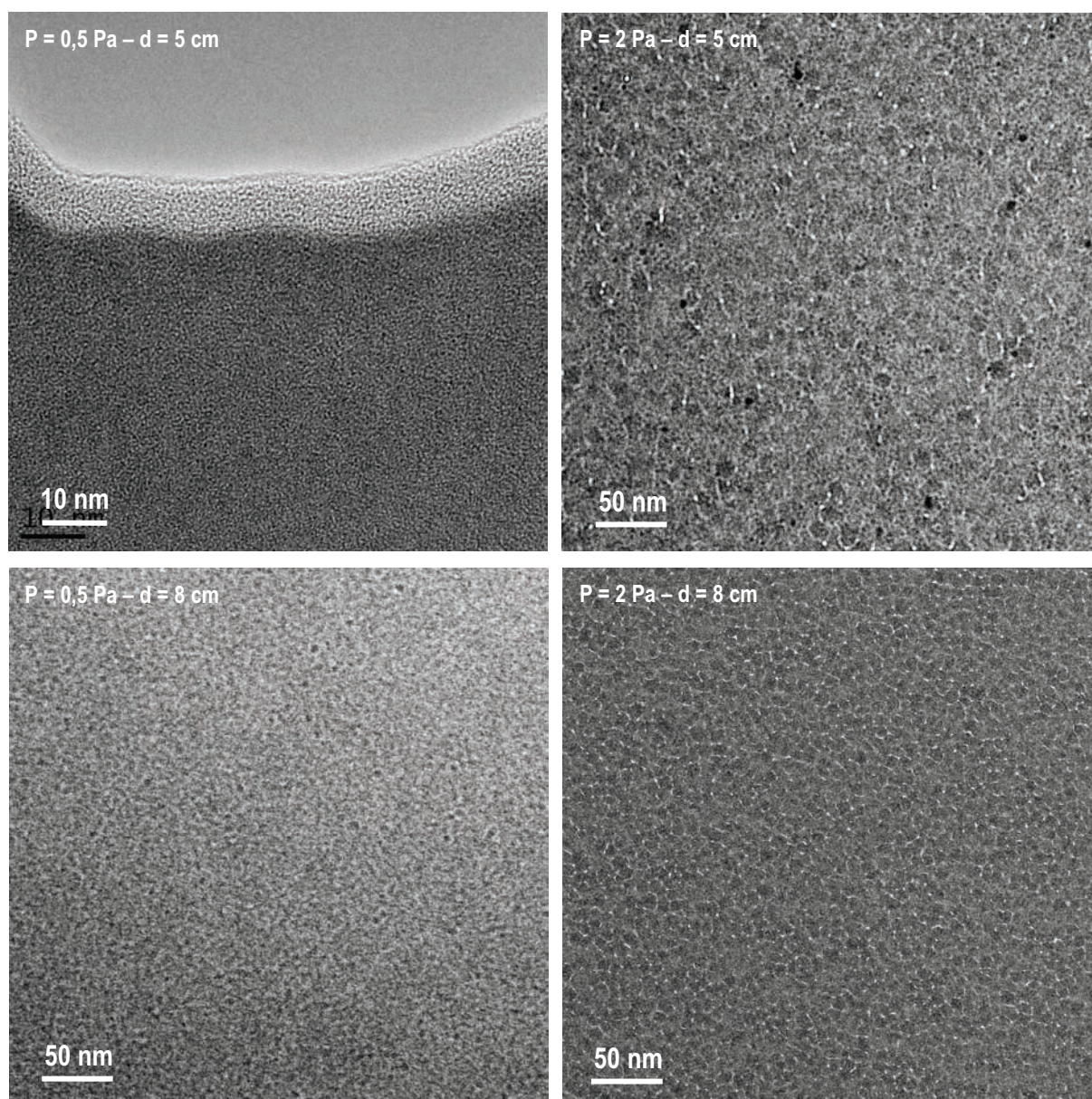


Figure IV.3 : Micrographies MET de dépôts bruts élaborés dans différentes conditions.

Seuls les dépôts élaborés à 2 Pa ont pu être clairement observés par microscopie à force atomique sous air. En effet, les couches minces déposées à basse pression sont très difficilement observables à cause de la trop faible rugosité de leur surface (limite de détection de l'appareil) ainsi que leur tendance à adsorber différentes espèces chimiques telles que des molécules d'eau ou des carbonates à leur surface, ce qui se traduit par une image peu stable et floue.

La surface d'échantillons de 300 nm d'épaisseur élaborés à 2 Pa a été observée par AFM. La Figure IV.4 montre une répartition homogène des grains de section circulaire de diamètre de l'ordre de 20 à 30 nm. Ces grains correspondent aux domaines cristallisés observés par MET, qui ont une taille de l'ordre de 10-20 nm. Cette différence de taille résulte de la

différence d'épaisseur des films observés : elle est de 300 nm pour l'observation par AFM tandis qu'elle est de 50 nm pour l'observation par MET. La rugosité de surface R_a peut également être déterminée par AFM. Les dépôts élaborés à 2 Pa ont une rugosité très faible, de l'ordre de 0,6 nm.

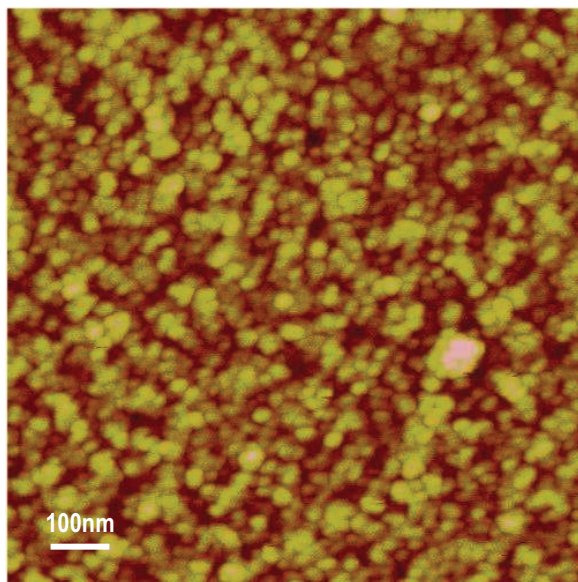


Figure IV.4 : Micrographies AFM d'un dépôt brut élaboré à $P = 2 \text{ Pa} - d = 5 \text{ cm}$.

Du fait de la faible rugosité des dépôts, l'observation en incidence normale de la surface des couches minces au microscope électronique à balayage à effet de champ est également très difficile. Grâce à une inclinaison de 45° , la tranche des couches a pu toutefois révéler le caractère polycristallin des dépôts. Les clichés MEB-FEG des dépôts bruts sont reportés à la Figure IV.5. Ces observations par MEB-FEG confirment que la distance cible-substrat n'influe pas sur la microstructure des dépôts bruts. Seule la pression a une influence sur cette dernière. Les échantillons élaborés à 0,5 Pa présentent une densité très forte. L'aspect diffus de la surface et de la tranche s'explique par la présence d'une couche de pollution qui est d'autant plus visible que la rugosité des films est faible. A plus forte pression ($P = 2 \text{ Pa}$), nous observons une microstructure plus colonnaire. Les dépôts présentent une microstructure moins dense que celle des films élaborés à 0,5 Pa. De plus, nous observons, en surface de la couche, des grains et une rugosité plus marquée, en accord avec l'observation faite par AFM.

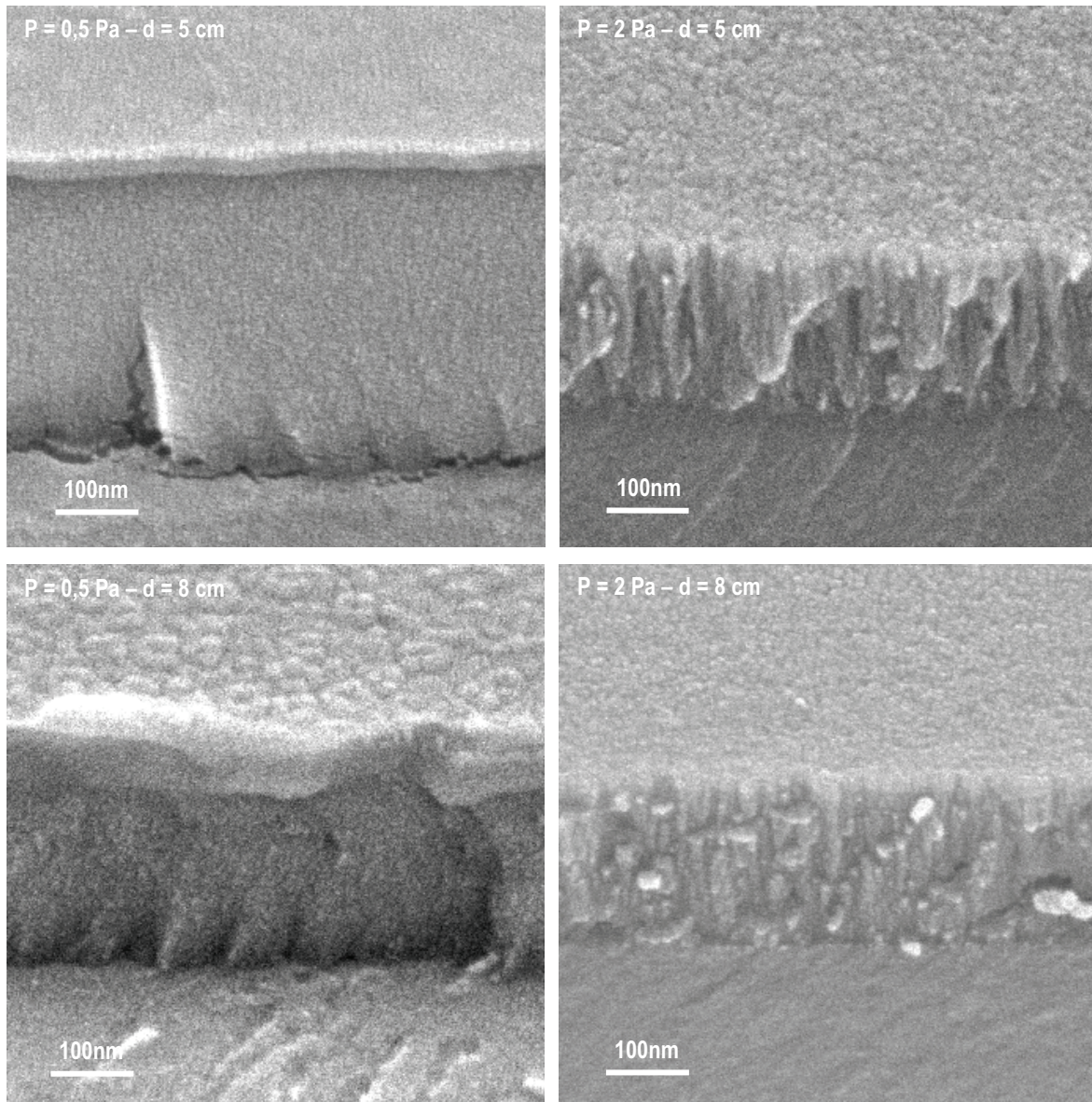


Figure IV.5 : Micrographies MEB-FEG de dépôts bruts élaborés dans les quatre conditions.

Pour résumer, les caractérisations réalisées par trois techniques de microscopie montrent que quelles que soient les conditions de dépôt, les couches minces brutes sont nanocristallines. Par ailleurs, la pression d'argon a une influence sur la microstructure des couches, contrairement à la distance cible-substrat. En effet, l'augmentation de la pression de 0,5 Pa à 2 Pa entraîne une augmentation de la rugosité et le passage d'un état très dense à un état un peu moins dense présentant une porosité intergranulaire. Des travaux antérieurs menés au laboratoire¹⁰ ont fait apparaître cette même évolution microstructurale qui suit le modèle de Thornton¹¹ selon lequel la microstructure de couches minces passe d'un état dense (type zone T) à un état poreux (type zone 1) lorsque la pression augmente.

I.2. Analyse chimique par microsonde électronique

Afin de déterminer la composition chimique des dépôts en sortie de bâti de pulvérisation, des dosages ont été effectués par des analyses à la microsonde électronique pour les quatre conditions de dépôt. Le dosage de l'oxygène est délicat par cette technique du fait de sa faible densité électronique et de la nature du substrat. Sur substrat de verre, le dosage de l'oxygène englobe l'oxygène présent dans la couche analysée mais aussi celui du substrat (SiO₂). Afin de doser précisément l'oxygène par cette technique, les analyses ont été réalisées sur des couches minces élaborées spécifiquement sur substrat de silicium préalablement nettoyé à l'acide fluorhydrique pour éliminer la couche oxydée de surface. Sur chaque échantillon, cinq mesures ont été effectuées afin de vérifier l'homogénéité. Les résultats présentés au Tableau IV.4 correspondent à la moyenne de ces cinq mesures pour chaque échantillon. L'écart maximal sur chaque pourcentage est de l'ordre de 0,1 %.

	<i>P = 0,5 Pa</i>		<i>P = 2 Pa</i>	
	<i>d = 5 cm</i>	<i>d = 8 cm</i>	<i>d = 5 cm</i>	<i>d = 8 cm</i>
Cu	26,8	27,0	29,6	29,0
Fe	22,9	23,4	24,8	23,1
Mg	0,8	0,8	0,7	0,7
O	49,5	48,8	44,9	47,2
Cu/(Fe+Mg)	1,13	1,12	1,16	1,22
(Cu+Fe+Mg)/O	1,02	1,05	1,23	1,12

Tableau IV.4 : Compositions chimiques en pourcentage atomique des dépôts bruts élaborés sur substrat de silicium obtenues par microsonde électronique.

Comme pour la microstructure, ces résultats montrent que la distance cible-substrat a peu d'influence sur la composition chimique des couches minces contrairement à la pression d'argon.

Dans tous les cas, le rapport Cu/(Fe+Mg) est supérieur à 1. Ceci suggère que les couches minces se sont enrichies en cuivre par rapport à la composition nominale de la cible. Comme nous l'avons vu précédemment (cf. chap. II - § A.II.2.b.), chaque élément possède un rendement de pulvérisation qui lui est propre. Ce rendement est défini comme étant le nombre d'atomes éjectés par particule incidente. Dans notre système, les atomes de cuivre, de fer et de magnésium ont des rendements de pulvérisation très différents. Par exemple, le bombardement de la cible par un ion Ar⁺ d'énergie 400 eV permet l'éjection d'un atome de fer contre 1,6 atome de cuivre (cf. chap. II – Figure II.5). Ces différences de rendement ont également été observées grâce à des simulations effectuées à l'aide du logiciel SRIM2008.

Ces simulations ont été obtenues en considérant le bombardement d'une cible de composition chimique $\text{CuFe}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ de densité théorique 5,55 par des ions argon ayant une énergie de 80 eV, correspondant à l'énergie déterminée à partir de la tension d'auto-polarisation mesurée lors du dépôt. Les rendements de pulvérisation et les énergies des atomes pulvérisés obtenus pour les atomes de cuivre, de fer, de magnésium et d'oxygène sont reportés dans le Tableau IV.5.

	<i>Atomes/ion</i>	<i>eV/atomes</i>
<i>Cu</i>	0,102	10,71
<i>Fe</i>	0,076	9,91
<i>Mg</i>	0,006	3,68
<i>O</i>	0,276	5,83

Tableau IV.5 : Rendements de pulvérisation (en atomes/ion) et énergies (en eV/atomes) des atomes de cuivre, fer, magnésium et oxygène éjectés lors de l'impact d'ions argon sur une cible de $\text{CuFe}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ simulé par SRIM2008.

Par ailleurs, la configuration magnétron amplifie le bombardement de la cible par les particules incidentes. Statistiquement, le nombre de particules de cuivre éjectées de la cible et condensées sur le substrat est alors plus important que pour le fer et le magnésium. Ceci engendre la non-stœchiométrie cationique $\text{Cu}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ observée au sein des couches élaborées. Cette non-stœchiométrie est de l'ordre de 12 % pour les dépôts élaborés à 0,5 Pa et tend à augmenter pour atteindre 19 % pour ceux réalisés à 2 Pa.

En ce qui concerne le rapport cations/anions, nous constatons que les couches élaborées à 0,5 Pa présentent un très léger déficit en oxygène (environ 3 %), alors que pour celles élaborées à 2 Pa, le déficit est plus important (15-20 %). Ceci indique que l'augmentation de la pression entraîne une sous-stœchiométrie en oxygène des dépôts par rapport à la cible. Les cations présents dans les couches ainsi élaborées présentent donc un état d'oxydation moyen inférieur à celui de la cible. Ce phénomène de "réduction" a déjà été observé par B. Mauvernay¹² et par H. Le Trong¹³. Il peut être expliqué de la manière suivante : lorsque la pression d'argon augmente, le bombardement de la cible devient plus important, provoquant un fort échauffement local des premières couches atomiques. La cible étant sous faible pression partielle d'oxygène, il se produit une réduction locale et partielle de l'extrême surface de la cible. De plus, à haute pression, le nombre de collisions des particules éjectées au cours du trajet entre la cible et le substrat est beaucoup plus important, ce qui entraîne une "thermalisation" plus importante des atomes d'oxygène qui sont plus légers que les atomes

métalliques. A forte pression, les atomes d'oxygène thermalisés et très mobiles auront plus tendance à être captés par le système de pompage que les espèces métalliques.

Notons, par ailleurs, que quelle que soit la pression d'argon, la faible quantité de magnésium dans les dépôts correspond bien à celle de la cible (0,75 %^{at}).

I.3. Analyses structurales

Les couches minces élaborées dans les différentes conditions de dépôt ont été caractérisées par diffraction des rayons X en incidence rasante. L'épaisseur de ces couches est de 300 nm. Les diffractogrammes correspondants sont reportés à la Figure IV.6.

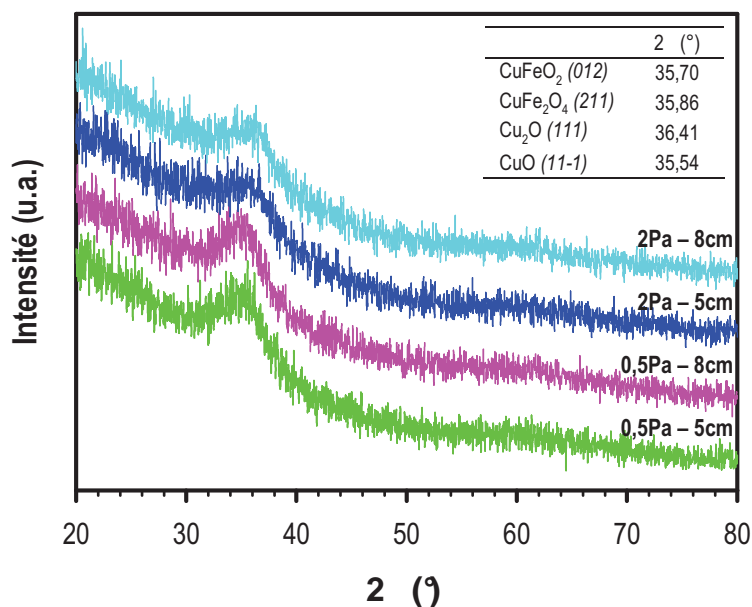


Figure IV.6 : Diffractogrammes de rayons X des films minces bruts élaborés dans les différentes conditions de dépôt à partir de la cible CuFeO₂:Mg.

Tous les dépôts bruts présentent des diffractogrammes de rayons X caractéristiques de matériaux nanocristallisés, c'est-à-dire sans pic de Bragg bien défini, confirmant les observations faites par microscopie. Notons que la pression d'argon, la distance cible-substrat et l'épaisseur des couches n'influencent en aucune façon l'aspect des diffractogrammes obtenus.

Toutefois, il apparaît, pour tous les diffractogrammes, un pic mal défini aux alentours de $2\theta = 35,5^\circ$. Ce pic pourrait correspondre au pic principal de tous les oxydes du système Cu-Fe-O, compte tenu des fortes valeurs de largeurs à mi-hauteurs FWHM (liées à la

nanocristallinité, à la faible taille de particules, au mode de diffraction en incidence rasante) et de la faible intensité des pics de diffraction (due à la nanocristallinité et au faible volume diffractant). Par ailleurs, la présence de cuivre métallique n'est pas détectée par cette technique. En effet, les deux raies principales du cuivre situées à $2\theta = 43,3^\circ$ pour la raie (111) et à $2\theta = 50,4^\circ$ pour la raie (200) ne sont observées pour aucun des diffractogrammes. La nature des phases présentes dans les couches minces brutes ne peut être déterminée par diffraction des rayons X sur ces échantillons bruts de dépôt. Toutefois, l'absence de cuivre métal dans les dépôts bruts semble indiquer que la pulvérisation cathodique en configuration magnétron de la cible $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$ n'entraîne pas la réduction du cuivre (I). En effet, dans le chapitre précédent, nous avons montré que le cuivre (I) est l'espèce qui se réduit le plus facilement dans CuFeO_2 (en accord avec le diagramme de phase du système Cu-Fe-O), se traduisant par la présence de cuivre métallique.

Bien que plus locale, la diffraction électronique est une méthode plus sensible que la diffraction des rayons X pour détecter une phase en faible proportion, car les facteurs de diffusion des électrons sont beaucoup plus importants que ceux des rayons X. Afin de déterminer les phases présentes dans les dépôts élaborés dans les quatre conditions, des analyses par diffraction électronique ont donc été effectuées. Pour cette étude, des échantillons d'une épaisseur de 50 nm ont été déposés directement sur des grilles de nickel carbonées. Les diagrammes de diffraction électronique caractéristiques des échantillons élaborés à 0,5 Pa et 2 Pa sont représentés à la Figure IV.7.

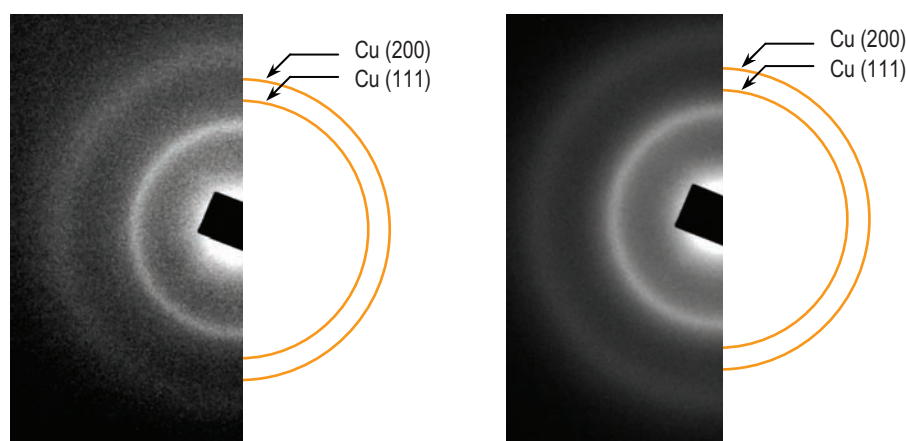


Figure IV.7 : Diffraction électronique des échantillons déposés à (a) $P = 0,5$ – $d = 5$ cm et (b) $P = 2$ Pa – $d = 5$ cm.

Les clichés de diffraction électronique présentent chacun deux halos diffus correspondant à $d_{hkl} \sim 2,5 \text{ \AA}$ et $d_{hkl} \sim 1,5 \text{ \AA}$, soit respectivement $2\theta \sim 36^\circ$ et $\sim 62^\circ$ avec $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1,54 \text{ \AA}$. Le halo le plus intense à $d_{hkl} \sim 2,5 \text{ \AA}$ correspond au seul "pic" visible en diffraction des rayons X (cf. Figure IV.6). Le second halo à $d_{hkl} \sim 1,5 \text{ \AA}$ observé par diffraction électronique n'est pas visible par DRX car cette technique est moins sensible que la diffraction électronique. Les deux anneaux sont caractéristiques de tous les oxydes du système Cu-Fe-O et aucune présence de cuivre ne peut être détectée par cette technique.

Finalement, ces deux techniques d'analyse par diffraction ne révèlent pas la présence de cuivre métallique dans les couches minces brutes. Pourtant, l'analyse chimique par microsonde montre que les dépôts à 2 Pa sont légèrement sous-stœchiométriques en oxygène comparativement à la cible. Or, dans ce système, la sous-stœchiométrie en oxygène à partir d'une phase delafossite entraîne l'apparition de cuivre métal. Des travaux passés et en cours au laboratoire^{3, 14} ont montré qu'un recuit post-dépôt permet de mettre en évidence la présence du cuivre métallique même si ce dernier n'est pas détectable en brut de dépôt par DRX et par DE.

La diffraction des rayons X ainsi que la diffraction électronique ne permettant pas l'identification des phases présentes dans les dépôts, il est donc nécessaire de réaliser des recuits post-dépôt.

II. Analyses structurales des couches minces traitées thermiquement

Afin de révéler la nature des phases présentes dans les couches minces, des recuits de cristallisation ont été réalisés. Les dépôts ont été traités thermiquement sous différentes atmosphères jusqu'à 450°C , en dessous de la température de ramollissement du substrat de verre ($\sim 500^\circ\text{C}$).

II.1. Dépôts recuits sous vide

Afin d'éliminer tout risque d'oxydation du cuivre (I) au cours du recuit de cristallisation, les films minces ont été traités sous vide primaire dynamique à 450°C . La Figure IV.8 représente les diffractogrammes de rayons X en incidence rasante des dépôts élaborés dans les quatre conditions, après recuit sous vide.

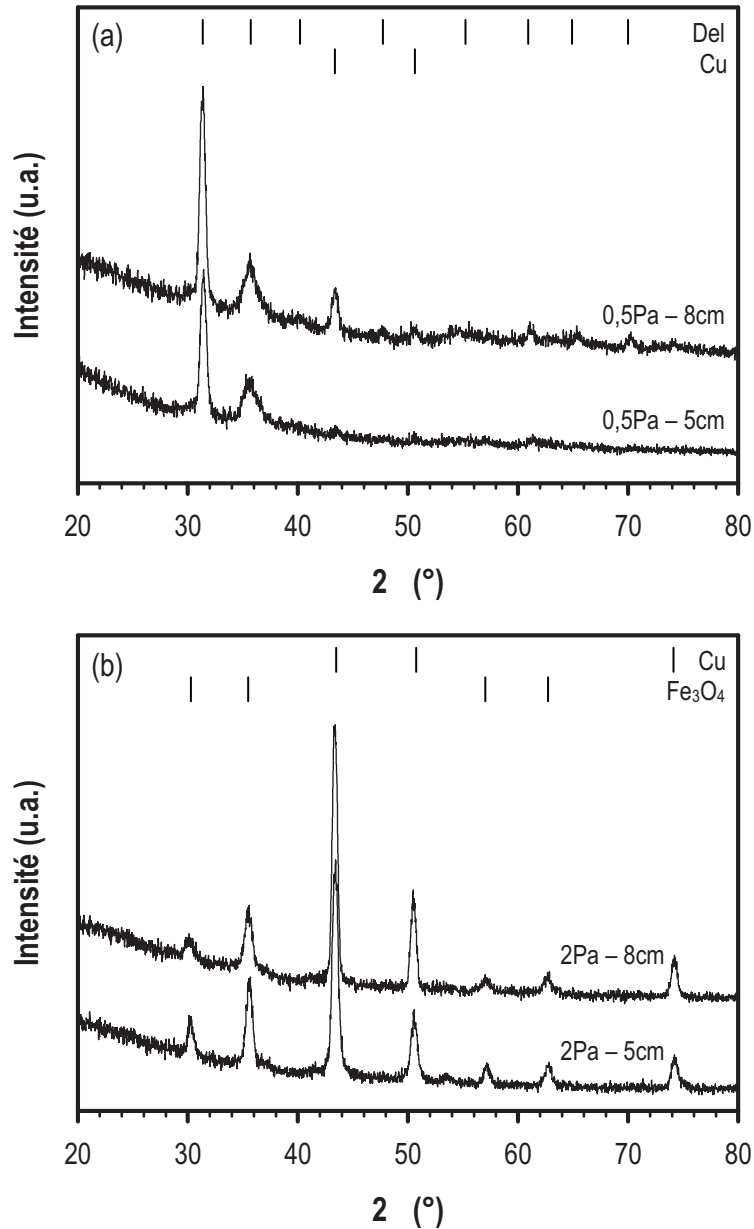


Figure IV.8 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante des couches minces élaborées à (a) 0,5 Pa et (b) 2 Pa après traitement sous vide à 450°C pendant 4 heures.

Après recuit sous vide, les dépôts élaborés à 2 Pa (Figure IV.8.b) sont constitués de deux phases : du cuivre métallique et une phase spinelle proche de Fe₃O₄, si l'on tient compte du diagramme de phase du système Cu-Fe-O et de nos résultats présentés dans le chapitre III, confirmant ainsi la perte d'oxygène lors du dépôt observée par microsonde électronique. Comme nous l'avons expliqué précédemment, cette perte d'oxygène est liée à la réduction de la cible et à la thermalisation des atomes d'oxygène. L'élaboration des dépôts à une pression d'argon de 2 Pa conduit à la formation de cuivre métallique et d'une phase spinelle, comme lors du traitement thermique à 700°C sous atmosphère réductrice N₂/H₂ (3,9 % de H₂). Ces conditions sont donc trop réductrices pour obtenir des dépôts de delafossite après recuit sous

vide. Avant recuit, aucune présence de cuivre métallique n'est visible par les techniques diffractométriques car le cuivre est en faible quantité et ses grains sont nanométriques.

Pour les couches minces élaborées à 0,5 Pa, l'analyse par diffraction des rayons X montre la présence des phases delafossite et cuivre. La présence de la phase delafossite indique que le traitement sous vide n'entraîne pas de perte d'oxygène importante, mais également que la perte d'oxygène au cours du dépôt est moins importante qu'à 2 Pa. A basse pression d'argon, le bombardement de la cible est moins intense. La réduction de la cible est ainsi évitée ou tout du moins minimisée.

Toutefois, la formation de cuivre métallique implique une perte d'oxygène au cours du dépôt, qui semble plus importante lorsque la distance cible-substrat augmente. Cette légère différence de perte d'oxygène entre ces deux conditions confirme celle déjà observée par microsonde électronique (Tableau IV.4).

Par ailleurs, ces phases ne sont pas bien cristallisées. Pour certains dépôts, l'analyse par DRX après recuit sous vide révèle uniquement la formation des oxydes simples Cu_2O et Fe_3O_4 . Dans ce cas, un temps de traitement plus long est nécessaire afin de faire diffuser les différentes espèces présentes dans la couche et ainsi de favoriser la formation de l'oxyde mixte. De plus, nous observons sur la Figure IV.8.a que les raies caractéristiques de la delafossite n'ont pas les intensités attendues : la raie la plus intense étant la raie (006) à $2\theta = 31,2^\circ$ alors que ce devrait être la raie (012) à $2\theta = 35,7^\circ$. La phase delafossite présente donc une orientation préférentielle très marquée selon l'axe [001], qui confirme les difficultés de cristallisation de ces dépôts.

Nous pouvons remarquer que les variations de la pression et de la distance cible-substrat à température permettent d'obtenir des phases habituellement obtenues à 1000°C et sous différentes pressions partielles d'oxygène.

D'après l'analyse chimique par microsonde électronique, la teneur en oxygène des couches minces déposées à 0,5 Pa est assez proche de celle attendue pour que la phase delafossite soit formée. Cependant, dans ces conditions, la distance cible-substrat a une influence sur la perte d'oxygène lors du dépôt, impliquant la présence ou non de cuivre métallique observée après cristallisation sous vide. En conséquence, les meilleures conditions pour obtenir la phase delafossite sont $P = 0,5 \text{ Pa}$ - $d = 5 \text{ cm}$. Toutefois, cette phase présente une orientation préférentielle marquée selon l'axe [001] et reste mal cristallisée.

Par ailleurs, les conditions de pulvérisation à 2 Pa sont trop réductrices pour obtenir des ions Cu^+ , empêchant ainsi la formation d'une phase delafossite. Néanmoins, le diagramme de phase du système Cu-Fe-O montre que la phase delafossite peut être obtenue en oxydant les phases cuivre métallique et spinelle Fe_3O_4 . Nous avons alors tenté d'obtenir la phase delafossite en traitant thermiquement sous air les dépôts bruts élaborés à 2 Pa.

II.2. Dépôts recuits sous air

L'analyse par diffraction des rayons X des couches élaborées à 2 Pa et recuites sous air à 450°C pendant 4 heures, présentée à la Figure IV.9, révèle la présence des phases ténorite et spinelle. Cette dernière a une composition proche de $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ avec $x = 1$, en accord avec le diagramme de phase du système Cu-Fe-O (cf. chap. III – Figure III.9) mais surtout suite aux travaux de Mugnier et al.¹⁵. Ces deux phases indiquent la présence d'ions Cu^{2+} . Lors du recuit sous air, le cuivre métallique s'oxyde donc directement en Cu^{2+} . Par conséquent, le traitement thermique à 450°C pendant 4 heures sous air est trop oxydant et la formation de la phase delafossite CuFeO_2 est impossible dans ces conditions.

Après recuit sous air, l'analyse par DRX indique que les dépôts élaborés à 0,5 Pa sont composés de CuO. Une autre phase est probablement présente, mais n'est pas visible par DRX car elle doit être trop mal cristallisée pour donner des pics de diffraction identifiables. D'après le diagramme de phase du système Cu-Fe-O mais aussi les résultats obtenus à 2 Pa, cette phase devrait être de type spinelle CuFe_2O_4 .

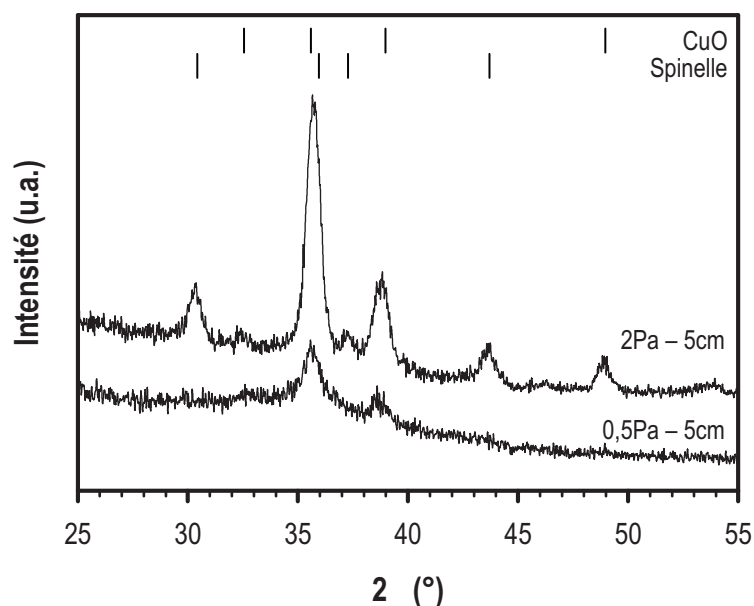


Figure IV.9 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante des couches minces élaborées à 0,5 Pa et 2 Pa après traitement sous air à 450°C pendant 4 heures.

La phase spinelle est observable à 2 Pa car avant l'oxydation, une phase spinelle Fe_3O_4 est déjà présente dans le dépôt. Au cours du recuit sous vide, la phase spinelle cristallise et s'enrichie en Cu. Au contraire, à basse pression, avant recuit sous air, aucune phase spinelle n'est présente dans les dépôts. Dans ce cas, lors du recuit sous air, les atomes doivent diffuser pour former la phase spinelle et former progressivement de petites cristallites. Ces différentes étapes nécessitent probablement plus de temps de recuit que pour les dépôts élaborés à haute pression, ce qui expliquerait l'absence de phase spinelle bien cristallisée pour les dépôts élaborés à 0,5 Pa recuits sous air.

III. Propriétés physiques des couches minces

III.1. Propriétés électriques

Les dépôts cristallisés sous vide à 450°C pendant 4 heures ont été caractérisés électriquement par mesures électriques quatre pointes à température ambiante. Le dépôt de delafossite $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ élaboré à 0,5 Pa – 5 cm présente une conductivité de l'ordre de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ avant recuit sous vide et atteint $3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ après. Cette augmentation est due à la cristallisation de la phase delafossite lors du recuit sous vide. En comparaison avec des couches de CuFeO_2 non dopées élaborées dans les mêmes conditions³, le dopage au magnésium augmente d'un ordre de grandeur la conductivité de ces phases. Toutefois, la conductivité des films minces recuits de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$, reste faible comparée à celle obtenue pour des échantillons massifs ($0,02 \text{ S.cm}^{-1}$) (cf. chap. III - § C.II.2.). Cette différence s'explique par le mauvais état de cristallisation du dépôt, malgré le recuit sous vide. La sous-stœchiométrie en oxygène des dépôts de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ (0,5 Pa – 5 cm) affecte aussi probablement la conductivité, étant donné qu'une sur-stœchiométrie en oxygène est favorable à la conduction des delafossites (cf. chap. I - § B.IV.3.).

Lorsque du cuivre métallique est présent dans les dépôts, la conductivité augmente très fortement. En effet, l'échantillon 0,5 Pa – 8 cm composé des phases delafossite et cuivre métallique présente une conductivité de 25 S.cm^{-1} . Cette conductivité est liée à la présence de cuivre en proportion significative et masque alors celle de la phase delafossite. Par ailleurs, les dépôts élaborés à 2 Pa contenant du cuivre métallique en grande quantité sont difficilement mesurables électriquement à cause de l'inhomogénéité des couches. La

conductivité peut varier de quelques dixièmes à quelques milliers de $S.cm^{-1}$, suivant la zone mesurée.

Le coefficient Seebeck de l'échantillon 0,5 Pa – 5 cm présentant la phase delafossite $CuFeO_2:Mg$ a été mesuré. La valeur obtenue est d'environ $+120 \mu V.K^{-1}$. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle de la littérature^{16, 17} qui est d'environ $+200 \mu V.K^{-1}$ sur échantillons massifs. Le signe positif confirme bien la conductivité de type p de nos films minces contenant la phase $CuFeO_2:Mg$.

Notons qu'il est impossible de réaliser des mesures d'effet Hall sur ce type de matériau car la valeur de sa mobilité de charge est trop faible (cf. chap. III - § B.IV.1.c.).

III.2. Propriétés optiques

Les mesures de transmission des couches minces dans le visible ont été effectuées sur des échantillons d'épaisseur de 300 nm. La transmission a été mesurée pour des longueurs d'onde comprises entre 350 nm et 800 nm (Figure IV.10).

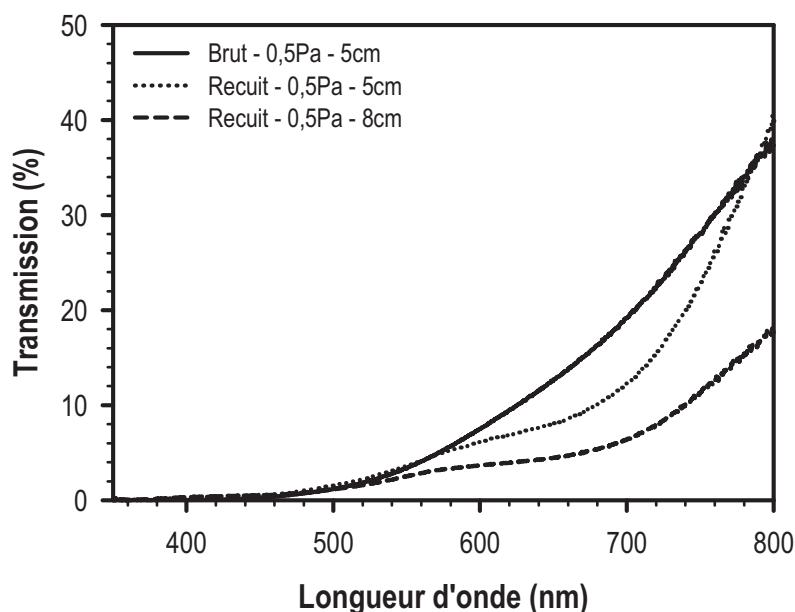


Figure IV.10 : Transmission dans le domaine du visible des dépôts bruts et recuits élaborés à 0,5 Pa, à partir de la cible $CuFeO_2:Mg$.

Les spectres des échantillons recuits, élaborés à 0,5 Pa présentent la même allure, caractéristique de la phase delafossite. La différence de transmission entre les deux échantillons s'explique par la quantité de cuivre métallique présent dans la couche. En

augmentant la distance cible-substrat de 5 cm à 8 cm, du cuivre métal apparaît dans les dépôts, ceci se traduit alors par une diminution de la transmission dans le visible. Lorsque le cuivre métal est la phase majoritaire, comme dans les dépôts élaborés à 2 Pa, la transmission dans le domaine du visible est très faible.

Par ailleurs, nous constatons que contrairement aux propriétés électriques, le recuit sous vide n'améliore pas, mais détériore la transmission des dépôts de delafossite (0,5 Pa – 5 cm) dans le domaine du visible. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux dépôts bruts élaborés à 0,5 Pa – 5 cm d'une épaisseur de 100 nm afin d'obtenir une meilleure transmission.

Les dépôts bruts de delafossite (0,5 Pa – 5 cm) ont une transmission trop faible dans le domaine du visible pour être utilisables comme TCO de type *p* ; toutefois, des mesures dans l'infra-rouge ont montré que la transmission de tels dépôts, d'une épaisseur de 100 nm, peut atteindre 80 %, pour des longueurs d'onde de 4 μm (Figure IV.11).

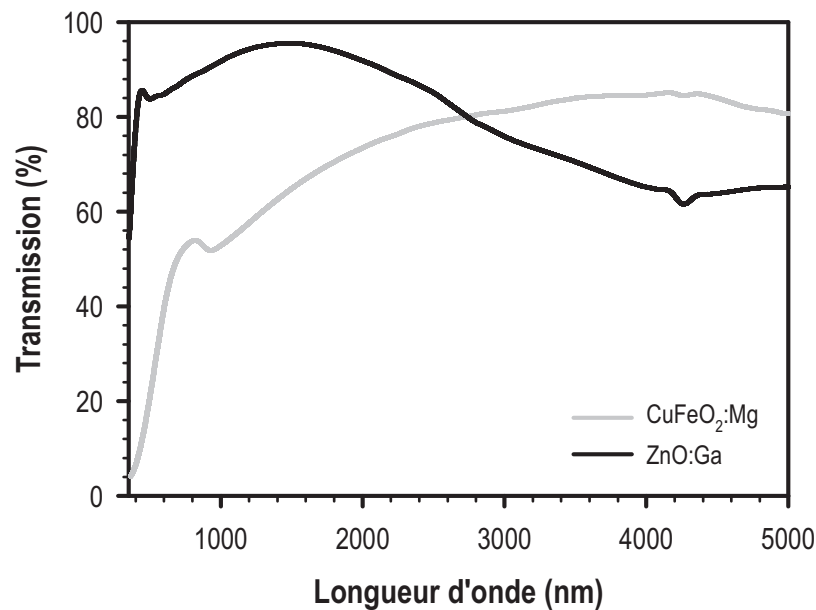


Figure IV.11 : Transmission dans le domaine du visible et du proche IR de dépôts de CuFeO₂:Mg et ZnO :Ga.

En comparaison, pour une couche de TCO de type *n* tel que ZnO:Ga, la transmission décroît vers les grandes valeurs de longueur d'onde. Cette différence peut s'expliquer avec la fréquence plasma. Les TCO de type *n* présentent une transparence limitée dans l'infrarouge qui est liée à la présence des électrons libres de conduction, conduisant à un seuil d'absorption (Ω_p , fréquence plasma) qui correspond à la longueur d'onde λ_p , de l'ordre de 2 μm , au-dessus

de laquelle la transmission s'annule. Dans le cas des TCO de type p , cette fréquence plasma existe également mais est décalée vers les grandes longueurs d'onde, du fait des variations de masse des porteurs de charge. La transmission du rayonnement infrarouge des TCO de type p est alors meilleure que celle des TCO de type n . La delafossite $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ peut donc être particulièrement intéressante pour les applications envisagées dans le domaine de l'IR (dispositif électrochrome dans l'IR ou appareillage militaire).

Les conditions de pulvérisation cathodique influencent grandement les phases obtenues à partir d'une cible $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$, aussi bien leur nature que leur structure ou leur microstructure. Afin d'obtenir la phase delafossite $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$, il est nécessaire d'élaborer les films minces à basse pression et faible distance cible-substrat. Dans notre étude, les meilleures conditions requises pour cela sont $P = 0,5 \text{ Pa}$ et $d = 5 \text{ cm}$. Les couches minces de delafossite élaborées ainsi présentent alors une conductivité de type p de l'ordre de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. La phase delafossite pourrait probablement encore être optimisée en diminuant la pression de dépôt ou en abaissant la distance cible-substrat. Cette étude a toutefois permis de montrer que le dopage au magnésium améliore les propriétés électriques de la delafossite. Par ailleurs, les couches $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ ont une transmission trop faible pour envisager de les utiliser en tant que TCO dans le visible mais pourrait être utilisées comme absorbeur dans le visible pour le photovoltaïque. De plus, ces matériaux ont une réelle potentialité comme TCO dans l'IR.

En outre, suite à l'étude sur poudres (cf. chap. III) qui a montré que les compositions riches en chrome ont un plus large domaine de stabilité et de meilleures propriétés physiques, nous nous sommes intéressés par la suite à l'élaboration et à la caractérisation de films minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$.

D. Dépôts élaborés à partir de la cible $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$

Afin d'améliorer la transmission dans le visible ainsi que la conductivité électrique des matériaux déposés, et suite aux études menées sur poudres, nous avons choisi d'élaborer des films minces de delafossite $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$. Nous avons montré dans le chapitre III que la substitution au chrome permettrait d'augmenter à la fois la conductivité mais également la transparence des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$. Par ailleurs, la phase $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ est beaucoup plus stable que $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ sous atmosphère réductrice et oxydante, ce qui nous laisse penser que l'élaboration de cette phase par pulvérisation cathodique radiofréquence sera probablement plus aisée que pour $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$, mais aussi que les propriétés électriques seront exaltées.

I. Caractérisations physico-chimiques des couches minces brutes

I.1. Microstructure

Tout comme les échantillons de la cible $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$, la microstructure des couches minces élaborées à partir de la cible $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ a été étudiée. Les observations de la microstructure des couches minces ont été effectuées par microscopie à force atomique et microscopie électronique à balayage à effet de champ.

L'observation par AFM des couches minces déposées à 0,5 Pa reste très difficile, du fait de la trop faible rugosité de leur surface ainsi que leur tendance à adsorber différentes espèces chimiques telles que des molécules d'eau ou des carbonates à leur surface.

Seuls les échantillons déposés à 2 Pa ont pu être correctement observés par AFM. La Figure IV.12 présente l'image AFM de la surface d'un échantillon de 300 nm d'épaisseur élaboré à $P = 2 \text{ Pa}$ – $d = 5 \text{ cm}$. Cette micrographie montre une répartition relativement homogène des grains sphériques de diamètre de l'ordre de 20 nm. La rugosité de surface R_a mesurée pour ces échantillons est très faible, de l'ordre de 0,8 nm.

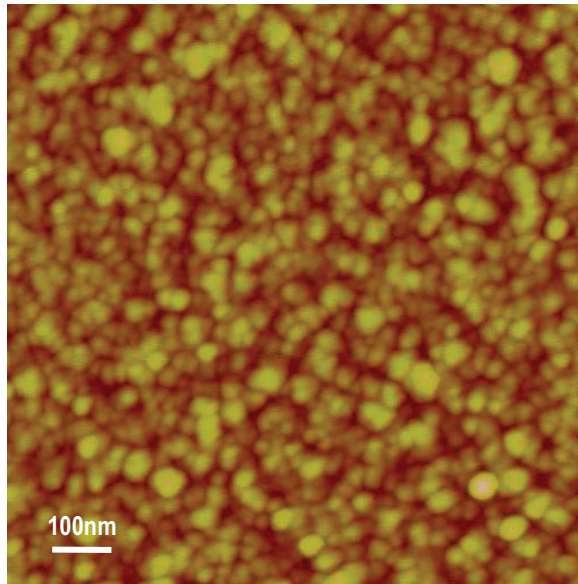


Figure IV.12 : Micrographie AFM d'un dépôt brut élaboré à $P = 2 \text{ Pa} - d = 5 \text{ cm}$.

La rugosité étant très faible, seules les vues transverses ont pu être analysées par MEB-FEG. Comme précédemment, la distance cible-substrat n'influence en rien la microstructure. La Figure IV.13 ne montre donc que deux clichés MEB-FEG caractéristiques des couches minces élaborées à 0,5 Pa et 2 Pa pour $d = 8 \text{ cm}$. L'observation de la section transverse des dépôts élaborés à 0,5 Pa (Figure IV.13.a) confirme que leur microstructure est très dense. A plus forte pression ($P = 2 \text{ Pa}$), nous observons une microstructure colonnaire comme pour les films $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$. Tous les films minces présentent une densité plus faible que celle des dépôts élaborés à 0,5 Pa.

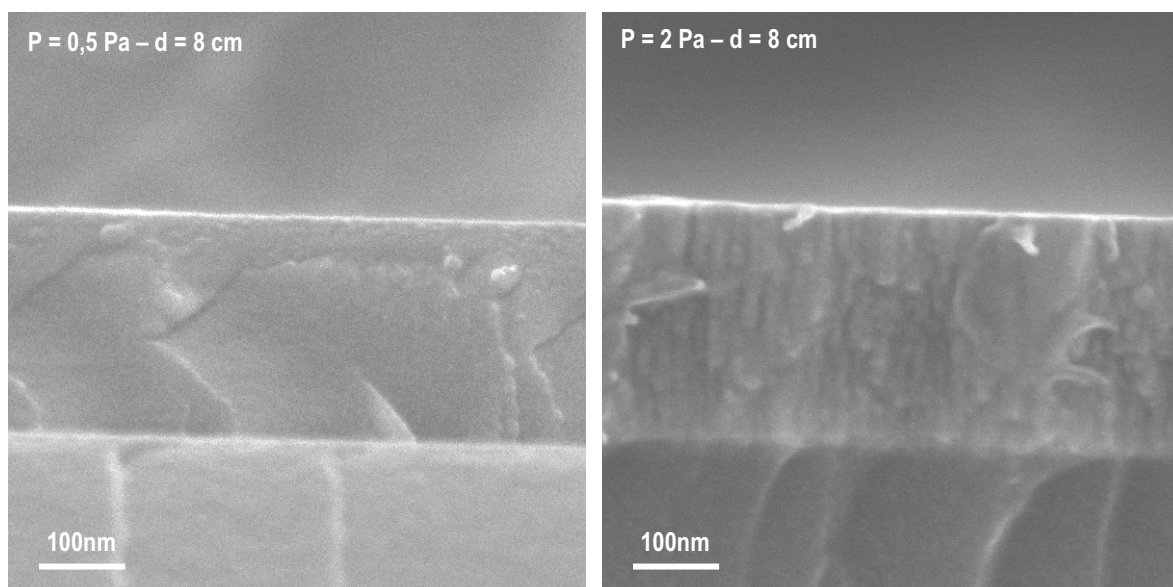


Figure IV.13 : Micrographies MEB-FEG des dépôts bruts élaborés dans les quatre conditions.

Finalement, pour toutes les conditions de dépôt, les couches minces brutes sont nanocristallines. Par ailleurs, ces observations amènent à la même conclusion que pour les couches minces élaborées à partir de la cible $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$: l'augmentation de la pression de dépôt de 0,5 Pa à 2 Pa entraîne une évolution de la microstructure suivant le modèle de Thornton selon lequel la microstructure de films minces passe d'un état dense (type zone T) à un état plus poreux (type zone 1) lorsque la pression augmente.

1.2. Analyses chimiques par microsonde électronique

Le dosage chimique des couches minces élaborées à partir de la cible $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ dans différentes conditions de dépôt a été effectué par des analyses à la microsonde électronique sur substrat de silicium, afin de pouvoir doser précisément l'oxygène. Les données des dosages chimiques sont reportées dans le Tableau IV.6. Comme précédemment, les résultats correspondent à une moyenne de cinq mesures et l'écart maximal pour chaque valeur est de l'ordre de 0,1 %.

	<i>P = 0,5 Pa</i>		<i>P = 2 Pa</i>	
	<i>d = 5 cm</i>	<i>d = 8 cm</i>	<i>d = 5 cm</i>	<i>d = 8 cm</i>
Cu	28,1	27,3	28,5	28,6
Cr	22,0	21,6	25,5	25,6
Mg	0,8	0,7	0,7	0,7
O	49,1	50,4	45,3	45,1
Cu/(Cr+Mg)	1,23	1,22	1,08	1,09
(Cu+Cr+Mg)/O	1,04	0,98	1,21	1,22

Tableau IV.6 : Compositions chimiques en pourcentage atomique des dépôts bruts élaborés sur substrat de silicium obtenues par microsonde électronique.

Comme pour les dépôts élaborés à partir de la cible $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$, la distance cible-substrat n'a pas d'influence significative sur la composition chimique des films.

Toutes les couches minces présentent un rapport $\text{Cu}/(\text{Cr}+\text{Mg})$ supérieur à 1. Cette non-stœchiométrie cationique s'explique, comme précédemment, par des rendements de pulvérisation différents des atomes de cuivre, chrome et magnésium, ainsi que par la configuration magnétron qui amplifie le phénomène. Ceci est confirmé par des simulations effectuées à l'aide du logiciel SRIM2008 en considérant le bombardement d'une cible de composition chimique $\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ de densité 5,22 par des ions argon ayant une énergie de 80 eV (Tableau IV.7).

Notons que ce rapport cationique est assez important pour les dépôts élaborés à 0,5 Pa (~ 20 %) et diminue sensiblement à plus haute pression (~ 8 %), contrairement à ce qui a été précédemment observé pour les films de CuFeO₂:Mg (cf. Tableau IV.4).

	<i>Atomes/ion</i>	<i>eV/atomes</i>
<i>Cu</i>	0,098	11,01
<i>Cr</i>	0,072	9,75
<i>Mg</i>	0,006	6,17
<i>O</i>	0,248	5,16

Tableau IV.7 : Rendements de pulvérisation (atomes/ion) et énergies (eV/atome) des atomes de cuivre, chrome, magnésium et oxygène éjectés lors de l'impact d'ions argon sur une cible de CuCr_{0,97}Mg_{0,03}O₂ simulé par SRIM2008.

D'autre part, le rapport cations/anions des dépôts élaborés à 0,5 Pa est égal à 1 aux incertitudes de mesure près, ce qui signifie que ces conditions n'entraînent aucune réduction de la cible lors de la pulvérisation. Au contraire, pour des pressions de dépôt plus élevées (P = 2 Pa), les couches minces présentent un déficit en oxygène important, qui s'explique de la même manière que précédemment, c'est-à-dire par une réduction locale et partielle de la cible et une thermalisation des atomes d'oxygène. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus pour CuFeO₂:Mg.

En résumé, les dépôts élaborés à 0,5 Pa ont la stœchiométrie en oxygène nécessaire à l'obtention de la phase delafossite. Toutefois, leur rapport cationique supérieur à 1 indique que des impuretés riches en cuivre devraient apparaître. Par ailleurs, les analyses chimiques indiquent que les dépôts élaborés à 2 Pa sont légèrement sous-stœchiométriques en oxygène par rapport à la cible et présentent un léger excès d'atomes de cuivre, ce qui pourrait se traduire par la présence de cuivre à l'état métallique.

I.3. Analyses structurales

Les analyses de diffraction des rayons X en incidence rasante caractéristiques des couches minces élaborées dans différentes conditions de dépôt sont représentées à la Figure IV.14.

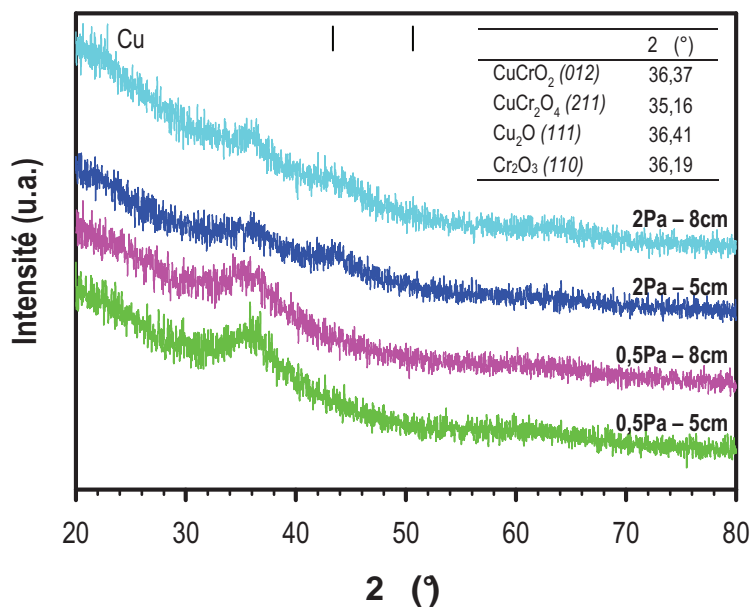


Figure IV.14 : Diffractogrammes de rayons X des films minces bruts élaborés dans différentes conditions de dépôt à partir de la cible $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$.

Les diffractogrammes obtenus ne présentent aucun pic de Bragg bien défini. Les dépôts bruts sont des matériaux amorphes ou nanocristallisés, ce qui confirme les observations faites en microscopie. Notons que la distance cible-substrat n'influence en rien l'aspect général des diffractogrammes, contrairement à la pression de dépôt. En effet, pour les faibles pressions d'argon, les diffractogrammes présentent un pic mal défini observé à $2\theta \sim 36^\circ$, pouvant correspondre au pic principal de tous les oxydes du système Cu-Cr-O. Ce même pic est également observé sur les diffractogrammes des films minces élaborés à 2 Pa. Cependant, un second pic apparaît à $2\theta \sim 44^\circ$, englobant le pic principal du cuivre métallique et/ou les pics secondaires précédemment évoqués. De ce fait, la nature des phases présentes dans les couches minces brutes ne peut être déterminée par cette technique. Toutefois, l'existence d'un deuxième pic plus marqué pour les échantillons élaborés à 2 Pa, laisse supposer que ces derniers contiennent plus de cuivre que leurs homologues préparés à 0,5 Pa.

II. Caractérisations des couches minces traitées thermiquement

Comme pour les dépôts élaborés à partir de la cible $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$, des recuits de cristallisation ont été effectués afin de déterminer les phases présentes dans les couches minces.

Afin de s'affranchir des problèmes d'oxydation, les dépôts bruts ont été traités thermiquement à 450°C sous vide. La Figure IV.15 représente les diffractogrammes de rayons X en incidence rasante des dépôts élaborés dans les quatre conditions. En accord avec les observations faites sur les dépôts bruts, deux cas distincts se présentent : les dépôts élaborés à 0,5 Pa et ceux élaborés à 2 Pa.

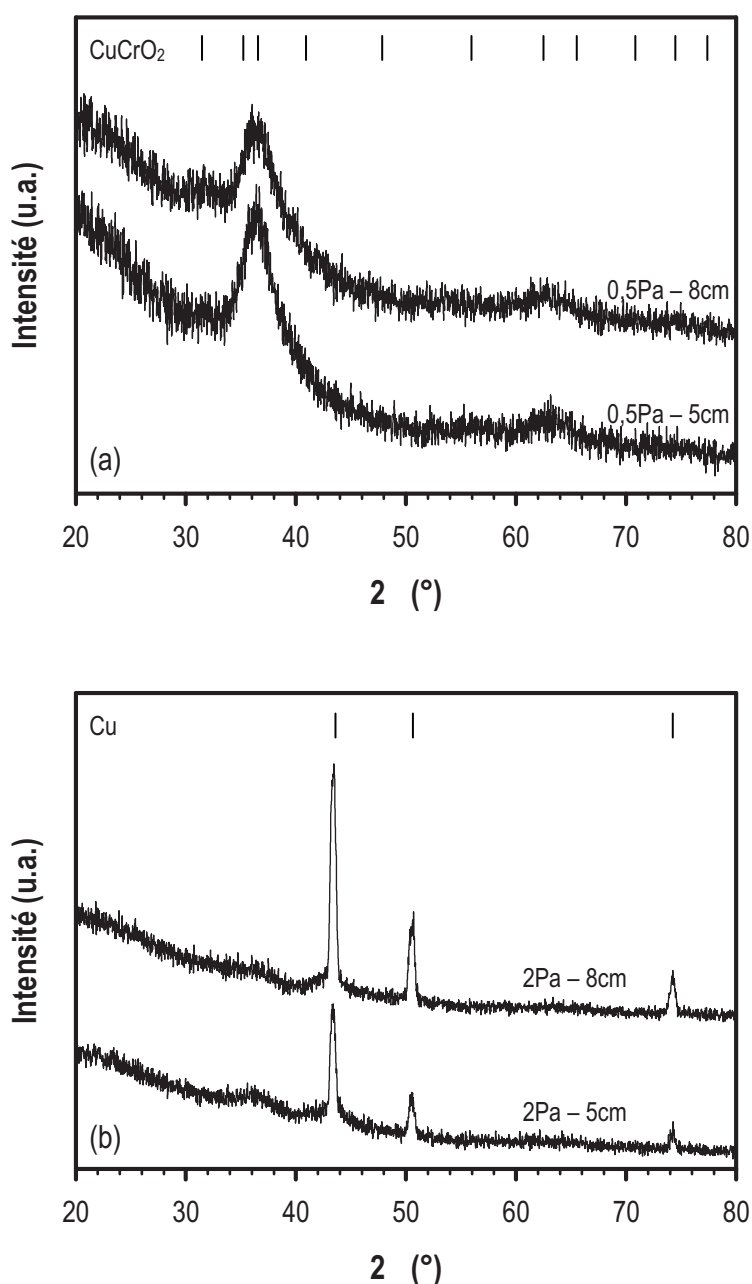


Figure IV.15 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante des couches minces élaborées à (a) 0,5 Pa et (b) 2 Pa après traitement sous vide à 450°C pendant 4 heures.

Après recuit sous vide, l'analyse par diffraction des rayons X des couches déposées à faible pression met en évidence la présence d'une phase delafossite. Les intensités des pics

observés sont en bon accord avec les intensités théoriques attendues de CuCrO_2 : la phase obtenue n'est donc pas orientée préférentiellement selon [001] comme dans le cas de CuFeO_2 . Aucune présence de cuivre métallique n'est par ailleurs observée. La stœchiométrie en oxygène correspond bien à celle attendue. La non présence de cuivre métallique indique également que le traitement sous vide n'entraîne pas de perte d'oxygène importante. Par ailleurs, les raies de diffraction de la delafossite sont mal définies et leur intensité reste très faible malgré le traitement de cristallisation. La résolution des pics ne permet pas de statuer sur la présence d'autres phases, comme un oxyde de cuivre par exemple.

D'autre part, les couches minces élaborées à 2 Pa sont composées majoritairement de cuivre métallique après recuit sous vide, confirmant le déficit en oxygène observé par microsonde électronique. Une autre phase à base de chrome est probablement présente mais n'est pas visible car elle doit être nanocristallisée voire amorphe. Ce résultat montre une fois encore la difficulté à cristalliser des oxydes contenant du chrome.

La phase delafossite ayant été obtenue à faible pression, nous allons nous intéresser, par la suite, plus particulièrement aux couches minces déposées à $P = 0,5$ Pa. Afin de mieux cristalliser la phase delafossite obtenue dans ces conditions, des recuits supplémentaires ont été effectués.

II.1. Influence de la durée

La Figure IV.16 représente les diffractogrammes d'une couches élaborée à $P = 0,5$ Pa – $d = 5$ cm traitée à 450°C sous vide pendant 4 h, 10 h, 20 h, 50 h, 100 h et 150 h.

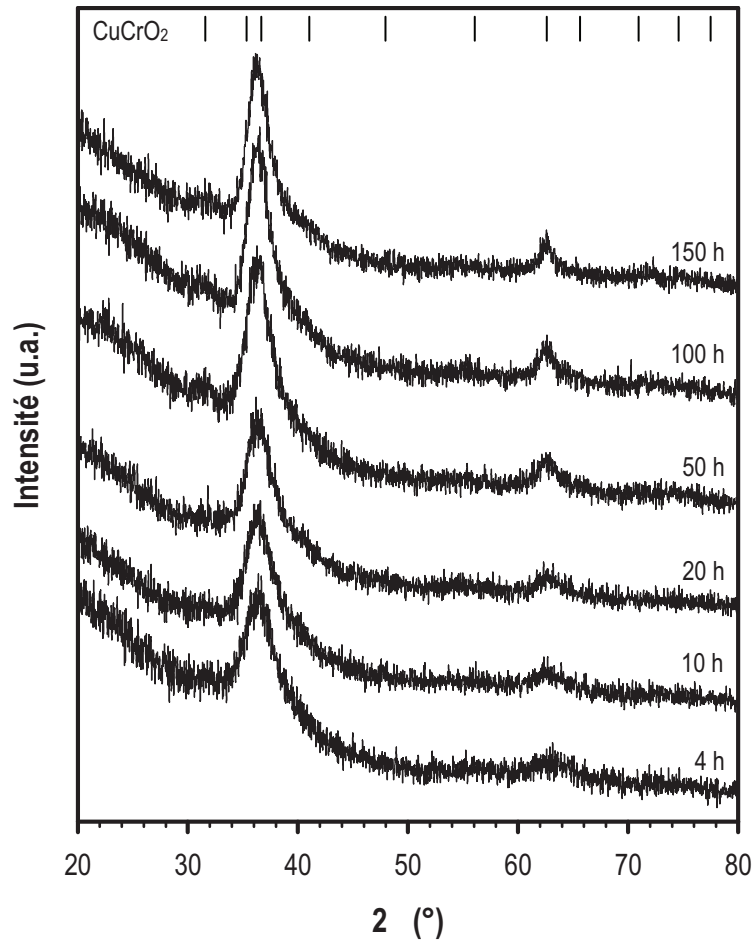


Figure IV.16 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante d'une couche mince (0,5 Pa – 5 cm) ayant subi des traitements de cristallisation successifs sous vide à 450°C.

Aucune autre phase n'apparaît, même après plusieurs dizaines d'heures à 450°C sous vide ; seule la phase delafossite est présente. Au cours de ces traitements, les pics (006) et (110) sont de plus en plus nets, tandis que le pic principal (012) de la delafossite s'affine progressivement. La largeur des pics de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractants de façon cohérente à l'intérieur des grains et de la présence de micro-contraintes qui sera ici négligée. La largeur des pics de diffraction est alors liée à la taille moyenne des domaines diffractants par la formule de Scherrer (équation 48) :

$$D_{hkl} = \frac{0,9}{H \cos} \quad (48)$$

- avec, D_{hkl} (nm) : taille moyenne des domaines diffractants
- (rad) : angle de Bragg (correspondant au plan (hkl) considéré)
- (nm) : longueur d'onde

H ou FWHM (rad) : largeur à mi-hauteur de la raie (hkl) corrigée selon $H = H_{\text{exp}} - H_{\text{inst}}$, où H_{exp} est la largeur à mi-hauteur du pic expérimental et H_{inst} l'élargissement instrumental déterminé à partir d'un composé standard ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Afin d'observer la croissance cristalline au cours des traitements thermiques, la taille moyenne des domaines diffractants a donc été calculée à l'aide de la formule de Scherrer, à partir du pic principal (012) de la phase delafossite. L'évolution de la taille des domaines diffractants est reportée à la Figure IV.17. Cette dernière augmente de 3,8 nm après 4 heures à 450°C à 5,7 nm après 150 heures, soit une augmentation de 50 %. Malgré cette augmentation après un long recuit à 450°C sous vide, les domaines diffractants sont encore très petits et la cristallisation de la phase delafossite $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ reste limitée.

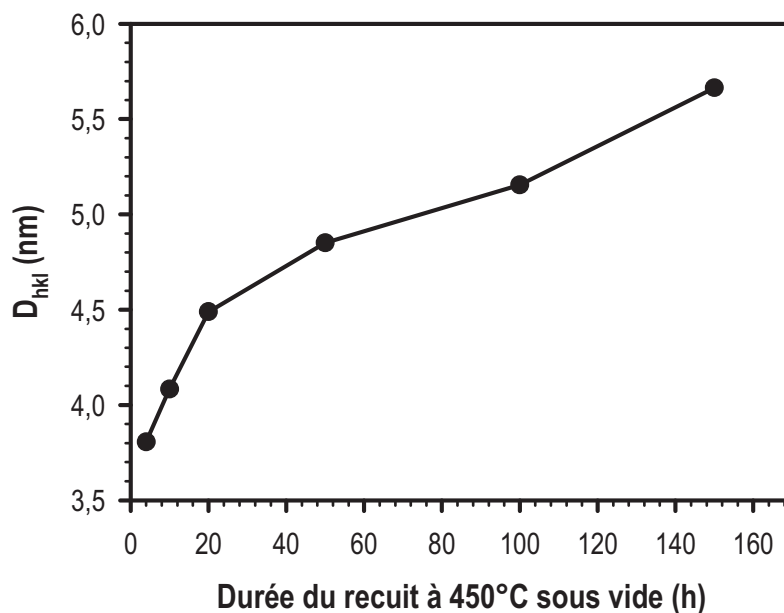


Figure IV.17 : Croissance de la taille moyenne des domaines diffractants pour un film élaboré à 0,5 Pa et recuit sous vide pendant des durées variables.

II.2. Influence de la température

Afin d'améliorer la cristallisation, des recuits à plus haute température ont été réalisés. La température de ramollissement des substrats de verre ordinaire (silice amorphe) se situant vers 500°C, il est impossible de recuire les dépôts au-delà de 450°C-500°C sans entraîner une détérioration importante de celle-ci. Pour permettre des recuits à plus haute température tout en conservant la possibilité de mesurer les propriétés optiques, nous avons choisi des substrats

de saphir (Al_2O_3). Ces substrats ont en effet une température de fusion très élevée, $\sim 2050^\circ\text{C}$ et ont l'avantage d'être transparents. Leur inconvénient majeur est cependant leur prix, qui leur interdit un certain nombre d'applications pratiques. Nous avons alors élaboré une couche mince sur substrat de saphir. Toutefois, le tube du four étant en Pyrex, nous avons été limités à une température maximale de 550°C . Des essais à plus haute température (jusqu'à 850°C) effectués dans un tube en quartz sont actuellement en cours.

La Figure IV.18 représente les diffractogrammes de rayons X en incidence rasante de cette couche traitée successivement à 450°C et 550°C . Chaque traitement thermique comporte un palier de 10 heures.

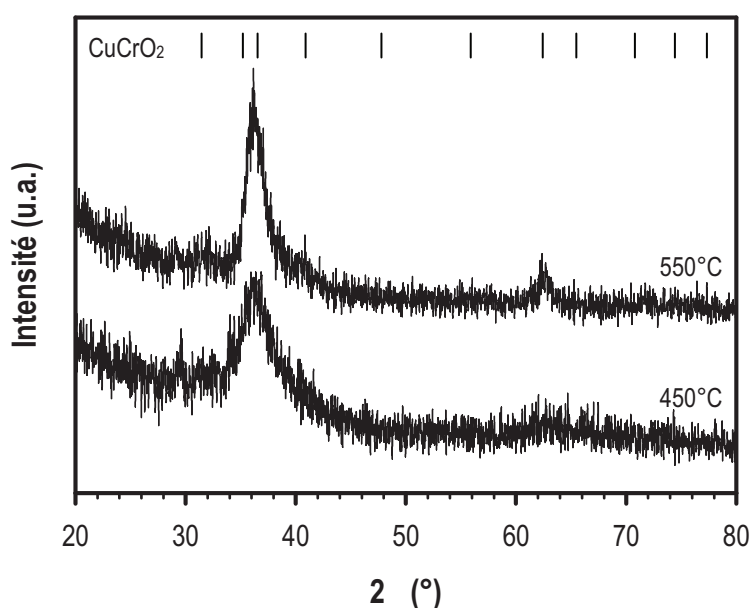


Figure IV.18 : Diffractogrammes de rayons X en incidence rasante d'une couche mince ($0,5 \text{ Pa} - 5 \text{ cm}$) ayant subi des traitements de cristallisation successifs sous vide à 450°C et 550°C .

Comme précédemment, la formule de Scherrer nous a permis de calculer la taille moyenne des domaines diffractants. La taille des domaines diffractants atteint près de 8 nm après 10 heures à 550°C . A cette température de recuit, la couche reste encore faiblement cristallisée. Dans la littérature, certains auteurs^{18, 19, 20} présentent des films minces de delafossite CuCrO_2 bien cristallisés ; cependant les températures d'élaboration et/ou de recuits utilisées sont de l'ordre de 800°C , bien supérieures aux nôtres.

III. Propriétés physiques des couches minces

III.1. Propriétés électriques

III.1.a. Conductivité

Les mesures des conductivités des couches minces ont été effectuées par mesures électriques quatre pointes à température ambiante. Les dépôts bruts de delafossite $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ ($P = 0,5 \text{ Pa}$) présentent une conductivité de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, soit deux ordres de grandeur de plus que pour les couches minces brutes de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$. Ceci confirme les valeurs trouvées sur les poudres et céramiques au chapitre III. En cristallisant la phase delafossite grâce à un recuit sous vide à 450°C pendant 4 heures, la conductivité atteint $0,08 \text{ S.cm}^{-1}$ et $0,04 \text{ S.cm}^{-1}$ pour les échantillons élaborés respectivement à $0,5 \text{ Pa} - 5 \text{ cm}$ et $0,5 \text{ Pa} - 8 \text{ cm}$. Comme attendu après l'étude de propriétés des poudres $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, la conductivité des couches minces $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ est plus élevée que celle des couches $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$. Les valeurs de conductivité que nous avons obtenues sont plus faibles que celles reportées dans la majorité des articles^{19, 21, 22, 23}. Notons, toutefois, que les températures de dépôt et/ou de recuit post-dépôt utilisées dans ces études sont bien supérieures à 450°C . Dans nos travaux, les dépôts sont élaborés à basse température ($T < 200^\circ\text{C}$) et la température des recuits de cristallisation n'excèdent pas 450°C . Nos dépôts présentent donc une faible cristallisation de nature à limiter la conduction électrique.

Afin d'observer l'influence de l'état de cristallisation des dépôts sur la conductivité, nous avons étudié l'évolution de la conductivité en fonction du temps de palier et de la température de recuit. Les mesures électriques quatre pointes à température ambiante ont été effectuées après chaque traitement thermique sur un échantillon élaboré à $0,5 \text{ Pa} - 5 \text{ cm}$.

La Figure IV.19 représente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la durée de palier du recuit sous vide à 450°C . Nous constatons sur cette figure que la conductivité augmente avec la durée de palier. Après 4 heures à 450°C , la conductivité est de $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ et elle atteint $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$ après 100 heures de palier. Le recuit étant réalisé sous vide, cette augmentation n'est en aucune façon liée à l'insertion d'atomes d'oxygène mais est uniquement due à la croissance cristalline. Lorsque la cristallisation des dépôts augmente, des défauts tels que des joints de grains disparaissent. La dispersion de charge diminue alors, entraînant une augmentation de la conductivité²¹.

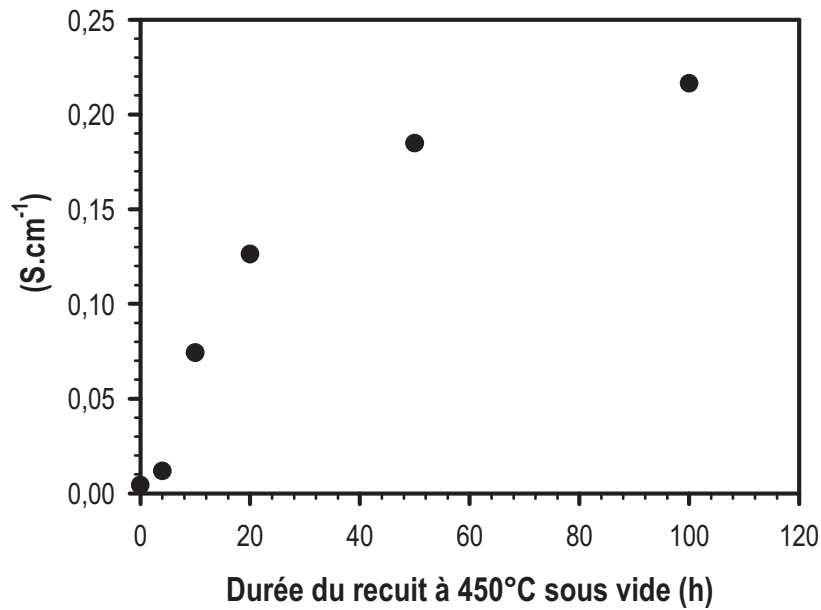


Figure IV.19 : Conductivité d'une couche mince (0,5 Pa – 5 cm) traitée successivement sous vide à 450°C pendant 4 h, 10 h, 20 h, 50 h et 100 h.

Des traitements thermiques d'une durée de 10 heures chacun ont été effectués à 450°C puis 550°C afin d'observer l'influence de la température du recuit sur la conductivité d'une couche de delafossite $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ élaborée sur substrat de saphir. La conductivité obtenue après recuit sous vide à 450°C pendant 10 heures est de $0,07 \text{ S.cm}^{-1}$. Après 10 heures supplémentaires de recuit à 550°C, la conductivité augmente jusqu'à $0,32 \text{ S.cm}^{-1}$, tandis que pour la même durée (20 heures) de recuit à 450°C, elle n'est que de $0,13 \text{ S.cm}^{-1}$. Cette différence de conductivité s'explique par une meilleure cristallisation de la phase delafossite. En effet, nous avons montré précédemment que la température a une influence plus grande sur la cristallisation de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ que la durée du palier. La taille des cristallites est plus importante après 10 heures de recuit à 450°C suivies de 10 heures à 550°C ($D_{\text{hkl}} = 4,5 \text{ nm}$) qu'après 20 heures à 450°C ($D_{\text{hkl}} = 7,8 \text{ nm}$).

	450°C	550°C
(S.cm^{-1})	0,07	0,32

Tableau IV.8 : Conductivité d'une couche mince (0,5 Pa – 5 cm) traitée successivement sous vide pendant 10 h à 450°C puis 550°C.

III.1.b. Type de porteurs

La mesure du coefficient Seebeck de l'échantillon de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ élaboré à 0,5 Pa – 5 cm après recuit sous vide à 450°C pendant 4 heures donne une valeur de $+170 \mu\text{V.K}^{-1}$. Le signe

positif du coefficient Seebeck prouve que la couche mince de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ a une conductivité de type p . De plus, cette valeur est proche de celles reportées dans la littérature^{18, 24, 25}, soit environ $+150\mu\text{V.K}^{-1}$.

En utilisant $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ comme couche p dans une jonction $p-n$, nous pouvons aussi démontrer le caractère p du matériau que nous avons élaboré. La façon la plus facile est de déposer la couche directement sur substrat conducteur de type n . Dans ce but, des films minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ ont donc été déposés sur des substrats de silicium dopé n , en respectant de schéma de la Figure IV.20. L'épaisseur des substrats de silicium est d'environ $285\mu\text{m}$. Les couches de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ d'une épaisseur de 300nm ont été élaborées à $P = 0,5\text{ Pa}$ et $d = 5\text{ cm}$. Un recuit a été réalisé sur l'un des échantillons afin de cristalliser la phase delafossite $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$. Ce recuit a été effectué à 450°C sous vide pendant 4 heures.

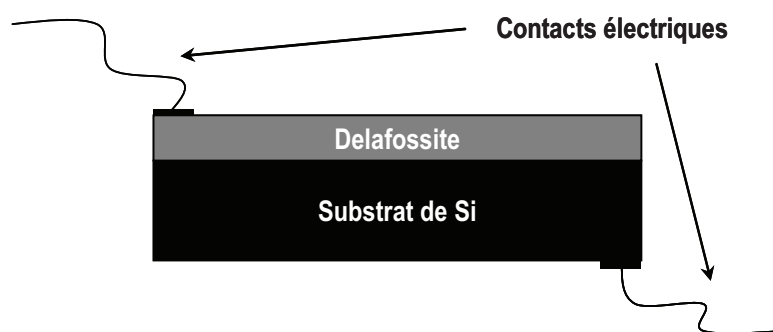


Figure IV.20 : Représentation schématique de la structure de l'hétérojonction $p\text{-CuCrO}_2:\text{Mg} / n\text{-Si}$.

Cette hétérojonction a été caractérisée par une mesure $I = f(V)$. Les courbes courant-tension caractéristiques de la jonction $p\text{-CuCrO}_2:\text{Mg} / n\text{-Si}$, avant et après recuit sous vide, sont présentées à la Figure IV.21.

Les propriétés de redressement de la jonction $\text{CuCrO}_2:\text{Mg} / \text{Si}$ sont clairement observées pour l'échantillon non recuit (Figure IV.21.a). La tension seuil de la jonction, qui correspond à la tension à partir de laquelle la diode commence à conduire, est observable à environ $0,2\text{ V}$. Le rapport courant direct / courant inverse est de 9 pour une tension de $\pm 1,5\text{ V}$. Ces caractéristiques typiques d'une jonction $p-n$ démontrent à nouveau le caractère semi-conducteur de type p de la couche de delafossite $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$.

Après un recuit à 450°C sous vide, la jonction $\text{CuCrO}_2:\text{Mg} / \text{Si}$ présente également un comportement redresseur, toutefois il est plus faible. En effet, le rapport courant direct / courant inverse est seulement de 2 pour une tension de $\pm 1\text{ V}$. Dans ce cas, non seulement le courant augmente dans le domaine direct mais ce phénomène est également observé dans le

domaine inverse. Le recuit sous vide améliore la cristallinité de la phase delafossite $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$, mais entraîne également une augmentation des défauts d'interface et des pertes électriques au niveau de la jonction $\text{CuCrO}_2:\text{Mg} / \text{Si}$. Ces défauts sont à l'origine de la dégradation de l'efficacité de la jonction $p\text{-}n^{26}$.

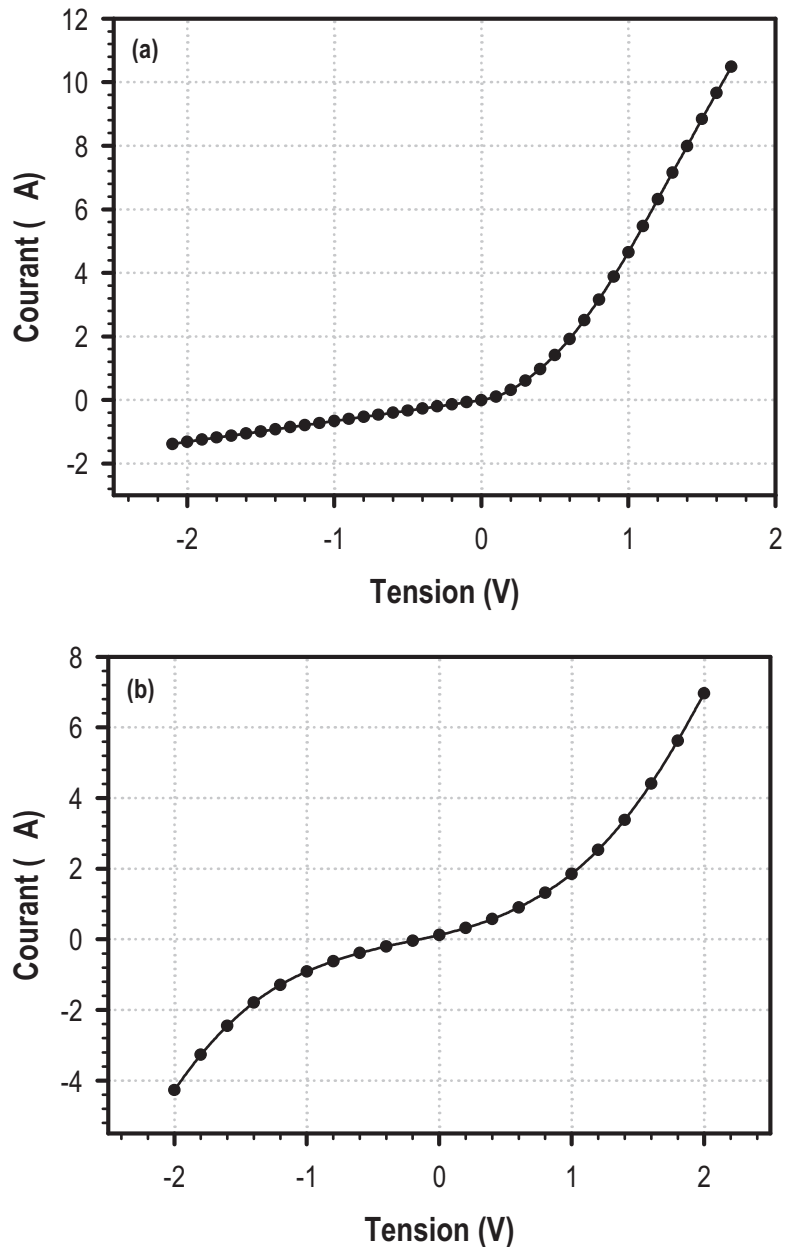


Figure IV.21 : Courbes courant-tension caractéristiques de l'hétérojonction $p\text{-CuCrO}_2:\text{Mg} / n\text{-Si}$ (a) avant recuit et (b) après recuit à 450°C sous vide pendant 4 heures.

Comme pour les dépôts de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$, les mesures d'effet Hall permettant de déterminer la nature des porteurs de charge ne sont pas réalisables. Toutefois, les mesures d'effet Seebeck ainsi que la fabrication de la jonction $p\text{-CuCrO}_2:\text{Mg} / n\text{-Si}$ prouvent que les couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ présentent une conductivité de type p . Le fait que la jonction

p -CuCrO₂:Mg / n -Si présente un effet diode permet également de démontrer qu'il est possible de fabriquer une jonction p - n à partir de CuCrO₂:Mg comme semi-conducteur de type p .

III.2. Propriétés optiques

III.2.a. Transmission dans le visible

Les mesures de transmission et de réflexion optique des couches minces dans le visible ont été effectuées sur des échantillons d'une épaisseur de 100 nm. La transmission a été caractérisée pour des longueurs d'onde comprises entre 350 nm et 800 nm (Figure IV.22).

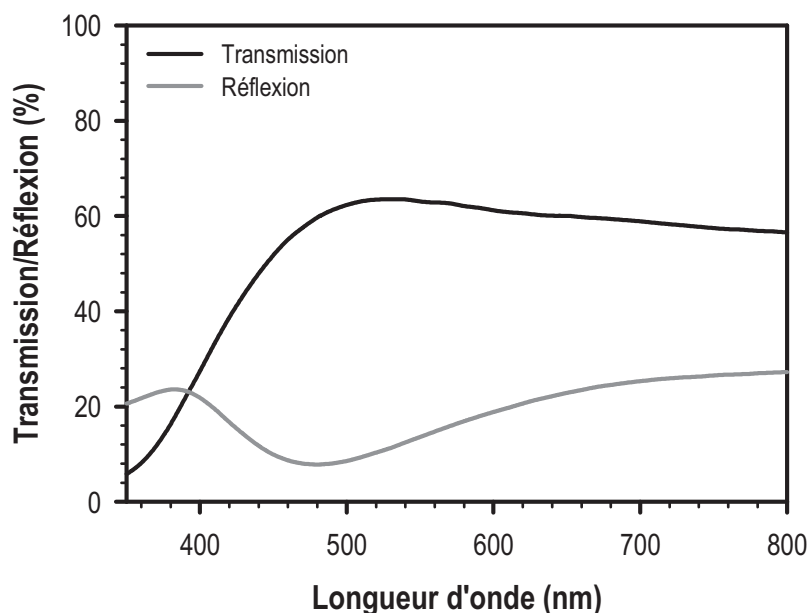


Figure IV.22 : Transmission et réflexion dans le domaine du visible de la couche mince 0,5 Pa – 5 cm élaborées à partir de la cible CuCrO₂:Mg, après recuit sous vide à 450°C pendant 4 heures.

Après recuit sous vide à 450°C pendant 4 heures, la transmission moyenne entre 500 nm et 800 nm des films minces déposés à 0,5 Pa est supérieure à 60 %. Malgré une température de recuit n'excédant pas 450°C, ces valeurs de transmission sont similaires à celles trouvées dans la littérature^{18, 21, 23, 24}. Notons que la distance cible-substrat n'a aucune influence sur la transmission (les courbes sont parfaitement superposables).

Le gap optique E_g des films minces peut être estimé à partir des spectres de transmission et de réflexion optique représentés à la Figure IV.22. Le coefficient d'absorption est calculé d'après l'équation suivante²⁷ :

$$= \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] / e \quad (49)$$

où R est la réflexion, T est la transmission et e est l'épaisseur de la couche. E_g peut alors être déduit de l'équation suivante ²⁸ :

$$(\hbar \nu)^2 = A(\hbar \nu - E_g) \quad (50)$$

où \hbar est la constante de Planck, ν est exprimé par c/λ , et A est une constante.

La courbe $(\hbar \nu)^2$ en fonction de l'énergie $\hbar \nu$ est représentée à la Figure IV.23 pour une couche mince de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ élaborée à 0,5 Pa – 5 cm et recuite à 450°C sous vide pendant 4 heures. Le gap E_g correspond à l'intersection entre la partie linéaire de la courbe et l'axe de l'énergie. Ainsi, le gap optique d'une couche de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ est égal à 3,3 eV. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature ^{18, 20, 21, 24}, qui sont de l'ordre de 3,1 eV.

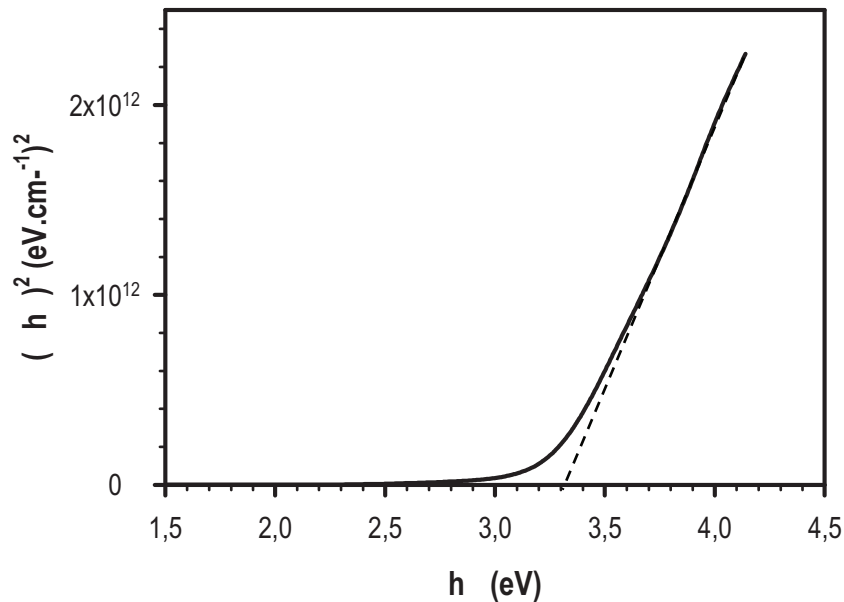


Figure IV.23 : Courbe $(\hbar \nu)^2$ en fonction de $\hbar \nu$ d'une couche mince de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ (0,5 Pa – 5 cm).

III.2.b. Influence de la température

Une étude a été menée sur l'évolution de la transmission en fonction de l'état de cristallisation du dépôt. Pour cela, une couche mince de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ d'une épaisseur de 300 nm a été déposée à 0,5 Pa – 5 cm sur substrat de saphir. Ce dépôt a ensuite été recuit sous vide pendant 10 heures à 450°C puis 550°C. Les spectres UV-visible obtenus pour le dépôt à l'état brut puis recuit sont représentés à la Figure IV.24.

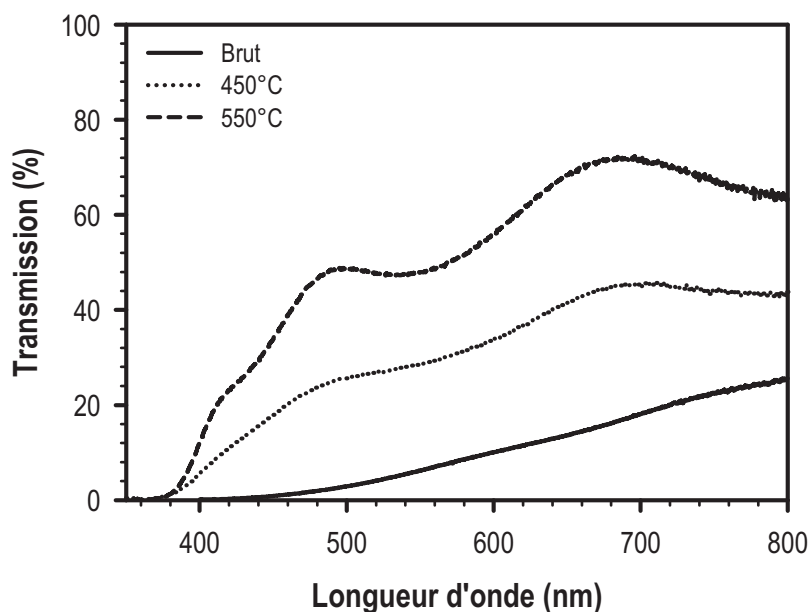


Figure IV.24 : Transmission dans le domaine du visible d'une couche mince 0,5 Pa – 5 cm, à l'état brut de dépôt, après recuit sous vide à 450°C puis 550°C.

Nous observons clairement une augmentation de la transmission sur tout le domaine du visible lorsque la température de recuit augmente. Après recuit sous vide à 550°C, la transmission atteint 49 % pour $\lambda = 500$ nm, et 72 % pour $\lambda = 700$ nm. Cette augmentation est due à une meilleure cristallisation du dépôt. Plus la température de recuit est élevée, plus le nombre de joints de grains dans le dépôt diminue. Or, les joints de grains entraînent la dispersion des photons²¹. Par conséquent, le nombre de photons transmis est plus important après un recuit à 550°C qu'à 450°C ou bien qu'à l'état brut de dépôt. Contrairement à $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$, le recuit sous vide améliore les propriétés optiques des films de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$.

Nous avons donc élaboré des dépôts d'une phase delafossite présentant une conductivité de type p de l'ordre de $0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et un gap optique de 3,3 eV, après recuit sous vide à 450°C

pendant 4 heures. Cette conductivité reste faible comparée à celle de TCO de type *n*. Néanmoins, nous avons montré la faisabilité de réaliser une jonction *p-n* à base de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$. Ce type de jonction n'est toutefois pas totalement transparente car constitué en partie de silicium d'une épaisseur de 285 μm . Il conviendrait donc d'associer la phase delafossite élaborée à un semi-conducteur transparent de type *n*. Notre choix s'est alors porté sur l'oxyde de zinc dopé au gallium, car outre une conductivité élevée et une grande transparence, le ZnO:Ga est non toxique et présente une grande stabilité chimique à long terme.

E. Vers des jonctions p-n transparentes

I. Dépôts de ZnO:Ga

Bien que l'ITO soit le TCO de type n le plus performant à ce jour, son utilisation dans les applications futures devrait décroître. Le prix de l'indium est limitant et sujet aux fluctuations rendant son utilisation incertaine pour l'industrie des écrans plats. Le marché de l'affichage étant en pleine expansion, les chercheurs travaillent donc intensivement afin de trouver des alternatives à l'ITO²⁹. L'oxyde de zinc est considéré par beaucoup comme le candidat le plus prometteur³⁰. Les ressources en zinc sont abondantes, et ZnO est peu cher et non toxique. Cependant, le ZnO présente deux inconvénients majeurs : il est moins stable chimiquement que l'ITO, et sa conductivité électrique est plus faible d'au moins un ordre de grandeur. Afin d'améliorer ses propriétés électriques et sa stabilité chimique, le ZnO est dopé. Toutefois, ces différentes propriétés peuvent être largement améliorées en dopant le ZnO par des éléments appropriés.

Le ZnO est généralement dopé par des éléments du groupe III (B, Al, Ga, In), du groupe IV (Si, Ge, Ti, Zr, Hf) et même des terres rares. La plupart de ces dopants contribue à l'amélioration des propriétés du ZnO pur. Dans cette étude, notre choix s'est porté sur le gallium du fait de son effet positif sur la conductivité électrique et la stabilité chimique (cf. chap. III - § A.IV.1.).

1.1. Elaboration de la cible

Une cible céramique de ZnO dopé à 2 %^{at} de gallium a été préparée à partir d'un mélange stoechiométrique de poudres commerciales de ZnO et Ga₂O₃. La cible ZnO:Ga a ensuite été fabriquée suivant le même protocole que les cibles céramiques de delafossite, c'est-à-dire :

- ✓ Ajout du liant organique au mélange de poudres,
- ✓ Mise en forme de la céramique dans une matrice de 10 cm de diamètre à l'aide d'une presse hydraulique sous une charge uniaxiale de 55 tonnes (68 MPa),
- ✓ Déliantage et frittage sous air de la cible suivant le cycle thermique présenté à la Figure IV.25.

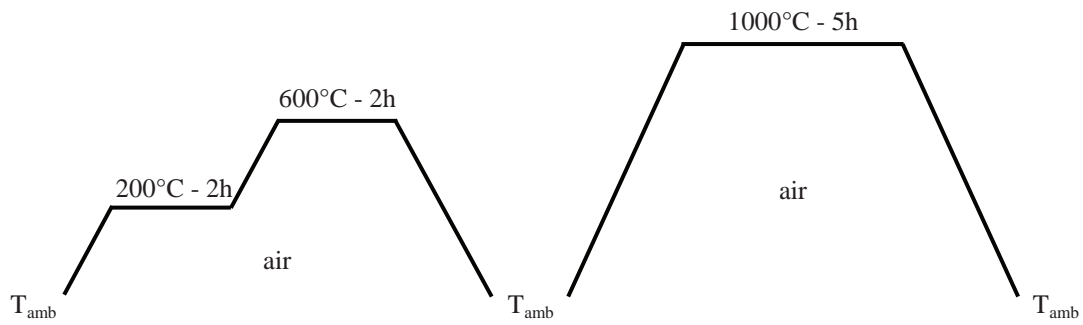


Figure IV.25 : Cycle de traitement thermique de déliantage et frittage de la cible ZnO:Ga.

L'analyse par diffraction des rayons X d'un disque témoin ayant suivi le même cycle de fabrication indique la présence d'une phase wurtzite pure (Figure IV.26). La densification de la cible ainsi frittée est d'environ 80 %.

1.2. Conditions de dépôt

Avant chaque dépôt, une pré-pulvérisation de la cible de 10 minutes a été systématiquement réalisée afin de désorber les espèces contaminantes, telles que les molécules d'eau et les carbonates, qui ont tendance à s'adsorber à la surface de la cible. Compte tenu des applications visées, toutes les couches minces ont été élaborées sur substrat de verre ordinaire à basse température avec une distance cible-substrat fixée à 5 cm. Le seul paramètre de dépôt que nous avons fait varier au cours de l'étude est la pression d'argon. Tous les paramètres utilisés sont listés dans le Tableau IV.9.

Cibles	ZnO:Ga
Magnétron	Oui
Densité de puissance (W.cm^{-1})	0,9
Pression d'argon P (Pa)	0,3 à 1,5
Distance cible-substrat d (cm)	5
Type de substrat	Verre

Tableau IV.9 : Paramètres de dépôt.

II. Caractérisations des dépôts de ZnO:Ga

II.1. Analyses structurales

La Figure IV.26 représente les diffractogrammes de la cible ZnO:Ga et d'un dépôt élaboré à 0,5 Pa caractéristique des dépôts de ZnO:Ga élaborés à différentes pressions.

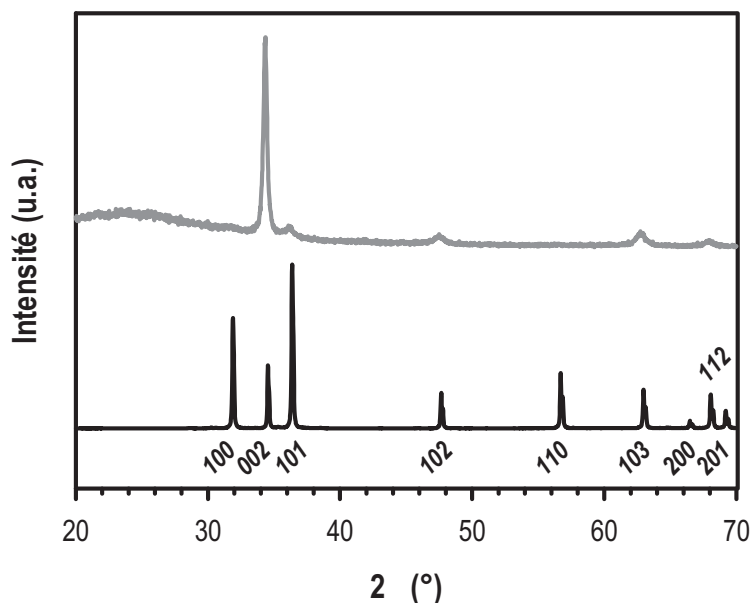


Figure IV.26 : Diffractogrammes de la cible ZnO:Ga (en noir) et d'une couche mince élaborée à 0,5 Pa (en gris).

L'analyse par diffraction des rayons X montre que pour toutes les pressions de dépôt, les films minces bruts de ZnO:Ga sont polycristallins, cristallisent dans une structure hexagonale de type wurtzite et présentent une orientation préférentielle très marquée selon l'axe [001], perpendiculaire au substrat, contrairement à la cible de pulvérisation qui présente des intensités de pic en accord avec les intensités théoriques attendues pour ZnO. Cette orientation préférentielle est assez fréquemment observée dans les dépôts de ZnO et peut être expliquée par le modèle "survival of the fastest"³¹. Dans ce modèle, il y est décrit que lors du dépôt, les cristallites peuvent croître plus rapidement dans une direction (dans notre cas, l'axe [001]) que dans les autres, cette différence de cinétique conduisant alors à une orientation préférentielle. Aucune présence de Ga₂O₃ n'est détectée par DRX, ce qui signifie que le gallium est bien inséré dans la maille hexagonale wurzite selon Zn_{0,98}Ga_{0,02}O.

La variation de la pression d'argon n'a aucune influence sur les paramètres de maille. Pour un film élaboré à 0,5 Pa d'une épaisseur de 300 nm, l'analyse des données de diffraction enregistrée en configuration Bragg-Brentano des rayons X par la méthode Rietveld nous

donne : $a = 3,271(7) \text{ \AA}$ et $c = 5,23(1) \text{ \AA}$. Ces résultats sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature ($a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,20 \text{ \AA}$)^{32, 33, 34}.

La taille des cristallites a été calculée d'après la formule de Scherrer à partir du pic de Bragg (002). Quelle que soit la pression de dépôt, la taille des cristallites est de l'ordre de 30 à 40 nm pour des couches minces de 100 nm d'épaisseur. Ces résultats sont confirmés par une analyse de surface par AFM qui indique une taille moyenne de 28 nm avec une dispersion de taille variant entre 14 et 43 nm. A titre d'exemple, le cliché AFM présenté à la Figure IV.27 montre une couche déposée à 1 Pa relativement homogène et lisse avec une rugosité de surface R_a de 2 nm.

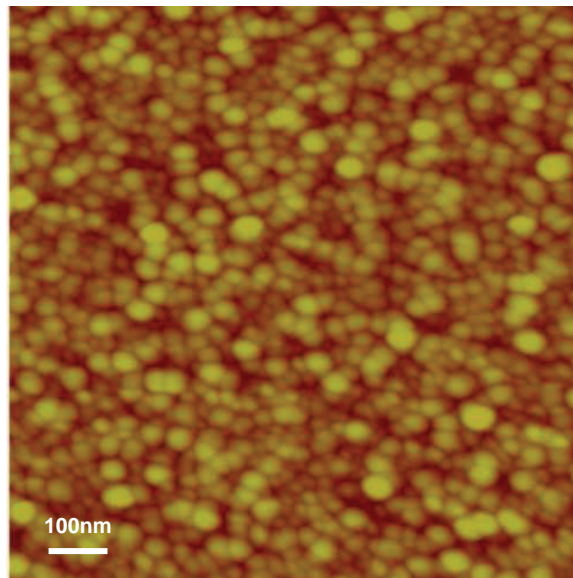


Figure IV.27 : Micrographies AFM d'une couche mince brute déposée à $P = 1 \text{ Pa}$.

La taille des cristallites déterminée par DRX correspond à la taille des cristallites dans la direction normale au substrat et mesurée à partir du pic (002). La mesure par AFM, quant à elle, donne la taille des cristallites dans le plan du substrat. D'après ces analyses par DRX et AFM, les cristallites semblent donc étirées comme des cylindres selon l'axe $[001]$ et tendent à prouver que la croissance du dépôt est de type colonnaire.

La Figure IV.28 présente les micrographies MET en section transverse d'un dépôt de 100 nm déposé à 0,8 Pa. La largeur des cristallites mesurée sur ce cliché est d'environ 40 nm, ce qui est en bon accord avec la diffraction des rayons X et la microscopie à force atomique. Le cliché MET en modes STEM en champ clair (Bright Field STEM) et champ clair classique

mettent en évidence cette structure colonnaire des films de ZnO:Ga (Figure IV.28.b). La croissance des domaines cristallins perpendiculaire au substrat sont cohérents avec l'orientation préférentielle caractérisée par DRX. Le cliché obtenu en champ sombre indique également que la taille des domaines cohérents diffractants semble croître avec l'épaisseur de la couche.

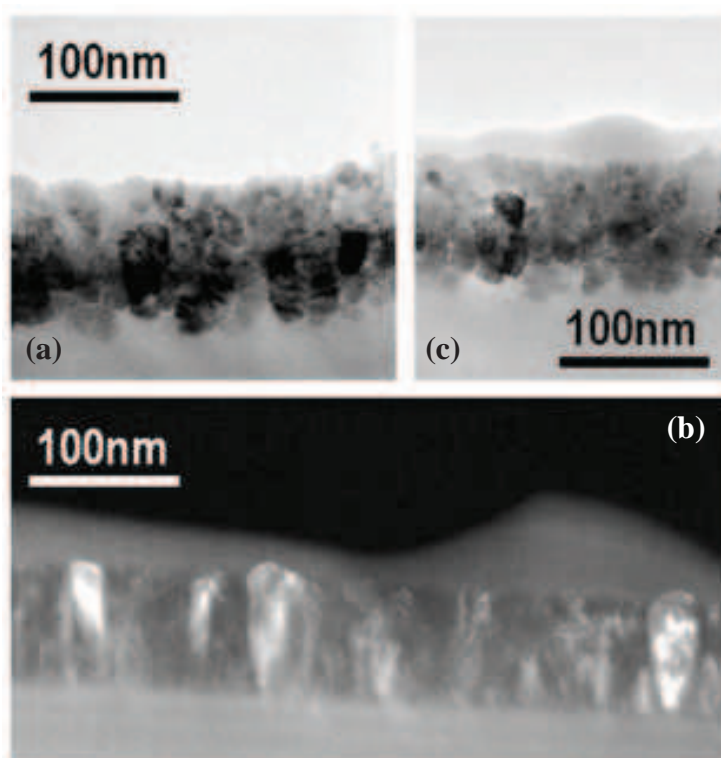


Figure IV.28 : Micrographies MET en section transverse d'un dépôt brut élaboré à 0,8 Pa en mode (a) champ clair, (b) champ sombre et (c) STEM en champs clair (Bright Field STEM).

La taille des cristallites ne variant pas significativement avec la pression de dépôt, nous avons choisi une pression de 0,8 Pa pour étudier les effets liés à l'épaisseur. Nous observons ainsi par DRX que lorsque l'épaisseur de la couche augmente de 125 à 405 nm, l'intensité du pic de diffraction (002) croît, ce qui est tout à fait normal. L'évolution de la taille des cristallites déterminée par DRX et MET en fonction de l'épaisseur du film est reportée à la Figure IV.29. Lorsque l'épaisseur du film augmente, la largeur à mi-hauteur observée devient plus étroite, passant de $\text{FWHM} = 0,337^\circ$ à $0,223^\circ$ en 2θ , ce qui correspond à une augmentation de la taille moyenne des cristallites de 35 à 60 nm. Cette variation de la taille des cristallites est en accord avec la micrographie MET en section transverse (Figure IV.28.b). Les domaines cristallins augmentent de 15 nm à l'interface film-substrat, à 38 nm à la surface de la couche. Au début du dépôt, il y a de nombreux centres de nucléation

sur le substrat et pour des courts temps de dépôt, de petites cristallites sont formées. En augmentant le temps de dépôt, autrement dit l'épaisseur, la taille des cristallites augmente. Ce mécanisme de croissance en "V" a déjà été rapporté dans des travaux antérieurs^{35, 36} par d'autres auteurs.

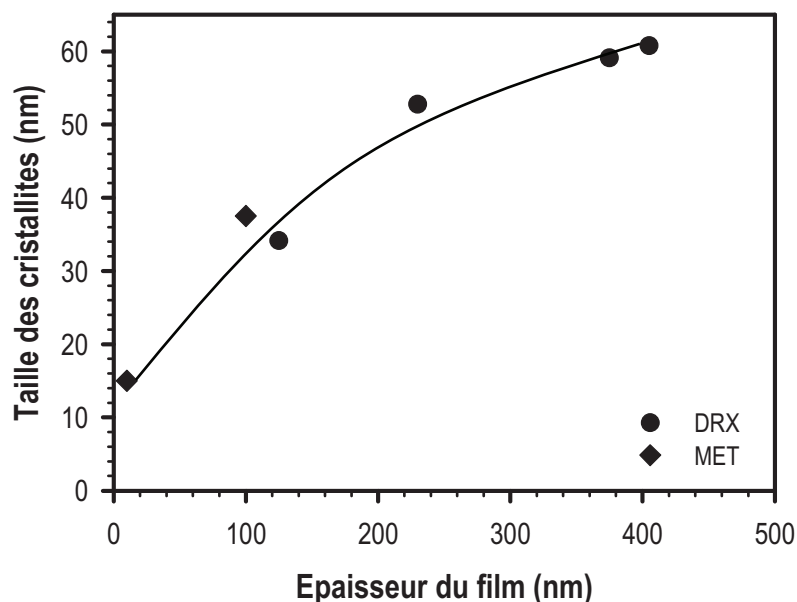


Figure IV.29 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur du dépôt, à une pression constante de 0,8 Pa.

II.2. Caractérisations électriques

II.2.a. Dépôts bruts

Dans les couches minces de ZnO non dopé, la conductivité est principalement due aux lacunes d'oxygène et aux atomes de zinc interstitiels qui amènent des électrons libres dans la bande de conduction. Dans le cas de ZnO:Ga, en plus des lacunes d'oxygène et des atomes de zinc interstitiels, les porteurs de charge proviennent aussi des ions Ga^{3+} substituant les ions Zn^{2+} . Le dopage donne un autre électron libre et amène à une concentration de porteur plus élevée.

La pression de dépôt est un facteur important qui affecte la conductivité des films minces bruts de ZnO:Ga. La conductivité des échantillons déposés à différentes pressions sont regroupées dans le Tableau IV.10.

	0,3 Pa	0,5 Pa	0,8 Pa	1 Pa	1,5 Pa
(S.cm ⁻¹)	294	333	152	106	145

Tableau IV.10 : Conductivité électrique des couches minces de ZnO:Ga d'une épaisseur de 300 nm, élaborées à différentes pressions.

Lorsque la pression d'argon augmente de 0,3 à 1 Pa, la conductivité diminue ce qui s'explique généralement par l'augmentation de la porosité. En effet, plus la pression est élevée, plus la couche est poreuse³⁷. En effet, en augmentant la pression d'argon, le libre parcours moyen diminue, autrement dit le nombre de collisions avec les particules d'argon augmente. Par conséquent, ces particules vont se disposer à la surface de la couche en croissance suivant une direction inclinée selon un angle plus grand par rapport à la normale au substrat. L'effet d'ombrage qui en résulte conduit à la formation de couches poreuses. Ainsi, les chemins de conduction deviennent plus courts, ce qui amène à des dépôts moins conducteurs³⁸.

Pour une pression plus élevée (P = 1,5 Pa), l'augmentation de la conductivité peut être attribuée à une concentration élevée de lacunes d'oxygène. En effet, à plus haute pression, un appauvrissement en oxygène de la couche en croissance, lié à une réduction locale de la cible et à une thermalisation de l'oxygène, se produit. L'appauvrissement en oxygène l'emporte sur la porosité et les couches ont alors une conductivité plus élevée.

Des mesures d'effet Hall ont été effectuées sur une couche mince élaborée à P = 0,5 Pa. La concentration de porteurs et la mobilité des porteurs ainsi déterminées sont respectivement de (-)1,3×10²⁰ cm⁻³ et 7,1 cm².V⁻¹.s⁻¹. Ces valeurs sont en bon accord avec celles de la littérature³⁹ et démontrent le caractère semi-conducteur de type *n* de ZnO:Ga.

II.2.b. Influence des recuits sur les propriétés électriques

La stœchiométrie en oxygène est un paramètre déterminant pour les propriétés électriques des films minces de ZnO:Ga. Comme nous l'avons vu, elle peut être contrôlée par les conditions de dépôt, mais aussi par des recuits post-dépôt⁴⁰. Lors d'un traitement thermique, les concentrations des différents défauts dans la couche de ZnO:Ga changent simultanément. Plusieurs facteurs peuvent affecter la concentration de porteurs, et donc la conductivité des films de ZnO:Ga lors d'un recuit sous vide.

Afin d'illustrer les différents phénomènes mis en jeu au sein de ZnO:Ga, la notation de Kröger et Vink⁴¹ a été utilisée. Cette notation décrit les charges électriques et les positions de défauts présents dans le réseau d'un cristal. De manière générale, les espèces sont notées sous la forme : X_Y^c . Le « X » désigne la nature chimique de l'espèce, c'est-à-dire le symbole de l'élément pour un atome ou un ion, ou bien « V » pour une lacune, « e » pour un électron libre et « h » pour un trou d'électron. Le « Y » est la position qu'occupe l'espèce dans le cristal ; ce peut être soit le nom de l'atome du cristal qu'elle remplace, soit « i » si elle est en position interstitielle. Le « c » représente la charge relative de l'espèce, c'est-à-dire la différence entre la charge réelle de l'espèce considérée et la charge de l'espèce Y qu'elle remplace, un site interstitiel ayant une charge nulle. Pour faire la distinction avec les charges réelles, les charges relatives négatives sont notées par des apostrophes « ' » et les charges relatives positives par des points « • », une charge relative nulle est parfois notée « × ».

Tout d'abord, comme mentionné précédemment, une augmentation de la concentration de lacunes d'oxygène entraîne une augmentation de la conductivité. Cela est dû à la réaction entre les lacunes d'oxygène créées par les conditions de dépôt selon l'équation (51) et aux électrons de la bande de conduction⁴². Lors du recuit sous vide, la concentration en lacunes d'oxygène augmente, déplaçant l'équilibre de l'équation (51) vers la droite. Il en résulte une augmentation de la conductivité.



D'autre part, les défauts interstitiels de zinc, qui sont également créés lors du dépôt suivant l'équation (52), augmentent la conductivité en donnant des électrons libres à la bande de conduction. En traitant thermiquement sous vide une couche de ZnO:Ga, la concentration en zinc interstitiel peut être réduite par une recombinaison à la surface de la couche avec les oxygènes interstitiels créés lors de la "réduction" du ZnO (équation (51)). Ce phénomène déplace ainsi l'équilibre vers la gauche et entraîne une diminution de la conductivité.



Un autre facteur pouvant affecter la conductivité des films est la microstructure des cristallites qui agit sur le chemin des porteurs de charge plutôt que sur leur concentration. Un

grand nombre de petites cristallites crée une plus forte résistance que quelques cristallites de plus grande taille. Une couche constituée de grosses cristallites aura donc une conductivité plus élevée.

Le changement de microstructure et l'élimination des atomes de zinc interstitiels sont des processus thermiquement activés irréversibles ; alors que le nombre de lacunes d'oxygène est un processus réversible, contrôlé par la température et l'atmosphère. Notons que lors du premier traitement thermique, nous observerons un mélange d'effets lié à l'élimination des atomes interstitiels de zinc et d'oxygène, à la création de lacunes d'oxygène, et au changement de microstructure. Après le premier recuit sous vide, seul l'effet lié à la création/élimination des lacunes d'oxygène sera observé au cours des traitements suivants.

Quatre échantillons déposés à 0,3 Pa, 0,5 Pa, 0,8 Pa et 1 Pa ont été traités successivement à 400°C sous vide puis sous air. Pour s'affranchir des différences de taille entre échantillons, nous avons choisi de comparer les dépôts à partir de leur résistance par carré. La Figure IV.30 représente la résistance par carré de ces échantillons en fonction de la température. Les valeurs marquées par des symboles sur cette figure correspondent aux résistances par carré des couches brutes. Après recuit sous vide, leur résistance par carré varie selon le sens de la flèche correspondante. Les courbes représentent l'évolution de la résistance par carré de chaque dépôt au cours de la montée et de la descente en température du recuit sous air.

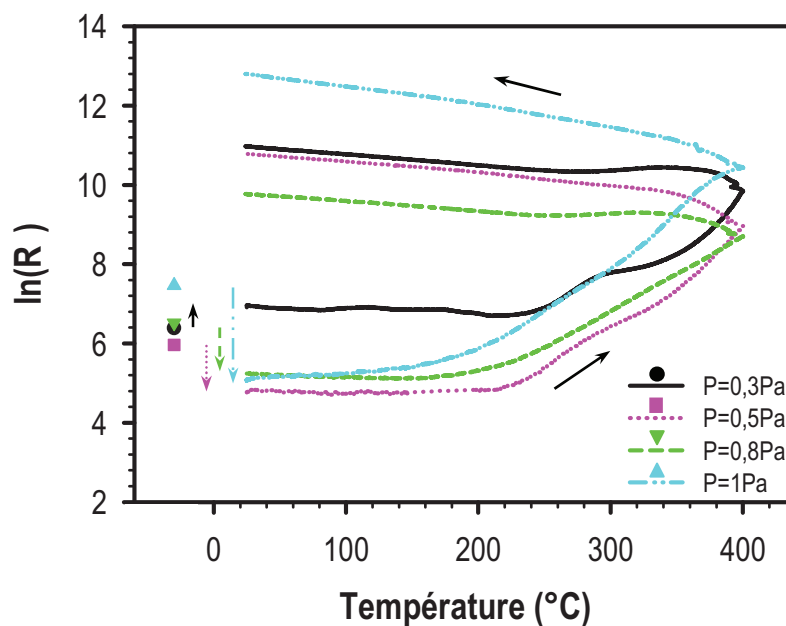


Figure IV.30 : Résistance par carré en fonction de la température pour les échantillons élaborés à 0,3 Pa, 0,5 Pa, 0,8 Pa et 1 Pa.

Pour les films déposés à 0,5 Pa, 0,8 Pa et 1 Pa, la résistance par carré diminue après recuit sous vide à 400°C, autrement dit leur conductivité augmente. Ce comportement est dû à la création de lacunes d'oxygène. Au contraire, pour la couche élaborée à 0,3 Pa, sa résistance par carré augmente (i.e. sa conductivité diminue) après recuit sous vide, ce qui est plutôt inattendu.

Lors du dépôt à 0,3 Pa, les atomes ont un libre parcours moyen élevé ; ils subissent peu de collisions et ne perdent pas d'énergie au cours du trajet cible-substrat. Même si l'énergie moyenne des espèces pulvérisées est de l'ordre de quelques électron-volts, la distribution d'énergie de ces particules varie entre moins de 1 eV et quelques dizaines d'électron-volts. Par conséquent, certaines particules ont une énergie qui leur permet de s'implanter à quelques angströms sous la surface de la couche en croissance. Un autre effet, lié au bombardement hautement énergétique de la surface de la couche en croissance par les atomes d'argon, est la capacité de créer des déplacements atomiques au sein de la maille cristalline. Ceci introduit de nombreux défauts dans la couche mince, il en résulte alors une forte concentration en zinc interstitiels. Par ailleurs, les films déposés dans ces conditions sont compacts et relativement lisses car les atomes incidents suivent un trajet relativement direct de la cible au substrat. En conséquence, au cours du traitement sous vide, peu de surface est accessible pour la création de lacunes d'oxygène, mais de nombreux atomes interstitiels de zinc peuvent être éliminés. L'effet de l'élimination des atomes de zinc interstitiels l'emporte alors sur la création de lacunes d'oxygène, expliquant ainsi la diminution de la conductivité de l'échantillon élaboré à 0,3 Pa.

Au contraire, pour les couches élaborées à plus haute pression (0,5 Pa, 0,8 Pa et 1 Pa), le trajet des atomes incidents est moins direct, les films sont alors plus poreux et ont une surface plus rugueuse. Cela entraîne une densité élevée de sites accessibles, permettant la création d'un plus grand nombre de lacunes d'oxygène au cours du recuit sous vide. Dans le même temps, les atomes de zinc interstitiels sont créés en plus faible quantité du fait des pertes d'énergie dues aux collisions, en conséquence le libre parcours des atomes incidents diminue. Dans ce cas, lors du recuit sous vide, l'effet de la création des lacunes d'oxygène l'emporte sur l'effet de la diminution des atomes de zinc interstitiels, augmentant ainsi la conductivité des couches.

Après le premier recuit (sous vide) à 400°C, le dépôt de 300 nm élaboré à 0,8 Pa présente une augmentation de la taille des cristallites de 43 nm à 48 nm d'après les mesures par AFM, et de 67 nm à 100 nm d'après les résultats de diffraction des rayons X. Cette amélioration de

la cristallisation est un autre facteur de l'augmentation de la conductivité du dépôt. Les recuits suivants n'entraîneront toutefois aucun changement de la taille des cristallites.

Nous avons fait subir à l'échantillon déposé à 1 Pa deux cycles de recuits "vide-air". La Figure IV.31 représente la réversibilité de la résistance par carré au cours de ces traitements thermiques successifs. Ce phénomène a également été observé pour les échantillons élaborés à d'autres pressions.

Après le recuit sous vide à 400°C, la résistance par carré diminue (i.e. la conductivité augmente), comme illustré par la flèche noire, grâce à la création de lacunes d'oxygène. Le premier traitement sous air (courbe noire) ne modifie pas la résistance jusqu'aux environs de 200°C. Toutefois, au-dessus de cette température et jusqu'à 400°C, une oxydation se produit et la résistance augmente de deux ordres de grandeur à cause du comblement des lacunes d'oxygène. Le processus est donc thermiquement activé. Après le premier cycle "vide-air", les lacunes d'oxygène peuvent être créées de nouveau grâce à un second recuit sous vide, conduisant à la même résistance minimale. Les lacunes peuvent être une fois encore éliminées par un second recuit sous air (courbe grise), démontrant ainsi la cyclicité du processus. La conductivité obtenue la plus élevée est de 400 S.cm^{-1} après recuit sous vide à 400°C pendant 1 heure.

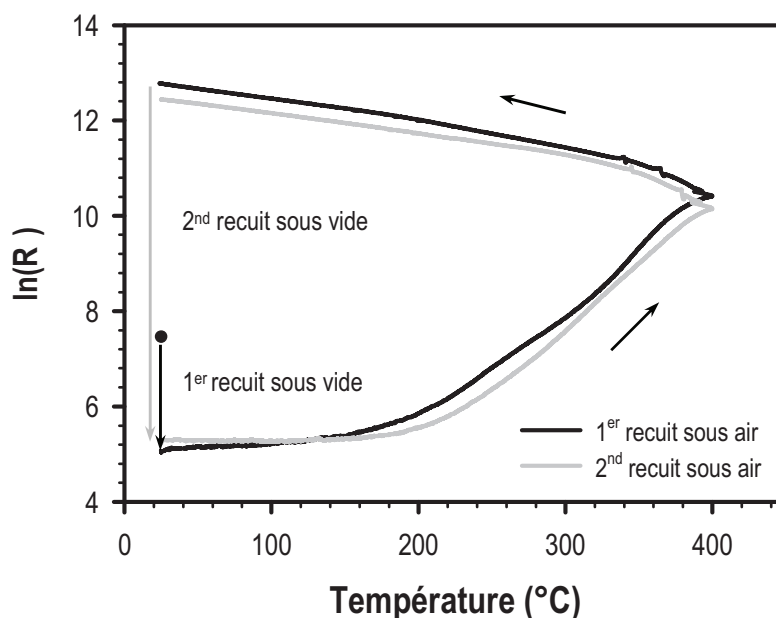


Figure IV.31 : Résistance par carré du film déposé à 1Pa en fonction de la température.

II.3. Propriétés optiques

Les mesures de transmission des couches minces dans le visible ont été effectuées sur une couche déposée à 0,5 Pa ayant une épaisseur de 100 nm. La transmission a été caractérisée pour des longueurs d'onde comprises entre 350 nm et 800 nm (Figure IV.32).

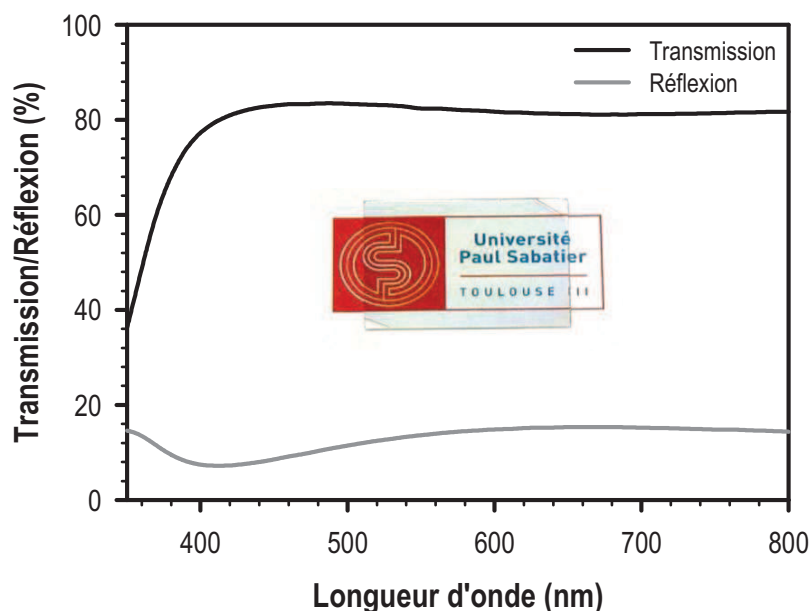


Figure IV.32 : Transmission et réflexion dans le domaine du visible d'une couche mince de ZnO:Ga déposée à 0,5 Pa.

La transmission moyenne de cet échantillon brut est de 82 % dans le domaine allant de 400 à 800 nm. Le gap optique obtenu à partir de la courbe $(\hbar\nu)^2$ en fonction de l'énergie $\hbar\nu$ est estimé à 3,38 eV, en accord avec les valeurs de la littérature^{40, 43}.

Dans cette partie, nous avons élaboré des couches minces de ZnO:Ga par pulvérisation cathodique à différentes pressions d'argon et à température ambiante. La meilleure conductivité $\sigma = 333 \text{ S.cm}^{-1}$ a été obtenue pour une pression de 0,5 Pa. Cette conductivité peut être optimisée grâce à un recuit sous vide à 400°C. Des mesures d'effet Hall ont démontré le caractère semi-conducteur de type n de ces films. Sachant élaborer des dépôts de TCO de type n mais aussi de type p , nous avons tenté de fabriquer une jonction $p-n$ transparente en associant $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ et ZnO:Ga, et de la caractériser.

III. Jonctions $p\text{-CuCrO}_2\text{:Mg} / n\text{-ZnO:Ga}$

La structure multicouche de la jonction $\text{CuCrO}_2\text{:Mg} / \text{ZnO:Ga}$ élaborée sur substrat de verre est représentée schématiquement à la Figure IV.33. La première couche élaborée sur un substrat de verre est une couche de 100 nm de ZnO:Ga . Une partie de la couche est masquée afin de déposer une deuxième couche de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ d'une épaisseur de 100 nm par-dessus la partie non cachée permettant de conserver des zones pour les contacts électriques. Les conditions de dépôt utilisées pour élaborer chaque couche sont rassemblées dans le Tableau IV.11. Afin de cristalliser la phase delafossite ainsi que d'améliorer les propriétés électriques des deux oxydes, la jonction $p\text{-CuCrO}_2\text{:Mg} / n\text{-ZnO:Ga}$ a été traitée thermiquement à 450°C sous vide pendant 4 heures.

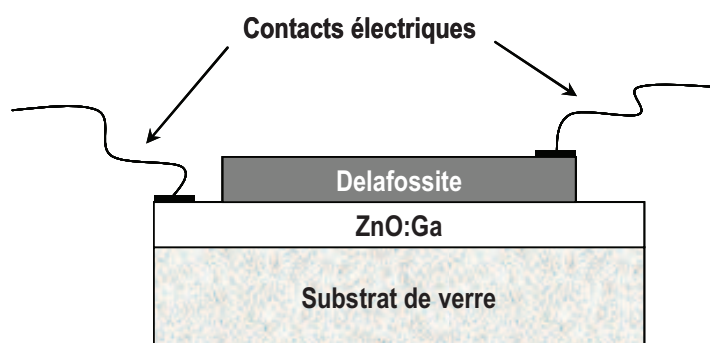


Figure IV.33 : Représentation schématique de la structure de l'hétérojonction $p\text{-CuCrO}_2\text{:Mg} / n\text{-ZnO:Ga}$.

	ZnO:Ga	$\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$
Magnétron	Oui	Oui
Densité de puissance (W.cm^{-1})	0,9	0,9
Pression d'argon P (Pa)	0,5	0,5
Distance cible-substrat d (cm)	5	5

Tableau IV.11 : Paramètres de dépôt.

La jonction $p\text{-CuCrO}_2\text{:Mg} / n\text{-ZnO:Ga}$ a été caractérisée électriquement avant et après recuit sous vide. Les courbes courant-tension caractéristiques sont reportées à la Figure IV.34.

Avant recuit sous vide, la courbe $I = f(V)$ ne présente aucun effet redresseur caractéristique d'une jonction $p\text{-}n$, la courbe est linéaire (Figure IV.34.a). Ce comportement ohmique est attribué à la mauvaise qualité des couches. En effet, nous avons montré précédemment que les couches de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ ainsi que les couches de ZnO:Ga nécessitent un recuit sous vide afin d'optimiser leurs propriétés électriques.

Après recuit, la jonction $\text{CuCrO}_2\text{:Mg} / \text{ZnO:Ga}$ ne présente plus un comportement ohmique. Toutefois, les propriétés de redressement ne sont pas clairement observables. Ceci s'explique par les défauts d'interface engendrés par le recuit. Dans ce cas, les défauts d'interface sont plus importants que dans celui de la jonction $\text{CuCrO}_2\text{:Mg} / \text{Si}$ car le recuit a un effet sur la microstructure des couches de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ et de ZnO:Ga mais pas sur le silicium. Par ailleurs, la couche de ZnO:Ga est polycristalline contrairement au substrat de silicium qui est monocristallin. Or, la présence de joints de grains engendre des phénomènes nuisibles au fonctionnement de la jonction p - n .

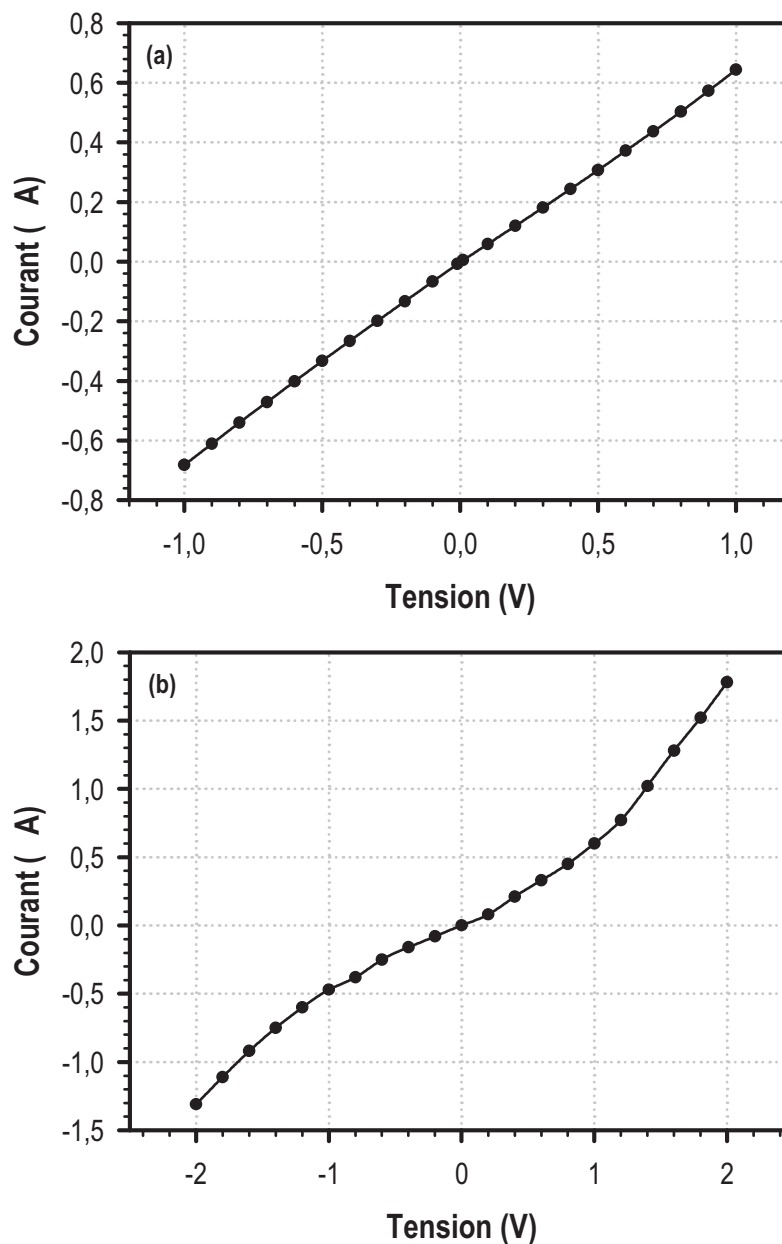


Figure IV.34 : Courbes courant-tension caractéristiques de l'hétérojonction p - $\text{CuCrO}_2\text{:Mg} / n$ - ZnO:Ga (a) avant recuit et (b) après recuit à 450°C sous vide pendant 4 heures.

Finale­ment, les deux paramètres influençant l'efficacité de la jonction $\text{CuCrO}_2\text{:Mg} / \text{ZnO:Ga}$ sont les propriétés élec­triques des couches composant la jonction, et les défauts à l'interface de la jonction, qui sont tous deux liés à la cristallinité des dépôts. Un équilibre doit alors être trouvé entre l'optimisation des propriétés élec­triques et la minimisation des défauts d'interface. Afin d'améliorer les propriétés de la jonction p - n , il est donc nécessaire de contrôler la cristallinité des dépôts, autrement dit le recuit. Des améliorations peuvent certainement être obtenues en effectuant une partie de ces traitements avant le dépôt de la seconde couche.

F. Conclusions

La pulvérisation cathodique radiofréquence à partir de cibles de structure delafossite $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ et $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ a conduit à l'élaboration de couches minces nanocristallines dont la nature des phases qui les composent évolue en fonction du caractère réducteur des conditions de pulvérisation. Dans nos travaux, le paramètre principal contrôlant l'état de réduction des films est la pression d'argon au cours du dépôt. L'intensification du bombardement de la cible par les espèces présentes dans le plasma, liée à l'augmentation de la pression d'argon, entraînent une réduction partielle et locale de la cible qui conduit à des dépôts "réduits" contenant du cuivre à l'état métallique. Par ailleurs, afin de minimiser la présence de cuivre métallique, la distance cible-substrat doit être la plus faible possible. Dans notre étude, les meilleures conditions utilisées pour obtenir la phase delafossite ont été $P = 0,5 \text{ Pa}$ et $d = 5 \text{ cm}$.

Malgré un recuit sous vide à 450°C , les films minces de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ restent mal cristallisés et présentent une orientation préférentielle selon l'axe $[001]$. La caractérisation des propriétés électriques a montré que le dopage au magnésium augmente la conductivité d'un facteur 10, mais la transmission dans le visible de ces couches reste trop faible pour envisager de les utiliser en tant que TCO de type p . Toutefois, du fait de leur grande transparence dans l'infrarouge, ces couches sont potentiellement utilisables dans des dispositifs militaires en tant que TCO dans l'IR ou pour des applications photovoltaïques en tant qu'absorbeur dans le visible.

Les couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ obtenues après recuit à 450°C sous vide sont nanocristallines. Ces couches présentent une conductivité de type p de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ et une transmission d'environ 60 % pour une épaisseur de film de 100 nm, avec un gap optique de 3,3 eV. La durée de palier et la température du recuit de cristallisation influence grandement les propriétés optoélectroniques du fait de la croissance cristalline des grains. Les recuits permettent l'élimination des joints de grains qui limitent la conductivité et la transparence des couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$. La conductivité et le gap optique atteignent respectivement $0,32 \text{ S.cm}^{-1}$ et 3,20 eV après un traitement thermique sous vide à 550°C .

Pour résumer, dans ce quatrième chapitre, nous avons atteint l'objectif premier de ces travaux, à savoir l'élaboration de couches minces de TCO de type p à structure delafossite sur

substrat de verre au voisinage de la température ambiante. Les propriétés électriques et optiques n'égalent pas encore celles des TCO de type n malgré les recuits de cristallisation, toutefois ces résultats sont prometteurs et rendent possible la fabrication de jonctions $p-n$ transparentes uniquement à base d'oxydes. Les jonctions $p\text{-CuCrO}_2\text{:Mg} / n\text{-ZnO:Ga}$ sont à optimiser, en améliorant les propriétés électriques des deux matériaux constituant la jonction et en minimisant les défauts d'interface.

Références

- ¹ **T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani**, Proceedings ICT 07 26th International Conference on Thermoelectrics (2008) 168,
“High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxides $\text{CuFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ ($M=\text{Mg, Zn, Ni, Co, Mn, or Ti}$)”.
- ² **T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada**, Phys. Rev. B, 72 (2005) 144403
“Magnetic, transport, and thermoelectric properties of the delafossite oxides $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$)”.
- ³ **E. Mugnier**, Thèse, Toulouse (2007),
“Elaboration et caractérisation de couches minces du système Cu-Fe-O : des nanocomposites $\text{Cu/Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à la delafossite CuFeO_2 . Vers l’élaboration de conducteurs transparents de type p”.
- ⁴ **B. Mauvernay**, Thèse, Toulouse (2007),
“Nanocomposites d’oxydes de fer en couches minces. Etudes de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique”.
- ⁵ **S. Capdeville**, Thèse, Toulouse (2005),
“Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres”.
- ⁶ **T.C. Gorjanc, D. Leong, C. Py, D. Roth**, Thin Solid Films, 413 (2002) 181,
“Room temperature deposition of ITO using rf magnetron sputtering”.
- ⁷ **S. Capdeville, P. Alphonse, C. Bonningue, L. Presmanes, Ph. Tailhades**, J. Appl. Phys., 96 (2004) 6142,
“Microstructure and electrical properties of sputter-deposited $\text{Zn}_{0.87}\text{Fe}_{2.13}\text{O}_4$ thin ”.
- ⁸ **F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades**, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 5796,
“Microstructure and roughness of RF sputtered oxide thin films: Characterization and modelization”.
- ⁹ **F. Oudrhiri-Hassani**, Thèse, Toulouse (2009),
“Couches minces d’oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO à propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz”.
- ¹⁰ **L. Presmanes**, Thèse, Toulouse (),
“Couches minces de ferrites mixtes de cobalt-manganèse et de cobaltites mixtes de fer-manganèse pour l’enregistrement magnéto-optique”.
- ¹¹ **J.A. Thornton**, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 666,
“Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings”.
- ¹² **B. Mauvernay, L. Presmanes, S. Capdeville, V.G. de Resende, E. de Grave, C. Bonningue, Ph. Tailhades**, Thin Solid Films, 515 (2007) 6532,
“Elaboration and characterization of Fe_{1-x}O thin films sputter deposited from magnetite target”.
- ¹³ **H. Le Trong**, Thèse, Toulouse (2009),
“Poudres fines et couches minces de cobaltites de fer de type spinelle : élaboration, caractérisation, et étude de la décomposition spinodale”.
- ¹⁴ **A. Chapelle**, Thèse, Toulouse, en cours
“Elaboration par pulvérisation cathodique de films minces nanocomposites présentant des jonctions p-n en vue de leur application dans le domaine des capteurs chimiques”.
- ¹⁵ **E. Mugnier, I. Pasquet, A. Barnabé, L. Presmanes, C. Bonningue, P. Tailhades**, Thin Solid Films, 493 (2005) 49,
“Nanocomposites of metallic copper and spinel ferrite films: Growth and self-assembly of copper particles”.

- ¹⁶ **K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani**, Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) 5226,
 “Structure and high temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$)”.
- ¹⁷ **T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani**, Proceedings ICT 07 26th International Conference on Thermoelectrics, (2008) 168,
 “High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxides $\text{CuFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ ($M=\text{Mg, Zn, Ni, Co, Mn, or Ti}$)”.
- ¹⁸ **A.C. Rastogi, S.H. Lim, S.B. Desu**, J. Appl. Phys., 104 (2008) 023712,
 “Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p-CuCrO₂ semiconductor oxide thin films”.
- ¹⁹ **P.W. Sadik, M. Ivill, V. Craciun, D.P. Norton**, Thin Solid Films, 517 (2009) 3211,
 “Electrical transport and structural study of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ delafossite thin films grown by pulsed laser deposition”.
- ²⁰ **G. Dong, M. Zhang, X. Zhao, H. Yan, C. Tian, Y. Ren**, Appl. Surf. Sci., 256 (2010) 4121,
 “Improving the electrical conductivity of CuCrO₂ thin film by N doping”.
- ²¹ **D. Li, X. Fang, Z. Deng, S. Zhou, R. Tao, W. Dong, T. Wang, Y. Zhao, G. Meng, X. Zhu**, J. Phys. D: Appl. Phys., 40 (2007) 4910,
 “Electrical, optical and structural properties of CuCrO₂ films prepared by pulsed laser deposition”.
- ²² **S.H. Lim, S. Desu, A.C. Rastogi**, J. Phys. Chem. Solids, 69 (2008) 2047,
 “Chemical spray pyrolysis deposition and characterization of p-type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ transparent oxide semiconductor thin films”.
- ²³ **D. Li, X. Fang, A. Zhao, Z. Deng, W. Dong, R. Tao**, Vacuum, 84 (2010) 851,
 “Physical properties of CuCrO₂ films prepared by pulsed laser deposition”.
- ²⁴ **R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, J Tate**, J. Appl. Phys., 89 (2001) 8022,
 “p-type conductivity in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ films and powders”.
- ²⁵ **K. Hayashi, K. Sato, T. Nozaki, T. Kajitani**, Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 59,
 “Effect of doping on thermoelectric properties of delafossite-type oxide CuCrO₂”.
- ²⁶ **T.W. Chiu, K. Tonooka, N. Kikuchi**, Vacuum 83 (2009) 614,
 “Fabrication of transparent $\text{CuCrO}_2\text{:Mg/ZnO}$ p-n junctions prepared by pulsed laser deposition on glass substrate”.
- ²⁷ **F. Demichelis, G. Kaniadakis, A. Tagliaferro, E. Tresso**, Appl. Opt., 26 (1987) 1737,
 “New approach to optical analysis of absorbing thin solid films”.
- ²⁸ **H. Hiramatsu, W.S. Seo, K. Koumoto**, Chem. Mater., 10 (1998) 3033,
 “Electrical and optical properties of radio-frequency-sputtered thin films of $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ ”.
- ²⁹ **T. Minami**, Semicond. Sci. Technol., 20 (2005) S35,
 “Transparent conducting oxides semiconductors for transparent electrodes”.
- ³⁰ **T. Minami**, Thin Solid Films 516 (2008) 5822,
 “Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes”.
- ³¹ **G. Carter**, Vacuum, 56 (2000) 87,
 “Preferred orientation in thin film growth – the survival of the fittest model”.
- ³² **K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi**, Thin Films Materials Technology: Sputtering of Compound Materials, Williams Andrews Inc Publishing, New York (2004).

-
- ³³ **N.R. Aghamalyan, E.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan, S.I. Petrosyan**, *Semicond. Sci. Technol.*, 20 (2005) 80,
“Absorption and reflection analysis of transparent conductive Ga-doped ZnO films”.
- ³⁴ **A. de Souza Gonçalves, S.A. Marques de Lima, M.R. Davolos, S.G. Antonio, C. de Oliveira Paiva-Santos, J.** *Solid State Chem.* 179 (2006) 1330,
“The effect of ZnGa₂O₄ formation on structural and optical properties of ZnO:Ga powders”.
- ³⁵ **X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, C. Cheng, H. Ma**, *Appl. Surf. Sci.*, 245 (2005) 310,
“Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering”.
- ³⁶ **M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A.H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, M. Zerdali**, *Physica B* 403 (2008) 3326,
“Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films”.
- ³⁷ **F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades**, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 5796,
“Microstructure and roughness of RF sputtered oxide thin films: Characterization and modelization”.
- ³⁸ **S. Capdeville, P. Alphonse, C. Bonningue, L. Presmanes, Ph. Tailhades, J.** *Appl. Phys.*, 96 (2004) 6142,
“Microstructure and electrical properties of sputter-deposited Zn_{0.87}Fe_{2.13}O₄ thin”.
- ³⁹ **V. Assunção, E. Fortunato, A. Marques, H. Águas, I. Ferreira, M. E. V. Costa, R. Martins**, *Thin Solid Films*, 427 (2003) 401,
“Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO:Ga thin-film produced by r.f. sputtering at room temperature”.
- ⁴⁰ **K. Yim, C. Lee**, *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.*, 18 (2007) 385,
“Dependence of the electrical and optical properties of sputter-deposited ZnO:Ga films on the annealing temperature, time, and atmosphere”.
- ⁴¹ **F.A. Kröger, H.J. Vink**, *Solid State Physics vol. 3*, Academic Press, New York, (1956) 307,
“Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids”.
- ⁴² **K. Ellmer**, Springer (2008),
“Electrical properties, in *Transparent conductive zinc oxide – Basics and applications in thin film solar cells*”.
- ⁴³ **Gomez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, D.R. Acosta**, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 87 (2005) 107,
“Gallium-doped ZnO thin films deposited by chemical spray”.

Conclusion

Conclusion

L'objectif ultime de ces travaux était d'élaborer sous forme de films minces un TCO de type p à structure delafossite afin de fabriquer une jonction $p-n$ transparente, à base uniquement de composés inorganiques. Dans un premier temps, nous avons étudié les composés delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ avec $0 \leq x \leq 1$, sous forme de poudre. Puis, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de couches minces de delafossite par pulvérisation cathodique radiofréquence.

Au cours de ces travaux, les oxydes de la solution solide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été synthétisés par voie solide pour la première fois. Un traitement thermique à haute température (900°C - 1000°C) sous atmosphère inerte à partir des oxydes simples Cu_2O , Fe_2O_3 et Cr_2O_3 a en effet conduit à la formation de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ pures.

L'étude de la stabilité des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ a été menée sous atmosphère oxydante et sous atmosphère réductrice. Nous avons mis en évidence, par analyse thermogravimétrique associée à la diffraction de rayon X en température, qu'en chauffant sous air ($p(\text{O}_2) = 0,2 \times 10^5 \text{ Pa}$) jusqu'à 1000°C , les composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ s'oxydent et sont déstabilisés, excepté CuCrO_2 qui est stable dans ce domaine de température et de pression partielle d'oxygène. L'oxydation des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ se produit en deux temps. La première oxydation correspond à l'insertion d'oxygène dans les plans cuivre de la structure, amenant à la formation d'une phase delafossite sur-stœchiométrique $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{2+\Delta}$. La seconde conduit à la formation des phases spinelle et ténorite. Afin d'expliquer l'oxydation, nous avons proposé un mécanisme d'évolution structurale prenant en compte l'insertion d'oxygène, la précipitation de la phase ténorite et la transition de phase delafossite-spinelle. A haute température, les phases spinelle et CuO obtenues se réduisent en delafossite lorsque la quantité de chrome est suffisante. Ce phénomène s'explique grâce à la stabilité relative des cations M^{3+} dans la structure spinelle. Les cations Fe^{3+} stabilisent la structure spinelle et rendent la transition delafossite-spinelle irréversible dans ces conditions. Au contraire, les cations Cr^{3+} permettent la transition de phase inverse spinelle-delafossite.

Sous atmosphère réductrice ($p(\text{O}_2) = 10^{-5}$ Pa), les phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ sont déstabilisées à des températures inférieures à 700°C , conduisant à l'apparition de cuivre métallique, d'oxydes de fer et/ou de chrome. La réduction des delafossites CuMO_2 est grandement influencée par l'environnement des cations Cu^+ : les cations Fe^{3+} facilitent cette réduction alors que les cations Cr^{3+} la rendent plus difficile. Une étude par électrochimie a confirmé que la réduction du cuivre I est d'autant plus difficile que la teneur en chrome est élevée.

L'étude des propriétés électriques de ces composés a montré, par ailleurs, que le dopage au magnésium augmente la conductivité des phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$. Cette augmentation est due à la création d'une valence mixte $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ induite par la substitution des cations M^{3+} (Fe^{3+} et Cr^{3+}) par des cations Mg^{2+} . De plus, la distance Cu–Cu de la structure delafossite influence fortement les propriétés de conduction de ces phases. La substitution du chrome au fer entraînant une diminution de la distance Cu–Cu, contribue aussi à l'augmentation de la conductivité des composés $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

Les résultats obtenus à partir de cette étude réalisée sur poudres de delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ont permis de mettre en évidence que plus ces phases sont riches en chrome, plus leur domaine de stabilité est grand, aussi bien sous atmosphère oxydante que réductrice. En outre, les composés riches en chrome sont les matériaux les plus conducteurs de la série $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, lorsqu'ils sont dopés au magnésium. Les delafossites $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ riches en chrome sont donc intéressantes pour des applications TCO.

Par la suite, nous avons tenté d'élaborer des films minces de delafossite afin d'obtenir un TCO de type *p* pouvant nous permettre de fabriquer une jonction *p-n* transparente. Les couches minces ont été élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence en configuration magnétron à partir des cibles céramiques de composition $\text{CuFe}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$ et $\text{CuCr}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{O}_2$. Au cours de cette étude, seuls deux paramètres ont été ajustés : la pression et la distance cible-substrat. Quelle que soit la cible, les couches obtenues sont nanocristallines. Afin de déterminer les phases qui les composent, les dépôts ont été traités thermiquement à 450°C sous vide. Les recuits de cristallisation ont ainsi mis en évidence que la nature des phases évolue en fonction du caractère réducteur des conditions de pulvérisation. Dans nos travaux, le paramètre principal contrôlant l'état de réduction des films est la pression d'argon. L'intensification du bombardement de la cible par les espèces présentes dans le plasma, liée à l'augmentation de la pression d'argon, entraînent une réduction partielle et locale de la cible qui conduit à des dépôts sous-stœchiométriques en oxygène ("réduits") et

donc à l'apparition de cuivre à l'état métallique. Par ailleurs, afin de minimiser la présence de cuivre métallique, la distance cible-substrat doit être la plus faible possible. Dans notre étude, les meilleures conditions pour obtenir la phase delafossite ont donc été une pression d'argon de 0,5 Pa et une distance cible-substrat de 5 cm.

Dans ces conditions, nous avons obtenu sous forme de films minces la phase delafossite CuFeO_2 pure. Toutefois, malgré un recuit sous vide à 450°C , la phase CuFeO_2 reste mal cristallisée et est orientée préférentiellement selon l'axe [001]. Ces couches présentent une conductivité de type p d'environ $3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Comme observé sur poudre, le dopage au magnésium a permis d'augmenter d'un ordre de grandeur la conductivité des dépôts obtenus précédemment au laboratoire. Les mesures optiques ont montré que la transmission dans le domaine du visible de telles couches reste limitée pour envisager de les utiliser comme TCO de type p mais elles pourraient être utilisées dans le domaine du photovoltaïque en tant qu'absorbants dans le visible. D'autre part, leur transparence qui atteint près de 80 % dans l'infrarouge les rend potentiellement utilisables dans des dispositifs militaires en tant que TCO dans l'IR.

Les couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ ont également été obtenues après recuit à 450°C sous vide. La phase delafossite est pure et ne présente aucune orientation préférentielle. Après 4 heures de recuit sous vide à 450°C , les couches présentent une conductivité de type p de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ et une transmission d'environ 60 % pour une épaisseur de film de 100 nm, avec un gap optique de 3,3 eV. Ces propriétés optoélectroniques peuvent être améliorées en augmentant la durée ou la température du recuit de cristallisation, du fait de la croissance cristalline des grains de la couche. Les recuits permettent l'élimination des joints de grains qui limitent la conductivité et la transparence des couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$. La conductivité et le gap optique atteignent respectivement $0,32 \text{ S.cm}^{-1}$ et 3,20 eV après un traitement thermique sous vide à 550°C .

Parallèlement à ces travaux sur des films minces TCO de type p , des films minces de $\text{ZnO}:\text{Ga}$, présentant des propriétés TCO de type n , ont été obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en configuration magnétron à température ambiante et à différentes pressions d'argon. La meilleure conductivité a été obtenue pour le dépôt élaboré à 0,5 Pa qui présente une conductivité de type n de 333 S.cm^{-1} . La compréhension des mécanismes structuraux liés aux défauts présents au sein de $\text{ZnO}:\text{Ga}$ ont permis d'optimiser cette valeur grâce à un recuit sous vide à 400°C .

En associant $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ à un semi-conducteur de type n tel que le silicium, nous avons démontré la faisabilité de fabriquer une jonction $p-n$ à partir d'une phase delafossite. Les premiers essais d'une jonction $p-n$ transparente ont alors été réalisés en associant le "TCO" de type p $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ à un TCO de type n ZnO:Ga . Les propriétés de redressement de la jonction $p\text{-CuCrO}_2\text{:Mg} / n\text{-ZnO:Ga}$ ne sont pas clairement observables malgré un recuit à 450°C sous vide permettant d'optimiser les propriétés des deux matériaux. Afin d'obtenir un effet redresseur, il est encore nécessaire d'améliorer les propriétés optoélectroniques de $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ mais aussi de minimiser les défauts à l'interface de la jonction, en contrôlant l'état de cristallisation des dépôts.

Il convient donc de souligner qu'au cours de ce travail, l'étude sur poudres a permis de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation et de réduction des phases du système $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Les stabilités de ces phases ont aussi pu être étudiées et caractérisées. En utilisant ces connaissances, nous avons réussi à élaborer des films minces de delafossite par pulvérisation cathodique radio-fréquence. Ces travaux ont montré que dans les mêmes conditions de dépôt, il est plus facile d'obtenir et de cristalliser à basse température ($T < 400^\circ\text{C}$) la delafossite $\text{CuCrO}_2\text{:Mg}$ que la delafossite $\text{CuFeO}_2\text{:Mg}$. Toutefois, la présence des cations Fe^{3+} permet d'induire une légère sur-stœchiométrie, favorable à la conduction électrique.

L'étude sur poudres a notamment montré que le composé $\text{CuFe}_{0,165}\text{Cr}_{0,835}\text{O}_2\text{:Mg}$ serait potentiellement intéressant du fait de sa conductivité et de sa capacité à s'oxyder légèrement. Toutefois, la présence de l'élément fer affecte toujours la transmission. Afin de permettre l'insertion d'oxygène dans la structure sans détériorer les propriétés optiques, le fer pourrait être remplacé par le gallium, en élaborant une delafossite mixte $\text{CuGa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$.

Il a été enfin montré que l'approche qui consiste à étudier précisément les effets chimiques engendrés par la pulvérisation cathodique, méthode physique de dépôt, est particulièrement pertinente et bien adaptée au cas des phases delafossite. Elle permet en effet d'affiner les stratégies d'élaboration et de progresser dans la compréhension des propriétés physico-chimiques de ces matériaux innovants.

Résumé :

Ces travaux ont pour objectif d'élaborer sous forme de couches minces des phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ par pulvérisation cathodique radiofréquence, en vue de leur utilisation potentielle en tant que conducteurs transparents.

Différentes poudres de composition $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été élaborées par réaction à l'état solide. Ces oxydes cristallisent avec la structure delafossite et une solution solide complète a été obtenue. L'étude thermostructurale de ces composés nous a permis de définir leur domaine de stabilité sous atmosphère oxydante et réductrice. Des caractérisations physico-chimiques ont également été effectuées sur ces matériaux. Nous avons ainsi montré que le domaine de stabilité des phases $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ augmente avec la quantité de chrome et que les composés riches en chrome sont les plus conducteurs et les moins absorbants.

Au vue de ces résultats, des films minces de delafossite de composition $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ et $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ ont été obtenus par pulvérisation cathodique RF à température ambiante à partir des cibles céramiques. Après recuit sous vide à 450°C , les propriétés optoélectroniques des dépôts de $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ se sont avérées limitées pour une utilisation en tant que TCO de type p dans le domaine du visible ; toutefois ces composés restent prometteurs pour des applications dans l'infra-rouge ou comme matériaux absorbeurs dans le visible. Les couches minces de $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ présentent, après recuit sous vide à 450°C , une conductivité de type p de l'ordre de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ et un gap optique de $3,13 \text{ eV}$. Ces valeurs peuvent être augmentées par des recuits à des températures supérieures à 450°C .

Mots-clés : delafossite, couches minces, pulvérisation cathodique radiofréquence, propriétés optoélectroniques, TCO.

Summary:

This work concerns the development of $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2:\text{Mg}$ delafossite oxide thin films deposited by RF-magnetron sputtering for the potential transparent conductor applications.

Various $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) powders were synthesized by a standard solid-state reaction. These oxides crystallize with the delafossite structure and a complete solid solution was obtained. Thermo-structural study has revealed the stability range of $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ compounds under oxidizing and reducing atmosphere. Their physical properties were also characterized. Thus, we showed that the stability range increases with the chromium quantity and chromium-rich delafossites are the most conductive and the least absorbent.

Then, $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ and $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ delafossite thin films were prepared at room temperature by RF-magnetron sputtering from ceramic targets. After annealing under vacuum at 450°C , $\text{CuFeO}_2:\text{Mg}$ thin films have too low optoelectronic properties for p -type TCO application in the visible range; however these compounds are promising for infra-red TCO applications and/or absorber for photovoltaic application. After annealing under vacuum at 450°C , the p -type conductivity and the bandgap of $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ thin films are about $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ and $3,13 \text{ eV}$ respectively. These values can be increased by annealing at higher temperature than 450°C .

Keywords: delafossite, thin films, RF-magnetron sputtering, optoelectronic properties, TCO.